

# ESTUDIO DE LA DEGRADABILIDAD DE TAPONES DE ALEACIÓN DE MAGNESIO EN VÁLVULAS ANTIRRETORNO

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en  
Materiales

**Franco Bertoldi**

franbertoldi12@gmail.com

Directora: **Dra. Silvia Ceré**

Co-Directora: **Dra. Florencia Tano de la Hoz**

**Departamento de Ingeniería en Materiales  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Mar del Plata**

15/09/23





RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

# ESTUDIO DE LA DEGRADABILIDAD DE TAPONES DE ALEACIÓN DE MAGNESIO EN VÁLVULAS ANTIRRETORNO

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en  
Materiales

**Franco Bertoldi**

franbertoldi12@gmail.com

Directora: **Dra. Silvia Ceré**

Co-Directora: **Dra. Florencia Tano de la Hoz**

**Departamento de Ingeniería en Materiales  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Mar del Plata**

15/09/23



## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi profundo agradecimiento a mi directora Silvia Ceré y co-directora Florencia Tano de la Hoz, por su generosa ayuda y predisposición desde el principio hasta la finalización de este trabajo, como a todos los integrantes del grupo de Electroquímica Aplicada del INTEMA por su buena onda y predisposición en todo este tiempo.

A Pablo Montemartini, del grupo de Compuestos Estructurales Termorrígidos del INTEMA, por prestarnos su laboratorio para realizar los ensayos de inmersión a tiempos prolongados.

A Diego Fernandino y a Roberto Boeri, del grupo de Metalurgia del INTEMA, por su ayuda en la preparación de las muestras, y la posterior interpretación de las imágenes de la microestructura obtenidas mediante los microscopios ópticos de las instalaciones del INTEMA.

A toda mi familia y amigos de toda la vida por su apoyo incondicional de siempre, pero principalmente en esta etapa en los momentos donde, por diferentes frustraciones relacionadas a la facultad, estaban allí para darme fuerzas para seguir adelante con la carrera.

A mis amigos y buenos conocidos de la facultad, por las mañanas, tardes y noches de estudio y de apoyo moral y académico mutuo para avanzar en el afán de cumplir con el objetivo de terminar la carrera, disfrutando y aprendiendo en el proceso.

Por último, agradezco a la Facultad de Ingeniería de la UNMDP y a todos sus docentes por brindarme una excelente educación de manera gratuita.

Muchas gracias a todos, y espero con ansias y felicidad el comienzo de una nueva etapa en mi vida.

# Índice

Resumen.....	5
1. OBJETIVOS .....	7
2. INTRODUCCIÓN .....	8
2.1 Aplicación del magnesio (Mg) en la industria del petróleo y gas .....	11
2.1.1 Motivos de utilización del magnesio. Materiales alternativos para la misma funcionalidad .....	11
2.1.2 Corrosión del Mg .....	14
2.1.3 Agregado de níquel (Ni) y otros aleantes en aleaciones base Mg .....	17
2.2 Técnicas experimentales .....	21
2.2.1 Microscopía óptica.....	21
2.2.2 Ensayos de pérdida de peso .....	22
2.2.3 Espectroscopía Raman .....	24
2.2.4 Técnicas electroquímicas.....	27
2.2.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	27
2.2.4.2 Curvas de polarización .....	32
3. MATERIALES Y MÉTODOS .....	35
3.1 Materiales.....	35
3.1.1 Muestras .....	35
3.1.2 Soluciones utilizadas .....	36
3.2 Preparación y caracterización de las muestras .....	38
3.2.1 Caracterización metalográfica .....	38
3.2.2 Ensayos de pérdida de peso .....	39
3.2.3 Espectroscopía Raman .....	41
3.2.4 Ensayos electroquímicos .....	42
3.2.4.1 Potencial a circuito abierto (OCP).....	44
3.2.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	44
3.2.4.3 Curvas de polarización .....	44
4. RESULTADOS .....	45

4.1 Caracterización metalográfica .....	45
4.2 Ensayos de pérdida de peso .....	46
4.2.1 Protocolo 1 .....	46
4.2.2 Protocolo 2 .....	50
4.2.3 Protocolo 3 .....	52
4.3 Espectroscopía Raman .....	55
4.4 Caracterización electroquímica .....	57
4.4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	57
4.4.2 Curvas de polarización .....	61
5. DISCUSIÓN .....	64
6. ANÁLISIS ECONÓMICO .....	69
6.1 Mercado objetivo.....	69
6.2 Ingeniería de producción .....	70
6.3 Inversión .....	70
6.4 Costos de producción.....	72
7. CONCLUSIONES.....	74
8. TRABAJO A FUTURO .....	75
9. REFERENCIAS .....	76

## Resumen

En los últimos años, el magnesio (Mg) y las aleaciones base magnesio han sido materiales muy buscados para su aplicación en la industria del petróleo y gas (más precisamente en los sectores de operaciones relacionadas con la extracción de dichos hidrocarburos) como dispositivos de sellado degradables en contacto con fluidos corrosivos y ciertos gases. En la operación del pozo se utilizan tubos de acero al carbono para realizar la inyección de fluidos al pozo en cuyo extremo se encuentra una válvula anti-retorno. Usualmente estas válvulas son cubiertas con un tapón para evitar el ensuciamiento del tubo antes de llegar a su posición final en el pozo. Este tapón es expulsado de la válvula luego que la sarta de tubería es ubicada a la profundidad requerida y permanece en una de las secciones del sistema de empaques en el pozo.

Se requiere que esta pieza tenga la capacidad de degradarse lo más rápido posible, luego de que haya cumplido su función, para no realizar oclusiones posteriores no deseadas. A su vez, es fundamental también que el material a utilizar para el dispositivo tenga una integridad mecánica lo suficientemente alta para cumplir el rol de sellado de manera efectiva en el momento de armado del sistema.

En base a las prestaciones antes mencionadas, el Mg y sus aleaciones comenzaron a reemplazar a otros materiales que se utilizaban anteriormente para la construcción de estos dispositivos, como ciertos materiales poliméricos degradables, entre los que se destacan por ejemplo el ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), entre otros, mejorando propiedades de resistencia mecánica, de cinética de degradación, y en algunos casos por cuestiones vinculadas a la reducción de costos de materiales.

La motivación para la realización de este proyecto final y su temática surgió de un proyecto de transferencia realizado por el grupo de investigación de Electroquímica Aplicada (INTEMA, CONICET- UNMdP) para una empresa del sector privado. El objetivo general del presente trabajo final se centra en estudiar la degradabilidad de tapones protectores de válvulas anti-retorno de una aleación base Mg, utilizados en la industria del petróleo y gas, en forma comparativa para dos electrolitos bajo estudio: agua de producción natural y agua de producción simulada, emulando la concentración de iones y pH en esta última a las temperaturas operacionales. Para tal fin, se realizaron ensayos de inmersión, también conocidos como ensayos de pérdida de peso, de tapones degradables base Mg (aleación Mg-Ni). De estos ensayos se obtuvieron mediante estimaciones valores aproximados de velocidades de corrosión, a diferentes temperaturas y tiempos.

Una vez realizado este trabajo, se complementó el proyecto con una serie de estudios para caracterizar a la aleación de los tapones. Se analizó la microestructura de la aleación base Mg mediante microscopía óptica (MO) y se analizaron por espectroscopía Raman los compuestos formados luego de su inmersión en agua de producción simulada. Asimismo, se emplearon técnicas electroquímicas, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y análisis de curvas de polarización potenciodinámicas, para determinar la densidad de corriente de corrosión, y así determinar la cinética de corrosión del sistema.

Luego de realizar dichos ensayos, se determinó la formación de óxidos superficiales formados principalmente por  $Mg(OH)_2$  y  $MgO$  y la formación de compuestos de  $MgCl_2$ , una disolución muy activa del material (cuantificada por altos valores de densidad de corrosión ( $j_{CORR}$ ) y bajos valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ )), y ataque localizado debido al elevado porcentaje de cloruros en solución. Se demostró que los ensayos de pérdida de peso y los ensayos electroquímicos clásicos en sistemas de alta tasa de corrosión, conducen a resultados de velocidad de corrosión que pueden diferir a menudo en varios órdenes de magnitud, resultando muy subestimado su cálculo por medidas electroquímicas en especial en soluciones que contienen cloruros. Esto puede deberse a la falta de estado estacionario en las mediciones electroquímicas en conjunto con el bloqueo que puede producir el desprendimiento de hidrogeno de la reacción catódica, aislando parte de la muestra. A su vez, es sabido que la temperatura juega un rol preponderante en la cinética de las reacciones electroquímicas como se demuestra en las diferentes condiciones que se presentan en este proyecto.

El análisis metalográfico por microscopia óptica demostró la existencia de una 2° fase compuesta de Mg y del intermetálico  $Mg_2Ni$ , formada a partir de una reacción eutéctica predicha por el diagrama de equilibrio de fases Mg-Ni con la formación de una cupla microgalvánica debido a la presencia de 2 elementos de aleación con potenciales de corrosión muy distantes entre sí.

Por último, se realizó un análisis económico simple para estimar la ingeniería de producción, inversión, costos, y factibilidad de fabricar estos tapones de una aleación base Mg a fin de insertarlos en un mercado específico, en el marco de una situación hipotética.



# 1. OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es estudiar la degradabilidad de tapones protectores de válvulas anti-retorno de una aleación base Mg, utilizados en la industria del petróleo y gas, en forma comparativa para dos electrolitos bajo estudio: agua de producción natural y agua de producción simulada. El desarrollo de este Trabajo Final de Grado está enmarcado dentro de un proyecto de transferencia que fue realizado en la División Electroquímica Aplicada (INTEMA, CONICET-UNMdP) para una empresa del sector privado.

Para poder llevar a cabo este trabajo, este proyecto presenta como objetivos particulares:

- Analizar la microestructura de una muestra testigo.
- Determinar la velocidad de degradación de las muestras por medio de ensayos de pérdida de peso en forma comparativa para los dos electrolitos bajo estudio.
- Evaluar las características químicas de las superficies de las muestras luego de su inmersión en agua de producción simulada mediante espectroscopía Raman.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de la aleación base magnesio mediante curvas potenciodinámicas, seguimiento del potencial de corrosión y espectroscopía de impedancia electroquímica.

## 2. INTRODUCCIÓN

Según las publicaciones anuales de energía mundial realizadas por la empresa British Petroleum plc, el petróleo sigue siendo la principal fuente de consumo de energía primaria en los Estados Unidos (39.1% del consumo global de energía primaria), en Europa (36.3%), en los países integrantes de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (“OECD”, por sus siglas en inglés) (38.4%) y en el resto del mundo (33.1%) [1], lo que establece la importancia y magnitud del mercado de este *commodity* con su consecuente influencia en el mercado de otros *commodities*, y en la economía en general ante cualquier cambio que surja en el precio del mismo [2]. Por lo que, a pesar de que la creciente demanda energética mundial requiere de la búsqueda de fuentes de energía alternativas, el proceso es muy gradual y estas nuevas fuentes no pueden sostener la demanda energética que puede satisfacer el petróleo en la actualidad. Es por ello que, a corto plazo se debe trabajar por mejorar la eficiencia en los procesos de extracción, en pos de obtener un procesamiento rentable, generando el menor impacto posible sobre el medio ambiente [3].

Adentrándonos específicamente en el proceso de extracción de petróleo, cuando se perfora un pozo en un yacimiento petrolífero y este entra en producción se crea una zona de baja presión que permite a los fluidos moverse desde el yacimiento a la boca del pozo. Inicialmente durante la explotación de un yacimiento la presión en este es tal que el petróleo fluye naturalmente hacia la boca del pozo sin necesidad de realizar trabajo externo. Este proceso es llamado recuperación primaria, y en el mismo se aprovecha la energía natural del pozo, que está compuesta mayoritariamente de energía elástica, del gas disuelto y de energía potencial proveniente de las fuerzas gravitacionales presentes. Permite recuperar entre 5-15% del OOIP (*Original Oil In Place*) [4]. El OOIP es una cantidad bruta independiente de la eficiencia de la operación o del costo de operación. En cambio, el OIP (*Oil In Place*) depende tanto de la eficiencia como del costo operativo [5].

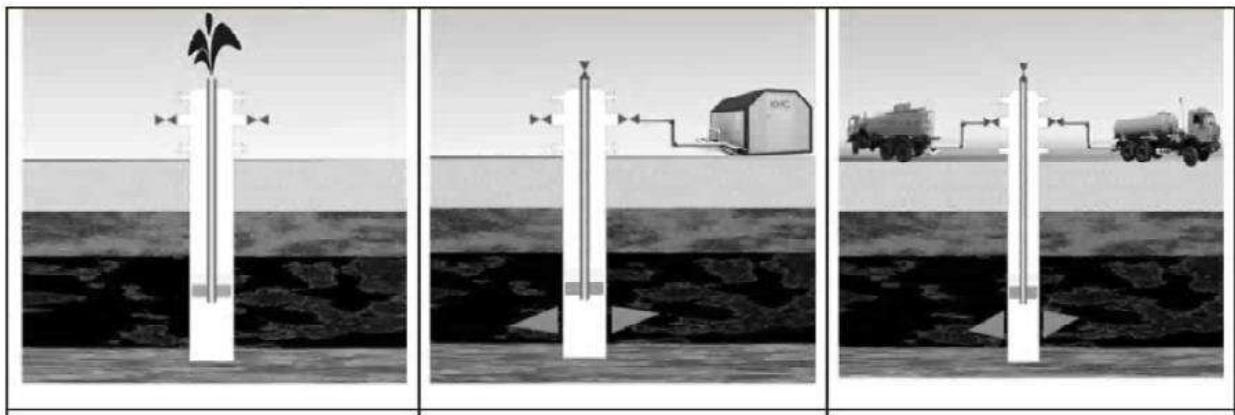
Una vez que la presión interna del pozo es tan baja que impide que continúe el proceso descrito anteriormente, se puede recurrir a otro método de recuperación, obteniendo así una cantidad adicional de petróleo. Si por cualquier mecanismo se le entrega energía a un reservorio, la producción será por recuperación asistida (secundaria o terciaria) [4].

El barrido con agua es un método de recuperación secundaria en el cual el agua es inyectada en uno o más pozos, formando un frente que desplaza el petróleo a través de la formación hacia los pozos productores. La

inyección de agua produce la energía suficiente en forma de presión para desplazar el petróleo de la vecindad de los pozos inyectoros hacia los pozos productores. Este es el método de recuperación asistida más difundido por su bajo costo y alta eficiencia, aunque también existen otros métodos como el de reinyección de gas, o el método mecánico mediante bombas sumergibles eléctricas. La combinación de procesos de recuperación primaria con los de secundaria permiten recuperar típicamente entre 30-45% del OOIP [4]. El OOIP no debe confundirse con el petróleo en el lugar recuperable u OIP (“oil in place”).

En síntesis, durante el ciclo de vida de un pozo, hay tres etapas de producción de hidrocarburos; recuperación primaria de hidrocarburos, recuperación secundaria de hidrocarburos y recuperación mejorada de petróleo (EOR). La EOR suele ser la etapa final de la extracción, y se vuelve esencial cuando hay una disminución en la presión del yacimiento y los métodos de recuperación primaria y secundaria se vuelven incapaces de sostener una producción rentable. Las tecnologías de la EOR fueron desarrolladas en el afán de reducir las fuerzas interfaciales que retienen el petróleo en los poros dentro de las rocas, reducir la diferencia de viscosidad entre las fases de petróleo y agua o modificar las propiedades del yacimiento y del petróleo para liberar a este último más fácilmente. Esta técnica permite recuperar entre 35-75% del OOIP [4].

En la Figura 2.1 se puede ver un diagrama que ilustra las diferentes etapas de la extracción del petróleo.



**Figura 2.1** – Diagrama de las diferentes etapas de la extracción del petróleo (Izquierda: recuperación primaria. Centro: recuperación secundaria. Derecha: EOR) [4].

El agua en la recuperación secundaria es agua tratada o desmineralizada o agua dulce en la formación de un pozo en condiciones de alta presión y temperatura para recuperar más petróleo inicialmente en el lugar. El agua que no es tratada correctamente y el agua salada pueden contener sólidos y gases corrosivos disueltos (como por ejemplo  $H_2S$  o  $CO_2$ ), y en algunos casos la presencia de bacterias reductoras de sulfatos, que atentan con la eficiencia de la producción. Un agua de mala calidad puede arruinar un pozo de inyección, dañando el reservorio de petróleo y echando a perder la producción [6].

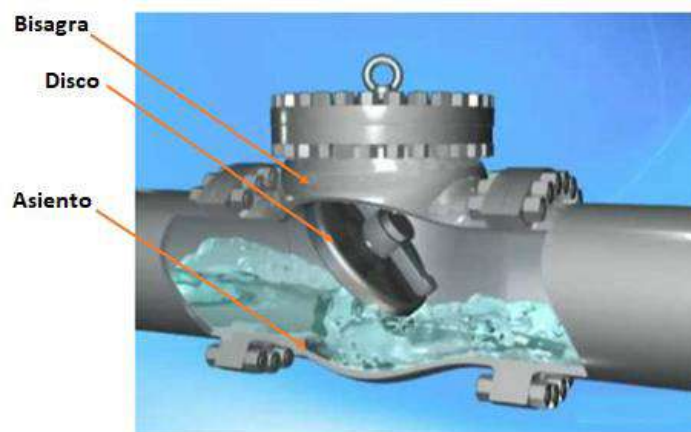
En resumen, la inyección de agua en los pozos de petróleo implica los siguientes pasos:

1. Los pozos de inyección se perforan primero cerca del pozo productor que se va a remediar. (Un pozo de inyección es un pozo que está diseñado para canalizar agua u otro fluido hacia la formación circundante en las proximidades de un pozo productor para estimular la producción de hidrocarburos o para fines de eliminación de fluidos) [7].

2. El agua producida o el agua tratada se bombea a la formación a alta presión. Se pueden realizar pruebas para asegurar que el agua producida a inyectar sea compatible con la formación, por lo que el agua puede ser tratada para remover partículas finas que puedan obstruir el pozo y oxígeno que favorezca el crecimiento de bacterias [6].

3. El fluido presurizado ejerce una fuerza de barrido que "limpia" el hidrocarburo existente de las áreas de difícil acceso en la formación, impulsando los productos hacia un pozo productor cercano para su recolección a través de una tubería de producción [6].

Para realizar la inyección se utilizan tubos de acero al carbono [8] en cuyo extremo se encuentra una válvula anti-retorno [9] como la que se puede observar en la Figura 2.2. Estas cumplen la función de evitar el flujo en retroceso del agua utilizada para la inyección, y así evitar todo efecto negativo que este mismo podría generar en términos de fallas de proceso y mecánicas [10]. Usualmente estas válvulas son cubiertas con un tapón para evitar el ensuciamiento del tubo antes de llegar a su posición final en el pozo. Este tapón es expulsado de la válvula luego que la sarta de tubería es ubicada a la profundidad requerida en el pozo de inyección. Una vez expulsado este, permanece en una de las secciones del sistema de empaques en el pozo. Uno de los diseños en estudio considera el uso de tapones degradables de manera de evitar el posible taponamiento del tubo con el mismo tapón una vez que fue expulsado, y uno de los materiales indicados para la fabricación de estas piezas son las aleaciones de base magnesio, debido a una serie de propiedades adecuadas para este uso que se describen en la próxima sección [11].



**Figura 2.2** – Esquema de una válvula anti-retorno utilizada en la industria del petróleo [10].

## 2.1 Aplicación del magnesio (Mg) en la industria del petróleo y gas

Las aleaciones de magnesio (Mg) han sido estudiadas con detenimiento debido a sus excelentes propiedades, tales como baja densidad, alta resistencia específica, buena maquinabilidad y ductilidad y excelente capacidad de amortiguación. Estas propiedades hacen que se usen en la industria automotriz, aeroespacial, militar y electrónica, entre otras [12]. Sin embargo, la alta velocidad de corrosión de estas aleaciones limita su aplicabilidad en estos sectores, y es por ello que en la actualidad la mayoría de los estudios están enfocados en mejorar la resistencia a la corrosión de las mismas, mediante el uso de aleantes, tratamientos térmicos, tratamientos superficiales y de deformación [13].

En particular, la alta capacidad de disolución de las aleaciones base Mg en soluciones neutras ha despertado un gran interés en el área de salud su potencial utilización en el desarrollo de implantes temporales, como así también en la industria del petróleo para la fabricación de piezas que cumplan funciones temporales y luego se degraden en un medio corrosivo [12].

### 2.1.1 Motivos de utilización del magnesio. Materiales alternativos para la misma funcionalidad

El desarrollo y aplicación de las aleaciones de Mg solubles es una tecnología relativamente nueva en el ámbito del petróleo y gas. Estas aleaciones fueron desarrolladas por compañías de servicio norteamericanas, y optimizadas globalmente por institutos de investigación y compañías fabricantes de diferentes tipos de aleaciones para mejorar sus propiedades y reducir los costos de producción y operación [14].

El uso de estas aleaciones en la industria del petróleo y gas se debe a su elevada velocidad de corrosión. El uso de metales solubles como herramientas de sellado temporal puede mejorar en gran proporción la eficiencia de la inyección al reducir los costos de construcción y permitir que la herramienta se disuelva en el

fondo del pozo luego de que haya cumplido su función, eliminando la necesidad de perforación, fresado y recuperación [15]. Esto facilita la operación, debido a lo dificultosa y laboriosa que resulta la recuperación del tapón, además del tiempo y dinero que se consume en ello [11], [13].

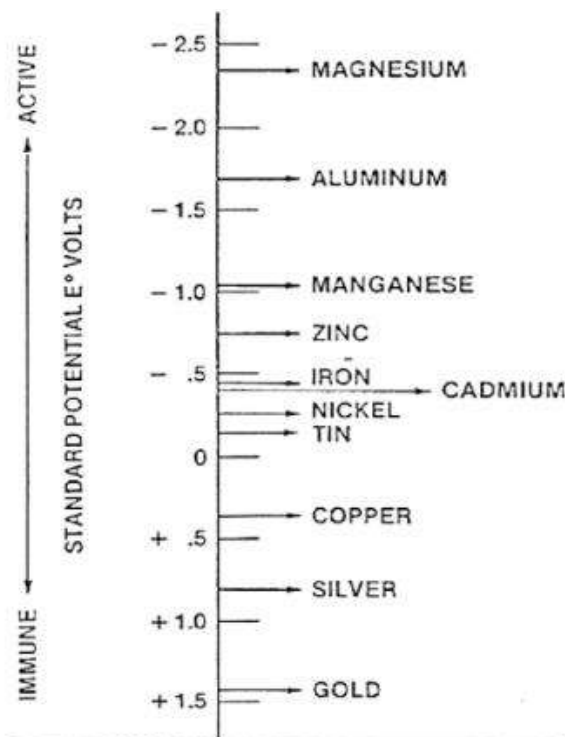
Los materiales degradables utilizados para este tipo de aplicaciones pueden clasificarse en 2 grandes grupos disponibles en el mercado: los sistemas metálicos y los sistemas poliméricos.

Dentro de los materiales poliméricos, los más utilizados son el ácido poli glicólico (PGA), con su monómero base de ácido glicólico, y el ácido poliláctico (PLA). Dentro de estos 2 tipos, el PGA soporta mejor las temperaturas elevadas que existen en los pozos con respecto al PLA, que se degrada demasiado rápido cuando se elevan las temperaturas [16]. Las posibilidades de utilizar estos materiales se centran en el hecho de que los mismos proveen la integridad y resistencia mecánica suficiente para poder cumplir la función de tapón, y al mismo tiempo son biodegradables a medida que se los pone en contacto con un fluido, y mientras más alta sea la temperatura de este, más veloz será su degradación [17].

Comparativamente con las aleaciones base Mg, los polímeros tienen la ventaja de que pueden ser utilizados tanto en aguas dulces como en aguas saladas de manera indistinta, ya que la presencia de diferentes especies iónicas y/o sustancias químicas no afectan a su velocidad de degradación, y además poseen mayor predictibilidad en lo que respecta a la cinética de degradación, ya que el Mg en contacto con soluciones acuosas forma subproductos de  $Mg(OH)_2$ , que generan una pseudo-pasivación de la superficie, disminuyendo la velocidad de degradación. A pesar de ello, se suele optar por utilizar los tapones de aleación base Mg debido a sus mejores prestaciones en relación con la integridad y resistencia mecánica y a que, a pesar de no poseer una cinética de corrosión muy controlada, posee tasas de degradación muy elevadas que sirven para esta aplicación en particular [18].

Dentro de los sistemas metálicos degradables utilizados para este tipo de aplicaciones, podemos encontrar 2 grandes grupos disponibles en el mercado: las aleaciones base magnesio y las aleaciones base aluminio. Ambos metales tienen baja densidad, alta resistencia (dependiendo de la composición) y son completamente degradables en el entorno del fondo del pozo petrolero. De este modo, tanto las aleaciones base Mg como base Al cumplen con los tres requerimientos fundamentales para el diseño de estas piezas: alta resistencia, velocidades de degradación controlables y predecibles en el tiempo y bajo peso. Debido a la presión elevada que existe en el fondo de los pozos, es fundamental que el tapón tenga alta resistencia mecánica para asegurar su integridad mientras cumple su función. Químicamente, la pieza debe corroerse rápidamente cuando está ubicada en su posición para evitar el taponamiento del tubo una vez que comienza el proceso [19].

Las aleaciones base Mg tienen densidades entre 1.73-2.7 g/cm<sup>3</sup>, y tienen bajos potenciales químicos estándar, al igual que el aluminio, manganeso y zinc (ver Figura 2.3), acorde con el hecho de que se necesita una alta velocidad de degradación en estas piezas y que la matriz sea químicamente reactiva [19].



**Figura 2.3** – Potenciales químicos estándar de los metales más comunes [19].

Sin embargo, un metal reactivo puro utilizado como matriz usualmente es mecánicamente blando y no tienen la resistencia mecánica esperada. Es aquí donde entran en juego los elementos de aleación, y más adelante se detalla el rol que cumplen en su agregado [19].

En contraste con las aleaciones base Mg, las aleaciones base Al rondan en densidades de 2.6 g/cm<sup>3</sup>, y se utilizan elementos de aleación para proveer mayor resistencia y tasa de degradación, los cuales son por ejemplo Si, Ga, In, Sn, Bi, Mg o Zn, generando una micro cupla galvánica que acelera la velocidad de desintegración del material, tal como se describe en la sección 2.1.3. Algunas de las aleaciones base Al más comúnmente utilizadas son por ejemplo las aleaciones Al-Mg-Si como la 6061, u otras como Al-Zn-Mg como

la 7075. La forma de fabricación más utilizadas para estas aleaciones es mediante colada, en donde el Al es fundido, y son agregados los elementos de aleación requeridos al fundido base, para ser finalmente colados en lingotes [19].

### 2.1.2 Corrosión del Mg

La corrosión consiste en el ataque destructivo de un metal debido a su reacción con el medio ambiente. En este proceso electroquímico el metal cambia su estado de oxidación debido la reacción que puede dividirse en dos hemi-reacciones de transferencia de electrones que ocurren en simultáneo [18]: Por un lado, la oxidación de átomos metálicos que forman especies iónicas por la liberación de electrones (reacción anódica), y por otro lado, como estos electrones liberados deben ser consumidos por otra/s especies químicas para mantener la neutralidad eléctrica, simultáneamente se tiene que dar una reacción de reducción (reacción catódica) [20]–[22]. Las reacciones de reducción más importantes vinculadas a fenómenos de corrosión en medios con oxígeno son la reducción de oxígeno y la reducción del agua [23].

El Mg se degrada muy rápidamente en soluciones de base acuosa [24], [25]. Esto se refleja en su muy bajo potencial de reducción estándar de  $-2.372\text{ V}$  (vs el electrodo estándar de hidrógeno, o “SHE” por sus siglas en inglés) [23], que por cierto es el más bajo de los metales que se utilizan en aplicaciones ingenieriles. Además, si analizamos la Serie Galvánica (ver Figura 2.4) en agua de mar (la cual tiene una composición química muy similar al agua de inyección con la que se hicieron los ensayos en este proyecto), también podemos ver que el Mg tiene un potencial de corrosión muy activo [14]. Cabe aclarar que la Serie Galvánica no debe ser confundida con la serie de fuerza electromotriz (emf). La emf es una lista de los potenciales de reducción de hemi-celda medidos frente al SHE, proporcionales a los cambios de energía libre correspondientes a las reacciones de semicelda reversibles para condiciones de estado estándar (actividad unitaria). En cambio, la Serie Galvánica es una lista de potenciales de corrosión medidos frente a un electrodo secundario de referencia (como el de calomel saturada de la Figura 2.4, por ejemplo), en un medio particular (si cambia el medio cambia la serie) [23].



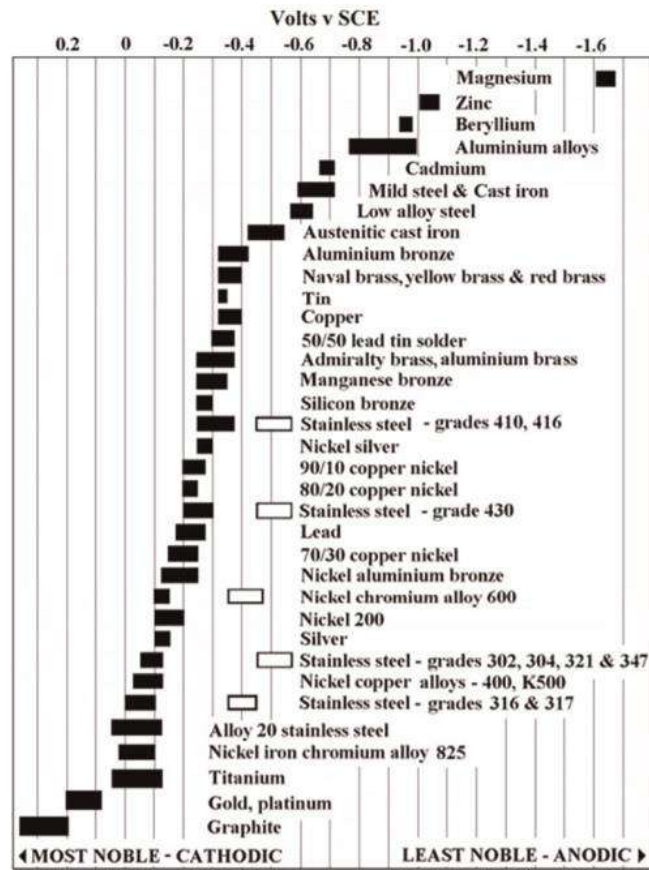
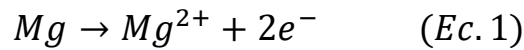
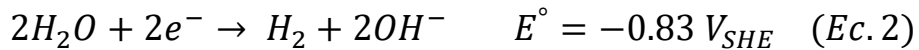


Figura 2.4 – Serie Galvánica de metales y aleaciones en agua de mar [14].

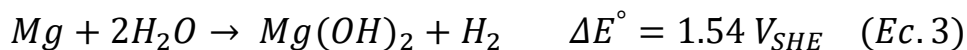
Para el caso del Mg, la semirreacción de oxidación es [25]:



Por su parte, la reacción de reducción para medios acuosos ácidos, relevante para este caso puntual en el estudio de la corrosión es la siguiente [25]:

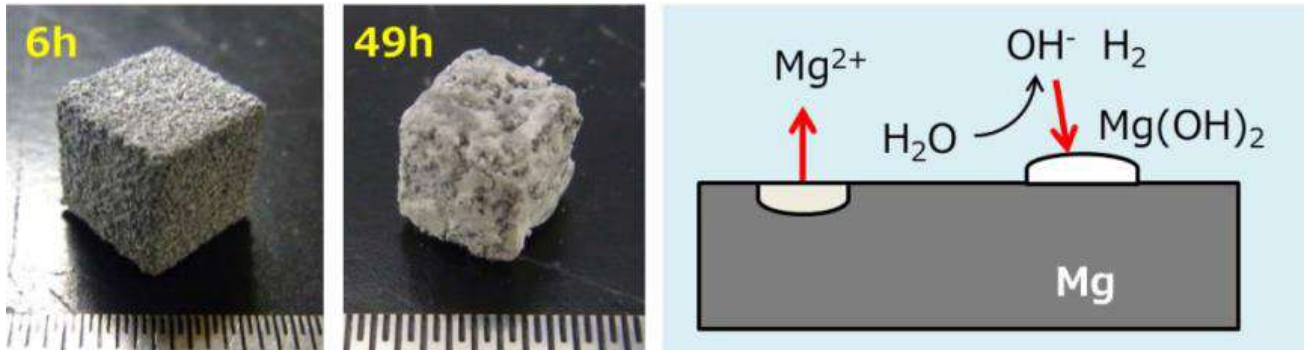


Por lo tanto, la reacción general del Mg surge de combinar las (Ec.1) y (Ec.2) [25]:



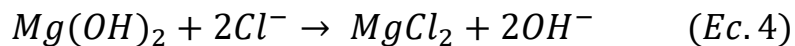
El producto formado de la reacción descrita por la (Ec.3),  $Mg(OH)_2$ , es un hidróxido que precipita en la superficie del metal, y forma una película sobre la misma que da cierto grado de inhibición a la degradación del Mg. Esto genera que exista una competencia entre la degradación del Mg, y la cobertura de la superficie por el  $Mg(OH)_2$ . La formación de este film de baja solubilidad en agua es importante en soluciones de

baja salinidad como las que se utilizan en los pozos de inyección, y en algunos casos, como el que se ejemplificar en la Figura 2.5, produce que las piezas degradables tarden mucho más de lo que se esperaba en desintegrarse, especialmente si se utiliza agua fría en la operación [18].

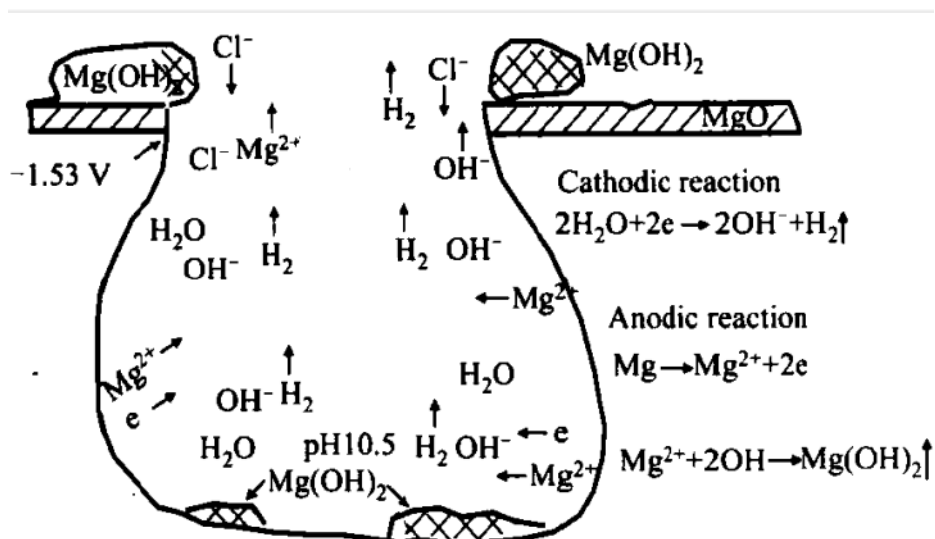


**Figura 2.5** – Fotografía de cubos de aleación base Mg luego de 6 y 49 h de inmersión en una solución de KCl a 93°C (izquierda y centro) y esquema del mecanismo de formación del film de Mg(OH)<sub>2</sub> [18].

Cuando se utiliza agua salada en los pozos de inyección (como en el caso de este proyecto), hay presente un elevado porcentaje de iones cloruros, que pueden reaccionar con la capa superficial de Mg(OH)<sub>2</sub> presente para formar cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) según la reacción de la (Ec.4) [26]. El MgCl<sub>2</sub> es un compuesto altamente soluble en soluciones acuosas generando la exposición del Mg al medio acuoso, que, sumado a un aumento del pH del medio circundante [27]–[29], fomenta un ataque corrosivo de manera localizada en el metal.



En la Figura 2.6 se puede ver un ejemplo de un esquema de ataque localizado a una aleación base Mg debido a la presencia de iones cloruros [30].



**Figura 2.6** – Ataque localizado debido a la presencia de iones cloruros en una aleación base Mg [30].

### 2.1.3 Agregado de níquel (Ni) y otros aleantes en aleaciones base Mg

Es esencial en la fabricación de tapones degradables con aleaciones base Mg lograr un control exhaustivo en ciertas propiedades de mayor relevancia para la aplicación: por un lado lograr buena resistencia mecánica, para poder mantener la integridad de la pieza mientras cumple su función de sellado, ante la presencia de elevadas presiones en el fondo del pozo de inyección, y por otro lado, también deben tener una elevada tasa de degradabilidad, para que, una vez cumplida su función, no generen ningún tipo de impedimento al flujo de agua de las tuberías.

Generalmente, los métodos de aumento de resistencia de metales principalmente incluyen la formación de soluciones sólidas, el refinamiento de grano, cambio de textura, formación de segundas fases y mediante tratamientos de solubilización y envejecimiento [15]. En lo que respecta puntualmente al níquel, mediante diferentes estudios se ha llegado a la conclusión de que el agregado de este en aleaciones base Mg genera un aumento de la resistencia mecánica y de la dureza, debido a diversos factores:

- Refinamiento de grano: la formación de segundas fases (las cuales pueden ser predichas observando el diagrama de equilibrio de fases Mg-Ni de la Figura 2.7) obstaculizan la expansión de los bordes de grano, y limitan el crecimiento de grano y el movimiento de las dislocaciones [15].
- Cambio de textura: se activan otros mecanismos de movimiento de dislocaciones y de deformación plástica, aumentando así la resistencia del material [15].
- Formación de soluciones sólidas: algunos átomos de Ni pueden disolverse de manera sustitucional o intersticial en la red del magnesio, pudiendo mejorar la resistencia mecánica de la aleación mediante un endurecimiento por solución sólida [15], [31].

En la Figura 2.7 se muestra el diagrama de equilibrio de fases Mg-Ni, con sus respectivas fases puras e intermedias (Tabla 2.1) [32].

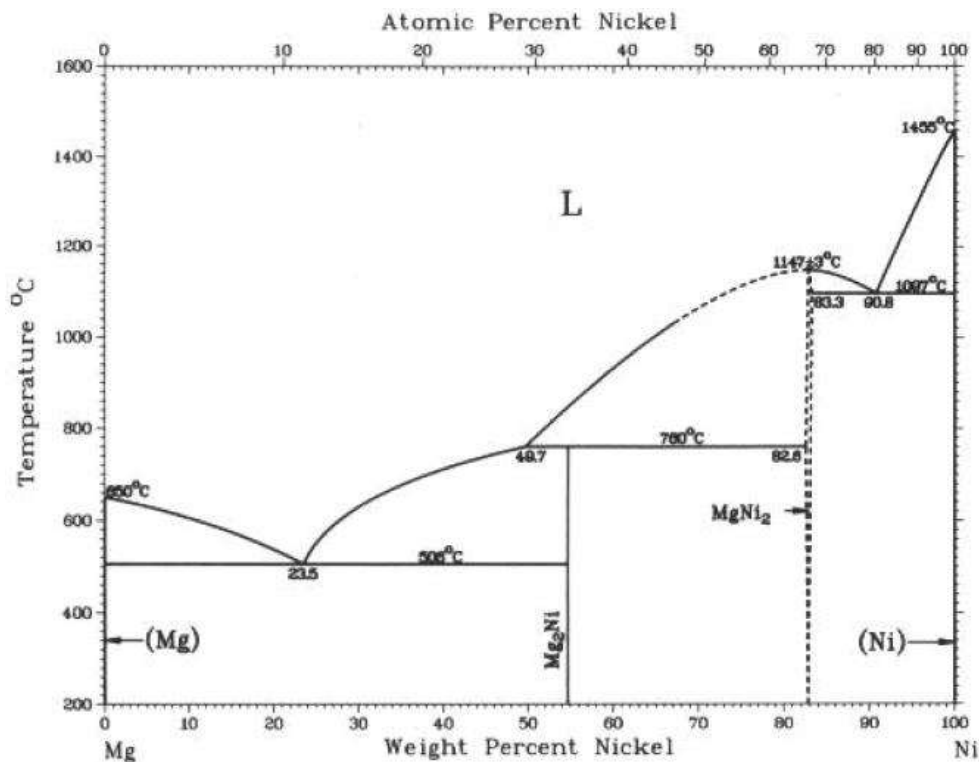


Figura 2.7 Diagrama de equilibrio de fases para una aleación Mg-Ni [32].

Tabla 2.1 - Fases presentes del diagrama de equilibrio Mg-Ni [32].

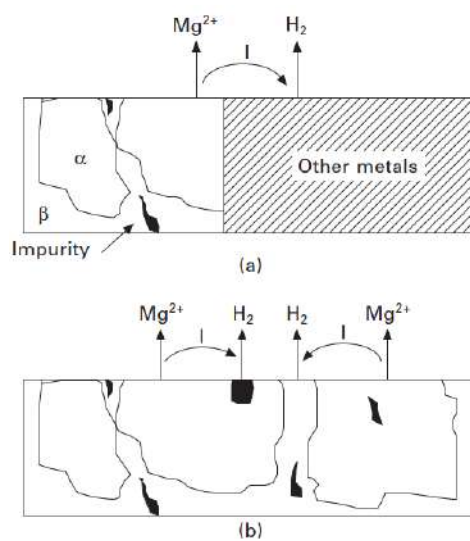
Phase	Composition, wt% Ni	Pearson symbol	Space group
(Mg)	0	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
Mg <sub>2</sub> Ni	54.7	<i>hP18</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>
MgNi <sub>2</sub>	82.9	<i>hP24</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
(Ni)	100	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>

Como ya se expresó en el punto 2.1.2, el Mg puro es un metal intrínsecamente reactivo en medio acuosos, ya que, a pesar de formar capas superficiales de óxidos de magnesio, estas se disuelven en presencia de iones cloruros dando lugar a un ataque localizado [31]. Esta rápida degradación es beneficiosa en la fabricación de tapones degradables utilizados en la industria del petróleo, ya que se espera la degradación completa del tapón luego de cumplir su función, para que no obstaculice el proceso de inyección de agua en el pozo [13].

Para ello es posible aumentar la velocidad de degradación agregando elementos de aleación como Ni, Cu, Fe, entre otros metales de transición [25], [31]. Esto ocurre ya que se forman segundas fases entre el Mg y el aleante agregado, y se promueve la formación de una micro-cupla galvánica, entre el Mg base, que actuará como ánodo, y el compuesto intermetálico contenido en la aleación (Mg<sub>2</sub>Ni en el caso de este proyecto [32]), que actuará como cátodo [11]. Esta cupla a nivel microestructural genera un cambio en el potencial de corrosión  $E_{CORR}$  respecto al Mg puro, provocando que el efecto galvánico acelere la degradación del metal

base [33]. Entonces, el agregado de Ni acelera la velocidad de degradación, debido a que aumenta la cantidad de segundas fases, y deteriora las capas de productos de corrosión [13].

Cabe aclarar la diferencia entre una corrosión macro-galvánica y una micro-galvánica. La primera se da cuando 2 metales diferentes, que podrían ser 2 piezas diferentes o 2 partes de una misma pieza metálica, están en contacto eléctrico y electrolítico, y eso genera una cupla a un potencial de corrosión distinto al de los 2 metales en cuestión por separado ( $E_{\text{CUPLA}}$ ) [22], [23]. En cambio, la corrosión micro-galvánica se da dentro de una aleación, entre la matriz del metal base y alguna 2° fase presente, debido a sus diferencias en los potenciales de corrosión, generando una cupla galvánica a nivel microestructural, de características similares al caso macroestructural (en la Figura 2.8 se puede ver un esquema de cada caso) [33].



**Figura 2.8** – (a) Corrosión macro-galvánica. (b) Corrosión micro-galvánica [33].

En la Figura 2.9 se puede ver el efecto del agregado de diferentes aleantes en la velocidad de corrosión de aleaciones de Mg inmersas en NaCl. Se observa claramente el efecto del agregado de Ni en la velocidad de corrosión, descrito anteriormente. En este gráfico la velocidad de corrosión fue normalizada en  $mg/cm^2/día$ , para no hacer ningún tipo de suposición relacionada a la morfología de corrosión [25].

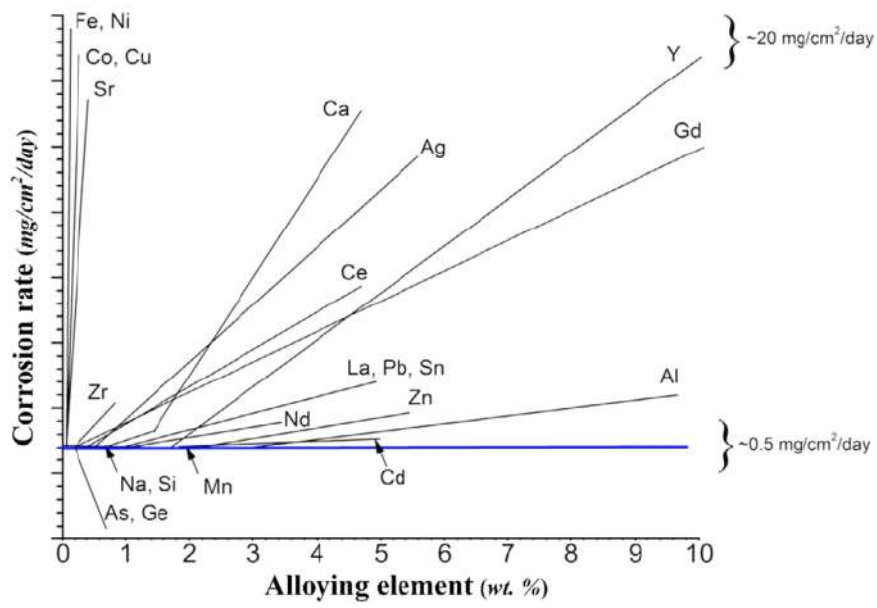


Figura 2.9 – Efecto de diferentes aleantes en la velocidad de corrosión de aleaciones base Mg [25].

## 2.2 Técnicas experimentales

Las técnicas utilizadas en este proyecto se describen a continuación.

### 2.2.1 Microscopía óptica

El microscopio óptico (MO) es un instrumento que permite observar de manera aumentada la estructura de una muestra en particular, utilizando lentes y/o espejos para enfocar la luz visible en ella y así ampliar su imagen. Estos microscopios permiten identificar detalles no observables a simple vista de muestras especialmente preparadas, alcanzando aumentos entre 50 y 2000x. Cuanto mayor sea el poder de resolución de un equipo, mayor será la definición de la muestra. Esta resolución depende de la longitud de onda de la luz que se utiliza, y de la apertura numérica [34].

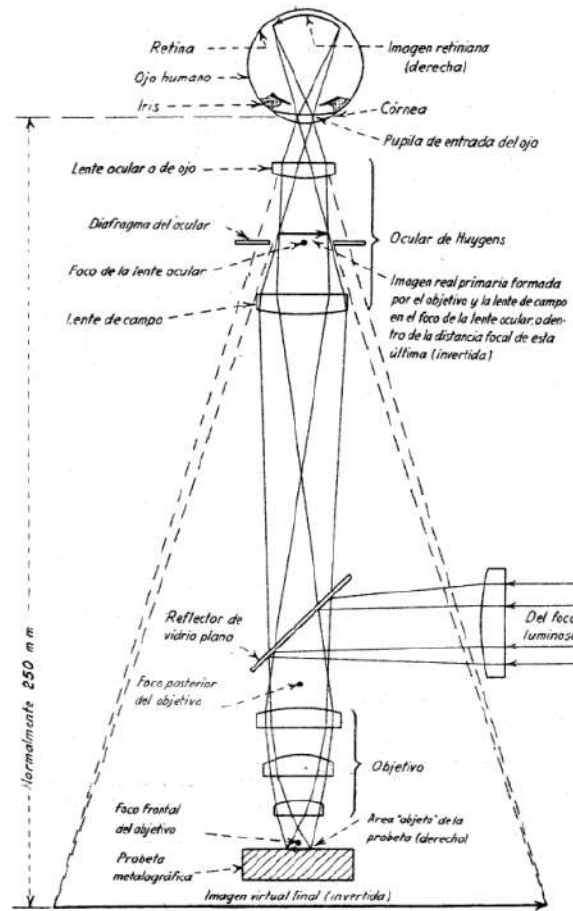
El MO utilizado en este proyecto es un MO metalográfico, el cual permite estudiar la estructura interna de metales y aleaciones, lo que resulta fundamental para comprender sus propiedades mecánicas y cómo se comportan en diversas aplicaciones. [35]. Los microscopios metalográficos permiten definir aspectos microestructurales de interés tales como:

- Tamaño, forma y distribución de las fases que componen la aleación e inclusiones presentes.
- Tamaño de grano.
- Presencia de microsegregación, microrechupes, poros, etc.

Estos parámetros permiten obtener información acerca de la historia térmica y mecánica del material, que sirven de sustento para justificar las propiedades de este.

El principio de funcionamiento se basa en forzar el paso de un haz de luz (procedente de una fuente luminosa adecuada) a través del objetivo hacia la muestra, por medio de un vidrio plano reflector. Una fracción de la luz incidente en la superficie de la probeta es reflejada por ella y pasa nuevamente por el objetivo. Luego ese haz de luz reflejado pasa a través de un sistema ocular, generando a través de este una imagen amplificada del área iluminada, que es captada por el observador (a través del ojo humano o

mediante una cámara). En la Figura 2.10 se puede observar un esquema del fundamento del microscopio metalúrgico compuesto, descrito anteriormente [35].



**Figura 2.10** – Esquema del fundamento del microscopio metalúrgico compuesto, con el trayecto de los rayos a través del sistema óptico, desde el objeto a la imagen virtual final [35].

### 2.2.2 Ensayos de pérdida de peso

Uno de los métodos más sencillos para el cálculo de la velocidad de corrosión de un material es el ensayo de pérdida de peso en un medio corrosivo. Permite además observar el tipo de corrosión (uniforme o localizada) que tiene lugar en el material bajo estudio. Este método es muy utilizado debido a su practicidad y a ser relativamente económico, aunque tiene la limitación de calcular velocidades de corrosión asumiendo corrosión generalizada o uniforme, y por lo que debe ser utilizado siempre y cuando el ataque localizado sea despreciable [23].

El método se basa en comparar el peso de la muestra al inicio y al final del ensayo de inmersión, para luego mediante la implementación de la (Ec.5), conocida como la ecuación de Faraday, calcular la velocidad de corrosión. Esta ecuación cuantifica a la Ley de Faraday, que enuncia una proporcionalidad entre la corriente y la masa [21]–[23], [36]:



$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (Ec. 5)$$

Donde:

- m= Masa.
- n= N° de equivalentes.
- t= Tiempo.
- I= Corriente.
- a= Masa atómica.
- F= Constante de Faraday (C/equivalente).

Si reordenamos los términos, teniendo en cuenta que la corriente es igual a la densidad de corriente multiplicada por el área expuesta y que el peso equivalente es igual a la masa atómica dividida por el número de equivalentes, se llega a la (Ec.6) [21]–[23], [36]:

$$i = \frac{mF}{AtP_{EQ}} \quad (Ec. 6)$$

Donde los términos nuevos representan:

- i= Densidad de corriente.
- A= Área expuesta.
- P<sub>EQ</sub>= Peso equivalente.

Este valor de densidad de corriente es más representativo que la corriente a la hora de calcular la velocidad de corrosión, ya que es proporcional a esta última (la misma corriente concentrada en un área superficial más pequeña resulta en una mayor velocidad de corrosión “r” [23]), como se puede ver en la (Ec.7) [21]–[23], [36]:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (Ec. 7)$$

La constante de proporcionalidad incluye a (a/nF) y a cualquier factor de conversión por las unidades [23].

### 2.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución no destructiva que permite la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, proporcionando información química y estructural en un corto periodo de tiempo. Esta técnica tiene la ventaja frente a otras técnicas de caracterización que la superficie a analizar no requiere ningún tipo de preparación, sumado a que la misma no se altera luego de haber realizado el análisis, como ya se mencionó anteriormente [37].

En la espectroscopía Raman se hace incidir un haz de luz monocromático, de frecuencia  $f_0$  que se dispersa de manera elástica mayoritariamente (dispersión Rayleigh), pero también existe una cantidad de luz que se dispersa inelásticamente, y por ello experimenta un cambio en su frecuencia, característico de la naturaleza química y del estado físico de la muestra. Esta dispersión es lo que se conoce como efecto Raman, donde la luz experimenta un cambio de energía en la colisión con la materia, provocando consecuentemente un cambio en la frecuencia, como cuantifica la (Ec.8) [37], [38]:

$$\Delta E = h \Delta f \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck, y  $f$  la frecuencia de la luz incidente.

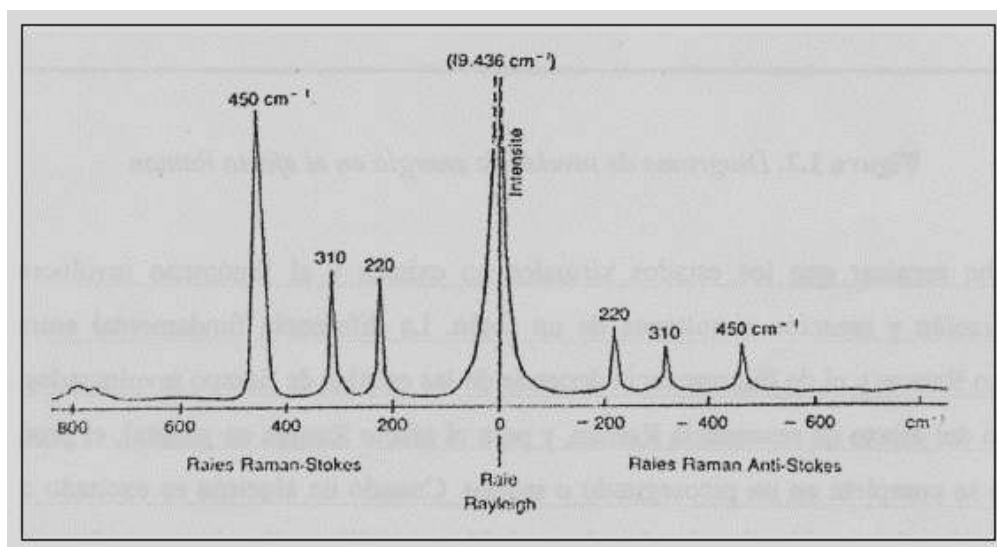
El efecto consta de una excitación de la nube electrónica de la molécula por su interacción con el fotón incidente, seguida de una emisión de un fotón de modo de regresar a su estado fundamental en términos energéticos. Si el choque fue inelástico y la molécula pierde o gana energía, la misma no volverá al mismo estado y se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del inicial, lo que modifica la frecuencia del fotón emitido [37], [38].

Existen tres tipos de dispersión en función de la frecuencia de los fotones dispersados [37], [38]:

- Dispersión Rayleigh: Ocurre cuando el choque es elástico, y la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, lo que no proporciona información espectroscópica [38].

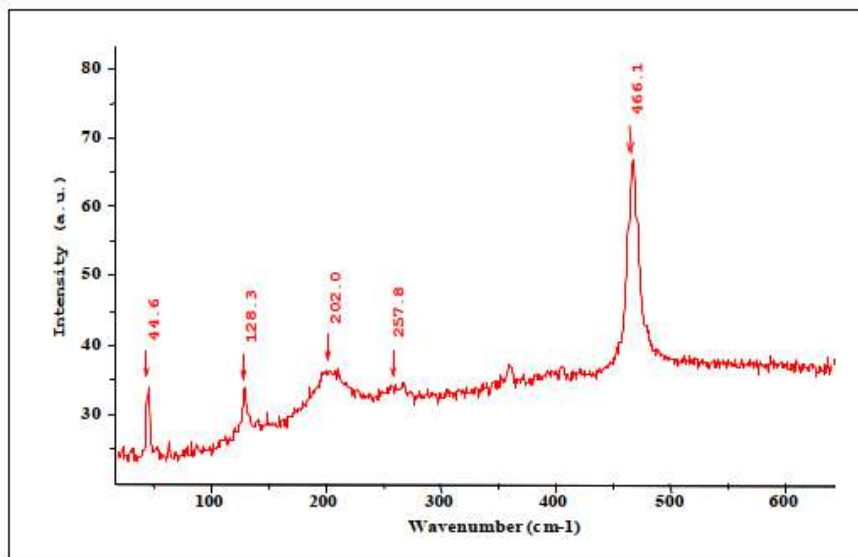
- Dispersión Raman-Stokes: Ocurre cuando el choque es inelástico y la frecuencia del fotón emitido es menor, lo que significa que se ha transferido energía a la molécula, y que ahora esta se encuentra en un estado vibracional o rotacional superior [38].
- Dispersión Raman Anti-Stokes: También ocurre en choques inelásticos, pero con frecuencias mayores del fotón, y la molécula decae al estado de mínima energía al proporcionar energía al fotón [38].

Los espectros Raman se representan graficando la intensidad de la luz dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce, que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . La banda central corresponde a la dispersión Rayleigh, a la misma frecuencia que el fotón incidente y de gran intensidad, y a cada lado de ella, se sitúan simétricamente las bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes, como se puede ver en la Figura 2.11 [38].



**Figura 2.11** – Bandas Rayleigh, Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes [37], [38].

De todos modos, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman-Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman Anti-Stokes, lo que genera que la intensidad de la dispersión Raman-Stokes sea significativamente mayor. Es por esto que, habitualmente por cuestiones prácticas, se mide sólo el efecto Stokes, lo que resulta en un espectro únicamente con el lado positivo del eje, tal como el que se observa en la Figura 2.12 [37].

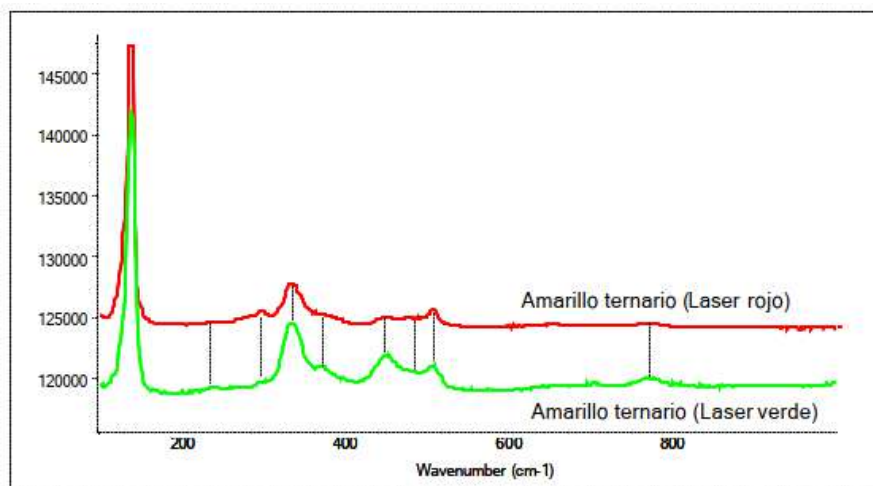


**Figura 2.12** – Espectro Raman típico, compuesto únicamente por las bandas Raman-Stokes [37].

Los niveles de energía vibracional, característicos de los enlaces existentes y su entorno, dan a conocer la información molecular que es de interés al aplicar esta técnica. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, en función de la masa molecular y la fortaleza de sus enlaces [38].

Es importante remarcar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $f_0$  es independiente de esta última (ver ejemplo de la Figura 2.13), y por ello suele considerársele como abscisa para representar los espectros Raman, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Por ello, en el eje de abscisas aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizado respecto a la velocidad de la luz, como muestra la (Ec.9) [37]:

$$f' = \frac{(f - f_0)}{c} \quad (\text{Ec. 9})$$



**Figura 2.13** – Espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones de número de onda en ambos casos [37].

Como conclusión, podemos decir que el espectro Raman ofrece información sobre la composición química y la estructura interna de muestras orgánicas e inorgánicas, y está formado por una serie de desplazamientos Raman característicos, cada uno asociado con un modo rotacional (o vibracional) determinado.

#### 2.2.4 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten estimar la corriente de corrosión, que puede vincularse con la velocidad de corrosión de un metal. Esta corriente no puede medirse directamente debido a que, en el potencial de corrosión, las corrientes anódicas y catódicas son iguales, pero de sentido opuesto, lo que anula la posibilidad de medir cualquier corriente neta [21]–[23]. El potencial de reposo o de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés, “*Open Circuit Potential*”), también conocido como potencial mixto, o como potencial de corrosión ( $E_{\text{CORR}}$ ), es el potencial que adquiere un metal determinado en un electrolito sin aplicar corriente externa [23].

Los equipos utilizados para realizar estas mediciones son unidades de medición electroquímicas, que permiten realizar mediciones con corriente alterna y/o continua. En cada ensayo se puede polarizar la muestra metálica en el electrolito y registrar la corriente que fluye a medida que se cambia el potencial o viceversa (control por potencial o control por corriente, respectivamente). Por último, a partir de los resultados que devuelve el equipo se puede construir un modelo que describa el comportamiento frente a la corrosión de ese material [39].

En este proyecto se llevaron a cabo dos técnicas electroquímicas: ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potencioestáticas y curvas de polarización potenciodinámicas.

##### 2.2.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

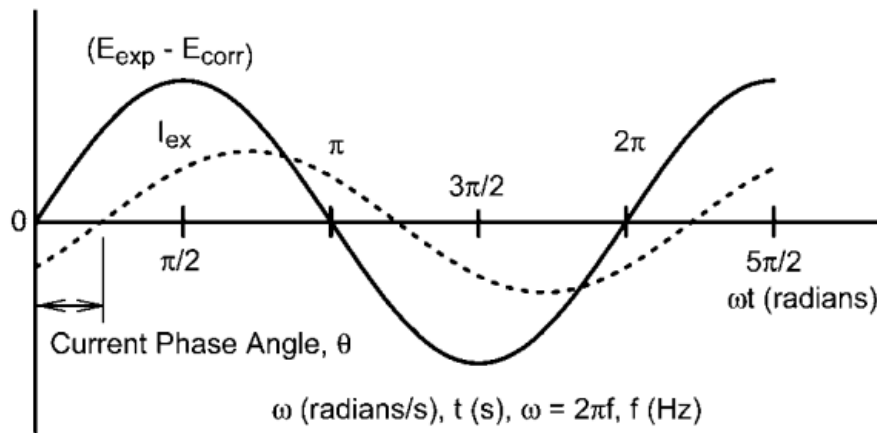
La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés, “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”) es una técnica electroquímica que permite obtener diferentes parámetros de interés relacionados con la cinética de corrosión de un sistema en particular [23]. En la EIS, se aplica una pequeña señal de excitación de potencial sinusoidal a un electrodo de trabajo (material en estudio), y se mide la respuesta en corriente alterna en función de la frecuencia de la señal. Debido a que la amplitud del potencial aplicado es baja (5-50 mV alrededor del OCP [40]), se obtiene una respuesta de corriente lineal: de forma sinusoidal pero desplazada en fase, como se observa en las ecuaciones 10 y 11 [23] y en la Figura 2.14 [21].

$$V(t) = V_0 \text{sen}(wt) \quad (\text{Ec. 10})$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(wt + \theta) \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde:

- V= Voltaje.
- I= Corriente.
- t= Tiempo.
- w= Velocidad angular.
- $\theta$ = Ángulo de fase.



**Figura 2.14** – Potencial sinusoidal aplicado y su corriente resultante desplazada en fase, relativo a la aplicación de la técnica EIS [21].

A partir de los valores de potencial y corriente obtenidos, se puede construir un espectro de impedancias ( $Z$ ), a partir de su relación, equivalente a la Ley de Ohm, pero para corriente alterna, cuantificada por la (Ec.12) [22]:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Las teorías matemáticas que modelan la técnica (las cuales no serán profundizadas en este proyecto) parten de expresar la impedancia en términos de una componente real ( $Z'(\omega)$ ) y una imaginaria ( $Z''(\omega)$ ), como se ve en la (Ec.13) [23]:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (\text{Ec. 13})$$

Los resultados obtenidos pueden ser representados mediante el diagrama de Bode y el diagrama de Nyquist. El diagrama de Bode se representa graficando el módulo de la impedancia  $|Z|$  o el  $\log |Z|$  y el ángulo de fase  $\theta$  o el  $\log (\theta)$  en los ejes de abscisas, en función del logaritmo de la frecuencia. En cambio, el diagrama de Nyquist esquematiza el comportamiento de impedancia de una muestra en un gráfico de  $Z''(\omega)$  en función de  $Z'(\omega)$ , donde la curva suele tener forma de semicírculo (esto depende de la complejidad del sistema, a mayor complejidad esto suele distorsionarse bastante). Los valores de frecuencia correspondientes a cada punto de impedancia del gráfico aumentan hacia la izquierda (sentido opuesto de las agujas del reloj) y para frecuencias muy altas desaparece la componente imaginaria de la impedancia y el valor en ese punto corresponde a la resistencia del medio ( $R_\Omega$ ). Para frecuencias muy bajas, de nuevo desaparece la componente imaginaria y el valor correspondiente en este otro punto es el de la suma de  $R_\Omega$  con la resistencia a la polarización  $R_p$  ( $R_\Omega + R_p$ ). Este último es un dato de gran utilidad conocer para posteriores estimaciones de la cinética de corrosión [23]. En la Figura 2.15 pueden verse ejemplos de ambos tipos de diagramas, con su respectivo sistema, representado por su circuito equivalente [40].

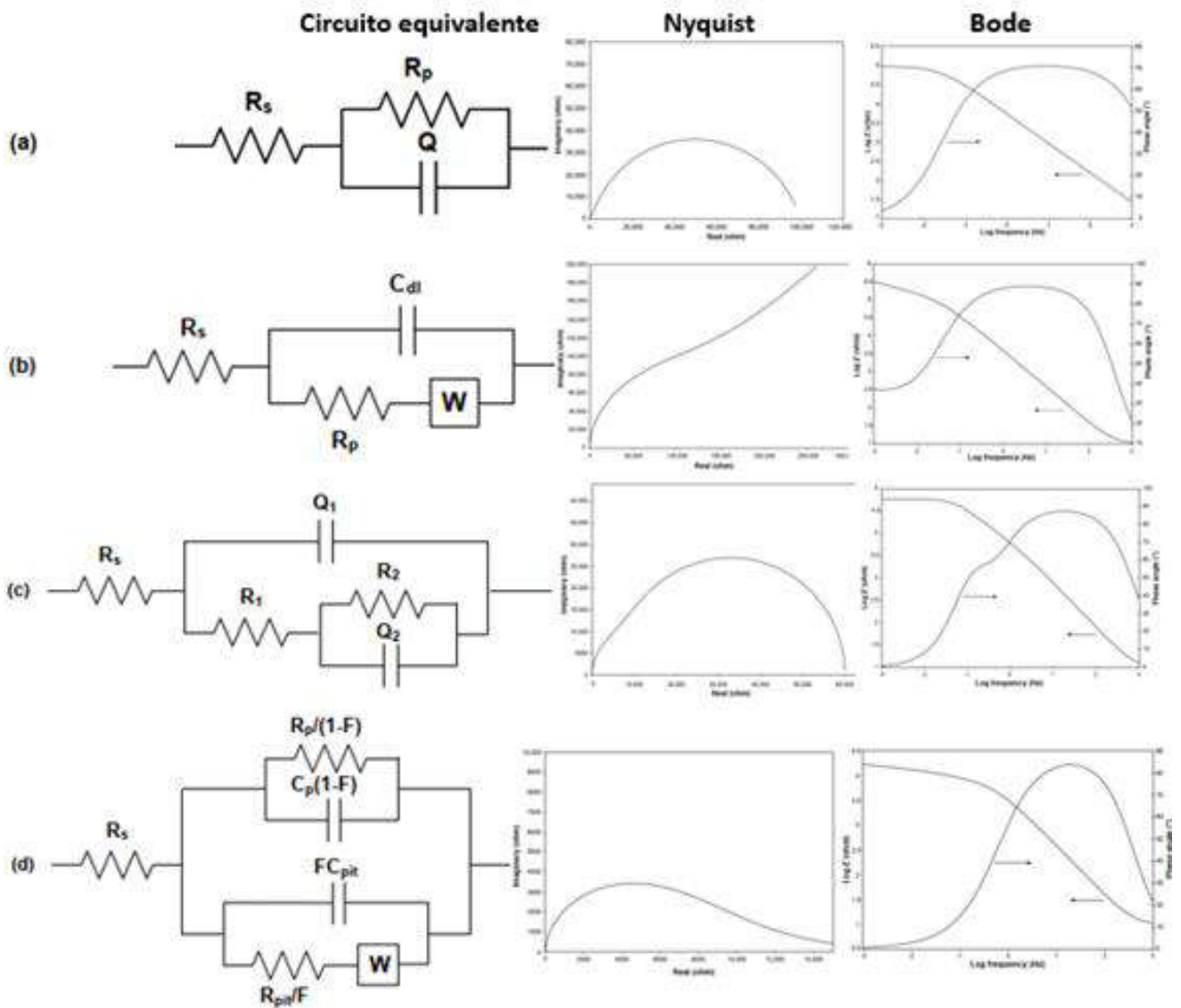


Figura 2.15 – Circuitos eléctricos equivalentes, con sus respectivos diagramas de Nyquist y Bode [40].

Estos circuitos equivalentes son representaciones que sirven para ajustar los datos experimentales y así obtener valores de los parámetros que caracterizan al material, para poder calcular la velocidad de corrosión del sistema. Los mismos están conformados de resistencias (R) (Ec.14), capacitancias (C) (Ec.15), inductancias (L) (Ec.16), y otros tipos de impedancias distribuidas en diferentes configuraciones entre sí (serie, paralelo, o combinaciones serie-paralelo.) [22]. Cada elemento del circuito corresponde a un proceso electroquímico, físico o químico que está teniendo lugar en la celda. Puede suceder que haya varios circuitos diferentes que ajusten con la misma exactitud a los datos experimentales, pero siempre se trata de utilizar el más sencillo de ellos que sea representativo del sistema en particular. El desarrollo de estos circuitos ha permitido modelar procesos de corrosión complejos que involucran control por difusión, presencia de films porosos o recubrimientos, reacciones químicas y electroquímicas en simultáneo, corrosión por picado, entre otros [21].

$$Z_R = R \quad (Ec. 14)$$



$$Z_L = j\omega L \quad (\text{Ec. 15})$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{Ec. 16})$$

Como se puede ver en las ecuaciones, la impedancia de una resistencia es un valor real que no depende de la frecuencia. Por otro lado, los inductores tienen una impedancia que consta únicamente de una componente imaginaria que varía con la frecuencia, y por ello cuando aumenta esta última aumenta la impedancia (por este motivo la corriente que fluye por un inductor experimenta un desfase de  $-\pi/2$  con respecto al voltaje). En contraposición, los capacitores tienen una impedancia que consta únicamente de una componente imaginaria, pero esta disminuye cuando aumenta la frecuencia, provocando que la corriente que pasa por un capacitor tenga un desfase de  $\pi/2$  con respecto al voltaje [22].

Lo cierto es que, usualmente, la respuesta que se obtiene en EIS no es completamente capacitiva, es decir los ángulos del desfase entre corriente y potencial no son exactamente  $90^\circ$ . En este caso el modelo utiliza capacitores no ideales, también conocidos como elementos de fase constante (CPE por sus siglas en inglés, “*Constant Phase Element*”). Este modelo es de gran utilidad cuando se quiere representar comportamientos no ideales que se atribuyen a una distribución de los valores de capacitancia en la película superficial, diferencias de reactividad en la superficie, rugosidad, porosidad del electrodo y a distribuciones no uniformes de potencial y corriente en la superficie debido a la geometría del mismo, entre otros factores [41], [42].

Entonces, para un elemento CPE, la expresión de impedancia viene dada por la (Ec.17) [41]:

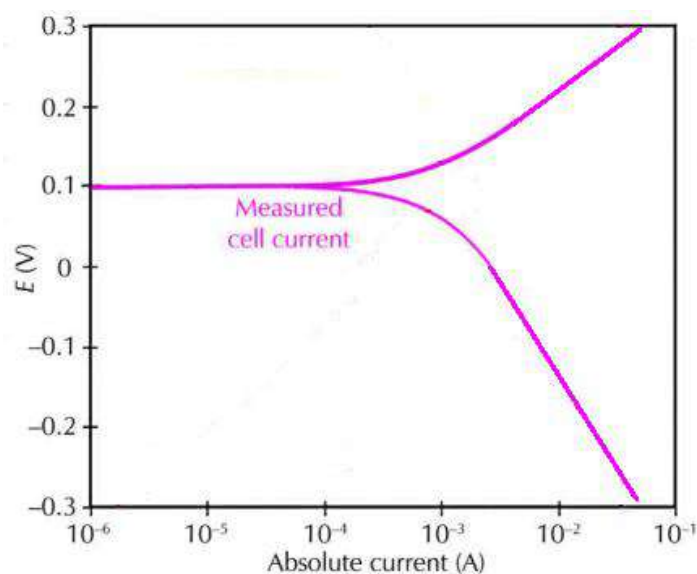
$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde  $R_e$  es el valor de resistencia Óhmica, y  $\alpha$  y  $Q$  (pseudocapacitancia) son los parámetros que definen al CPE, y ambos son independientes de la frecuencia. Si  $\alpha=1$ ,  $Q$  tiene unidades de capacitancia, y estamos en el caso de un capacitor ideal. Por otro lado, si  $\alpha < 1$ , el parámetro  $Q$  no puede representar directamente la capacitancia, y hay que relacionarlo con la capacidad efectiva del recubrimiento analizado mediante diferentes modelos matemáticos, que no son abordados en este proyecto (y pueden consultarse en bibliografía académica [41]–[43]).

Como conclusión, podemos decir que la EIS es una técnica que tiene la ventaja de ser no destructiva, y con la aplicación de unos pocos mV con respecto del OCP, sin dañar a la superficie, se puede obtener información de la cinética electroquímica en un amplio rango de frecuencias (y por lo tanto a diferentes tiempos). Además, puede aplicarse en campo sin necesidad de generar una muestra del material para examinar en el laboratorio. Sin embargo, el análisis de resultados de EIS es complejo y los equipos para la medición suelen ser costosos, y debido a su gran sensibilidad, pueden estar expuestos a interferencias externas, que pueden repercutir en los resultados obtenidos [21]–[23], [36], [40].

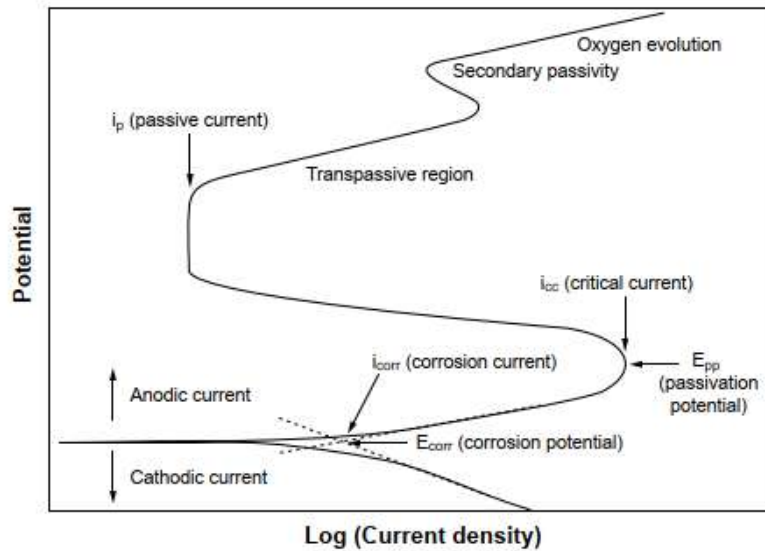
#### 2.2.4.2 Curvas de polarización

Los ensayos de polarización dinámicos son métodos destructivos donde se realiza un barrido de potencial sobre el electrodo de trabajo hacia potenciales positivos al OCP para obtener las curvas anódicas, y hacia potenciales negativos al OCP para obtener las curvas catódicas, y se registran los valores de corriente medidas para cada potencial [21]–[23], [36], [40], [44]. Luego, con los datos se suele graficar el potencial en función de la corriente o de la densidad de corriente (si se desea independizarse del área expuesta del electrodo de trabajo), como se puede ver en el ejemplo de la Figura 2.16 [44].



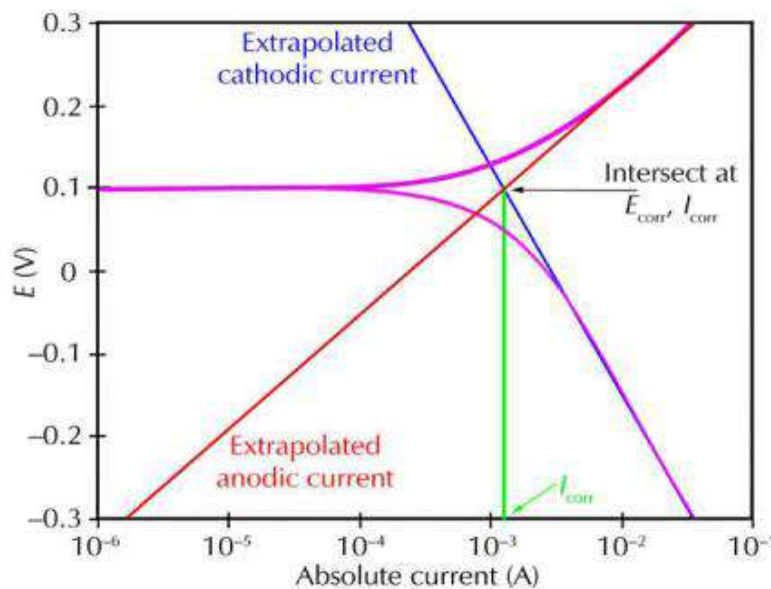
**Figura 2.16** – Datos de corrientes obtenidos mediante un barrido de potencial, para las curvas anódicas y catódicas [44].

Las curvas de polarización son útiles para entender los procesos electroquímicos que ocurren en el material bajo análisis. Además, permiten detectar procesos de activación y pasivación que experimenta el material, así como los procesos de picado si los hubiera [21]–[23], [36], [40] (Figura 2.17 [40]).



**Figura 2.17** – Diagrama de polarización hipotético para un sistema pasivable con sus respectivas rama anódica y catódica [40].

A partir de estas curvas puede utilizarse el método de extrapolación de Tafel (Figura 2.18) para estimar la velocidad de corrosión. En este modelo se supone que cada curva corresponde a una reacción única, y que la velocidad de los procesos anódicos y catódicos es controlada por la cinética de reacción de transferencia de electrones en la superficie del metal (lo que se conoce como control por activación) [21]–[23], [36], [40], [44].



**Figura 2.18** – Extrapolación de Tafel [44].

Cabe destacar que para aplicar este método se requiere alcanzar un potencial estable, y la curva debe presentar como mínimo una década de linealidad y alejarse al menos 100 mV del OCP [21]–[23], [36], [40], [44].

Como conclusión, podemos decir que el método de extrapolación de Tafel es un método para estimar la corriente de corrosión (y por consecuente la velocidad de corrosión instantánea) y parámetros de interés como potenciales característicos de manera relativamente sencilla sin requerir equipos muy especializados. Sin embargo, este método tiene limitaciones cuando el control es por concentración o difusión o estas tienen un aporte significativo en la cinética de corrosión y cuando hay notorias variaciones de la temperatura y otros factores que pueden traer complicaciones en la interpretación y certeza de los resultados obtenidos [21]–[23], [36], [40], [44].

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Muestras

Se recibieron en el laboratorio muestras de tapones de base magnesio en bolsas individuales, 18 muestras de 29.55 mm diámetro y 5 muestras de 22.2 mm de diámetro en una bolsa (Figura 3.1).



**Figura 3.1** - Recepción de las muestras en el laboratorio.

La composición química de la aleación fue provista por la empresa y la misma se detalla en la Tabla 3.1. La composición se determinó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (Varían, Spectr AA5) y una balanza electrónica (Ohaus, Adventurer) según norma ASTM E 663/91 (R97).

**Tabla 3.1** – Composición química de la aleación utilizada (valores en %p/p).

Elemento químico	%p/p
Silicio (Si)	< 0,01
Manganeso (Mn)	< 0,01
Níquel (Ni)	0,81
Cobre (Cu)	< 0,01

Aluminio (Al)	< 0,01
Zinc (Zn)	< 0,01
Hierro (Fe)	< 0,002
Magnesio (Mg)	Base

Dado que la proporción de níquel es considerablemente mayor al resto de los otros aleantes presentes, se consideraron a estos últimos como impurezas, y al níquel como un elemento de aleación para el análisis posterior. El agregado de níquel al magnesio, como ya se expresó anteriormente, se realiza para aumentar la resistencia mecánica, dureza y tasa de degradabilidad de la pieza, aunque su agregado encarece el costo de la pieza [15].

Si bien se desconoce la historia térmica de la aleación, la empresa informó que las muestras fueron fabricadas por colada.

### 3.1.2 Soluciones utilizadas

Se utilizaron diferentes soluciones para las distintas etapas del trabajo.

#### a) Soluciones para el revelado de la microestructura

Para el revelado de microestructura se utilizó una solución de Acético-Picral compuesta por 10 mL de ácido acético, 4.2 g de ácido pícrico, 10 mL de agua y 70 mL de etanol 95%. Es recomendable su uso cuando se desea revelar preferentemente el borde de grano, y lograr un contrastado efectivo de este con la matriz [45].

#### b) Soluciones para ensayos de inmersión y electroquímicos

Para los ensayos de inmersión se tuvieron en cuenta dos electrolitos:

b1) Agua de inyección

b2) Agua simulada de inyección

El agua de inyección se recibió en 2 bidones de 11.36 L cada uno. Su analito fue provisto por la empresa y se detalla en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2 –** Analito del agua de inyección de pozos, provisto por la empresa.

Determinación	Resultado	Composicion / Informacion sobre los componentes**	Método
Color	N.R	---	2120 B, SM 23 rd ED
Turbidez	N.R	---	2130 B, SM 23 rd ED
Olor	Olor a hidrocarburos	---	2150 B, SM 23 rd ED
pH	7,8	---	4500 H <sup>+</sup> B, SM 23 rd. ED
Conductividad eléctrica	16,09 mS/cm	---	2510 B, SM 23 rd ED
Bicarbonatos	150 mg/L	Acordionero 360 – 740 mg/l Costayaco 256 – 561 mg/l	2320 B, SM 23 rd ED
Cloruros	5807 mg/L	Acordionero 5400 – 6031 mg/l Costayaco 1310 – 1721 mg/l	4500 Cl <sup>-</sup> B, SM 23 rd ED
Dureza	821 mg/L	---	2340 C, SM 23 rd ED
Calcio	148 mg/L	---	2340 C, SM 23 rd ED
Magnesio	109 mg/L	Acordionero No registra Costayaco 20 – 70 mg/l	2340 C, SM 23 rd ED
Cloro activo residual	N.R	---	4500 Cl G, SM 23 rd ED
Nitratos	N.R	---	4500 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B, SM 23 rd ED
Nitritos	N.R	---	4500 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B, SM 23 rd ED
Amonio	N.R	---	4500 NH <sub>3</sub> F, SM 23 rd ED
Sulfatos	< 10 mg/L	Acordionero 1 – 15 mg/l Costayaco 280 – 740 mg/l	4500 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> E, SM 23 rd ED
Solidos disueltos totales	9880 mg/L	Acordionero No registra Costayaco 7 – 21.3 mg/l	2140 B, SM 23 rd ED

\*N.R.: no realizado.

\*\* Información extraída de FDS enviada por el cliente

El agua simulada de inyección se realizó teniendo en cuenta el análisis composicional provisto por la empresa (Tabla 3.2). La composición del agua simulada se muestra en la Tabla 3.3. Se utilizaron drogas p.a y agua destilada para la preparación de las soluciones. El pH fue ajustado a  $7.8 \pm 0.2$  con agregado de HCl diluido 1/10 v/v.

**Tabla 3.3.-** Composición del agua de inyección simulada.

Compuesto	ppm
Cl <sub>2</sub> Ca	543.8
NaHCO <sub>3</sub>	150
MgCl <sub>2</sub>	911.5
NaCl	5293.4

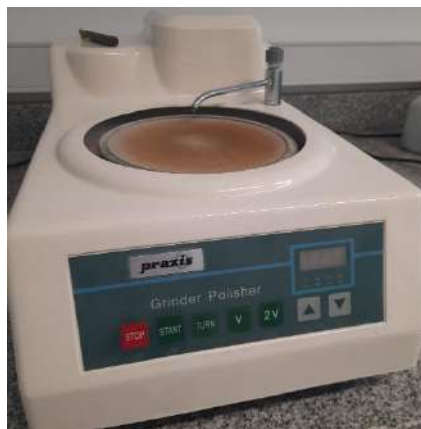
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150
---------------------------------	-----

## 3.2 Preparación y caracterización de las muestras

Los protocolos de preparación de muestras se fueron ajustando en función de los requerimientos de cada ensayo, desde la preparación superficial, hasta la limpieza con diferentes solventes y/o soluciones.

### 3.2.1 Caracterización metalográfica

Debido a la alta susceptibilidad al rayado de las aleaciones de magnesio, [46], se procedió a preparar su superficie mediante un pulido mecánico con un paño Buehler, en una pulidora Prazis, como la que se observa en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.-** Pulidora utilizada para la preparación superficial de las muestras.

El material abrasivo utilizado consistió en tres pastas de esmerilado de diamante (DP Diamond A-C, Struers) de diferente granulometría. De este modo, inicialmente se utilizó la pasta de granulometría más gruesa (A) para remover con mayor facilidad la deformación superficial, siguiendo de una granulometría intermedia (B) y por último una más fina (C) para eliminar las rayas provocadas por los pulidos con las pastas anteriores (Figura 3.3). El desbaste final se realizó hasta obtener rayas muy finas en toda la superficie, producidas en un solo sentido.





**Figura 3.3.-** Pastas de diamante utilizadas para el pulido de las muestras.

Asimismo, se utilizó alcohol isopropílico como solvente para distribuir la pasta homogéneamente en el paño y minimizar el rayado de la muestra. No se utilizó una suspensión de base acuosa (una de las más comúnmente utilizadas es la de alúmina en diferentes granulometrías) debido a la alta susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones magnesio en medios acuosos [24].

Antes del ataque químico de la aleación, las muestras se lavaron con alcohol isopropílico y se secaron con aire caliente. Finalmente, las muestras se sumergieron en una solución Acético-Picral durante 10 s, se enjuagaron en etanol 96% y luego se secaron con aire caliente. La adquisición de las imágenes se realizó utilizando un microscopio metalográfico (Leica DMI 3000M, Alemania) como el que ve en la Figura 3.4, con una cámara digital acoplada (Leica MC170, Alemania). Se hicieron capturas a 10x, 20x y 50x de las zonas más representativas de la muestra.



**Figura 3.4.-** Microscopio metalográfico Leica.

### **3.2.2 Ensayos de pérdida de peso**

Previo al ensayo de inmersión, las muestras se lavaron en ultrasonido con alcohol isopropílico durante 5 minutos, seguido de un secado en estufa a 40°C durante 30 minutos.

Se realizaron ensayos de inmersión de las muestras por duplicado, programando extracciones luego de 1, 7, 14 y 30 días de inmersión. Para la inmersión se respetó la relación (volumen de solución/área de muestra) teniendo como mínimo 0.2 mL/mm<sup>2</sup>.

Previo a la inmersión, las muestras fueron identificadas, limpiadas, secadas y pesadas con balanza analítica de 4 decimales (Ohaus, Adventurer).

Se realizaron a su vez, tres protocolos de ensayos para las inmersiones. La selección de las condiciones de cada uno de estos protocolos responde a la intención de emular condiciones posibles de operación de los diferentes yacimientos y fueron acordadas con la empresa que fue la proveedora de los tapones. La utilización de ambas soluciones en los ensayos tiene como objetivo comparar los resultados en ambas condiciones, para ver si, en futuros ensayos, el agua simulada de inyección puede reemplazar el agua de inyección natural en los ensayos de laboratorio.

- i) Protocolo 1. Manteniendo las muestras durante la totalidad del ensayo a 65°C. Este protocolo fue realizado para el agua de inyección y el agua simulada de inyección.
- ii) Protocolo 2. Consiste en ensayos variando la temperatura en dos estadios. El primero hasta 72 h a 76 °C y luego hasta 720 h a 43 °C según se esquematiza en la Tabla 3.4. Este protocolo fue realizado para el agua de inyección y el agua simulada de inyección.
- iii) Protocolo 3. Consiste en ensayos a cortos tiempos de inmersión a 76 °C según se esquematiza en la Tabla 3.5. Este protocolo fue realizado para el agua simulada de inyección con las muestras más pequeñas entre los tapones provistos.

Los ensayos del protocolo 1 y 2 se realizaron por duplicado, mientras que para el protocolo 3 solo fue realizado con una muestra para cada tiempo de inmersión.

**Tabla 3.4.** - Esquema de trabajo para protocolo 2.

Temperatura de trabajo	Horas de inmersión (días)
76 °C	24 (1)
	48 (2)

	72 (3)
43 °C	96 (4)
	264 (11)
	432 (18)
	720 (30)

**Tabla 3.5.** - Esquema de trabajo para protocolo 3.

Temperatura de trabajo	Horas de inmersión
76 °C	1
	3
	5
	7

Luego de la inmersión para cada tiempo, las muestras se sometieron a limpieza química para remover los productos de corrosión, y fueron secadas y pesadas nuevamente con balanza analítica de 4 decimales. La limpieza química recomendada para las aleaciones de Mg consiste en 30 minutos en solución de  $\text{CrO}_3$  250g L<sup>-1</sup> [45], enjuague en agua destilada, enjuague en alcohol y secado en estufa 90 °C por 30 minutos. Las muestras del protocolo 2 no fueron sometidas a limpieza de acuerdo con el protocolo convenido con la empresa para esta condición de ensayo.

Además, en aquellos tiempos en los que la degradación de la pieza fue completa, se procedió a filtrar la solución de ensayo utilizando papel de filtro.

Por último, se midió el pH de la solución antes y después de cada ensayo con un pH-metro (Orion Research EA 920 Expandable ionAnalyzer).

### 3.2.3 Espectroscopía Raman

Para los ensayos de espectroscopía Raman se seleccionaron muestras de los ensayos de inmersión previos.

Los ensayos con este equipamiento se realizaron con un equipo inViaReflex confocal (Renishaw RM 2000, UK), como el que se muestra en la Figura 3.5. Los parámetros de ensayo más relevantes fueron los siguientes:

- longitud de onda del láser utilizado: 785 nm
- lente objetivo de 50x
- potencia láser = 100%
- tiempo de exposición = 10''
- acumulaciones = 5
- rango de barrido = 100-3000  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 3.5.** - Microscopio Raman Renishaw RM 2000.

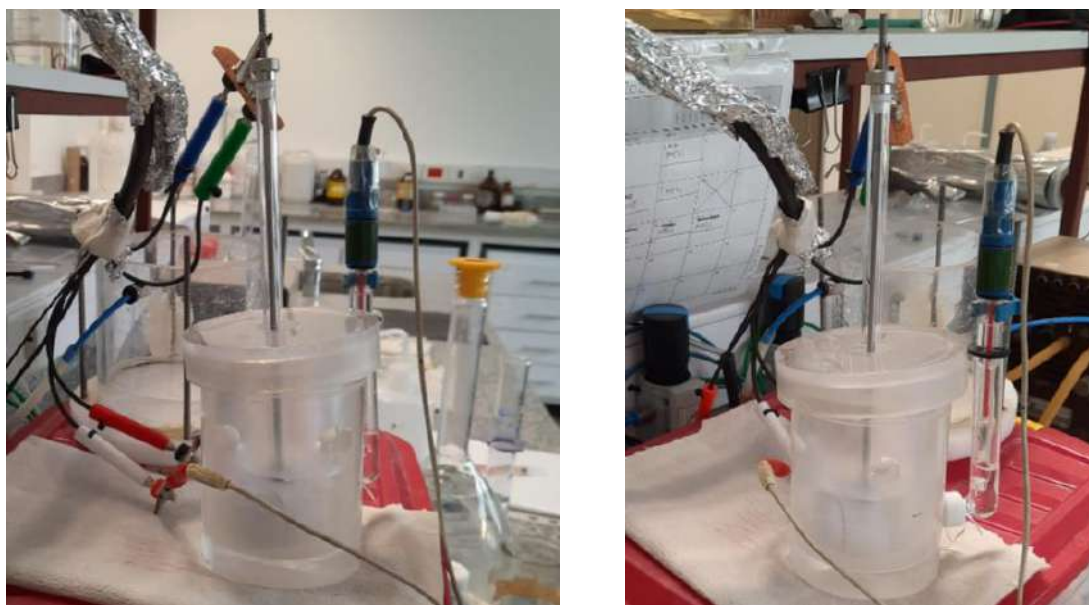
Se realizó el barrido en 2 puntos distintos de la muestra, buscando reproducibilidad de los resultados.

### **3.2.4 Ensayos electroquímicos**

Las muestras se pulieron con lijas de SiC de granulometría creciente hasta 2500, minimizando la cantidad de agua durante el pulido para evitar un deterioro corrosivo. Se realizó la observación de la superficie mediante un microscopio óptico (Olympus Tokio, Japón). Luego, las muestras fueron sometidas a limpieza por ultrasonido (Cole-Parmer, USA) en alcohol isopropílico por 4 minutos, a modo de eliminar el material excedente de la superficie de la pieza producto del lijado.

Se determinó el comportamiento electroquímico de la aleación de las muestras sin previa inmersión, por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y de curvas de polarización potenciodinámicas

Los ensayos se realizaron utilizando una unidad de medición electroquímica marca Gamry (USA) [39], conectado con una celda clásica de tres electrodos para realizar las medidas electroquímicas correspondientes. Se utilizó un alambre de platino de área conveniente como contra electrodo, un electrodo de calomel saturado (SCE) (Radiometer, Francia) como electrodo de referencia, y un disco de área transversal de 1 cm<sup>2</sup> del material de la muestra, que fue torneado a partir de la muestra base, para poder ser colocado en el porta-muestras, con sus respectivas conexiones, como se puede ver en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** – Celda electroquímica de 3 electrodos utilizada en los ensayos.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y se utilizó el software asociado al equipo Gamry: la aplicación Gamry Framework para dar comienzo al programa, y la aplicación Gamry Echem Analyst para analizar los resultados de los ensayos. A cada muestra ensayada se le realizó una serie de mediciones con una secuencia establecida:

- i. Potencial a circuito abierto (OCP)
- ii. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- iii. Potencial a circuito abierto (OCP)
- iv. Curvas de polarización

Dicha secuencia se realizó en este orden debido a la naturaleza no destructiva del ensayo EIS, lo cual permite dejar la muestra lo suficientemente inalterada para poder hacer el barrido de potencial más amplio y así trazar las curvas de polarización [36].

Al finalizar los ensayos, se retiró la muestra de su respectivo porta-muestras y se la etiquetó y fotografió para obtener registros de la superficie atacada.

Los ensayos fueron realizados hasta lograr la reproducibilidad de los resultados.

#### **3.2.4.1 Potencial a circuito abierto (OCP)**

En búsqueda de un punto de partida representativo para realizar los ensayos electroquímicos, se realizó la medición del OCP para determinar el potencial de corrosión previo a cada ensayo. Esto resultó dificultoso y demandó de mucho tiempo de monitoreo hasta lograr la estabilidad, debido a la elevada actividad del magnesio en medios acuosos [25].

#### **3.2.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Se aplicó una onda de potencial sinusoidal de 15 mV rms de amplitud en un intervalo de frecuencias de 50000 Hz a 0.02 Hz.

Luego de obtener los resultados de los ensayos de impedancia (diagramas de Bode y Nyquist [36]) se generó para cada muestra un circuito eléctrico equivalente y se calculó la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

#### **3.2.4.3 Curvas de polarización**

Se realizaron las curvas de polarización barriendo a una velocidad de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  comenzando por la rama catódica a 0.2 V por debajo del potencial de corrosión (-0.2 V vs OCP), para luego polarizar en sentido contrario hasta -1.35 V (vs SCE).

A partir de esto se obtuvieron las curvas anódica y catódica que permitieron determinar la densidad de corriente de corrosión de la aleación.

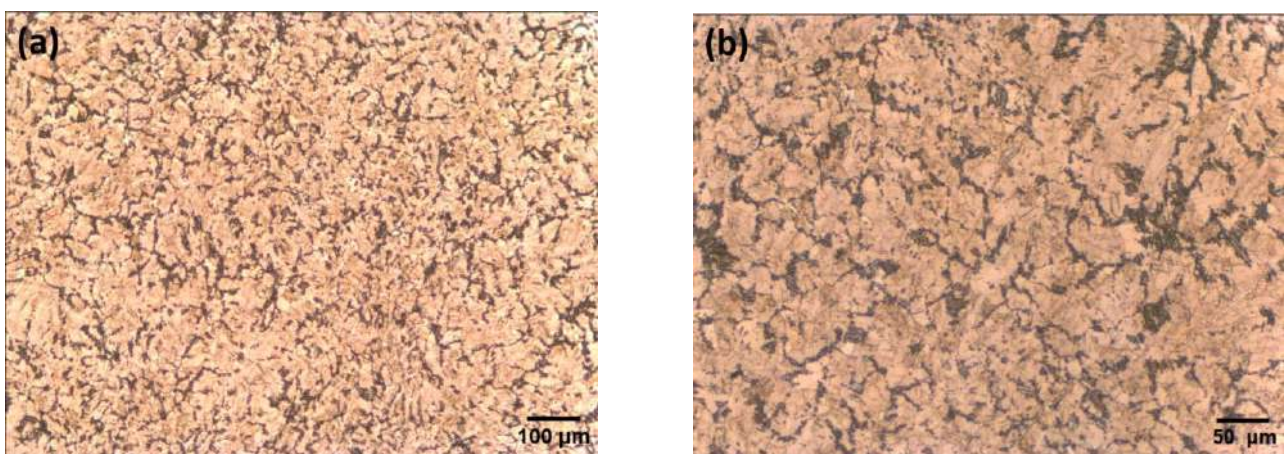


## 4. RESULTADOS

### 4.1 Caracterización metalográfica

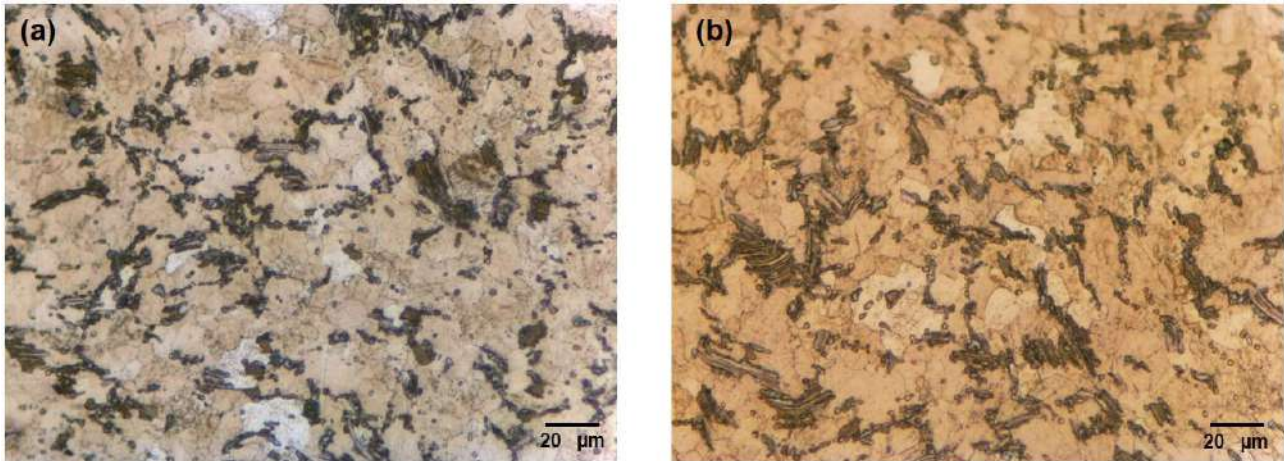
En esta sección se observan imágenes tomadas con un microscopio metalográfico (Leica, Alemania) de la aleación base Mg de la cual están fabricados los tapones, luego de haber realizado un revelado químico con una solución de Picral [45], [47]. Para el bajo % de níquel de la aleación (0.81%), el diagrama de fases Mg-Ni predice a temperatura ambiente la presencia de una fase sólida proeutéctica (Mg) y una mezcla eutéctica formada por (Mg)-(Mg<sub>2</sub>Ni), siendo el Mg<sub>2</sub>Ni un compuesto intermetálico [32].

En la Figura 4.1a y 4.1b se observa la microestructura de la aleación, mostrando un aparente patrón dendrítico en la 2° fase (Mg-Mg<sub>2</sub>Ni). Esto se alinea con el hecho de que las piezas se fabricaron mediante colado, ya que este tipo de solidificación es característico de este proceso [48]–[53]. Sin embargo, la 2° fase presente (eutéctico Mg-Mg<sub>2</sub>Ni) se muestra en una proporción mayor a lo que predice “la regla de la palanca” en el diagrama de equilibrio de fases [32], lo que podría estar indicando que el colado de las piezas se realizó en una condición apartada del equilibrio, ya sea por la velocidad de enfriamiento o alguna otra variable de control del proceso, de las cuales no tenemos información disponible [54].



**Figura 4.1-** Imágenes microscopio óptico 10x (Figura 4.1a) y 20x (Figura 4.1b) para la aleación Mg-Ni luego del revelado químico con Picral.

Por otro lado, como ya indicamos anteriormente, para el pequeño % de níquel presente en la aleación (0.81%) se espera según el diagrama de equilibrio de fases [32] la proporción eutéctica, que da como resultado 2 fases, Mg y una mezcla eutéctica de Mg-Mg<sub>2</sub>Ni con una morfología laminar alternada que se puede ver magnificada en la Figura 4.2a. y 4.2b. Dado que el %Ni de esta aleación es mucho menor que el del punto eutéctico (23.5% Ni), podemos decir que estamos en presencia de una aleación hipoeutéctica de Mg-Ni [55].



**Figura 4.2.-** Imagen microscopio óptico 50x (Figura 4.2a y 4.2b), que muestra la mezcla eutéctica Mg-Mg<sub>2</sub>Ni y la matriz de Mg, con sus respectivos bordes de grano.

En la Figura 4.2 también se puede observar los bordes de grano de la matriz de Mg con diferentes tonalidades, que podrían deberse a las distintas orientaciones cristalográficas de los granos, diferencias de tamaños y de textura o la presencia de defectos, entre otros, que hacen que la interacción de la matriz metálica con la luz del microscopio produzca este efecto conocido como anisotropía óptica [56].

## 4.2 Ensayos de pérdida de peso

### 4.2.1 Protocolo 1

En la Figura 4.3 se pueden observar las muestras del protocolo 1 (65°C), para 24 h de inmersión en agua de inyección (Figura 4.3a) y en agua simulada (Figura 4.3b). Se detallan diferentes perfiles de una muestra antes de realizar el ensayo de inmersión (pre-inmersión; A-C), como así también luego de 24 h de inmersión (post-inmersión; D-F) y de la limpieza química (post-limpieza; G-I).



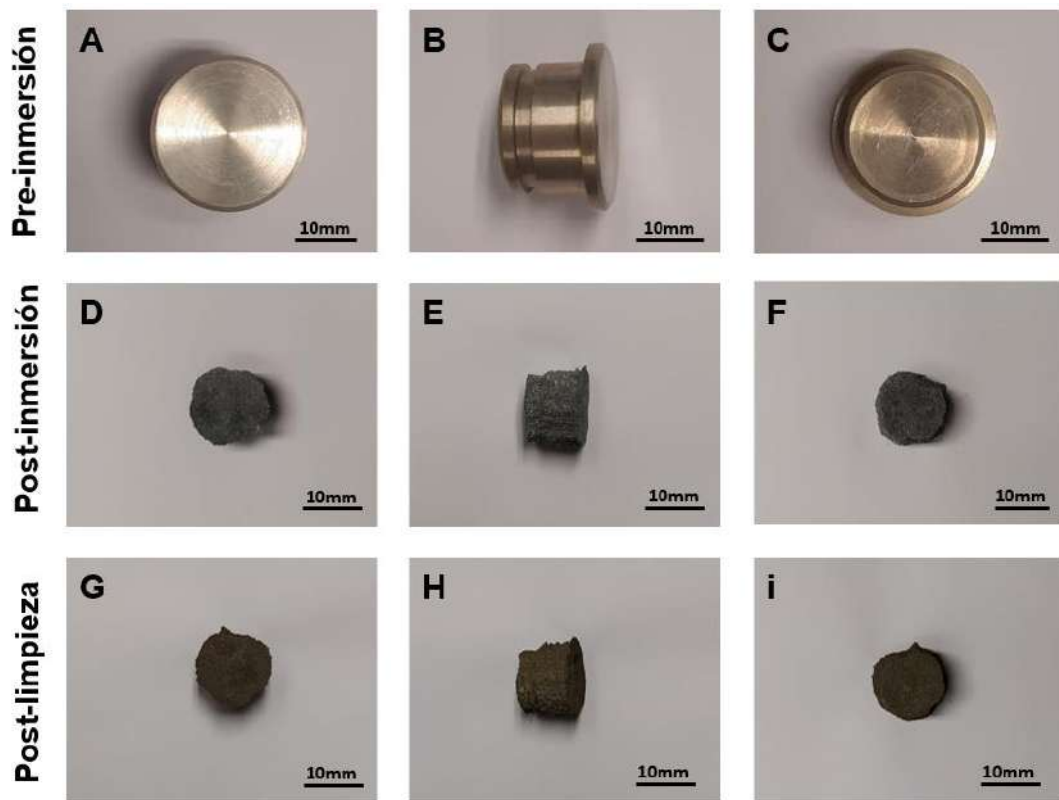


Figura 4.3a - Muestras luego de 24 h de inmersión en agua de inyección a 65°C.

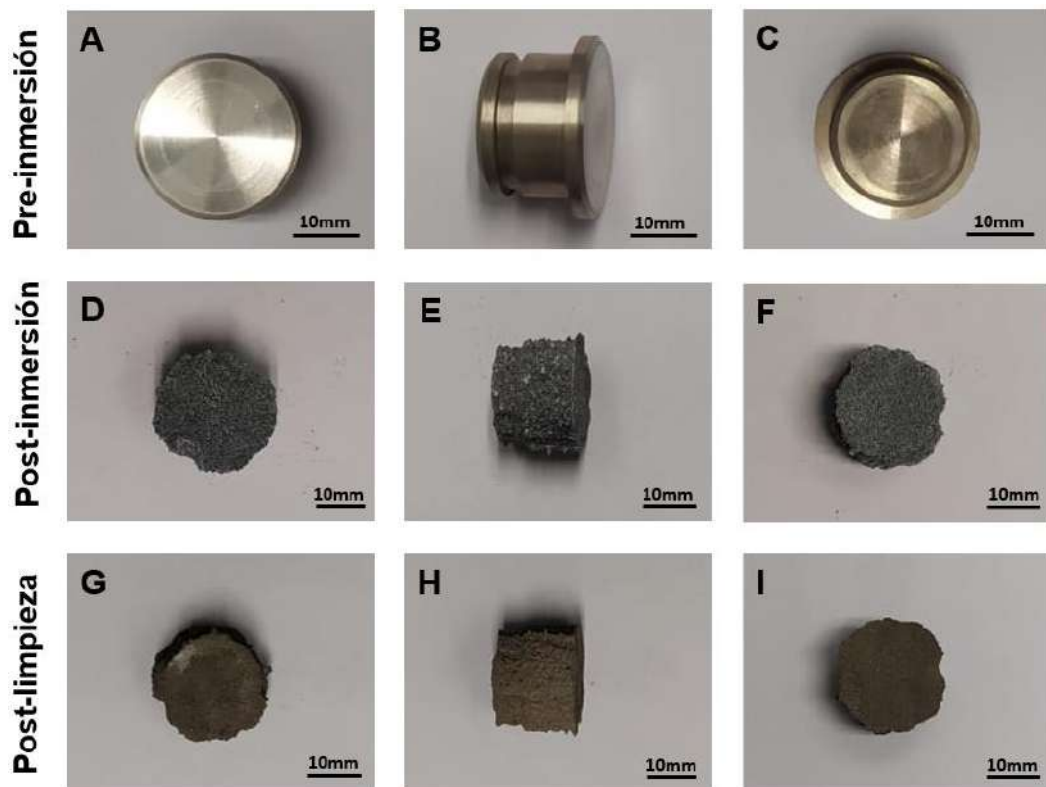
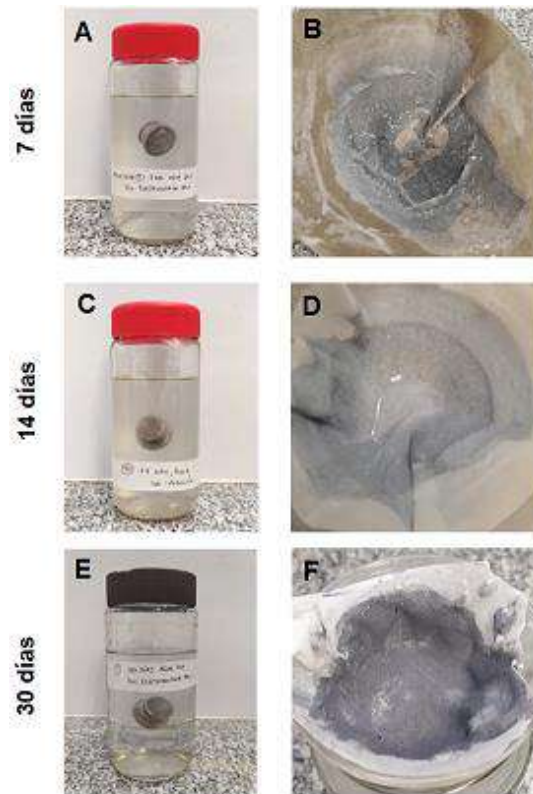


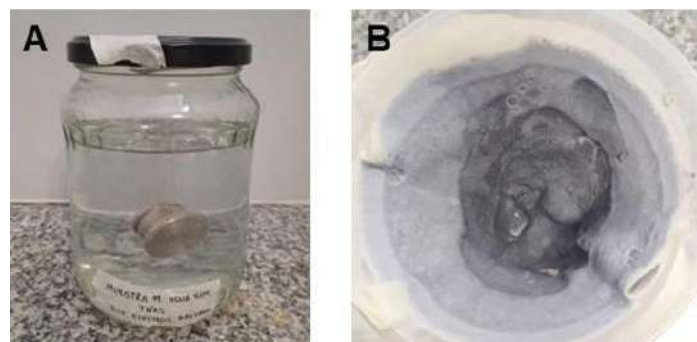
Figura 4.3b - Muestras luego de 24 h de inmersión en agua simulada a 65°C.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados para la inmersión en agua de inyección de las probetas con inmersiones a 7, 14 y 30 días a 65 °C. Se puede observar a la izquierda de la figura la muestra en el momento de la inmersión y la disolución completa de la muestra en cada periodo ensayado. A la derecha de la figura se muestran los residuos luego de pasar la solución de ensayo por un papel de filtro.



**Figura 4.4** - Muestras en agua de inyección luego de 7, 14 y 30 días de inmersión a 65 °C. A la izquierda se muestra la muestra correspondiente al momento de la inmersión.

En la Figura 4.5 se muestra el resultado de la inmersión en agua simulada luego de 7 días de inmersión a 65 °C. Al igual que con el agua de inyección se observa disolución total luego de 7 días por lo que no se realizaron los ensayos a 14 y 30 días de inmersión en estas condiciones.

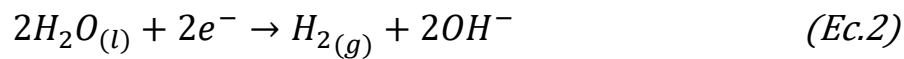


**Figura 4.5** - Muestras en agua de inyección simulada luego de 7 días de inmersión a 65 °C. A la izquierda se muestra tapón correspondiente al momento de la inmersión.

**Tabla 4.1-** Resultados de las muestras con sus duplicados para todas las condiciones ensayadas del protocolo 1.

Periodo de inmersión	Diámetro del cuerpo (mm)	Alto (mm)	Diámetro del cuerpo (mm)	Alto (mm)	pH inicial	pH final	Peso inicial (g)	Peso final post limpieza (g)
	Pre-inmersión		Post-inmersión					
Agua de inyección								
24h	23.5	17.95	19	14.3	7.55	10.92	14,9429	5.8426
24 h	23.5	17.95	19.45	14.4	7.55	10.92	14,9521	6.0036
7d	23.55	17.95	-	-	7.53	11.32	14,9273	-
7d	23.55	18	-	-	7.53	11.35	14,9338	-
14 d	23.55	17.95	-	-	7.48	11.27	14,9271	-
14 d	23.5	17.95	-	-	7.48	11.48	14,9402	-
30 d	23.5	17.95	-	-	7.58	11.69	14,9585	-
30 d	23.5	17.95	-	-	7.58	11.51	14,9220	-
Agua simulada								
24 h	23.5	17.95	18.4	14.25	7.87	10.8	14,9631	5.4853
24 h	23.5	17.95	19.25	14.3	7.87	10.84	14,9412	5.8203
7 d	23.5	17.95	-	-	7.68	10.98	14,9060	-
7 d	23.5	17.95	-	-	7.68	11.1	14,9409	-

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de las muestras con sus duplicados para todas las condiciones ensayadas. Puede observarse que el pH de la solución se eleva conforme avanza la degradación hacia valores alcalinos, de acuerdo con lo esperado según la degradación del Mg en contacto con soluciones acuosas [31].



Los valores de pH se estabilizan luego de 24 h donde se ha degradado completamente la muestra.

Tomando la densidad de Mg como 1.74 g/cm<sup>3</sup> y un área promedio de 2956 mm<sup>2</sup>, la velocidad de degradación promedio (considerando corrosión generalizada) puede calcularse como [23]:

$$r = \frac{m}{\rho A t} \quad (Ec. 7)$$

donde m es la diferencia de pesada en el tiempo t,  $\rho$  la densidad del magnesio y A el área expuesta.

$$r \left( \frac{mm}{día} \right) = \frac{\Delta m * 1000}{1.74 * 2956}$$

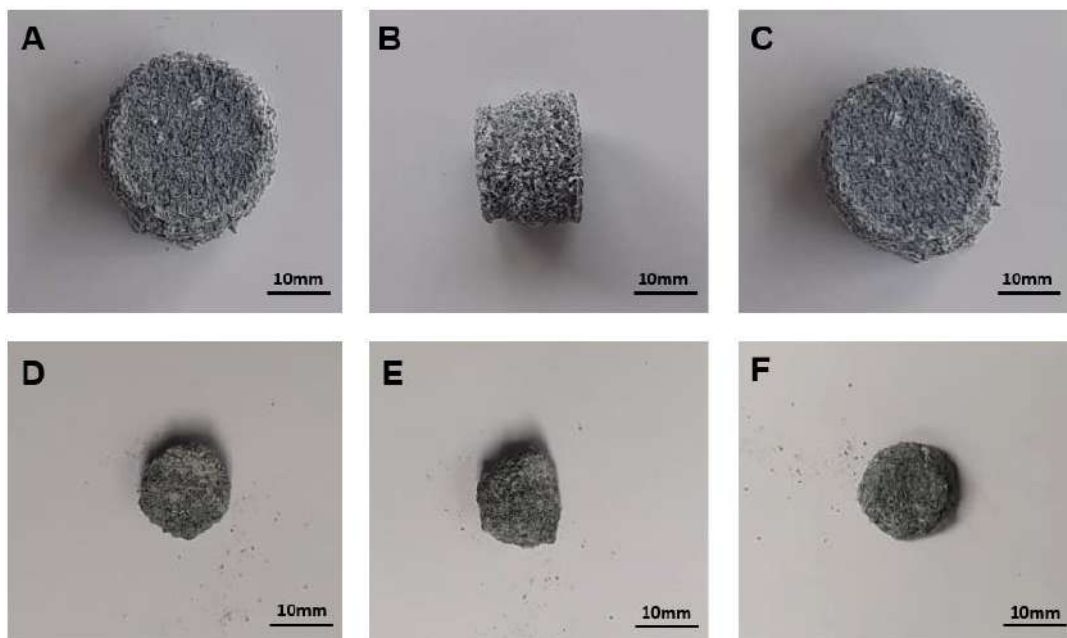
La velocidad promedio para las muestras con agua de inyección resulta de  $1.75 \pm 0.02$  mm/día y para agua simulada de inyección de  $1.765 \pm 0.007$  mm/día, lo que muestra que las condiciones son comparables.

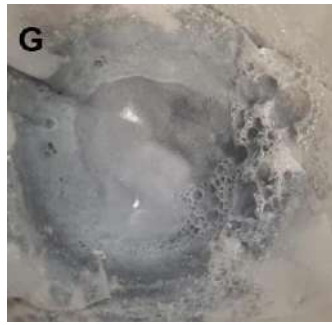
#### 4.2.2 Protocolo 2

En la Figura 4.6 se muestran el estado de los tapones luego de estar en contacto con agua de inyección a  $76^\circ\text{C}$  por 24 horas (A-C); 48 horas (D-F) y 72 horas (G). En la Figura 4.7 se muestra la repetición de este ensayo que tuvo variaciones respecto al anterior ya que a las 48 hs se observó la disolución total del tapón. Aunque existe evidente variación entre las dos muestras ensayadas, tomando la situación de disolución más lenta, esta ocurre en un periodo de 72 h lo cual indica de igual manera una rápida velocidad de corrosión en las condiciones de ensayo.

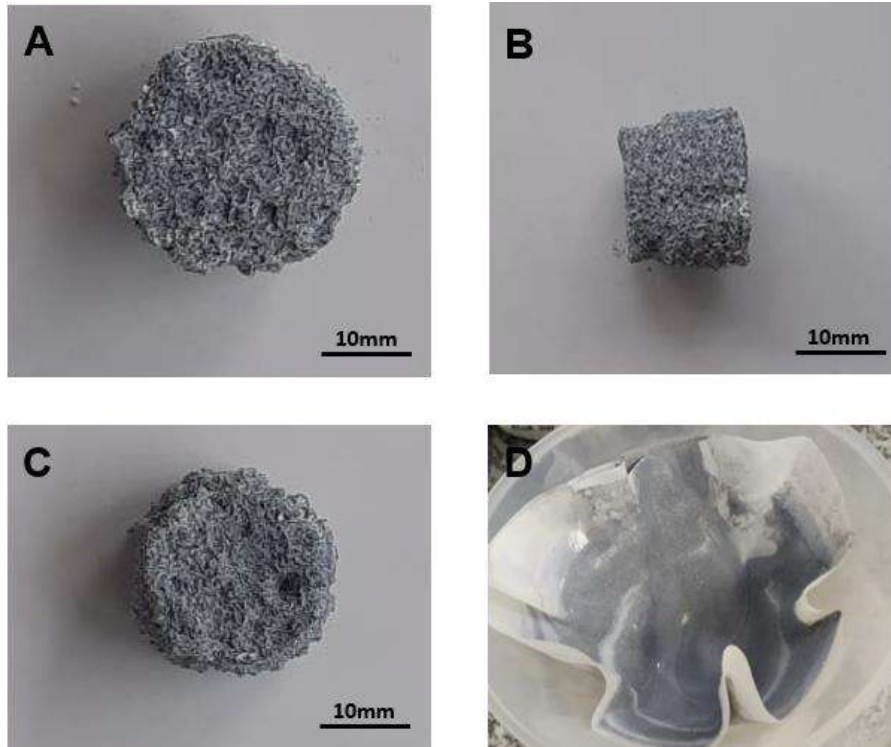
Este ensayo fue realizado también con las muestras más pequeñas y se observó disolución total en agua de inyección y en agua simulada luego de 24 h de inmersión a  $76^\circ\text{C}$ .

En la Tabla 4.2 se observan los resultados obtenidos de los ensayos del protocolo 2 en agua de inyección.





**Figura 4.6-** Muestras en inmersión en agua de inyección a 76 °C. (A-C) 24 horas; (D-F) 48 horas; (G) 72 horas.



**Figura 4.7-** Muestras en inmersión en agua de inyección a 76 °C (A-C) 24 horas; (D) 48 horas.

**Tabla 4.2-** Resultados obtenidos luego de realizar el protocolo 2 en agua de inyección. M1 y M2 indican las muestras 1 y 2 respectivamente (duplicados por condición).

Horas	T (°C)	Peso (g)		Diámetro del cuerpo (mm)		Alto (mm)		pH	
		M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
0	-	14.9119	14.9216	23.5	23.5	17.95	17.9	7.29	7.29
24	76	5.8118	4.7045	-	-	-	-	11.34	11.48
48		1.1907	Se degradó 100%	-	-	-	-	11.31	11.51
72		Se degradó 100%	-	-	-	-	-	11.72	-
96	43	-	-	-	-	-	-	-	-
264		-	-	-	-	-	-	-	-
432		-	-	-	-	-	-	-	-
720		-	-	-	-	-	-	-	-

Al igual que el protocolo 1, tomando la densidad de Mg como  $1.74 \text{ g/cm}^3$  y un área promedio de  $2956 \text{ mm}^2$ , la velocidad de degradación promedio (considerando corrosión generalizada) puede calcularse como [23]:

$$r = \frac{m}{\rho A t} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde  $m$  es la diferencia de pesada en el tiempo  $t$ ,  $\rho$  la densidad del magnesio y  $A$  el área expuesta.

De esta manera, la velocidad promedio luego de 24 h de inmersión resulta  $1.78 \text{ mm/día}$ , comparable a lo observado con el protocolo 1.

### 4.2.3 Protocolo 3

En la Figura 4.8 se puede observar las muestras luego de 1h (Figura 4.8a, muestra M1), 3h (Figura 4.8b, muestra M2), 5h (Figura 4.8c, muestra M3) y 7h (Figura 4.8d, muestra M4) de inmersión en agua simulada. Este ensayo se realizó con las muestras pequeñas y no pudo realizarse por duplicado al no contar con el número necesario de tapones.

En la Tabla 4.3 se observan los resultados obtenidos de los ensayos del protocolo 3 en agua simulada.

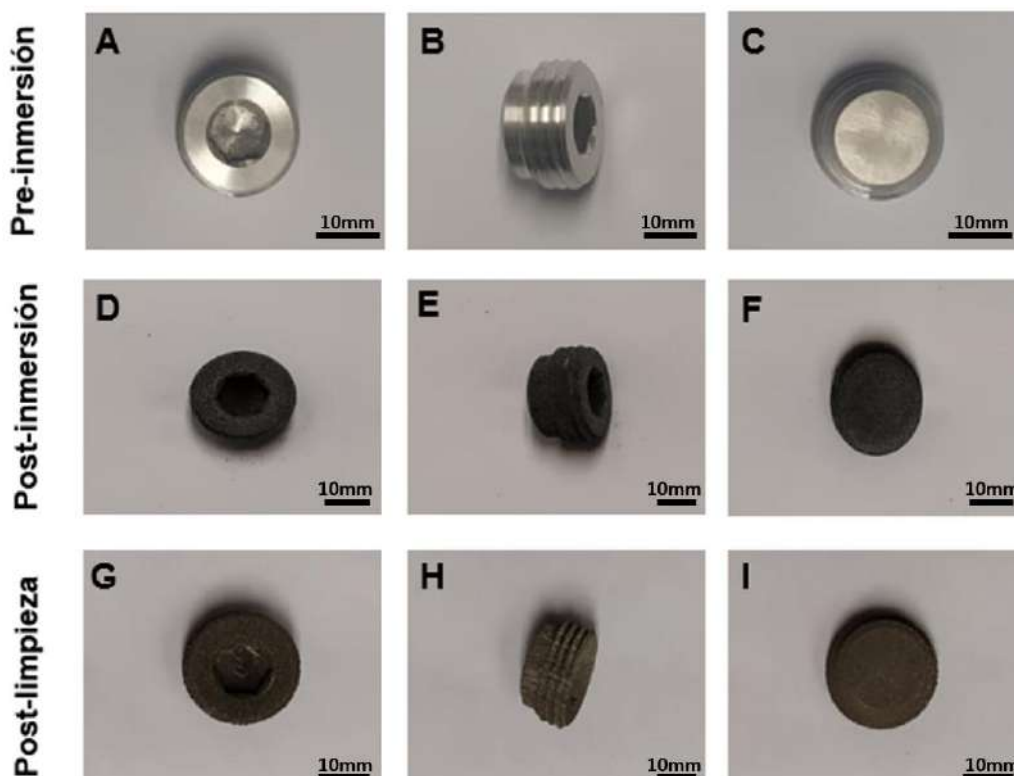


Figura 4.8a- Muestra M1, luego de 1 h de inmersión en agua simulada a  $76^\circ\text{C}$ .



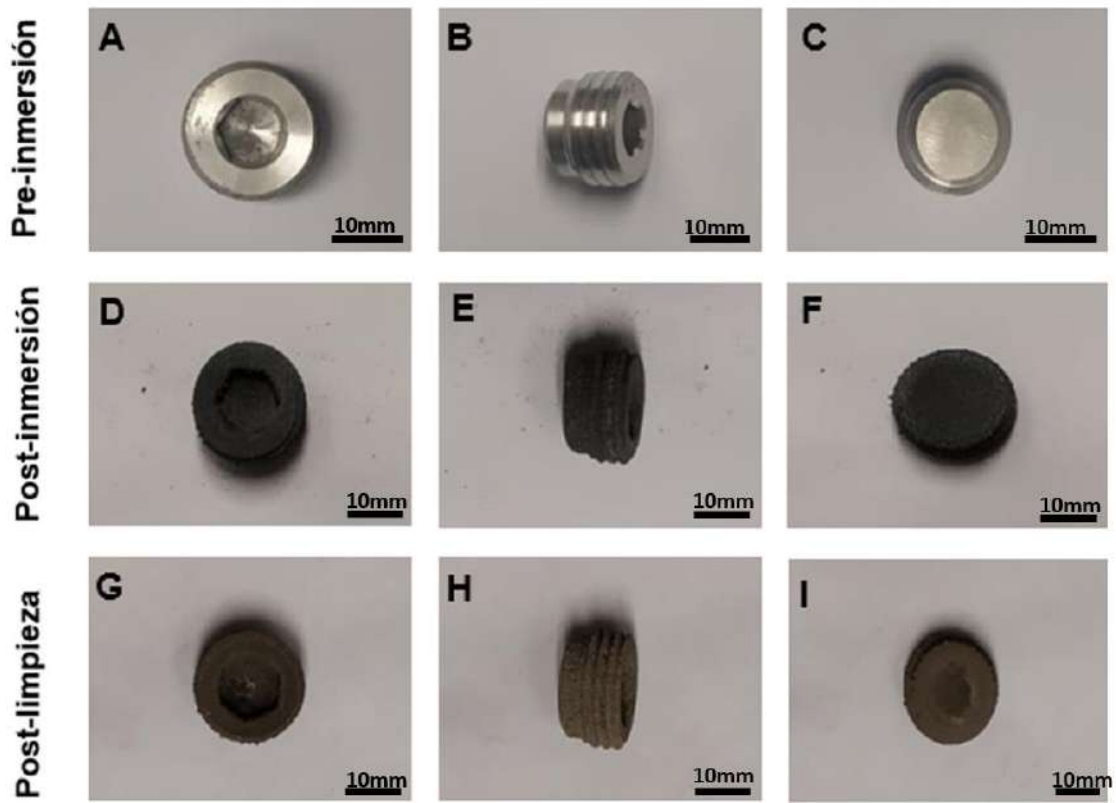


Figura 4.8b- Muestra M2, luego de 3 h de inmersión en agua simulada a 76°C.

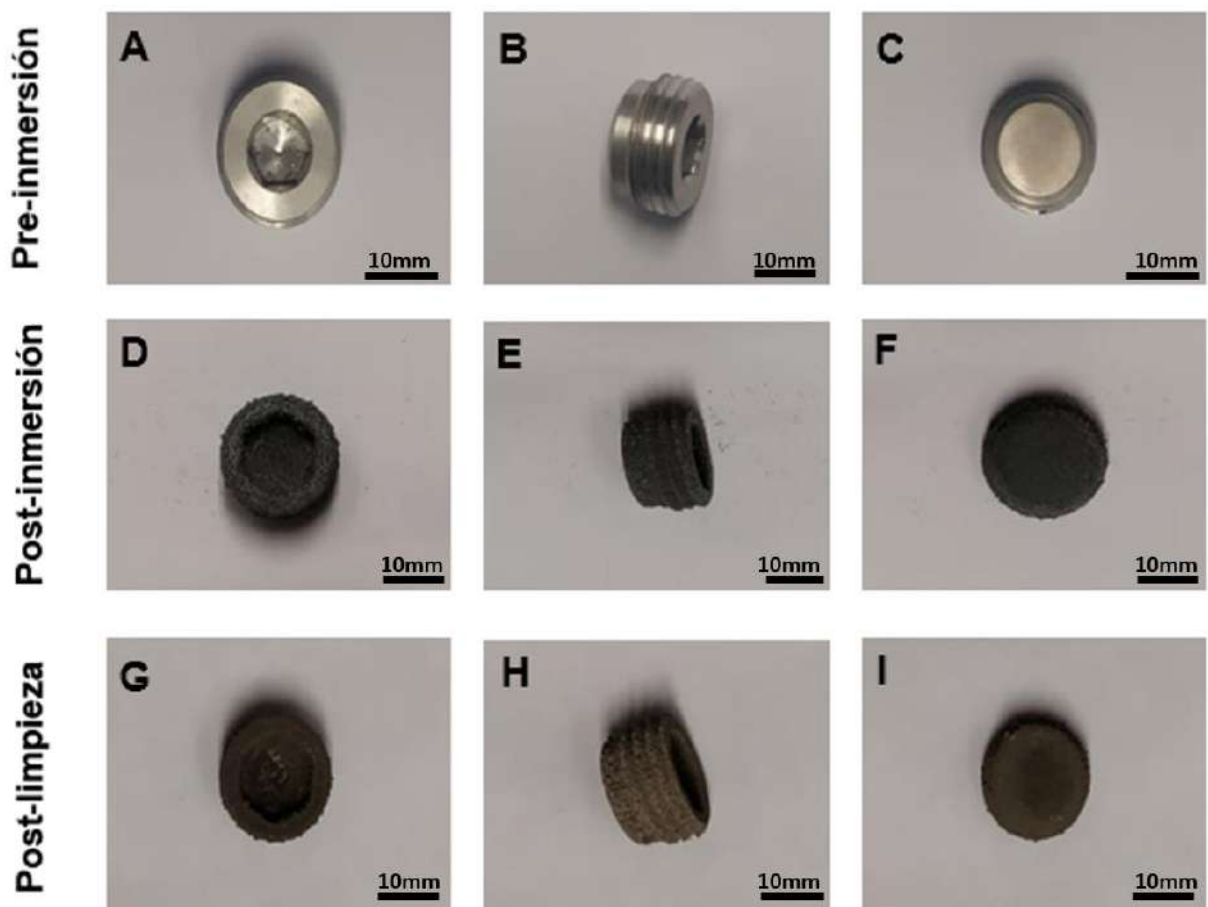


Figura 4.8c- Muestra M3, luego de 5 h de inmersión en agua simulada a 76°C.

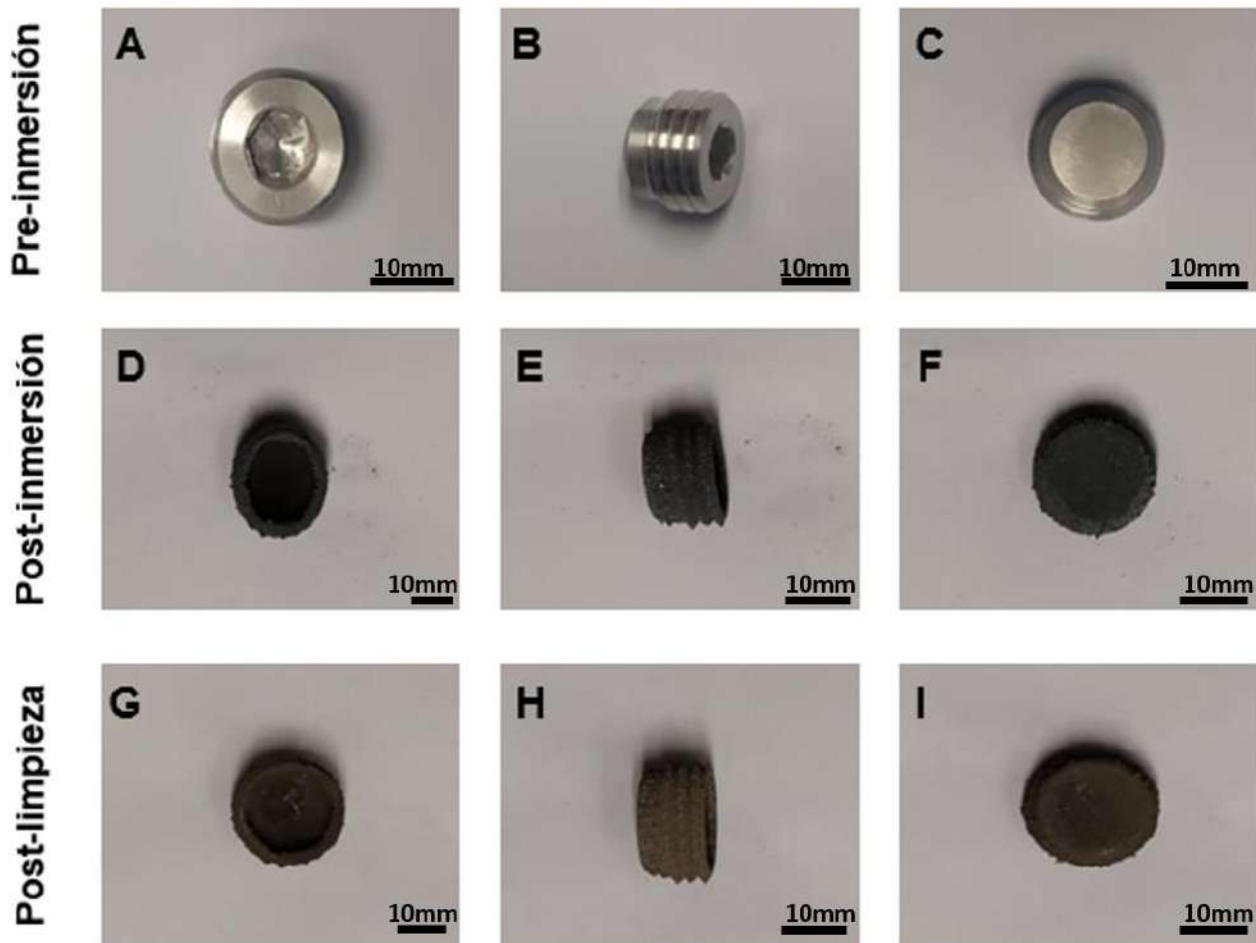


Figura 4.8d- Muestra M4, luego de 7 h de inmersión en agua simulada a 76°C.

Tabla 4.3- Resultados de las muestras luego de realizar el protocolo 3 en agua simulada.

Horas	T (°C)	Peso (g)				Diámetro del cuerpo (mm)				Alto (mm)				pH			
		M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4
0	-	6.3537	6.3553	6.3464	6.3904	22.20	22.20	22.20	22.20	12.70	12.70	12.70	12.70	7.6	7.6	7.84	7.84
1	76°C	6.0903	-	-	-	22.15	-	-	-	12.70	-	-	-	11.54	-	-	-
3		-	4.9263	-	-	-	20.65	-	-	-	12.15	-	-	-	11.35	-	-
5		-	-	3.7274	-	-	-	19.30	-	-	-	11.45	-	-	-	11	-
7		-	-	-	2.6362	-	-	-	18.35	-	-	-	10.80	-	-	-	11.60

Tomando la densidad de Mg como  $1.74 \text{ g/cm}^3$  y un área promedio de  $1913 \text{ mm}^2$  (ya que en este caso las muestras son las de diámetro más pequeño) la velocidad de degradación promedio (considerando corrosión generalizada) puede calcularse como [23]:



$$r = \frac{m}{\rho At} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde  $m$  es la diferencia de pesada en el tiempo  $t$ ,  $\rho$  la densidad del magnesio y  $A$  el área expuesta.

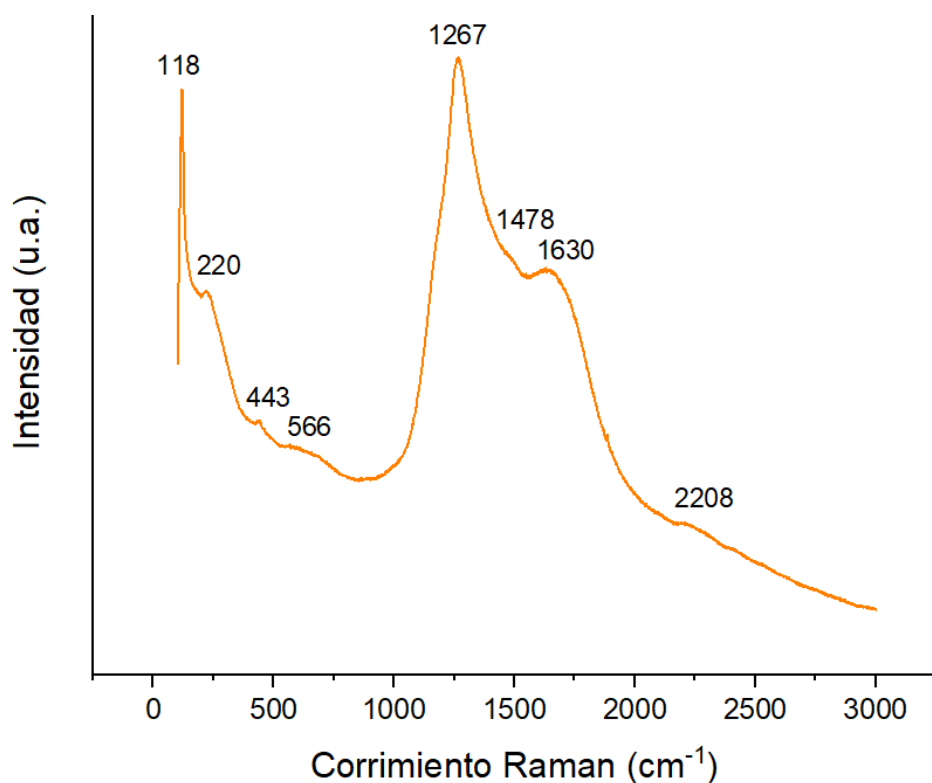
En la tabla 4.4 se presentan los cálculos de velocidad de corrosión para los diferentes tiempos de inmersión estudiados en este protocolo. Entre las 3 h y 7 h de inmersión, es posible observar que las velocidades de corrosión se vuelven más elevadas que en la muestra 1 (1 h), probablemente porque la degradación de la aleación deja mayor área expuesta, y porque el efecto galvánico de la segunda fase tiene mayor incidencia con el mayor tiempo de exposición. De todos modos, las aleaciones base Mg tienen un comportamiento difícil de predecir en términos de la cinética de corrosión, por lo cual pequeñas variaciones de la temperatura en la que fueron realizados los ensayos pueden provocar cambios en los resultados [18].

**Tabla 4.4-** Velocidades de corrosión para los diferentes tiempos de inmersión, en mm/día.

Muestra	r (mm/día)
M1 (1h)	1.90
M2 (3h)	3.43
M3 (5h)	3.78
M4 (7h)	3.87

### 4.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.9 se puede visualizar el espectro Raman obtenido para la aleación base Mg en estudio, realizado sobre una muestra que fue inmersa previamente 3 h en agua simulada a 76°C. Se señalaron los números de onda correspondientes a los picos característicos de todo el espectro y se le designaron a cada uno de ellos una rotación o vibración particular, en función de la información bibliográfica presente en publicaciones académicas (ver Tabla 4.5).



**Figura 4.9-** Espectro Raman para la aleación base Mg en estudio luego de 3 h de inmersión en agua de inyección simulada a 76 °C.

**Tabla 4.5-** Asignación de picos de espectro Raman para la aleación base Mg en estudio.

Corrimiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
118	MgH <sub>2</sub>
220	MgCl <sub>2</sub>
443	Mg(OH) <sub>2</sub> / MgO
566	-
1267	-
1478	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
1630	H <sub>2</sub> O
2208	-

En la tabla 4.5 se presentan las asignaciones realizadas a los picos del espectro Raman de la Figura 4.9. Como primer análisis, podemos destacar una banda con centro alrededor de 443 cm<sup>-1</sup>, que puede ser atribuida a hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), debido a su inmersión previa en agua simulada y a la posterior degradación de la misma por dicho contacto [57]–[60]. Además, algunos autores también adjudican la presencia de esta banda a la formación de MgO, proveniente de la deshidratación del hidróxido de magnesio (de Mg(OH)<sub>2</sub> A MgO.H<sub>2</sub>O) por estar la muestra en contacto con el ambiente [57], [61], [62].

Además, podemos observar una banda con un pico alrededor de  $1478\text{ cm}^{-1}$ , lo que puede estar indicando la presencia de grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en la superficie, provenientes del contacto de las moléculas de  $\text{CO}_2$  del aire con la solución de agua simulada de inyección, o también podría ser por la presencia de estos grupos en la composición de la solución (e bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )), como se muestra en la Sección 3.1.2 de materiales y métodos, [58], [63].

Muy cercana a la última banda mencionada, algunos autores asignan a la banda que tiene un pico central alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , a la vibración en flexión de las moléculas de agua, debido a la presencia de los enlaces H-H muy fuertes [63]. La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de la muestra puede deberse a la hidratación de los óxidos superficiales o a agua retenida en la superficie.

La banda presente aproximadamente a  $220\text{ cm}^{-1}$  suele asociarse a la presencia de  $\text{MgCl}_2$  [58]. Este compuesto, además de estar presente en la solución puede formarse sobre la superficie del magnesio como producto de la reacción de los iones cloruros  $\text{Cl}^-$  con el  $\text{Mg(OH)}_2$  para formar  $\text{MgCl}_2$  (de acuerdo con las reacciones mostradas en la sección 2.1.2 en el capítulo de introducción) y conducir a corrosión localizada [26]–[30].

También se observa una banda vibracional a  $118\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al  $\text{MgH}_2$  ( $115\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ ) [64]–[66].

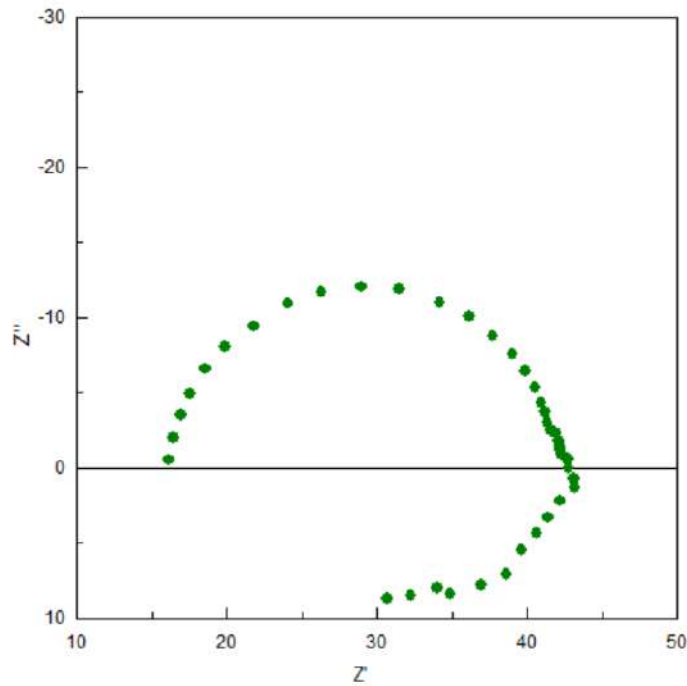
Por último, no se pudieron asignar algunos picos del espectro de la Tabla 4.5 (566, 2208 e inclusive  $1267\text{ cm}^{-1}$ , el cual llamativamente es el pico de mayor intensidad del espectro, como se puede ver en la Figura 4.9), al no encontrar bibliografía respaldatoria que asocie dichos picos con compuestos presentes en la muestra analizada.

## 4.4 Caracterización electroquímica

Previo al ensayo de EIS y polarización se realizó la medición del potencial de circuito abierto (OCP), con el fin de verificar la estabilidad del sistema.

### 4.4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 4.10 se presenta el gráfico de Nyquist obtenido del ensayo de impedancia para la aleación base Mg en estudio.

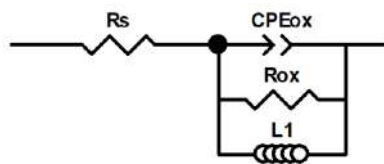


**Figura 4.10-** Diagramas de Nyquist para la aleación base Mg en estudio.

Puede observarse una constante de tiempo esquematizada en el diagrama de Nyquist por un único semicírculo y una respuesta inductiva en la zona de bajas frecuencias. En general se asocia al comportamiento de alta frecuencia en EIS con procesos de transferencia de carga en la superficie y con el efecto capacitivo de la doble capa electroquímica, aunque también hay publicaciones que asocian a esta constante del tiempo con la resistencia de las películas pasivantes y con las características de las distintas capas de productos de corrosión [67]–[69]. Por su parte el loop inductivo en la zona de bajas frecuencias, se suele asociar a diferentes efectos como la corrosión localizada o la adsorción de especies intermediarias en la superficie [61], [70]. Los resultados obtenidos son semejantes a los de Mg puro presentados por otros autores [71], [72].

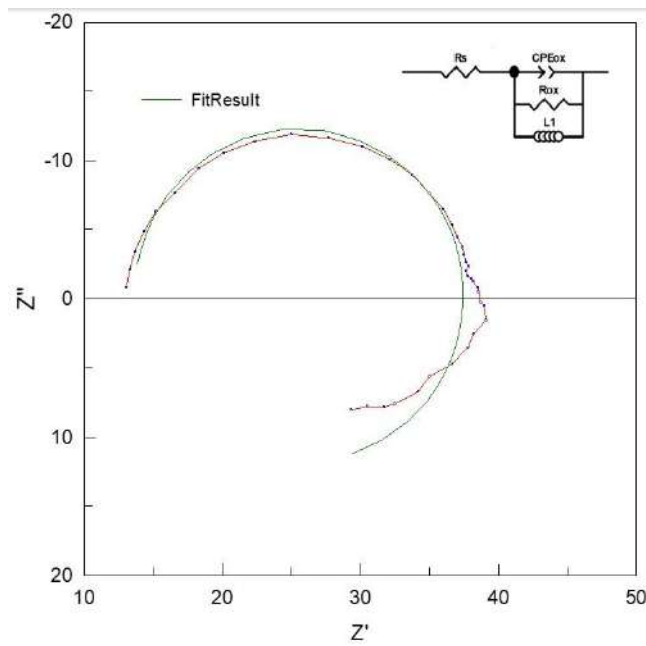
Cabe resaltar que en otras aleaciones base Mg muy comúnmente utilizadas, como las que se proponen para usar como implantes temporarios (AZ31, AZ91, etc.), suele distinguirse una segunda constante de tiempo, manifestada con la aparición de un segundo semicírculo en el diagrama de Nyquist a frecuencias medias [61], [73]–[75]. Aquí nuevamente surge cierta controversia en relación a la interpretación de la aparición de esta segunda constante, por lo que algunos trabajos relacionan la aparición de este arco en los diagramas Nyquist a frecuencias medias con procesos de transporte de masa relacionados con la difusión de iones  $Mg^{2+}$  a través de las capas de productos corrosivos, mientras que otros autores relacionan a este segundo arco capacitivo con las reacciones de transferencia de carga, lo que demuestra la complejidad de estos sistemas y la falta de entendimiento y claridad de los fenómenos que ocurren en la superficie del metal [42], [67]–[70].

El espectro de impedancias obtenido fue modelado mediante un circuito equivalente, de modo de poder obtener parámetros cuantificadores del fenómeno físico que ocurre en este sistema en particular. Se siguió la premisa de utilizar el circuito equivalente más sencillo posible (en relación con la cantidad de elementos utilizados y a su disposición) pero que represente con fidelidad el fenómeno físico en cuestión, debido a que se le debe asignar adecuadamente a cada elemento su rol (en términos físicos) en el sistema [70]. En este caso (ver Figura 4.11), el modelo presenta 2 resistencias, las cuales corresponden a la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y a la resistencia de la película superficial o del electrolito en los poros del óxido ( $R_{ox}$ ). Por otro lado, se utilizaron elementos de fase constante (CPE) o también comúnmente conocidos como “capacitores con pérdidas”, ya que el ángulo de fase en esta situación es menor que  $-90^\circ$  [76]. El CPE se define (ver Ec.17 en la sección de técnicas experimentales) por una pseudocapacitancia  $Q$  afectada por un coeficiente  $\alpha$  asociado a la homogeneidad del sistema ( $\alpha=1$  correspondería a un capacitor ideal) [41]–[43]. Para este circuito en particular,  $CPE_{ox}$  representa la pseudocapacitancia del recubrimiento u óxido. Finalmente,  $L_1$  simboliza la inductancia asociada con especies adsorbidas superficialmente.



**Figura 4.11-** Circuito equivalente para el modelado de la aleación base Mg en estudio.

En la Figura 4.12 se puede observar el ajuste de este circuito a los datos experimentales de la aleación base Mg en estudio. Se puede ver como el ajuste coincide con la mayoría de los valores tomados del ensayo, siendo la zona del loop inductivo la más difícil de ajustar debido a su irregularidad. El error de modelado fue menor al 15% en todos los elementos del circuito.



**Figura 4.12-** Ejemplo del ajuste matemático del circuito equivalente elegido a los datos experimentales de la aleación base Mg en estudio.

En la Tabla 4.6 se pueden ver los valores de los elementos del circuito equivalente provenientes del ajuste de los datos experimentales utilizando el software ZView2 [77].

**Tabla 4.6-** Parámetros relevantes que se extraen del ajuste circuital elegido a los datos experimentales para la aleación base Mg.

Ajuste datos experimentales con CEE			
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{ox}$		$R_{ox}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
	$Q$ ( $s^\alpha / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$A$	
$11.27 \pm 7.15$	$3.67E-04 \pm 1.98E-04$	$0.96 \pm 0.02$	$25.98 \pm 7.18$

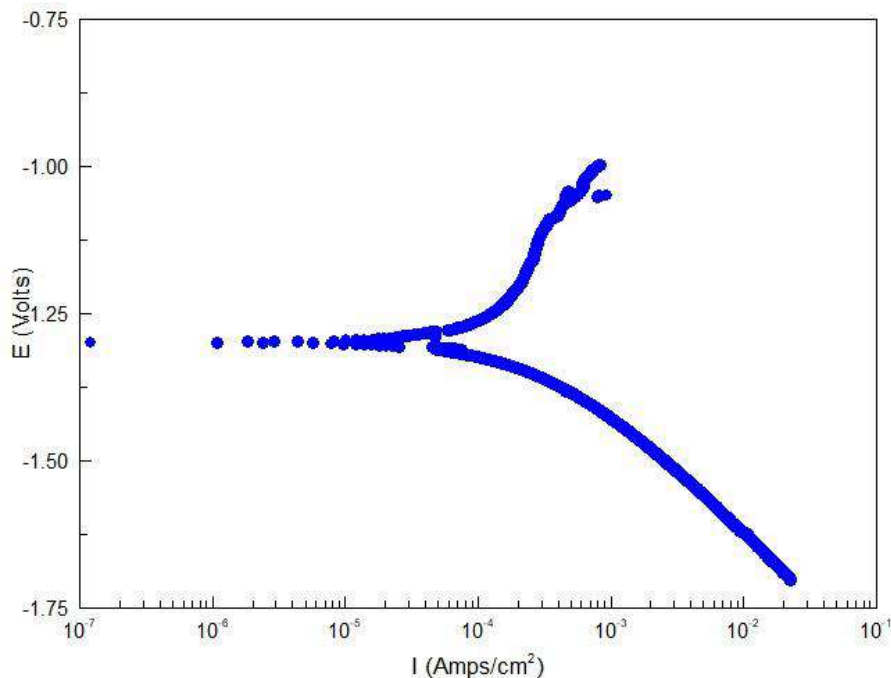
Como la resistencia vinculada a la transferencia de carga ( $R_{ox}$ ) es única para este circuito equivalente en particular, podemos establecer que la misma es directamente la resistencia a la polarización del sistema [72], [78] :

$$R_p = 25.98 \pm 7.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Analizando el valor obtenido de resistencia a la polarización, podemos notar que es un valor muy bajo comparativamente con los valores que suelen obtenerse para otros metales en soluciones acuosas similares a las utilizadas en este ensayo, como por ejemplo para diferentes tipos de aceros, aleaciones Cu-Ni, aleaciones de titanio, entre muchas otras, donde el valor de resistencia a la polarización que se obtiene suele ser del orden de los  $k\Omega \cdot \text{cm}^2$  [79]–[81]. De todos modos, este resultado era esperable, y condice con el hecho de que el magnesio es un metal extremadamente activo con relación a su corrosión en medios acuosos y, a pesar de formar capas de óxidos en su superficie, las tasas de degradación suelen ser muy elevadas y la resistencia a la corrosión muy baja [25], [30], [33], [73], [82].

#### 4.4.2 Curvas de polarización

En la Figura 4.13 se puede observar una de las repeticiones de las curvas de polarización potenciodinámicas obtenida para la aleación base magnesio en estudio. Este tipo de curvas proporcionan información importante el tipo de control existente en las reacciones anódicas o catódicas del sistema en estudio y la magnitud de la densidad de corriente de corrosión a la que está sometida el material en un medio particular [20]–[23], [36], [44].

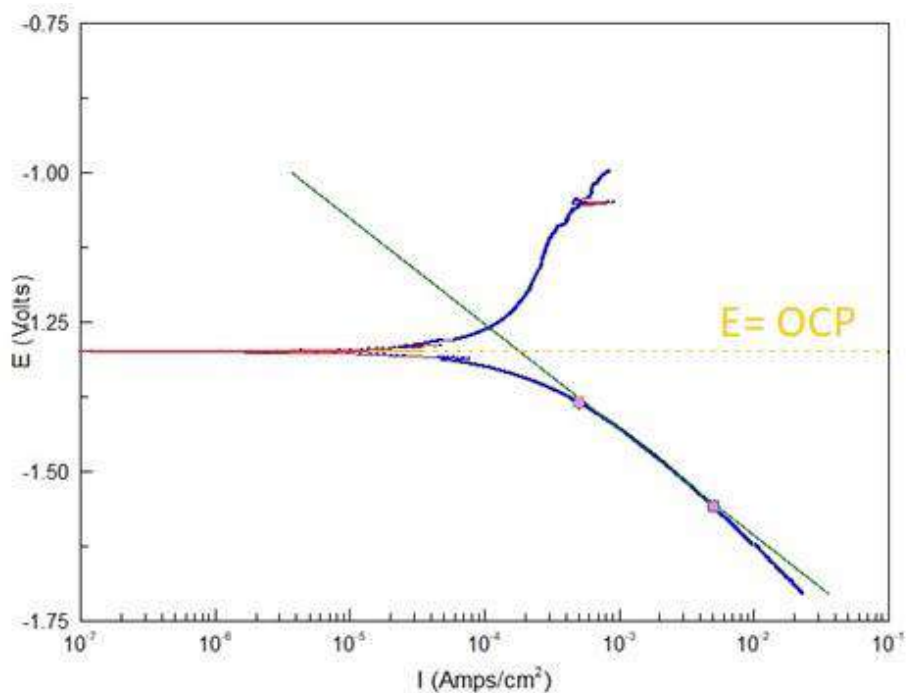


**Figura 4.13-** Curva de polarización potenciodinámica de la aleación base Mg en estudio.

En la Figura 4.13, se observa que la rama anódica de la curva presenta un comportamiento de pseudo pasividad, debido a la presencia de la capa de  $Mg(OH)_2$  en la superficie, formada comúnmente en la mayoría de las aleaciones base Mg cuando están en contacto con medios acuosos, producto de la hidroxilación del film de MgO como fue observado en los resultados de Raman [83].

Las curvas de polarización permiten determinar la densidad de corriente de corrosión instantánea por medio de la extrapolación de Tafel si las reacciones anódicas y catódicas se encuentran bajo control por activación. En general en pocos casos prácticos los sistemas se encuentran en puro control por activación y entonces, su implementación es discutida y la dispersión de resultados de los valores de las pendientes catódicas ( $B_c$ ) y anódicas ( $B_A$ ) y por consiguiente de las densidades de corriente que obtienen para un mismo sistema puede ser muy grande [84] [85].

Para este ensayo, como la reacción anódica no muestra control por activación, no se realizó el ajuste por Tafel sino que se calculó la densidad de corriente, utilizando la curva catódica y extrapolando al OCP (tomando los datos alejados  $\pm 50$  mV del OCP y respetando una década de linealidad, [86]); en la intersección se obtiene la densidad de corriente de corrosión, como se puede observar en la Figura 4.14.



**Figura 4.14-** Determinación de  $j_{corr}$  a partir de rama catódica y OCP, para la aleación base Mg en estudio.



En la Tabla 4.7 se pueden ver los valores de OCP,  $B_c$  y  $j_{corr}$  obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales de la rama catódica utilizando el software CView2 [87].

**Tabla 4.7-** Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización para la aleación base Mg.

Intersección catódica + OCP		
OCP (V)	$B_c$ (mV)	$j_{corr_{OCP}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
$-1.291 \pm 0.014$	$-153.79 \pm 0.31$	$1.39 \cdot 10^{-4} \pm 2.35 \cdot 10^{-6}$

No existen muchas publicaciones académicas que tengan información de  $j_{corr}$  y otros parámetros electroquímicos de interés de esta aleación base Mg en particular (Mg-Ni), pero sí existe mucha bibliografía de ensayos electroquímicos en las aleaciones base Mg más comúnmente utilizadas, como lo son la AZ91, AZ31, AZ63, AM60, ZE41, ZK60, entre otras, y se encontró que para medios acuosos con gran porcentaje de sales disueltas (como el que se utilizó en este proyecto) y temperatura ambiente, los valores de densidad de corrosión calculados están mayoritariamente en el orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, lo que indica que el valor hallado en este ensayo está dentro del orden de magnitud esperado para este tipo de aleaciones y condiciones [25], [27]–[31], [33], [61], [67], [71], [73], [74], [82]–[86], [88]–[91].

## 5. DISCUSIÓN

El magnesio es uno de los metales más activos (desde el punto de vista electroquímico) que se usa con fines ingenieriles con una alta tendencia a la corrosión y con la formación de películas de productos de corrosión proporcionan escasa protección.

La utilización del Mg y sus aleaciones ha despertado gran interés para su aplicación en la industria del petróleo con el propósito de producir componentes que desempeñen tareas por un tiempo limitado y posteriormente se degraden en un entorno corrosivo, debido a su elevada capacidad de disolución, sumado a sus aceptables prestaciones mecánicas que permiten que la pieza fabricada cumpla su función en un tiempo estimado [12]. Estas propiedades conducen a que puedan reemplazar a ciertos materiales poliméricos (como el PGA y el PLA) que se utilizaban para este tipo de aplicaciones [16], [17], pero que no cumplían con las prestaciones de integridad y resistencia mecánica que sí cumplen las aleaciones base Mg [18].

Con el objetivo de estudiar la degradabilidad de tapones protectores de válvulas anti-retorno de una aleación base Mg, utilizados en la industria del petróleo y gas, en forma comparativa para dos electrolitos bajo estudio, se realizó el análisis microestructural de la superficie de tapones sin inmersión previa para complementar el análisis de la composición química provisto por la empresa. El análisis metalográfico reveló la presencia de una 2° fase que condice con el diagrama de equilibrio para la aleación Mg-Ni [32], con una estructura de solidificación esperada en función del tipo de procesamiento con el que fueron fabricadas las piezas (colada continua) [48]–[53]. Sin embargo, existe una diferencia en la proporción de la 2° fase que predice el diagrama de equilibrio para el %Ni presente, la cual asociamos al hecho de que el procesamiento por colada continua genera un estadio bastante apartado al equilibrio, debido a las altas velocidades de enfriamiento que sufre el material cuando es vertido en sus respectivos moldes [54].

Al observar las imágenes obtenidas mediante el microscopio metalográfico, podemos ver tamaños de grano de la matriz de Mg del orden de los micrones, lo cual condice con el hecho de que los tapones han sido fabricados por colada, y este tipo de procesamiento se caracteriza por generar una elevada velocidad de enfriamiento en la pieza, que tiende a favorecer la formación de granos más pequeños y promover una mejora en las propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad y ductilidad), junto con una reducción de defectos de colada (por ejemplo segregaciones y porosidad) [92]–[95].

Además, se determinó la velocidad de corrosión de los tapones de Mg mediante ensayos de pérdida de peso en distintas condiciones de temperatura y tiempos de inmersión. Los mismos presentan la ventaja de proporcionar datos sobre la velocidad promedio de corrosión a lo largo del tiempo y, además, permiten identificar el tipo de corrosión predominante que afecta al material bajo investigación [96]–[100]. El magnesio y sus aleaciones sufren corrosión en medios acuosos, generando iones  $\text{OH}^-$  como resultado de la reacción de reducción del agua. Este proceso conduce a la alcalinización rápida de la solución y a la formación de productos de corrosión, lo que puede elevar el pH hasta alrededor de 11 [25], [31]. Desde una perspectiva experimental, esto implica la necesidad de reemplazar periódicamente la solución con una nueva o de establecer un sistema de flujo continuo para mantener la solución “renovada”, lo que sería más efectivo para replicar las condiciones de uso reales [98]. Además, al concluir la prueba, es necesario eliminar los productos de corrosión utilizando una solución compuesta de  $\text{CrO}_3$  [101]. Sin embargo, dado que esta solución es de naturaleza acuosa, existe la posibilidad de que pueda corroer el metal base, lo que llevaría a resultados poco precisos.

Los primeros ensayos de este proyecto, con tiempos de inmersión prolongados, permitieron establecer una estimación de la cantidad de horas que necesitarían estar inmersos los tapones en el agua de inyección (y en agua simulada) para su degradación completa, dando como resultado un valor que se encontraba entre las 48 y las 72 h de inmersión. Sin embargo, estos ensayos no permitían sacar conclusiones relacionadas a la cinética de corrosión, por lo que posteriormente se realizaron ensayos de inmersión a tiempos más cortos (1, 3, 5 y 7 h de inmersión) en agua simulada. Los resultados mostraron un aumento en la velocidad de corrosión luego de un período de inmersión de 3 a 7 h, en comparación con la muestra expuesta a 1 h de inmersión, vinculado a la mayor área expuesta por la degradación de la aleación y la mayor influencia galvánica de la segunda fase con el tiempo. No obstante, el comportamiento de las aleaciones base magnesio es muy impredecible en términos de cinética de corrosión (y más aún evaluándolo con este método), sumado al hecho que pequeñas variaciones de temperatura en los ensayos pueden generar cambios en los resultados [18].

Los resultados de pérdida de peso mostrados en este proyecto también revelaron que la tasa de corrosión aumenta a lo largo del período de inmersión, lo que sugiere un deterioro progresivo de la capa de productos de corrosión. Además, el aumento de la corrosión localizada en las muestras sumergidas a las temperaturas más altas puede estar asociada con el deterioro de esta capa de corrosión y la mayor migración de iones  $\text{Cl}^-$  hacia los sitios anódicos. Estos resultados concuerdan con hallazgos previos de Esmaily et al. con respecto a la dependencia de la temperatura de la velocidad de corrosión de la aleación AZ91D [102].

La corrosión del magnesio en contacto con agua implica la creación de una película con una estructura de bicapa difusa. La misma está conformada por una capa interna delgada (con un espesor de 50-100 nm) de MgO, así como por una capa externa más gruesa y porosa (con un espesor de 500-700 nm) de Mg(OH)<sub>2</sub> [59], [103]–[105]. Se ha reportado que la capa interna cristalina de MgO se forma debido a la interacción entre el magnesio y el oxígeno del aire, lo que resulta en la oxidación del magnesio. Este proceso de oxidación implica la nucleación y el crecimiento del óxido en la superficie. Sin embargo, cuando el magnesio entra en contacto con una solución acuosa, parte de este óxido de magnesio se disuelve, exponiendo el metal y liberando iones Mg<sup>2+</sup> en el entorno [59], [104]. Estos iones Mg<sup>2+</sup> reaccionan con iones OH<sup>-</sup> presentes en la solución, dando lugar a la formación de Mg(OH)<sub>2</sub>. El proceso de formación del Mg(OH)<sub>2</sub> comienza con la nucleación en la superficie del magnesio, seguida de un crecimiento gradual. Además, la capa remanente de MgO sufre hidratación, un proceso energéticamente favorable que resulta en una expansión volumétrica. Esta expansión probablemente contribuye a la porosidad presente en la película. Posteriormente, la capa externa de Mg(OH)<sub>2</sub> aumenta su espesor mediante un proceso de disolución y precipitación. La porosidad de la película facilita la salida de los iones de Mg, que se generan a partir de la disolución anódica de la aleación de magnesio, hacia la interfaz entre la superficie de la película y la solución circundante. Una vez que se alcanza el límite de solubilidad del hidróxido, comienza la precipitación de Mg(OH)<sub>2</sub> en la superficie. De este modo, la capa externa de Mg(OH)<sub>2</sub> continúa creciendo a expensas de la degradación del sustrato de la aleación de magnesio.

En el espectro Raman de los compuestos presentes en la aleación después de la inmersión, puede observarse la presencia de compuestos de cloro en la película. La incorporación de cloruros revela que el ion ha penetrado en la película de Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO y es una indicación de la descomposición en curso. La corrosión por picado en presencia de cloruros ha sido ampliamente estudiada y generalmente se acepta que el ion cloruro juega un papel crucial en la ruptura de las películas pasivas. El ion cloruro se adsorbe fácilmente en la superficie de la película y migra hacia la interfaz película/metal siendo una parte importante del mecanismo de iniciación del picado. El proceso de inclusión y migración de cloruro en la película debe implicar la ruptura de los enlaces dentro de la película y, por lo tanto, se prevé que se active térmicamente [106]. A partir de la caracterización Raman, se pudieron encontrar los picos característicos correspondientes a los compuestos de magnesio descritos en el párrafo anterior, sumados a la aparición de otros picos relacionados a la inherente presencia de la solución acuosa en contacto con la muestra al momento de la inmersión (MgH<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y H<sub>2</sub>O) [58], [63]–[66]. Con respecto a los aleantes, se esperaba la posible presencia de un pico relacionado a algún compuesto de níquel debido a ser un elemento de aleación de este material, pero no se encontró bibliografía con esta información. Algunos autores asocian este hecho a la imposibilidad de caracterización de compuestos intermetálicos Mg-Ni por Raman debido a sus simetrías de inversión, siendo necesaria una caracterización de estos compuestos mediante la técnica de DRX (difracción de rayos x) [107].

En relación a los ensayos electroquímicos realizados para determinar la densidad de corriente de corrosión, debido a la alta actividad en términos de disolución del magnesio y a las condiciones que están sujetas la validez de las técnicas electroquímicas utilizadas (existencia de un control por activación en las reacciones anódicas y catódicas en el intervalo de los potenciales de análisis, además, en caso de la extrapolación de Tafel, una década de linealidad en los gráficos de  $E$  vs  $\log j$ ) existen grandes dificultades para obtener los parámetros electroquímicos de interés [72], [108]. Existe un fenómeno que se conoce como “efecto de diferencia negativa” (NDE), que implica que la evolución de  $H_2$  (HE) aumenta durante la polarización anódica, incluso en condiciones de circuito abierto (OCP) o bajo polarización catódica. El NDE se define como la disparidad entre la velocidad de HE en condiciones de OCP y la velocidad durante la polarización anódica. En el caso del magnesio polarizado anódicamente, el NDE suele ser significativo, lo que genera problemas en el análisis cuantitativo mediante la técnica de Tafel, ya que esta técnica no toma en cuenta este efecto. Según algunos autores, la liberación de hidrógeno durante la polarización es responsable de la caída del potencial óhmico durante las mediciones electroquímicas, lo cual es complicado de compensar. Durante la perturbación anódica, una porción de los electrones generados por la reacción de oxidación del magnesio no fluye a través del potencióstato hacia el contraelectrodo, sino que es consumida por la reacción de HE en la superficie del electrodo de magnesio, sin ser detectada por el potencióstato. Debido a este efecto, resulta ser más preciso la extrapolación de la pendiente de Tafel de la curva catódica (si está bajo control de activación) en combinación con el OCP, sin utilizar los datos de la rama anódica (como se procedió en este proyecto) [25], [58], [109]. Los resultados de dicha extrapolación dan valores de densidad de corrosión que están dentro del orden de magnitud esperado para este tipo de aleación y condiciones operativas [25], [27]–[31], [33], [61], [67], [71], [73], [74], [82]–[86], [88]–[91].

La velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg medida por métodos electroquímicos (velocidad de corrosión instantánea) suele ser más baja que velocidad de corrosión en estado estacionario medida por pérdida de peso (velocidad de corrosión promedio), a menudo por varios órdenes de magnitud, resultando muy subestimado su cálculo por medidas electroquímicas en especial en soluciones que contienen cloruros. Esto puede deberse a la falta de estado estacionario en las mediciones electroquímicas en conjunto con el bloqueo que puede producir el desprendimiento de hidrogeno de la reacción catódica, aislando parte de la muestra [110].

A su vez, la temperatura juega un rol de gran importancia en la cinética de las reacciones electroquímicas [23]. Feliu y col midieron una aceleración significativa en la velocidad de corrosión de una aleación AZ91 con el aumento de la temperatura utilizando métodos de pérdida de peso y de evolución de hidrógeno. Relacionaron este efecto con los cambios en la composición química y el espesor de la capa de corrosión rica en aleantes que disminuye notablemente con el aumento de temperatura dando como consecuencia una

menor resistencia a la corrosión [106]. También se ha observado que el aumento de temperatura en aleaciones de Mg produce corrosión localizada por picado profundo mientras que a 20 °C este ataque localizado es menos extenso [111]. En soluciones ricas de cloruros hay resultados que indican que el mayor volumen molar de la capa de cloruros metálicos formados en la interfase metal/óxido en contacto con soluciones salinas acuosas conduce a la ruptura mecánica de la capa de corrosión [51], [68], [69], [106].

Casi todos los estudios sobre aleaciones de Mg degradables están asociados con la presencia de una fase secundaria, siendo este el principal factor que influye en la velocidad de corrosión en términos de su química, morfología y fracción de volumen. Generalmente, la fase secundaria tiene dos efectos inversos en el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Mg [112]. Uno es el efecto galvánico para acelerar la corrosión entre la fase secundaria y la matriz, el otro es el efecto barrera para detener la expansión de la corrosión de grano a grano. Como consecuencia, la velocidad de degradación de las aleaciones aumenta o disminuye con el aumento de la cantidad de fase secundaria, como resultado de esta combinación de efectos. Atrens y col encontraron que la presencia de segundas fases, además de la matriz  $\alpha$ -Mg, acelera la corrosión por interacción microgalvánica con la matriz, de modo que las tasas de corrosión típicas en soluciones de cloruro son superiores a 1 mm/año [111].

Sun y col, reportaron que el Ni posee un potencial más bajo que el de Mg en las aleaciones de Mg y actúa como sitio anódico cuando se acopla con la matriz de Mg. De esta manera, la fase que contiene Ni se corroe antes que la de la matriz y provee canales para la rápida penetración de iones corrosivos en esta última, conduciendo a una alta tasa de corrosión [13].

Al igual que lo expresado arriba, se observó una gran diferencia entre los resultados de los ensayos electroquímicos con respecto a los de inmersión prolongada para determinar pérdida de peso. Además de las razones precedentemente enunciadas por Shi y col [110], se hace notar que los ensayos fueron realizados a temperaturas diferentes (20 °C los ensayos electroquímicos y 43, 65 y 76 °C los de pérdida de masa), lo que necesariamente conduce a velocidades de corrosión diferentes. Es importante mencionar aquí, que las condiciones térmicas para los ensayos fueron sugeridas por la empresa proveedora de los tapones para emular alguna de las condiciones de operación existentes y que el objetivo de los ensayos de pérdida de masa era, además de estimar la velocidad de corrosión, ver el tipo de daño asociado a la corrosión del sistema que hace que la medición de velocidad de corrosión tenga o no significado real. Sin embargo, la alta velocidad de corrosión que se observó en las muestras condujo a su degradación total a las 48 h-72 h de inmersión en las condiciones analizadas, lo que impidió poner en clara evidencia el proceso de degradación predominante, por lo que se espera hacer ensayos a tiempos más cortos de inmersión para conocer la cinética de disolución en los primeros estadios antes de la disolución total de la muestra.

## 6. ANÁLISIS ECONÓMICO

Se llevó a cabo una evaluación económica de viabilidad mediante un análisis simplificado de los costos, con el fin de determinar la probabilidad de introducir en el mercado a los tapones fabricados de la aleación base Mg en estudio. Se consideraron entonces tanto el potencial mercado (mercado objetivo) como los costos fundamentales de producción para calcular un precio de venta razonable.

### 6.1 Mercado objetivo

Dentro del mercado de venta de equipos y sus accesorios para la industria de “Oil & Gas” e inyección de agua, este tipo de tapones de aleación base Mg no suelen estar disponibles para su compra por unidad, sino que suelen ser accesorios de dispositivos más grandes como pueden ser diferentes tipos de válvulas (en el caso de este proyecto estos tapones se utilizan dentro de válvulas anti-retorno que actúan como reguladoras de flujo de agua, acopladas a sistemas de inyección de agua), que son parte de un sistema regulador de caudal.

Dada esta situación y la imposibilidad de realizar comparaciones reales con los precios de venta de estos tapones en el mercado, se eligió como mercado objetivo abastecer a las empresas que explotan los distintos yacimientos de Argentina, siendo la producción de los tapones un soporte para estas empresas en el caso de que necesiten reponer y utilizar los mismos con más frecuencia en las válvulas anti-retorno del sistema de inyección de agua.

Dicho esto, se procedió entonces a hacer cálculos de inversión y de costos de producción para estimar un valor del costo por unidad de los tapones (aproximado). Se eligió producir tapones con 1 tonelada de materia prima (aleación Mg-Ni) anual, considerando en el proceso de fabricación de los tapones un porcentaje de desperdicio de material (25 %), y, conociendo el peso de cada tapón (15 g aproximadamente), se deberían fabricar alrededor de 50000 tapones de la aleación de magnesio al año para abastecer a la totalidad del mercado objetivo (empresas argentinas vinculadas a la industria de “Oil & Gas”).

## 6.2 Ingeniería de producción

Por lo tanto, el producto a ser fabricado es un tapón de 17.95 mm de altura y 23.55 mm de diámetro (ver Figura 5.1a para observar en detalle todas las dimensiones del tapón), idéntico al que puede observarse en la imagen de la Figura 5.1b.

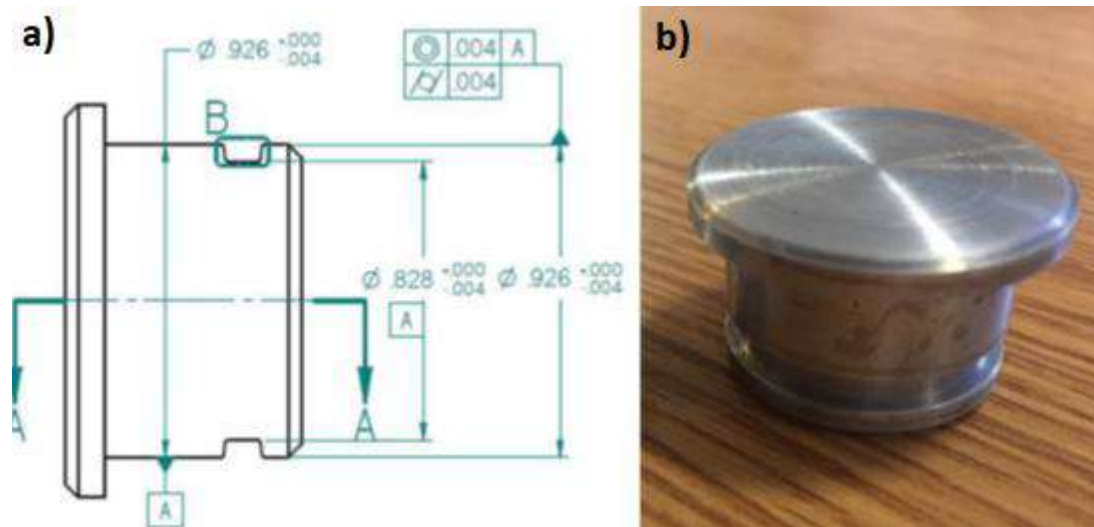


Figura 5.1- Plano del tapón base Mg con sus dimensiones (a), junto con una imagen real del mismo (b).

Cabe considerar que, a pesar de que se optó por hacer los cálculos considerando un equipamiento CNC (control numérico por computadora), la fabricación de la pieza podría haberse hecho con un torno convencional, el cual hubiese cumplido con las condiciones de tolerancia dimensional de la pieza, y hubiese reducido notoriamente los costos de producción de esta.

El proceso de fabricación mediante un equipo CNC implica el mecanizado de los tapones de aleación base Mg. Beneficiosamente, el magnesio es el metal estructural más fácil de mecanizar (es un metal blando), por lo que es sencillo fabricar piezas con elevada estabilidad dimensional y de formas complejas, como las que se estudiaron en este proyecto [25], [113]. Una vez obtenidas las piezas, se realiza una limpieza no muy exhaustiva de las mismas (no es necesario en este caso por el tipo de aplicación), para luego ser etiquetadas y embaladas para su posterior comercialización.

## 6.3 Inversión

Una vez clarificado el mercado objetivo y la ingeniería de producción, se realizó una estimación de la Inversión Fija, mediante el método de los factores desarrollado por Chilton en 1949, siguiendo las recomendaciones de la Cátedra de Ingeniería Económica de la Facultad de Ingeniería de la UNMdP [114]. Esta metodología calcula un valor de Inversión Fija  $I_F$  (sin considerar el terreno) a partir del valor del equipo



principal (equipo de CNC en este proyecto) instalado  $I_E$ . Al precio del equipamiento sin instalar (51000 USD) se le agregó un 37.5% debido a la instalación, considerando a la misma como un proceso complejo de ejecutar, dando un valor aproximado de  $I_E$  de  $I_E=70125$  USD.

La Ecuación 18 expresa como afectan los factores al  $I_E$  para estimar la Inversión Fija.

$$I_F = I_E \cdot (1 + \sum f_i) \cdot (1 + \sum f_{ij}) \quad (\text{Ec.18})$$

donde:

- $I_F$  = inversión fija (sin terreno) del sistema completo
- $I_E$  = valor del equipo principal instalado
- $f_i$  = factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión directa como cañerías, instrumentación, construcciones.
- $f_{ij}$  = factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión indirecta como ingeniería y supervisión, contingencias.

Los distintos factores y su valor medio aplicado, junto con la estimación de la Inversión Fija se presentan en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1-** Estimación de la Inversión Fija (sin terreno) mediante el método de los factores (adaptado de Chilton, 1949).

Valor del Equipo Instalado de Proceso	$I_E = 70125$ USD
<b>Factores experimentales como fracción de <math>I_E</math></b>	-
<i>Tuberías de Proceso</i> -Proceso de sólidos	$f_1$ 0.85
<i>Instrumentación</i> -Control complejo, centralizado	$f_2$ 0.125
<i>Edificios de fabricación</i> -Construcción cerrada	$f_3$ 0.80
<i>Plantas de servicios</i> -Escasa adición a las existentes	$f_4$ 0.025
<i>Conexiones entre unidades</i> -Entre las unidades de servicios	$f_5$ 0.025
<b>Inversión directa</b>	<b><math>I_E (1 + \sum f_i) = 127978</math> USD</b>

<b>Factores experimentales como fracción de la inversión directa</b>	-
<i>Ingeniería y construcción</i> -Ingeniería compleja	$f_{i1}$ 0.425
<i>Factores de tamaño</i> -Unidad experimental	$f_{i2}$ 0.25
<i>Contingencias</i> -Procesos exploratorios	$f_{i3}$ 0.40
<b>Factor de inversión indirecta</b>	$f_i = \sum f_{ii} + 1 = 1.075$
<b>Inversión fija</b>	$I_F = I_E (1 + \sum f_i) f_i = 137576 \text{ USD}$

Como mencionamos anteriormente, si consideramos que la planta de producción fue anexada a una planta ya existente y no hubo necesidad de comprar un terreno, la inversión fija calculada es la inversión fija total ( $I_{FT}=I_F$ ). Además, se contempló un 15% de la inversión fija total adicional para poner en marcha el producto (contemplado en el conocido capital de trabajo  $I_w$ , que para este caso vale  $I_w= 20636 \text{ USD}$  aproximadamente), por lo que se estimó una inversión inicial total (teniendo en cuenta que  $I_T = I_{FT}+ I_w$ ) de **158212 USD** aproximadamente.

## 6.4 Costos de producción

Para determinar los costos de producción de los tapones de aleación base Mg se consideró la inversión fija inicial calculada en la sección anterior, necesaria para hacer diferentes estimaciones siguiendo las recomendaciones de la Cátedra de Ingeniería Económica de la Facultad de Ingeniería de la UNMdP [115] de los diferentes costos de producción. Se consideraron tanto los costos variables como los de materia prima, envases, mano de obra, supervisión, servicios, mantenimiento, suministros y gastos de laboratorio al 100% de la capacidad de diseño, como los costos fijos de depreciación (estimado a partir del método de línea recta), impuestos, seguros, venta y distribución, y administración y dirección, obteniendo los valores presentados en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2-** Determinación de costos para una producción anual de 50000 tapones de aleación base Mg.

<b>COSTOS VARIABLES</b> (al 100% $Q_{\text{DISEÑO}}$ )	(USD/año)
--	-----------

Materias primas	8668
Envases	867
Mano de obra (2 operarios)	19200
Supervisión (1 supervisor)	14400
Servicios (electricidad de CNC)	5100
Mantenimiento	13758
Suministros	1376
Gastos de laboratorio	3840
<b>COSTOS FIJOS</b>	<b>(USD/año)</b>
Depreciación (137576 USD a 10 años por el equipamiento incorporado)	10318
Impuestos	2752
Seguros	1376
Ventas y distribución	10000
Administración y dirección	7680
<b>TOTAL (USD/año)</b>	<b>99335</b>

Entonces, para una producción anual de 50000 tapones, el costo total de fabricación de este se estima en 2 USD aproximadamente por unidad.

Dada la complejidad ya mencionada en la sección de mercado asociada a la falta de información acerca de la venta de este tipo de accesorios por separado, se torna difícil hacer una medida de viabilidad económica en función de los resultados obtenidos, ya que no encontramos precios de venta de referencia. A pesar de ello, consideramos que, si se quiere obtener una ganancia del 100 % con relación al costo de producción unitario de los tapones, se obtendría un valor de precio de venta unitario de aproximadamente 4 USD ( $P_v = 4$  USD), el cual en nuestro criterio es un valor adecuado para las empresas de este rubro que necesitarían abastecerse de estas piezas.

## 7. CONCLUSIONES

Como resultado de este estudio se puede concluir lo siguiente:

- Es posible realizar estudios de degradación con agua simulada de producción, reemplazando al agua de inyección natural, lo que conlleva a simplificar el proceso experimental.
- Los tapones analizados se degradan completamente luego de 72 h de inmersión a 76 °C (protocolo 2).
- La velocidad de corrosión de las aleaciones bajo estudio es alta y compatible con la prestación en servicio. La velocidad se encuentra determinada por la presencia de iones cloruro en la solución, la presencia de intermetálicos en la matriz de solución sólida y por la temperatura del electrolito, como principales variables.
- El examen económico elemental sugiere que la incorporación de estos materiales en el mercado sería viable.

## 8. TRABAJO A FUTURO

Considerando los resultados y los obstáculos encontrados durante la realización de este proyecto final, se sugieren los siguientes tópicos de investigación para futuros trabajos:

- Realizar los ensayos electroquímicos a diferentes tiempos de inmersión y temperatura para obtener información más detallada de la cinética de disolución.
- Realizar un análisis adicional de los depósitos presentes en las muestras utilizando métodos complementarios como DRX (Difracción de Rayos X) o XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X) para establecer la influencia del aleante mayoritario en la disolución.
- Establecer la medida del grosor de las capas de los óxidos de magnesio formados sobre el tapón durante los ensayos de inmersión mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en secciones transversales de la muestra.
- Obtener imágenes de la superficie del tapón luego del revelado químico mediante SEM y realizando el análisis elemental por EDS para complementar a las imágenes de microscopía óptica obtenidas en el proyecto, y tener información más detallada tanto de la 2° fase (Mg-Mg<sub>2</sub>Ni) formada luego de la reacción eutéctica, como de la matriz de Mg y sus bordes de grano, impurezas y demás estructuras presentes.
- Se sugiere llevar a cabo pruebas en condiciones dinámicas para simular de manera más precisa la renovación de agua, ya que el tapón en condiciones operacionales en los pozos de inyección de agua está en contacto con flujo de agua que pasan a través de las tuberías del sistema.
- Además de simular la temperatura de operación de los tapones sumergidos en el agua de inyección, como se hizo en este proyecto, sería conveniente realizar ensayos que permitan simular las condiciones de presión a las que está expuesta el tapón en el fondo del pozo (las cuales son muy elevadas, y requerirían ensayos muy costosos para poder simularlas en laboratorio).

## 9. REFERENCIAS

- [1] BP plc, "Statistical Review of World Energy," *World Energy*, 2020, [Online]. Available: [www.bp.com/statisticalreview](http://www.bp.com/statisticalreview).
- [2] R. Jiménez-Rodríguez, "Oil shocks and global economy," *Energy Econ*, vol. 115, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.eneco.2022.106373.
- [3] T. Chernytska and Y. Novosad, "Alternative Energetics Of The United States Of America In Global Challenges," *International Economic Policy*, vol. 29, no. 2, pp. 71–104, Jan. 2019, doi: 10.33111/iep.2018.29.04\_eng.
- [4] A. Abramova, V. O. Abramov, A. V Abramova, V. O. Abramov, S. P. Kuleshov, and E. O. Timashev, "Analysis of the Modern Methods for Enhanced Oil Recovery," *Russian Academy of Sciences*, vol. 3, 2014, doi: 10.13140/2.1.2709.4726.
- [5] D. J. Soeder and S. J. Borglum, "Petroleum geology concepts," in *The Fossil Fuel Revolution: Shale Gas and Tight Oil*, Elsevier, 2019, pp. 15–29. doi: 10.1016/b978-0-12-815397-0.00002-1.
- [6] A. Gene Collins, "Enhanced-Oil-Recovery Injection Waters," 1977.
- [7] M. Rotondi, C. Callegaro, F. Masserano, and M. Bartosek, "Low Salinity Water Injection: eni's Experience," 2014.
- [8] T. Hara, H. Semba, and H. Amaya, "Pipe and Tube Steels for Oil and Gas Industry and Thermal Power Plant," in *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier, 2021, pp. 140–152. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12107-1.
- [9] K. Sotoodeh, "Safety and reliability improvements of valves and actuators for the offshore oil and gas industry through optimized design," *University of Stavanger*, 2021, doi: 10.13140/RG.2.2.11210.08643.
- [10] K. Sotoodeh, "Analysis and Failure Prevention of Nozzle Check Valves Used for Protection of Rotating Equipment Due to Wear and Tear in the Oil and Gas Industry," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 21, no. 4, pp. 1231–1239, Aug. 2021, doi: 10.1007/s11668-021-01162-2.
- [11] A. G. Rakoch, N. A. Predein, A. A. Gladkova, A. V. Koltygin, and V. V. Vorozhtsova, "Development of the Composition of a Magnesium Alloy for the Fabrication of Temporal Sealing Facilities Used in the Petroleum Industry," *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 60, no. 4, pp. 401–407, Jul. 2019, doi: 10.3103/S1067821219040126.

- [12] C. Zheng, X. Wu, X. Zheng, H. Jin, and Y. Liu, "Mechanical properties and wear behavior of a dissolvable magnesium alloy used for multistage fracturing," *Wear*, vol. 466–467, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2020.203559.
- [13] J. Sun *et al.*, "A review on magnesium alloys for application of degradable fracturing tools," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 10. KeAi Communications Co., pp. 2649–2672, Oct. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jma.2022.09.032.
- [14] L. Zhao, T. R. Dunne, J. Ren, and P. Cheng, "Dissolvable Magnesium Alloys in Oil and Gas Industry," *IntechOpen*, 2023, [Online]. Available: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- [15] Y. Wang *et al.*, "Effect of minor Ni addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-2Gd alloy," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 20, pp. 3735–3749, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.08.051.
- [16] K. J. Jem and B. Tan, "The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)," *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, no. 2. KeAi Communications Co., pp. 60–70, Apr. 01, 2020. doi: 10.1016/j.aiepr.2020.01.002.
- [17] K. Yoshimura, H. Matsui, and N. Morita, "Development of polyglycolic- and polylactic-acid fluid-loss-control materials for fracturing fluids," in *SPE Drilling and Completion*, Society of Petroleum Engineers (SPE), Dec. 2015, pp. 295–309. doi: 10.2118/168179-pa.
- [18] S. Takahashi, A. Shitsukawa, and M. Okura, "Degradation study on materials for dissolvable frac plugs," in *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference 2018, URTC 2018*, Unconventional Resources Technology Conference (URTEC), 2018. doi: 10.15530/urtec-2018-2901283.
- [19] Z. Xu, Z. Zhang, and B. Hughes, "The Art of Disintegration-Ten Years in Review of Disintegrable Metals and Downhole Tools," *Offshore Technology Conference*, 2019.
- [20] L. L. Shreir, *Corrosion*. 1963.
- [21] E. E. (Ele E. Stansbury and R. A. (Robert A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM International, 2000.
- [22] E. Mccafferty, *Introduction to Corrosion Science*. Springer, 2010.
- [23] D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*. 1996.
- [24] B. A. Shaw and R. C. Wolfe, "Corrosion of Magnesium and Magnesium-Base Alloys," 2005, doi: 10.1361/asmhba0003820.
- [25] M. Esmaily *et al.*, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion," *Progress in Materials Science*, vol. 89. Elsevier Ltd, pp. 92–193, Aug. 01, 2017. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
- [26] C. Shuai, S. Li, S. Peng, P. Feng, Y. Lai, and C. Gao, "Biodegradable metallic bone implants," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 3, no. 4. Royal Society of Chemistry, pp. 544–562, Apr. 01, 2019. doi: 10.1039/c8qm00507a.

- [27] M. C. Zhao, M. Liu, G. L. Song, and A. Atrens, "Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41," *Corros Sci*, vol. 50, no. 11, pp. 3168–3178, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.08.023.
- [28] R. Ambat, N. N. Aung, and W. Zhou, "Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy," *J Appl Electrochem*, 2000.
- [29] H. Altun and S. Sen, "Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy," *Mater Des*, vol. 25, no. 7, pp. 637–643, 2004, doi: 10.1016/j.matdes.2004.02.002.
- [30] Z. Rong-chang *et al.*, "Science Review of studies on corrosion of magnesium alloys," 2006. [Online]. Available: [www.sciencedirect.com/www.csu.edu.cn/ysxb/](http://www.sciencedirect.com/www.csu.edu.cn/ysxb/)
- [31] A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of recent developments in the field of magnesium corrosion," *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, no. 4. Wiley-VCH Verlag, pp. 400–453, Apr. 01, 2015. doi: 10.1002/adem.201400434.
- [32] ASM International, "Metals Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams," 1991.
- [33] A. Atrens, M. Liu, N. I. Z. Abidin, and G. L. Song, "Corrosion of magnesium (Mg) alloys and metallurgical influence," in *Corrosion of Magnesium Alloys*, Elsevier Inc., 2011, pp. 117–165. doi: 10.1533/9780857091413.2.117.
- [34] G. F. Gómez, "El microscopio: fundamentos para su uso," *Del campo al laboratorio: Integración de procedimientos para el estudio de moscas*, 2016.
- [35] G. Kehl, "Fundamentos de la práctica metalográfica," *Editorial Aguilar, Madrid*.
- [36] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, Third edition., vol. third edition. 2010.
- [37] R. P. Pueyo, "Fundamentos de Espectroscopía Raman," 2005.
- [38] J. Otero, "Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones," *Research Gate*, 2014, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [39] M. D. M. Dryden and A. R. Wheeler, "DStat: A versatile, open-source potentiostat for electroanalysis and integration," *PLoS One*, vol. 10, no. 10, Oct. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0140349.
- [40] P. Roberge, *Handbook Of Corrosion*. 1998.
- [41] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [42] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," in *Electrochimica Acta*, Jan. 2006, pp. 1473–1479. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [43] C. H. Hsu and F. Mansfeld, "Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y<sub>0</sub> into a Capacitance," 2001.
- [44] Gamry Instruments, "Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement."



- [45] ASM International, *Metals Handbook Volume 9: Metallography And Microstructures*, vol. 9. 1992.
- [46] D. Kumar, S. Goel, N. N. Gosvami, and J. Jain, "Towards an improved understanding of plasticity, friction and wear mechanisms in precipitate containing AZ91 Mg alloy," *Materialia (Oxf)*, vol. 10, May 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100640.
- [47] N. Hort, V. Floss, S. Gavras, G. Wiese, and D. Tolnai, "Metallography of Mg Alloys," in *Minerals, Metals and Materials Series*, Springer International Publishing, 2019, pp. 267–276. doi: 10.1007/978-3-030-05789-3\_40.
- [48] K. Pettersen, O. Lohne, and N. Ryum, "Dendritic Solidification of Magnesium Alloy AZ91," *Metallurgical Transactions A*, 1990.
- [49] Z. Y. Liu, Q. Y. Xu, and B. C. Liu, "Dendrite growth modelling of cast magnesium alloy," in *International Journal of Cast Metals Research*, 2007, pp. 109–112. doi: 10.1179/136404607X239744.
- [50] P. Dudek, J. Piwońska, and T. Polczyk, "Microstructure of castings made of magnesium alloys based on recycling of the circulating scrap," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 14, pp. 2357–2364, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.113.
- [51] C. D. Yim, Y. M. Moon, B. S. You, Y. Sang Na, and J. S. Bae, "Microstructural Change in Gravity Cast Mg-Ni Alloys with Ni Contents," 2004.
- [52] D. StJohn, A. Dahle, T. Abbott, and M. Qian, "Solidification of cast magnesium alloys," *TMS (The Minerals, Metals and Materials Society)*, 2003.
- [53] K. Pettersen and N. Ryum, "Crystallography of Directionally Solidified Magnesium Alloy AZ91," *Metallurgical Transactions A*, 1989.
- [54] Md. I. Khan, A. O. Mostafa, M. Aljarrah, E. Essadiqi, and M. Medraj, "Influence of Cooling Rate on Microsegregation Behavior of Magnesium Alloys," *J Mater*, vol. 2014, pp. 1–18, Mar. 2014, doi: 10.1155/2014/657647.
- [55] X. Ding *et al.*, "A novel method towards improving the hydrogen storage properties of hypoeutectic Mg-Ni alloy via ultrasonic treatment," *Journal of Magnesium and Alloys*, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2021.06.003.
- [56] A. Maltais, D. Dubé, F. Roy, and M. Fiset, "Optical anisotropy of a color-etched AZ91 magnesium alloy," *Mater Charact*, vol. 54, no. 4–5, pp. 315–326, May 2005, doi: 10.1016/j.matchar.2004.04.011.
- [57] A. Zimmer, D. Veys-Renaux, L. Broch, N. Stein, and E. Rocca, "Oxide Growth Mechanism on Mg AZ91 Alloy by Anodizing: Combination of Electrochemical and Ellipsometric In-Situ Measurements," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 14, pp. C1059–C1066, 2017, doi: 10.1149/2.1421714jes.
- [58] C. R. Weber, G. Knörnschild, and L. F. P. Dick, "The Negative-Difference Effect during the Localized Corrosion of Magnesium and of the AZ91HP Alloy," 2003.
- [59] L. G. Bland, K. Gusieva, and J. R. Scully, "Effect of Crystallographic Orientation on the Corrosion of Magnesium: Comparison of Film Forming and Bare Crystal Facets using Electrochemical Impedance

- and Raman Spectroscopy," *Electrochim Acta*, vol. 227, pp. 136–151, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.107.
- [60] E. F. De Oliveira and Y. Hase, "Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide," *Vib Spectrosc*, 2001.
- [61] Y. Xin, C. Liu, X. Zhang, G. Tang, X. Tian, and P. K. Chu, "Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids," *J Mater Res*, vol. 22, no. 7, pp. 2004–2011, Jul. 2007, doi: 10.1557/jmr.2007.0233.
- [62] M. W. Akram *et al.*, "In vitro evaluation of the toxic effects of MgO nanostructure in Hela cell line," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-23105-y.
- [63] R. L. Frost, "Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite ( $\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, no. 8, pp. 1690–1694, 2011, doi: 10.1002/jrs.2917.
- [64] Z. Wioniewski, J. Bystrzycki, W. Mróz, and C. Jastrzbski, "Hydrating behavior of Mg-based nano-layers prepared by pulsed laser deposition," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, 2009. doi: 10.1088/1742-6596/146/1/012018.
- [65] G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies," *John Wiley and Sons, Ltd*, 2001.
- [66] M. M. Alves, T. Prosek, C. F. Santos, and M. F. Montemor, "In vitro degradation of ZnO flowered coated Zn-Mg alloys in simulated physiological conditions," *Materials Science and Engineering C*, vol. 70, pp. 112–120, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.08.071.
- [67] S. Feliu, "Electrochemical impedance spectroscopy for the measurement of the corrosion rate of magnesium alloys: Brief review and challenges," *Metals*, vol. 10, no. 6. MDPI AG, pp. 1–23, Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/met10060775.
- [68] L. Wang *et al.*, "Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg," *Corros Sci*, vol. 187, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109501.
- [69] M. P. Gomes, I. Costa, N. Pébère, J. L. Rossi, B. Tribollet, and V. Vivier, "On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim Acta*, vol. 306, pp. 61–70, May 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.080.
- [70] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 4, p. B129, 2006, doi: 10.1149/1.2168377.
- [71] W. A. Badawy, N. H. Hilal, M. El-Rabiee, and H. Nady, "Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 1880–1887, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.083.
- [72] A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study," *Electrochim Acta*, vol. 121, pp. 394–406, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.

- [73] A. A. Ghoneim, A. M. Fekry, and M. A. Ameer, "Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in Hank's solution," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 6028–6035, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.062.
- [74] W. A. Badawy, N. H. Hilal, M. El-Rabiee, and H. Nady, "Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 1880–1887, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.083.
- [75] G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy," *Corros Sci*, vol. 51, no. 8, pp. 1789–1794, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.05.005.
- [76] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, and E. H. Han, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid," *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, no. 3, pp. 1039–1045, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.08.026.
- [77] Scribner, "Software ZPlot y ZView 2 para Windows," 2007, [Online]. Available: [www.scribner.com](http://www.scribner.com)
- [78] L. G. Bland, A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance, mass-loss, hydrogen collection, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis," *Corrosion*, vol. 71, no. 2, pp. 128–145, Feb. 2015, doi: 10.5006/1419.
- [79] K. Al-Muhanna and K. Habib, "Corrosion behavior of different alloys exposed to continuous flowing seawater by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)," *Desalination*, vol. 250, no. 1, pp. 404–407, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.065.
- [80] S. Tamilselvi, R. Murugaraj, and N. Rajendran, "Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium," *Materials and Corrosion*, vol. 58, no. 2, pp. 113–120, Feb. 2007, doi: 10.1002/maco.200603979.
- [81] M. T. Woldemedhin, D. Raabe, and A. W. Hassel, "Characterization of thin anodic oxides of Ti-Nb alloys by electrochemical impedance spectroscopy," in *Electrochimica Acta*, Nov. 2012, pp. 324–332. doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.029.
- [82] B. A. Shaw and R. C. Wolfe, "Corrosion of Magnesium and Magnesium-Base Alloys," 2005, doi: 10.1361/asmhba0003820.
- [83] Y. Liu, Z. Liu, A. Xu, and X. Liu, "Understanding pitting corrosion behavior of AZ91 alloy and its MAO coating in 3.5% NaCl solution by cyclic potentiodynamic polarization," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 5, pp. 1368–1380, May 2022, doi: 10.1016/j.jma.2020.12.005.
- [84] Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, "Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation," *Corros Sci*, vol. 52, no. 2, pp. 579–588, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.016.
- [85] L. G. Bland, A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance, mass-loss, hydrogen collection,

- and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis," *Corrosion*, vol. 71, no. 2, pp. 128–145, Feb. 2015, doi: 10.5006/1419.
- [86] J. Tkacz, J. Minda, S. Fintová, and J. Wasserbauer, "Comparison of electrochemical methods for the evaluation of cast AZ91 magnesium alloy," *Materials*, vol. 9, no. 11, 2016, doi: 10.3390/ma9110925.
- [87] Scribner, "Software CorrWare y CView 2 para Windows," 2007, [Online]. Available: [www.scribner.com](http://www.scribner.com)
- [88] H. Meifeng, L. Lei, W. Yating, T. Zhixin, and H. Wenbin, "Corrosion properties of surface-modified AZ91D magnesium alloy," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 12, pp. 3267–3273, Dec. 2008. doi: 10.1016/j.corsci.2008.09.034.
- [89] Y. liang CHENG, T. wei QIN, H. min WANG, and Z. ZHANG, "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 19, no. 3, pp. 517–524, Jun. 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60305-2.
- [90] D. Thirumalaikumarasamy, K. Shanmugam, and V. Balasubramanian, "Comparison of the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy under immersion test and potentiodynamic polarization test in NaCl solution," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 2, no. 1, pp. 36–49, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jma.2014.01.004.
- [91] M. C. Merino, A. Pardo, R. Arrabal, S. Merino, P. Casajús, and M. Mohedano, "Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Mg-Al alloys in salt fog," *Corros Sci*, vol. 52, no. 5, pp. 1696–1704, May 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.01.020.
- [92] Y. Ali, D. Qiu, B. Jiang, F. Pan, and M. X. Zhang, "Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619. Elsevier Ltd, pp. 639–651, Jan. 15, 2015. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.061.
- [93] M. Bamberger, "Structural refinement of cast magnesium alloys," *Israel Institute of Technology*, 2001.
- [94] H. I. Laukli, O. Lohne, S. Sannes, H. Gjestland, and L. Arnberg, "Grain size distribution in a complex AM60 magnesium alloy die casting," *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 16, no. 6, pp. 515–521, 2003, doi: 10.1080/13640461.2003.11819629.
- [95] D. H. Stjohn, M. A. Easton, M. Qian, and J. A. Taylor, "Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application," in *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Springer Boston, Jul. 2013, pp. 2935–2949. doi: 10.1007/s11661-012-1513-x.
- [96] X. P. Zhang, Z. P. Zhao, F. M. Wu, Y. L. Wang, and J. Wu, "Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 20, pp. 8523–8528, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10853-007-1738-z.
- [97] F. Witte *et al.*, "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys," *Biomaterials*, vol. 27, no. 7, pp. 1013–1018, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.037.

- [98] I. B. Singh, M. Singh, and S. Das, "A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 3, no. 2, pp. 142–148, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jma.2015.02.004.
- [99] N. T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, and M. P. Staiger, "A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 2, pp. 287–291, Feb. 2010. doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.033.
- [100] G. Song and S. Song, "A possible biodegradable magnesium implant material," *Adv Eng Mater*, vol. 9, no. 4, pp. 298–302, Apr. 2007, doi: 10.1002/adem.200600252.
- [101] N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 925–936, 2012. doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.014.
- [102] M. Esmaily, D. B. Blücher, J. E. Svensson, M. Halvarsson, and L. G. Johansson, "New insights into the corrosion of magnesium alloys - The role of aluminum," *Scr Mater*, vol. 115, pp. 91–95, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.01.008.
- [103] B. Salami, A. Afshar, and A. Mazaheri, "The effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 2, no. 1, pp. 72–77, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jma.2014.02.002.
- [104] S. Thomas, N. V. Medhekar, G. S. Frankel, and N. Birbilis, "Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 19, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 85–94, Apr. 01, 2015. doi: 10.1016/j.cossms.2014.09.005.
- [105] M. Taheri, R. C. Phillips, J. R. Kish, and G. A. Botton, "Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS," *Corros Sci*, vol. 59, pp. 222–228, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.001.
- [106] S. Feliu, L. Veleza, and F. García-Galvan, "Effect of temperature on the corrosion behavior of biodegradable AZ31B magnesium alloy in ringer's physiological solution," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 5, May 2019, doi: 10.3390/met9050591.
- [107] N. Ouafek, N. Keghouche, P. Beaunier, J. Belloni, and M. Mostafavi, "Antibacterial activity of intermetallic NiMg<sub>2</sub> and NiO–MgO phases in nickel-magnesium oxide nanocomposites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 202. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2023. doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.110499.
- [108] C. K. Yuen and W. Y. Ip, "Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants," *Acta Biomater*, vol. 6, no. 5, pp. 1808–1812, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.11.036.
- [109] S. Leleu, B. Rives, N. Causse, and N. Pébère, "Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 7, no. 1, pp. 47–57, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jma.2018.12.002.

- [110] Z. Shi, F. Cao, G. L. Song, M. Liu, and A. Atrens, "Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub> of as-cast and solution heat-treated binary Mg-RE alloys: RE=Ce, La, Nd, Y, Gd," *Corros Sci*, vol. 76, pp. 98–118, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.032.
- [111] A. Atrens *et al.*, "Review of Mg alloy corrosion rates," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 4. National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, pp. 989–998, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.jma.2020.08.002.
- [112] J. Xie *et al.*, "Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 1. National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, pp. 41–56, Jan. 15, 2021. doi: 10.1016/j.jma.2020.08.016.
- [113] R. Radha and D. Sreekanth, "Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 3. National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, pp. 286–312, Sep. 01, 2017. doi: 10.1016/j.jma.2017.08.003.
- [114] Cátedra Ingeniería Económica, "Apuntes - Inversión," pp. 1–15, 2022.
- [115] Cátedra Ingeniería Económica, "Apuntes - Costos de producción," pp. 1–18, 2022.