



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

"Comportamiento electroquímico de una aleación Al-Zn-Mg
utilizada como ánodo galvánico para estructuras
de acero en agua de mar"

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A
CHRISTIAN MAURICIO CANTO MAYA



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

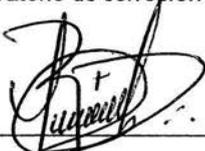
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente Carlos Rodríguez Rivera
Vocal Marco Antonio Talavera Rosales
Secretario Ricardo Orozco Cruz
1er sup. Miguel Ángel Hernández Gallegos
2do sup. Carlos Alberto Gonzáles Rodríguez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio "D"
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de corrosión



Asesor: M en C. Ricardo Orozco Cruz



Supervisor Técnico: Dr. Juan Genescá Llongueras



Sustentante: Christian Mauricio Canto Maya

Agradecimientos:

Agradezco a todos los que enriquecieron este trabajo:

Al M en C. Ricardo Orozco Cruz, por su ayuda, apoyo y ejemplo y por haberme invitado a participar en este proyecto.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras, por el apoyo brindado en la realización de la presente tesis.

Al I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera, por la revisión y el tiempo dedicado a los meritorios comentarios de este trabajo.

Al M en C. Marco Antonio Talavera Rosales, por sus valiosos comentarios y por su enseñanza que no solo se queda en las aulas.

Al Dr. Julio Juárez Islas, gracias por el apoyo y la invitación al proyecto.

A la SEMAR por el apoyo brindado.

A la UNAM por ser semillero de espíritus libres.

Dedicatorias.

Dedico este trabajo con un especial cariño y satisfacción a mis padres. Javier y Esther a Esther y Javier, como siempre...

A mis hermanos, Carlos y Claudia, por su incalculable, invaluable y desinteresada complicidad.

A Blanquita y Larisa, por haber sido participes de la misma complicidad.

A mis primos y a Neto, por orden cronológico: Neto, Blanca, Chery, Beto, Gera, César, Dani, kik, Laura, Marcela. Por haber compartido momentos y la casa de criss.

A mi Abuela. ¡Gracias!

A Marco, Checo, Leonardo, Angie, Luis, Fabiola, Kikin, Emiliano, mucha suerte.

A Álvaro, por haberme otorgado el título que me faltaba.

A mis amigos de la carrera. Jorge, Cesar, Quique, Salomón, José, Allan, Elvin, Tinoco, por que recorrimos lo mismo y seguimos aquí.

A Vanessa. Porque sin Jactancias puedo decir que tú eres lo mejor que conozco.

INDICE

Introducción	i
Objetivos	III
Justificación del trabajo	III
Capítulo I. Marco Teórico	
1.1. Corrosión en agua de mar	3
1.1.1. El agua de mar	5
1.1.2. Problemática del fenómeno	7
1.1.2.1. Caso de buques Navales	8
1.2. Protección catódica	11
1.2.1. La serie electromotriz	12
1.2.2. Criterios de protección catódica	14
1.2.2.1. Criterios de protección catódica para el hierro y el acero	15
1.2.3. Corriente impresa	16
1.2.4. Ánodos galvánicos	17
1.2.4.1. Vida útil de los ánodos	18
1.2.4.2. Aleaciones para ánodos	21
1.2.4.2.1. Ánodos de Zinc	21
1.2.4.2.2. Ánodos de Magnesio	22
1.2.4.2.3. Ánodos de Aluminio	22
1.2.4.2.3.1. Aleaciones de Al-Zn-Mg	23
Capítulo II. Técnicas de evaluación	
2.1. Técnicas de evaluación electrónicas	26
2.1.1. Espectrofotometría de emisión	26
2.1.2. Microscopia electrónica de barrido	26
2.2. Técnicas de evaluación electroquímica.	27
2.2.1. Resistencia a la polarización	27
2.2.2. Extrapolación de Tafel	30

2.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	33
2.2.3.1. Presentación de datos de impedancia	37
Capítulo III. Procedimiento experimental	41
3.1. <i>Espectrofotometría de emisión</i>	44
3.2. <i>Microscopia electrónica de barrido</i>	45
3.3. <i>Técnicas electroquímicas</i>	45
3.3.1. Resistencia a la polarización	45
3.3.2. Extrapolación de Tafel	46
3.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	46
3.5.4. Eficiencia electroquímica (DNV)	46
Capítulo IV. Resultados	47
4.1. <i>Caracterización microestructural</i>	48
4.2. <i>Evaluación electroquímica</i>	52
Capítulo V. Discusión de Resultados.	62
Capítulo VI. Conclusiones	67
6.1. <i>Recomendaciones para trabajos futuros</i>	69
Capítulo VII. Bibliografía	70
Apéndice	75

INTRODUCCIÓN:

La corrosión de los metales constituye uno de los principales problemas a los que se ha enfrentado el hombre, la fractura de los tubos de escape de los automóviles, las explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, fallas en las conducciones de agua, el derrumbe de un puente o el hundimiento de un barco representan pérdidas económicas importantes que motivan a combatir el problema. La Corrosión es un área de gran interés por las repercusiones económicas que tiene, ya que aproximadamente el 3% del PNB de los países industrializados se emplea en el control y corrección de problemas y daños causados por agentes corrosivos.

La Corrosión es un proceso electroquímico capaz de destruir una estructura metálica por la acción de numerosas celdas galvánicas que se forman en su superficie, El resultado es que el metal se oxida, transformándose en productos de corrosión. La corrosión se detiene cuando se hace fluir una corriente eléctrica de sentido contrario y de magnitud suficiente para contrarrestar dichas celdas. Esta corriente puede obtenerse de un rectificador (corriente impresa) o de un ánodo de sacrificio (corriente galvánica), el que forma una pila natural con la estructura, entregando la corriente suficiente para impedir su corrosión.

Este proyecto forma parte de los trabajos de investigación que se lleva a cabo para el desarrollo de nuevas aleaciones de Al-Zn-Mg con el objetivo de proponerlos como ánodos galvánicos para estructuras expuestas en agua de mar. La tesis consta de 7 capítulos que incluyen la evaluación electroquímica y microestructural de estas aleaciones haciendo uso de técnicas electrónicas como la Espectrofotometría de Emisión, para obtener las composiciones reales de los materiales, y la Microscopia Electrónica de Barrido, para conocer la microestructura de las aleaciones; y técnicas electroquímicas, como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica que permita aproximar los mecanismos de corrosión así como técnicas que permitan pronosticar las velocidades de corrosión, Resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel.

Ambas técnicas, electrónicas y electroquímicas, nos permitirán evaluar el comportamiento de estos materiales como ánodos de sacrificio.

OBJETIVO:

- Evaluar aleaciones de Al-Zn-Mg microestructural y electroquímicamente, para observar su comportamiento como ánodos galvánicos.
- Dentro de las aleaciones fabricadas pronosticar la cantidad de elemento aleante (Mg) ideal para que las aleaciones respondan adecuadamente como ánodos de sacrificio.

JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO:

La problemática de corrosión en el ambiente marino ha ido aumentando conforme existen mayores estructuras utilizadas en este ambiente. Estas estructuras han sido utilizadas por empresas de explotación petrolera tanto en sus plataformas marinas como en sus buques de transporte de crudo así como en las diferentes tuberías de conducción.

Para controlar este problema se ha estado utilizando el sistema de protección catódica mediante ánodos de sacrificio, el cual ha tenido un buen funcionamiento con las aleaciones que se han venido utilizando pero con el inconveniente de contaminación, en pequeña proporción, por los elementos aleantes y que activan al metal base.

Debido a este problema de contaminación, se han desarrollado aleaciones Al-Zn-Mg para proponerlos como ánodos de sacrificio, ya que los productos de corrosión que se podrían formar son los mismos que podemos encontrar en el ambiente marino.

CAPITULO I:

MARCO TEÓRICO

La corrosión electroquímica es la forma más común de ataque de los metales y ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme se consume gradualmente este metal se forma un subproducto de este proceso. La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en el agua o en el aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como una celda electroquímica.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota la existencia de:

1. Una zona anódica, la que sufre de corrosión.
2. Una zona catódica
3. Un electrolito.
4. La unión eléctrica entre ánodo y cátodo.

Para que la corrosión exista es imprescindible la existencia de estos elementos. La combinación de ellos da forma a lo que es una celda electroquímica. Las celdas electroquímicas se separan en dos grupos importantes, las celdas galvánicas, que consumen energía eléctrica causada por el consumo de algún metal (energía química) y las celdas que consumen corriente de una fuente de energía externa, almacenando energía química, es una celda electrolítica.

Una celda galvánica o de corrosión, de dimensiones extremadamente pequeñas se conocen como micro celdas. Este tipo de celdas se presentan en aleaciones multifásicas o en metales con recubrimientos que presentan buena conductividad eléctrica, la acción de estas celdas conduce a un ataque localizado como son las picaduras.

Para la identificación de los electrodos, en cualquiera de las dos celdas, son válidas las siguientes definiciones generales. El ánodo es el electrodo en el cual la corriente positiva pasa hacia el electrolito (en forma de iones metálicos). El cátodo es el electrodo en el cual entra la corriente positiva proveniente del electrolito (figura 1) Y se toman como ciertas las siguientes reglas: 1) la reacción anódica es una oxidación y la reacción catódica es una reducción. 2) los aniones, iones negativos, migran hacia el ánodo y los cationes, iones positivos, hacia el cátodo^(1,2).

La corrosión resulta de la formación de las zonas anódicas y catódicas sobre la superficie de la estructura metálica. Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son:

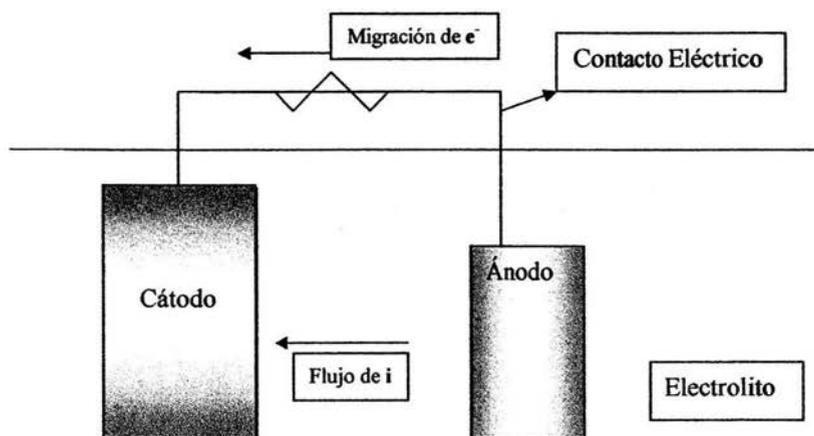
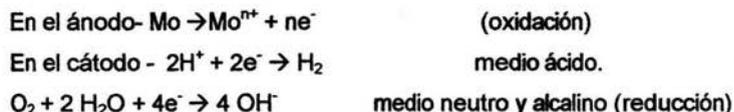


Figura 1: Celda de galvánica

Dado que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación para intentar detener la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Tales métodos requieren que el potencial del metal cambie para así prevenir la corrosión. La protección catódica es un tipo de protección contra la corrosión, en el cual el potencial de electrodo del metal en cuestión se desplaza en la dirección negativa.

1.1. Corrosión en agua de mar.

La velocidad de corrosión de barras de acero totalmente desnudas, inmersas en agua de mar, varían en pequeñas proporciones con la temperatura o la salinidad, y es razonablemente constante alrededor del mundo, llegando a ser de 5 milipulgadas por año (mpy)³. En la práctica, la velocidad de corrosión es mayor y ataca al acero de manera localizada, esto puede atribuirse a una serie de influencias aceleradoras. El acero corroído en agua de mar forma iones ferrosos

y estos se oxidan para después formar iones férricos, que forman la herrumbre, la cual cubre la superficie del acero y limita la velocidad de corrosión.

En el acero pintado la velocidad de corrosión es lenta y el ataque es uniforme, mientras que en el acero desnudo las estructuras sufren de corrosión localizada. Cuando el acero se manufactura, o se encuentra en uso, se cubre con una capa adherente muy delgada, esto provoca la aparición del óxido el cual es altamente catódico en comparación al acero. Una ruptura en esta película descubriría con rapidez al acero produciendo una celda galvánica, y con la baja resistividad del agua de mar causaría una rápida y profunda picadura en el metal expuesto.

Al pintar la superficie del acero es un método recomendable para proteger la estructura, ¿pero qué sucede cuando hay zonas que no se pueden pintar tales como las hélices de los barcos o los bloques que están debajo de la quilla en un barco, los cuales se corroen como un ánodo? Casi siempre cuando se presentan estas causas, simultánea y consecuentemente se presenta una velocidad de corrosión rápida. Los productos de corrosión que se forman generalmente se remueven de manera continua y la velocidad de corrosión aumenta. La velocidad normal del flujo de agua, o el aumento en la velocidad por la hélice en un barco causan este tipo de corrosión acelerada. Las celdas de corrosión se establecen por las variaciones en el electrolito, usualmente por la estratificación con agua fresca o por celdas de concentración de oxígeno.

Los efectos de la concentración de oxígeno disuelto tienen una relación directa y lineal con la velocidad de corrosión de metales activos, por ejemplo, el acero en electrolitos aireados y a temperatura constante como el agua de mar. El efecto del oxígeno con los metales activo-pasivos como el aluminio puede ser totalmente variable. En algunas aleaciones el efecto elevado de la concentración de oxígeno tiende a promover películas pasivas que retardan el inicio de la corrosión por picaduras. Por otro lado, altas concentraciones de oxígeno favorecen una reacción catódica vigorosa que incrementa la velocidad de corrosión localizada con la propagación de las picaduras después de su inicio.

Para todos los sistemas de aleaciones, las condiciones de corrosión se presentan cuando la diferencia en el oxígeno disuelto se desarrolla entre dos regiones de la superficie metálica que se encuentre húmeda. Esto puede provocar una celda de concentración de oxígeno. La porción

de la superficie metálica en la cual la concentración de oxígeno es menor se comporta como el ánodo, quedando expuesta a corrosión localizada.

El pH en el mar abierto esta en un intervalo de 7.5 a 8.3⁽³⁾, los cambios en estos intervalos no tiene efectos directos en la corrosión de las estructuras metálicas salvo algunas excepciones tales como las aleaciones de aluminio, que cuando se encuentran en electrolitos con pH menor a 7.7 provocan una marcada aceleración en el inicio de ambos mecanismos de corrosión: por picaduras y resquicios.

1.1.1. El agua de mar.

El electrolito mas grande es el agua de mar, el cual cubre la mayoría de la esfera terrestre, y salvo algunas variaciones entre el ártico y los trópicos, su composición es comparativamente uniforme. El contenido de sal en el agua de mar es generalmente expresado por la salinidad, el cual es el total de gramos de sal contenido en un kilogramo de agua de mar⁽⁴⁾. Para el agua de mar algunas veces se define su cantidad de cloro, que es una relación de su salinidad, entonces:

$$\text{Salinidad} = 1.8 \times \text{cantidad de cloro.}$$

La gravedad específica del agua de mar incrementa cuando incrementa el la cantidad de cloro, y a 17.5 ° C la gravedad específica será:

$$\text{Gravedad específica} = (1 + 1.4 \times \text{cantidad de cloro}) / 1000.$$

Que es una cantidad de cloro que dará una gravedad específica de 1.014, si la salinidad en mar abierto varia entre 32 y 36, es usual decir que el contenido de sal tenga 3.4%, los mares en los trópicos tienen salinidades relativamente altas, el mar mediterráneo tiene 39% y el mar rojo tiene 41%, mientras que cerca de la costa la salinidad disminuye, particularmente si los mares tienen afluentes importantes de ríos y pocos accesos al océano.

El efecto de la salinidad en la corrosión resulta de la influencia de esta en la conductividad y por la influencia en los iones cloruro que rompen la película pasiva formada. La alta conductividad del agua de mar quiere decir que la resistencia del electrolito juega un papel menor en la determinación de la velocidad de corrosión y la relación de área superficial juega un papel de mayor importancia en la velocidad de corrosión.

La salinidad en mar abierto tiene efectos menores en la corrosión galvánica, por picaduras y resquecio. Los cambios importantes de salinidad pueden tener un efecto sustancial en la intensidad de la corrosión localizada, este efecto puede darse por los cambios de estación local en la región. Para las aleaciones que se corroen uniformemente, las variaciones en las velocidades de corrosión debidas a los cambios en la salinidad son pequeños comparados con los causado por los cambios en las concentraciones de oxígeno y las variaciones de la temperatura

El ambiente marino incluye una gran diversidad de sub-ambientes como el océano abierto, las costas, los mares y las atmósferas marinas. Existen los componentes químicos mayoritarios del agua de mar y los constituyentes minoritarios, estos constituyentes minoritarios incluyen la disolución de los elementos traza y algunos gases disueltos, además de los componentes orgánicos que se encuentran en el agua de mar y los microorganismos vivos. Generalmente estos microorganismos así como los componentes menores tienen poca influencia en las velocidades de corrosión de las estructuras metálicas y sus aleaciones.

Las concentraciones de los componentes mayoritarios del agua de mar son⁽⁵⁾

Ion o molécula	Concentración (g/Kg)
Na ⁺	10.77
K ⁺	0.399
Mg ²⁺	1.290
Ca ²⁺	0.412
Sr ²⁺	0.008
Cl ⁻	19.354
Br ⁻	0.067
F ⁻	0.0013
HCO ₃ ⁻	0.140
SO ₄ ²⁻	2.712
B(OH) ₃	0.416

Los constituyentes mayoritarios son considerados así porque tiene una concentración mayor a 1 mg/L y no son afectados, en general, por los procesos biológicos. El comportamiento de estos iones y moléculas se dice que es conservativo porque su concentración tiene una relación

relativamente constante con su intervalo de disolución. Los iones y moléculas enlistados en la tabla son mas del 99.85% de los sólidos disueltos en el agua de mar.

En la protección catódica el parámetro más importante es la resistividad y esta variara con la salinidad y la temperatura, el agua de mar generalmente tiene una resistividad entre 16 ohm-cm. y 40 ohm-cm. En equilibrio con el aire, el agua de mar contiene oxígeno disuelto y este estará presente en concentraciones de alrededor de las 8 ppm⁽³⁾.

La mayor velocidad de corrosión del acero desnudo en una solución de cloruro de sodio acuoso se presente con una concentración de sal de entre el 3 y el 3.5%,⁽⁵⁾ esta cantidad de NaCl es la cantidad aproximada que se encuentra en el agua de mar. Figura2.

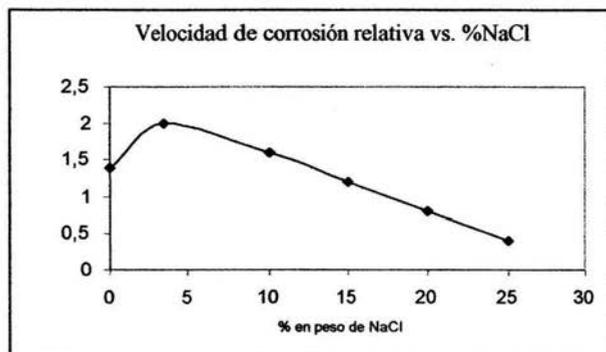


Figura 2: Efecto de la concentración de NaCl en la velocidad de corrosión del hierro a temperatura ambiente de la solución

1.1.2. Problemática del fenómeno.

La corrosión de los metales constituye uno de los principales problemas a los que se ha enfrentado el hombre, las roturas de los tubos de escape de los automóviles, las explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, roturas en las conducciones de agua, el derrumbe de un puente o el hundimiento de un barco.

Pensemos en la reparación de la falla de un oleoducto resultante de problemas de corrosión interna o externa. Además de reparar el tramo afectado hay que agregar otros daños importantes como causado al ambiente por el derrame que en la mayoría de las veces resulta

irreparable, un posible desabastecimiento de combustible, un paro en la refinería que esto podría acarrear. Igualmente un barco que no cuente con sistemas de protección adecuados presentará daños causados por el problema de corrosión que pueden llegar a ser muy amplios y muy costosos, por ejemplo, la limpieza y el recubrimiento del barco que requiere de horas hombre, además que el barco se encuentre en el dique (fuera del mar), el cambio de la maquinaria interna y en casos extremos el daño del barco puede provocar su hundimiento arrastrando con ello daños en el ecosistema y en el peor de los casos pérdidas humanas.

1.1.2.1. Buques navales.

Los barcos no solamente flotan en el agua sino que también grandes cantidades de agua se encuentra acumulada dentro, la idea esencial es que grandes cantidades de las áreas del barco están en contacto con el agua. Además la sal en las atmósferas marinas se acumula en toda la superficie, tanto externa como interna. Esto resulta en problemas de áreas con potenciales de corrosión mayores que se presentan en los cascos de los buques. Aunque son muchos los componentes metálicos que están dentro de un barco, son mucho menores el número de aleaciones utilizadas de manera significativa. Cuando prevalecen los ambientes agresivos la corrosión galvánica ocurre en pequeñas extensiones de área, las instancias de que esto ocurra, puede tener serias consecuencias y requiere de atención constante en todos los pasos de diseño, construcción y mantenimiento. La prevención de la corrosión galvánica es importante en la construcción de buques, porque en principio están sujetos a ambientes marinos, y por ende, agresivos y segundo porque están pensados para tener larga vida de funcionamiento.

El oxígeno en el agua de mar es el agente despolarizador y usualmente esta presente en forma saturada. La cantidad de despolarización, la velocidad a la cual esta ocurre y la densidad de corriente requerida para la protección catódica dependerá de la velocidad con la que el oxígeno llegue al cátodo. El movimiento relativo del acero en el agua de mar será la influencia principal sobre la llegada del oxígeno. Experimentos de laboratorio con agua de mar y empleando disco rotatorio indican un cambio importante en la densidad de corriente contra la velocidad.

Muchos de los experimentos que se han realizado en el cilindro rotatorio revelan que los gradientes de velocidad en la superficie son muy grandes y esto genera las relaciones que existen entre la velocidad y la corriente requerida para un casco de barco. En un ejercicio de movilidad del barco la distribución de la corriente cambiara con la velocidad, para los ánodos

que están colocados en el casco del barco, un incremento en la corriente se acompaña de una sobreprotección y la eficiencia de la distribución disminuye.

Todos los cascos de buques navales están pintados de manera especial hasta donde se encuentran sumergidos y protegidos catódicamente. Esta protección catódica intenta proteger a la estructura, usualmente acero, de la corrosión generalizada y también reducir muchas de las formas de corrosión incluyendo la corrosión galvánica. La protección catódica puede detener el proceso de corrosión y entonces las placas del barco no reducirán su espesor, las soldaduras no se consumirán y las picaduras desaparecerán. Esto puede reducir el mantenimiento del casco por estas causas. Por otro lado, y mucho más importante, la protección catódica puede utilizarse para mantener el acabado de los cascos de los barcos. El acabado es una propiedad de la película inicial de pintura y la protección catódica retiene y previene la corrosión del metal del casco.

Claramente la corrosión tiene lugar por algunos mecanismos de transporte a través de la delgada capa de pintura y la herrumbre que se va produciendo. Esto provoca que el casco se ponga poroso en la superficie metálica. Si la pintura del casco se desprende, el metal desnudo podría sufrir de picaduras que generalmente presentan cráteres poco profundos. Si la estructura se encuentra protegida entonces se estará mejorando el comportamiento electroquímico del barco y esto obedece al uso de un recubrimiento delgado de pintura y un buen sistema de protección catódica.

La corriente total requerida para proteger un barco no solo varía con su velocidad, sino también con la calidad de la pintura y su correcta aplicación. La densidad de corriente requerida para proteger catódicamente al barco depende de una importante polarización de la superficie del metal en el electrolito, como en este caso el agua de mar que tiene una baja resistividad. Al pintar o colocar otro tipo de recubrimientos en el metal nos dará una interfase con una gran resistencia y la corriente de protección catódica polarizará las imperfecciones del recubrimiento.

La corrosión inducida por el flujo en las zonas del casco que se encuentran debajo del agua de mar (puntales, timones, etc.), no representan ningún problema cuando están bien protegidos a pesar de que la velocidad en exceso de los barcos produce una corrosión/erosión que se encuentra dentro de los límites. Obviamente muchos de los problemas de la corrosión influida por el flujo se atribuyen al diseño hidrodinámico y a las bajas fuerzas adyacentes en los bordes

de la superficie metálica, pero la protección catódica por mecanismos galvánicos (ánodos de sacrificio) es también un factor que contribuye.

La corrosión galvánica en las tuberías y tanques dentro de los buques navales crece de manera importante porque encuentra esta oportunidad en las áreas de contacto entre materiales disímiles que pudieran ser el casco, los tanques de almacenamiento o las mismas tuberías, este contacto probablemente provoca que el casco estando protegido catódicamente no se corra y que los tanques y las tuberías actúen como ánodos.

Los tanques y las tuberías internas, se encuentran en operación junto con la maquinaria del barco manteniendo un arreglo de compatibilidad galvánica con los materiales importantes de los tanques y las tuberías. Ahora se sabe que algunos metales como el aluminio protegen al acero, así que los componentes como pernos y tornillos son hechos de aluminio y utilizados en las máquinas del barco; el intento es proteger al acero con el aluminio por la acción galvánica del par.

Un problema que ocurre debido al agua de mar se suscita en los tanques de combustible, los cuales tienen ganchos de acero que se sujetan a la línea de la tubería de cuproníquel formando así un par galvánico. La tubería que no este pintada causará corrosión en los ganchos, pernos y en la pared del tanque. La solución a esto incluye el pintar la tubería de cuproníquel, aislar los ganchos o sujetadores o proveer un sistema de protección catódica en el tanque de acero.

Los componentes importantes de las tuberías como las válvulas y las bombas necesitan una selección cuidadosa para poder utilizarlas en medios marinos. El hecho de emplear materiales inapropiados producirá irremediablemente la corrosión galvánica. La corrosión puede ocurrir cuando el mismo material tiene diferentes condiciones de superficie.

1.2. Protección Catódica.

La Corrosión es un tema de gran interés por las repercusiones económicas que tiene ya que aproximadamente el 3% del PNB de los países es empleado en el control y corrección de problemas y daños causados por agentes corrosivos.

Se atribuye al inglés Sir Humphrey Davy ⁽⁵⁾ la paternidad de la protección catódica, ya que en 1824 para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó bloques de zinc con lo que se conoce en la actualidad como protección catódica.

La corrosión es un proceso electroquímico capaz de destruir una estructura metálica por la acción de numerosas celdas galvánicas que se forman en su superficie (Fig.3). El resultado es que el metal se oxida transformándose en productos de corrosión. La corrosión se detiene cuando se hace fluir una corriente eléctrica de sentido contrario y de magnitud suficiente para contrarrestar dichas celdas. Esta corriente puede obtenerse de un rectificador (corriente impresa) o de un ánodo de sacrificio (corriente galvánica), el que forma una pila natural con la estructura, entregando la corriente suficiente para impedir su corrosión.

Una forma muy eficiente y económica de impedir la corrosión es el uso de la protección catódica por medio de ánodos de sacrificio. La protección catódica es un complemento perfecto de una buena pintura, ya que la corriente generada por los ánodos protege de inmediato esos puntos en los que la pintura ha sufrido deterioro. Durante la vida útil de la misma, ésta se va deteriorando progresivamente por lo que a medida que transcurre el tiempo, la demanda de corriente es mayor y los ánodos aumentarán en forma natural su desgaste entregando la corriente necesaria para la protección.

La protección catódica con ánodos se rige por principios electroquímicos, como en una batería común, es decir, existen dos conductores de corriente eléctrica: uno de carga negativa (ánodo) porque emite o pierde sus electrones, y otro de carga positiva (cátodo) que los recibe.

Por ejemplo, para evitar el deterioro de la sofisticada red de tubos de acero empleados en la extracción y transporte de petróleo se utiliza la protección catódica por ánodos de sacrificio, los cuales son de una aleación de aluminio que cuando están conectados eléctricamente y sumergidos en el mar evitan la corrosión. Aunque efectiva esta tecnología presenta serias desventajas, ya que algunos componentes usados en las aleaciones contaminan el medio

marino al liberar sustancias muy tóxicas; en cambio existen otras opciones más amables con el ambiente pero sus elevados precios limitan enormemente la demanda.

Para que funcione como ánodo el aluminio debe estar aleado siempre con 5% en peso de Zn y en menor proporción con otro metal llamado activador, ya que sin esta mezcla se le forma una capa de óxido que impide su corrosión (se pasiva), no cede electrones y, por tanto, tampoco protege a la estructura de acero. La aleación con otros metales le permite romper esa capa y posibilita el libre flujo de cargas eléctricas.⁽⁶⁾

Entre los elementos más utilizados para evitar la pasivación del aluminio se encuentra al zinc combinado con algunos metales activadores como estaño, que hoy ha sido desplazado por materiales con mejores características de protección. Por ejemplo, el mercurio y el indio combinado con aluminio presenta excelentes resultados en términos operativos, pero pésimos en el plano ecológico, pues produce sustancias altamente tóxicas. Incluso, su utilización ha sido prohibida en muchos países. En cambio, las aleaciones con calcio muestran alta efectividad en protección y limpieza del ambiente, pero sus elevados costos limitan un uso generalizado.



Figura 3. Cuando se instala un sistema de protección catódica, es muy importante asegurarse que los ánodos son los adecuados para el medio y que la cantidad y distribución es la correspondiente al área que se desea proteger, así como la calidad de la soldadura o tipo de unión que se utiliza entre ánodo y estructura

1.2.1. La serie electromotriz

Se refiere a una escala en donde se clasifican diversos metales de acuerdo a su tendencia a corroerse. Para obtener los valores cuantitativos se colocan los metales en soluciones acuosas que contienen sus propios iones, las mediciones se hacen en condiciones estándar de presión y temperatura y manteniendo la misma concentración (1gramo ión/L de disolución) de los

electrólitos. Cuando el metal M_0 en contacto con sus iones M_0^{n+} es medido en condiciones estándar con otro metal M_1 haciendo de igual manera contacto con sus iones M_1^{n+} , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que desconocemos los valores absolutos de las interfases metal / solución. Sabemos que nunca podremos saber el potencial absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales, porque siempre se tendrá que emplear una segunda interfase para cerrar el circuito. Ante esta situación, se seleccionó una referencia contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. Para ello se escogió la reacción de equilibrio de hidrógeno ($\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H^+ + 1e$) llevada a cabo en un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándar. A esta configuración de referencia se le conoce como electrodo estándar de hidrógeno y se le asignó el valor de 0.0000 Volts.

A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno. A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares se les llama serie de fuerza electromotriz. La información contenida en la serie electromotriz representa simplemente la tendencia termodinámica de los varios sistemas destinados a corroerse. Cuando más negativo sea el valor de potencial, E° , mayor será la tendencia a corroerse.

Tabla 2: serie electroquímica de los metales.

Sistema	Semi-reacción	Potencial E° , V a 25°C
Au^{2+}/Au	$Au^{2+} + 2e \rightarrow Au$	1.70
O_2 / H_2O	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	1.23
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1.20
Ag^{1+}/Ag	$Ag^{1+} + 1e \rightarrow Ag$	0.80
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0.34
H^+/H_2	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0.00
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.76
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.66

1.2.2. Criterios de protección catódica.

La protección catódica puede emplearse para prevenir la corrosión en el seno del electrolito para un metal que se corroe por una reacción redox. Esta protección puede lograrse sobre todas las condiciones prácticas de polarización, incluyendo los ambientes, las bacterias sulfato reductoras. La protección se inicia cuando el potencial de la estructura relativo a la celda de corrosión está polarizado y es más negativo que el potencial de circuito abierto del ánodo

En la práctica existen dos formas de criterios que pueden utilizarse para determinar el grado de la protección catódica por mediciones del potencial de la estructura. Con ciertos metales se tiene un valor máximo de potencial del ánodo de circuito abierto en un electrolito particular y el potencial de la estructura con respecto de un electrodo de referencia y la celda de corrosión puede utilizarse para determinar la cantidad necesaria de protección. Como una alternativa algunas veces es posible atribuir una diferencia de potencial máximo que existirá entre el ánodo en circuito abierto y el potencial de la celda de corrosión. La protección se alcanza cuando se logra cambiar el potencial el metal relativo a la celda de corrosión.

Como el cambio en los potenciales es generalmente logrado por polarización, algunas veces se encuentra que la protección suficiente puede determinarse por la inmediata polarización residual en *off* (*switching-off*) de la corriente de protección catódica. Algunos prefieren utilizar el criterio de *swing*, que es el potencial inmediato comparado con la siguiente medición después de haber transcurrido un tiempo, cuando otros buscan activar el potencial de protección estándar inmediatamente en *switching-off*. Este potencial instantáneo en *off* es utilizado en estructuras grandes.

Algunas veces es posible utilizar como un criterio de protección el cambio en la reacción eléctrica, como una celda que llegara a ser completamente un cátodo. Esto se detecta como una variación en la forma de la gráfica del potencial de cátodo contra el logaritmo de la corriente de protección del cátodo.

En todos los casos el criterio se encuentra por una causa externa, una corriente unidireccional al flujo desde una fuente externa dentro de la celda de corrosión a través del electrolito y en la estructura que recibe la protección.

1.2.2.1. Criterios de protección catódica para el hierro y el acero.

El acero enterrado, particularmente en forma de tubería, ha sido catódicamente protegido por muchos años. El criterio de protección establecido es -0.85 V con respecto al electrodo de referencia de cobre sulfato de cobre (fig. 4) ó -0.80 V contra el electrodo de plata cloruro de plata cuando el electrolito es agua de mar. A altas temperaturas el criterio debería ser más negativo por sobre 2 mV/ °C, a pesar de que una prueba de manipulación positiva de protección debiera ser siempre buscada en condiciones extremas.

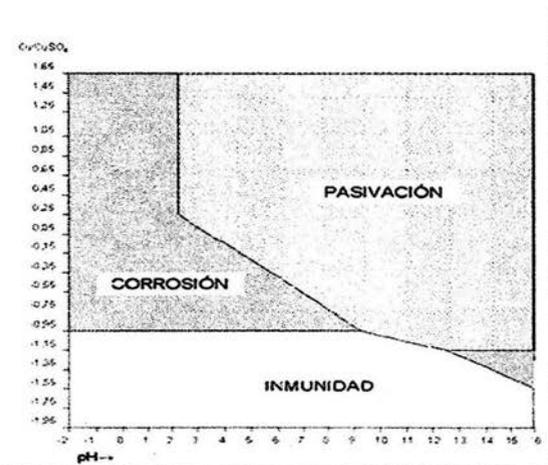


Figura 4. Diagrama potencial vs pH para el hierro.

Muchos ingenieros en protección catódica usan el criterio de *swing* para la protección del acero. El valor aceptado para esto bajo condiciones aerobias es que la estructura este en los -300 mV más negativos que su potencial natural. Bajo condiciones anaerobias este criterio *swing* llega a ser de -400 mV.

En el caso de estructuras enterradas, y particularmente tuberías enterradas, hay una variación considerable en potencial alrededor de la estructura. Este puede dar una lectura engañosa. Este voltaje ohmico puede ser pronosticado por la resistividad del suelo y la densidad de corriente. Se puede eliminar por el uso de técnicas en las cuales se interrumpe el cambio de corriente de la protección catódica.

El uso de potenciales "instant off" en acero requiere un cambio de polarización mínima durante el ciclo "off" de -100 mV y de -150 mV bajo condiciones anaerobias.

El criterio de potencial se refiere exclusivamente a la aplicación de la protección catódica para eliminar o reducir, dentro de los límites aceptables, la corrosión generalizada de una determinada estructura. Este criterio solo se aplica a los casos de corrosión generalizada.

Para definir el potencial de protección, no se utilizan criterios que supongan la condición de inmunidad del material, sino otros en los que se pueda decir que esta casi inmune, y que corresponderá a una velocidad de corrosión suficientemente pequeña y por consiguiente aceptable en la práctica.

El potencial de protección podría definirse como aquel al cual la velocidad de corrosión debe mantenerse lo suficientemente baja, esto es, menor a un límite fijado.

1.2.3. Corriente impresa.

En este sistema de protección catódica se utiliza la corriente suministrada por una fuente continua para imprimir la corriente necesaria para la protección de una estructura. Este procedimiento consiste en unir eléctricamente la estructura que se va a proteger con el polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua y el positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito.

Los electrodos auxiliares son de chatarra de hierro, aleación de ferro silicio, grafito, titanio platinado, etc. Es completamente indispensable la existencia del electrolito que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico.

Este sistema de protección tiene la característica de que utiliza como ánodo dispensor de la corriente materiales metálicos que en menor o mayor grado se consumen con el paso de la corriente. Sin embargo, el intercambio necesario de corriente con el electrolito tiene lugar a través de reacciones electroquímicas, las cuales dependen tanto del material anódico como del ambiente que rodea al mismo e incluso de la densidad de corriente que este suministra.

El sistema de corriente impresa requiere de una fuente de corriente continua que se mantenga pese al paso del tiempo. Un sistema de corriente continua debe de poder funcionar de forma permanente al menos durante diez años. Fig. (5)

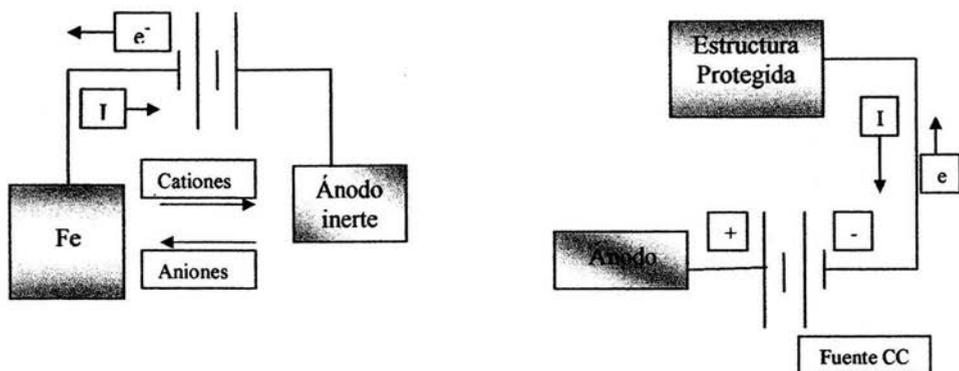


Figura 5: Protección catódica con corriente impresa

1.2.4. Ánodos galvánicos.

Los primeros experimentos que se hicieron de protección catódica con ánodos galvánicos fueron realizados con barras de zinc, los cuales fueron colocados eléctricamente a placas de cobre inmersos en agua de mar (Fig. 6). En esta celda galvánica el zinc actuó como ánodo, pierde electrones, y la placa de cobre actuó como cátodo, es decir que recibe los electrones del zinc. Cuando el flujo de corriente fue suficiente, la placa de cobre estaba catódicamente protegida, el zinc que se corroía proveía esta corriente de protección. Desde entonces se puede reproducir ese par con otros metales que provean parámetros eléctricos que puedan generar suficiente corriente de protección.

La densidad de corriente de protección ha sido determinada en función del estado superficial del acero que puede estar pintado o recubierto con un sistema pasivo de protección. Las capas de pintura aplicadas sobre el acero reducen la densidad de corriente necesaria para la protección y esta reducción varía dependiendo del espesor y tipo de pintura

La resistencia del ánodo varía independientemente del cátodo y entonces la forma y tamaño del ánodo puede controlar la corriente generada apropiada en un electrolito, en este caso agua de

mar, cuando el metal anódico genere el voltaje suficiente o un potencial ideal debe de ser previsible.

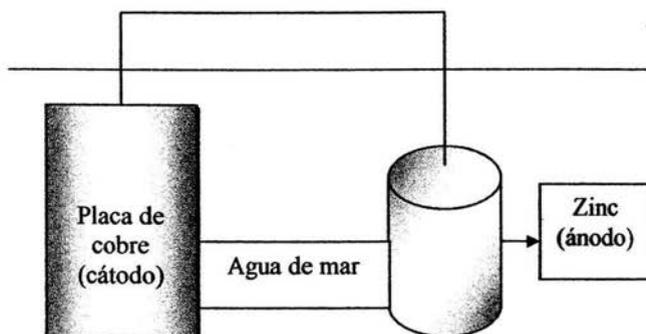


Figura. 6 Protección básica con ánodo de sacrificio.

Preferiblemente el potencial generado por el ánodo debe ser constante sin considerar el medio donde este se encuentre, la densidad de corriente y la superficie del mismo. Si el potencial del ánodo varía con el medio en el que se encuentra entonces su funcionamiento será restringido.

La relación que guarda la densidad de corriente y el potencial generado por el ánodo obedecen a una caída ligera en el potencial generado por un incremento en la densidad de corriente. El voltaje generado por el ánodo puede variar con la temperatura del ánodo y del electrolito.

Cuando se toman lecturas, el potencial inicial generado por el ánodo es importante que este constante a lo largo de la vida útil del ánodo. Una polarización inicial rápida es aceptable sin embargo, una disminución gradual en el potencial generado es incompatible con la vida útil del ánodo.

1.2.4.1. Vida útil de los ánodos.

Los ánodos de sacrificio mantienen sus propiedades electroquímicas y pueden consumirse lo suficientemente lento para tener una vida de trabajo razonable. La velocidad en la que el ánodo se consume dependerá de la disolución del metal, como las leyes de Faraday lo demuestran y la eficiencia con la cual este proceso ocurre. Lo anterior se puede definir prácticamente como el proceso de carga, ampere-hora, que se deriva del metal, comparándolo con lo que se debiera generar teóricamente.

La baja eficiencia en los metales anódicos se puede dar por la autocorrosión, que es cuando el ánodo se corroe sin liberar corriente utilizable, y esta tendencia es mayor cuando el material anódico es inapropiado para su utilización práctica. La eficiencia es usualmente una función de la densidad de corriente y esto mejorara con una densidad de corriente alta.

Un factor importante para determinar la vida práctica del ánodo es conociendo la velocidad de volumen consumido, como son su forma y tamaño del ánodo, o mejor dicho, la masa del ánodo, que afecta su resistencia en el electrolito. Un metal, cualquiera que este sea, guarda una relación entre la resistencia del ánodo y la forma de este. Esta relación determinara la vida en función que pueda esperarse del ánodo. En un mismo ambiente un ánodo en forma esférico tendrá mejor vida útil que un ánodo en forma de barra, que tengan el mismo peso. El consumo de los ánodos puede proporcionar una densidad de carga liberada, pero la velocidad de consumo en ningún punto del ánodo tendrá dependencia sobre la densidad de corriente. En los bordes, esquinas, y otros puntos afilados del ánodo, la densidad de corriente será mayor y los ánodos se corroerán más rápidamente. Si el ánodo, por ejemplo, es un cilindro de 9 pulgadas de diámetro y 20 pulgadas de longitud, entonces se corroerá formando una elipse alargada del tamaño de una pelota de rugby.

La corriente generada por la corriente galvánica, se puede determinar por parámetros electroquímicos, si el potencial de corrosión del ánodo y cátodo es determinado contra la corriente generada, entonces el comportamiento electroquímico del sistema de la figura 3 estará representado en la figura 7. El rendimiento del ánodo dependerá de la pendiente de la curva anódica y del potencial de circuito abierto del ánodo.

Como debería de ser una polarización mínima el componente mayor en esta pendiente será la resistencia del ánodo en el electrolito. Para proveer una corriente suficiente que pueda proteger ambas curvas se cruzaran por el punto ip. Generando así la corriente de protección mínima, en la figura 7.

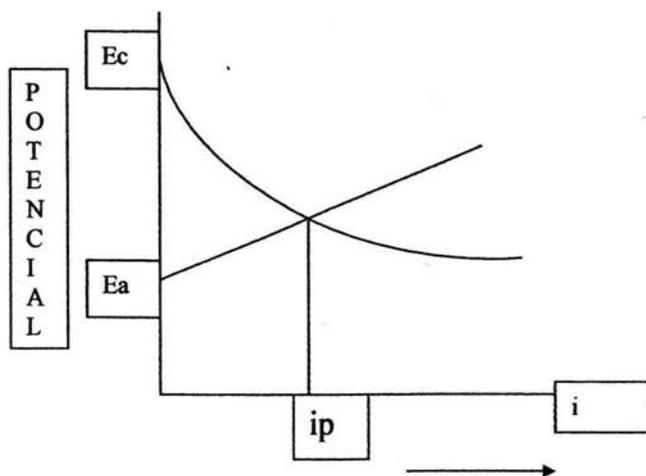


Figura 7. Potenciales vs. Corriente. Potenciales de ánodo y cátodo como función de la corriente de protección i_p .

Si el material anódico tiene una generación de voltaje baja, entonces, la curva de polarización anódica estará plana o achatada, así la resistencia del ánodo en el electrolito será baja y por lo tanto la corriente de protección aumentará. Por otro lado, si el voltaje generado por el ánodo es alto la curva de polarización tenderá a ser de mayor pendiente y la i_p disminuirá. Cuando conocemos el voltaje que se imprime o voltaje generado la producción de corriente del ánodo puede determinarse por ley de ohm.

Los ánodos son diseñados para proteger un área específica en los cascos de los barcos, si el casco del barco es grande mayor será la cantidad de ánodos que se utilicen. El área específica que puede proteger un solo ánodo depende de la superficie recubierta. La parte externa del barco debido a la turbulencia causada por la hélice, requiere una mayor densidad de corriente, entonces mayor cantidad de ánodos se necesitan colocar en esa área.

En la sección central del casco los ánodos se colocan en la parte que se encuentra al nivel de la quilla y algunas veces en la quilla misma. El número de ánodos y su distribución a lo largo del barco, es calculado con precisión. Los ánodos no pueden colocarse en la parte delantera del barco.

Los ánodos usualmente coinciden con el cálculo que proveerá la duración de la protección, esta es aproximadamente de dos años y los ánodos se reemplazan para el siguiente ciclo. El costo de reemplazar los ánodos es elevado ya que estos se deben cambiar aunque no se hayan consumido completamente.

Los ánodos de sacrificio proporcionan una protección catódica suficiente para que las soldaduras no se consuman y las placas no se corroan. Cuando la pintura es removida esta solo será atacada superficialmente en esas áreas.

1.2.4.2. Aleaciones para ánodos.

La composición de los ánodos tiene gran importancia ya que actúa de una forma muy directa sobre las cuatro propiedades que permiten apreciar el valor de un metal o aleación para poder ser utilizado como ánodo de sacrificio: el potencial de disolución, el rendimiento eléctrico, su tendencia a la polarización y la homogeneidad en la corrosión del ánodo. Así mismo tiene una gran influencia sobre las propiedades de los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación: porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc.

1.2.4.2.1. Ánodos de Zinc (Zn).

Entre sus impurezas, las más perjudiciales son el hierro y el plomo, se recomienda no sobrepasar el 0.002% de Fe, pues si se excede esta concentración causaría la pérdida de actividad del ánodo.

La adición de pequeños porcentajes de aluminio y cadmio o aluminio y silicio al zinc, es un recurso útil para contrarrestar los efectos del hierro como impureza. Entre los elementos de aleación utilizados con resultados más o menos satisfactorios, para mejorar el comportamiento general de estos ánodos figuran principalmente el litio, el cromo, el magnesio, el aluminio y el cadmio.

Uno de los factores que más puede limitar la utilización del zinc como ánodo de sacrificio es la resistividad del medio agresivo. Es aconsejable que su empleo quede limitado a las resistividades inferiores a los 5000 ohms-cm. También hay que cuidar su utilización en presencia de aguas dulces a temperaturas mayores a 65°C, ya que en estas condiciones puede

invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero. Como ánodo galvánico se utiliza masivamente en la protección catódica en agua de mar.

1.2.4.2.2. Ánodos de Magnesio (Mg).

Se han estudiado una amplia gama de aleaciones de magnesio con vistas a ser utilizadas como ánodos de sacrificio. El rendimiento eléctrico de estas aleaciones crece con la razón entre densidad de corriente y pérdida de masa. La mayoría de los metales son catódicos en relación al magnesio, así pues las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea, si se desean obtener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados.

La utilización del magnesio y sus aleaciones resulta del valor bajo de su potencial de corrosión que implica un bajo rendimiento eléctrico y una disminución a veces bastante grande del potencial de la estructura a proteger. El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada (10000 ohms-cm) tal como es el caso de un suelo arenoso.

No se recomiendan estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos y su mejor campo de aplicación es en medios de resistividad elevada.

1.2.4.2.3. Ánodos de Aluminio (Al).

Las aleaciones de aluminio se han empleado extensivamente en la protección catódica de estructuras expuestas a los ambientes marinos contra la corrosión y su desarrollo como ánodos de sacrificio base aluminio ha sido directamente desarrollado en su eficiencia electroquímica o su capacidad de corriente anódica. El aluminio por su situación en la serie electroquímica, es el metal mas idóneo para la protección catódica porque tiene una capacidad elevada de corriente, debido a esto, un solo ánodo de aluminio puede ejercer la acción de tres de iguales características de zinc, para una misma duración del ánodo.

El problema de utilizar al aluminio como ánodo de sacrificio estriba en que se le forma una película de óxido de aluminio que lo hace muy resistente a la corrosión y por tanto al sacrificio. Para evitar dicho comportamiento se han desarrollado numerosas aleaciones de aluminio, con

la finalidad de romper la película de óxido (película pasiva) del aluminio, las aleaciones Al-Hg-Zn y Al-In-Zn tienen potenciales de alrededor de $-1.05V$ y rendimientos elevados, estas dos aleaciones son las que alcanzaron rendimientos más altos, 95% de eficiencia.^(7,8,9) Sin embargo, también presentan un problema específico, la acción contaminante del indio y mercurio por ello se ha prohibido su utilización como ánodo de sacrificio. Como ya se mencionó, el uso de estos elementos es altamente contaminante además de que resulta peligroso en su manejo al momento de manufacturar los ánodos, estos contaminantes degradan la vida marina y causan un gran daño al ambiente.

Estas circunstancias han motivado que los ánodos de aluminio estén siendo muy utilizados en construcción naval, para la protección catódica de tanque de lastre. Aunque el precio del aluminio es más elevado que el del zinc, al tenerse que colocar menos ánodos esta diferencia se compensa.

El campo de aplicación de los ánodos de aluminio es semejante al de los de Zn y su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces.

1.2.4.2.3.1. Aleaciones de Al-Zn-Mg como ánodos de sacrificio.

Las aleación Al-Zn-Mg, se han utilizado por sus aplicaciones estructurales en la industria aeroespacial y automotriz. Estas aleaciones presentan un intervalo amplio de potencial además de sus altas propiedades mecánicas. Las aleaciones de Al-Zn-Mg, tienen una ventaja que se aprovecha al máximo, la alta solubilidad de magnesio y zinc que provocan precipitados los cuales modifican la estructura los esfuerzos internos del aluminio.

Puesto que las aleaciones de aluminio se han empleado en la protección catódica, dadas sus interesantes propiedades, bajo peso específico, bajo potencial de electrodo y alta capacidad de corriente, son algunas veces limitadas por la formación de la película pasiva. Nuevas investigaciones han desarrollado y caracterizado ánodos de sacrificio de esta aleación. La formación y distribución de finas fases intermetálicas que pertenecen al sistema ternario Al-Mg-Zn en la matriz de aluminio han promovido un factor importante para alcanzar una buena zona de activación del ánodo⁽⁶⁾.

Para el desarrollo de estas aleaciones, se ha intentado buscar una microestructura real de la aleación a temperatura ambiente, o en una situación de equilibrio que involucrara la existencia de una matriz de solución sólida α - aluminio y otra fase τ que tiene una composición que corresponde a, $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$. Algunos autores^(10,11) revelan la presencia de las dendritas de solución sólida α - aluminio con un constituyente eutectico entre las dendritas, esto en condición de colada de los ánodos.

Las aleaciones de Al-Zn-Mg debido a sus inmejorables propiedades mecánicas han estado sujetas a estudios masivos para conocer su estructura física y química así como de investigar y mejorar su comportamiento electroquímico y para entender y minimizar su susceptibilidad a fracturarse por la corrosión inducida por esfuerzos. Barbucci et al, ha escrito en algunos de sus artículos que *"La caracterización detallada de estas aleaciones permite describir la formación de precipitados finos en los límites de grano y en las zonas libres"* (Barbucci, Cerisola, Bruzzone, Saccone. 1996).

Las aleaciones de Al-Zn-Mg que se han observado y reportado en la literatura, se habla de la fase τ que existe en equilibrio con una solución sólida de aluminio. La fase $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ existe en un intervalo de composiciones las cuales se puede usualmente obtener una despolarización futura de la aleación cuando se este utilizado en la tecnología de protección catódica. La formación y distribución de la fase inter-metálica en la matriz de aluminio se forma por pequeños precipitados cristalinos que promueven el rompimiento de la capa pasiva o la activación de la superficie del ánodo.

Para contribuir al desarrollo de una nueva generación de ánodos de sacrificio libres de contaminantes y con altas eficiencias electroquímicas, las aleaciones Al-Zn-Mg son estudiadas mediante una evaluación de su microestructura, de su composición y de su comportamiento electroquímico.

CAPITULO I I:

TÉCNICAS DE EVALUACIÓN

2.1. Técnicas de evaluación electrónicas.

2.1.1. Espectrofotometría de emisión.

La espectrofotometría de emisión se aplica en casi todas las ciencias y las disciplinas técnicas. En metalurgia es de gran ayuda para la producción de metales puros a partir de sus minerales, en la refinación de aleaciones, en la producción de nuevos metales. En el procesamiento de metales se ha incrementado el uso de los espectrofotómetros de emisión, no solo para una identificación rápida y un análisis aproximado sino también se puede medir la cantidad de carbono en el acero, esto sin duda ha promovido un avance importante en la industria metalúrgica.

El análisis espectral, presenta una tolerancia de error de menos del 5%, por esta razón su aplicación en la determinación de cantidades precisas se restringe para las concentraciones bajas, donde su exactitud es mas que suficiente. Si se tiene cuidado en la técnica de trabajo es posible incrementar esta exactitud. El funcionamiento general de los espectrofotómetros es comparado con un prisma. La luz se puede dispersar como longitudes de onda dentro de este, también la velocidad de la luz en el vidrio depende de la longitud de onda; la luz azul (alrededor de 450 nm.) se desvía mas que la luz roja (750 nm.) este proceso es la refracción.

2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 ángstroms. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 ángstroms; (un ángstrom es 1×10^{-10} metros).

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos: disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que choca contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio

electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, no es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con pocos preparativos metalográficos, el MEB explora la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecido al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuando mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil, porque al contrario de los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

2.2. Técnicas de evaluación electroquímica.

2.2.1. Resistencia a la polarización (R_p)

Las medidas de la velocidad de corrosión por métodos de corriente directa usualmente involucran la aplicación de pequeñas amplitudes de señales de corriente directa o igualmente de voltaje o corriente de acuerdo al metal, el resultado en corriente o voltaje, respectivamente es medido. El cambio en voltaje dividido entre el cambio en corriente lleva una resistencia, conocida como la resistencia a la polarización. Esta resistencia es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión. Usando una constante apropiada la densidad de corriente de corrosión puede calcularse.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

ó

$$Rp = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (1')$$

La forma en que se relacionan la velocidad de corrosión con la pendiente en la región de bajo campo, es con la introducción de una aproximación más. Las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

$$Rp = \frac{\beta}{i_{corr}} \quad (2)$$

Donde

$$\beta = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (3)$$

La ecuación (2) de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) con la resistencia a la polarización. La constante β sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta la relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro que es necesario que el sistema electroquímico tenga un comportamiento tafeliano para que sea aplicable esta ecuación.

El valor de β se propone a partir de las pendientes de Tafel las cuales oscilan, casi en toda su mayoría, entre los 60 y 120 $mV/década$, esta aproximación supone entonces que el valor para β es de 26 $mV/década$. Este valor se debe emplear con reservas ya que las pendientes del sistema no tienen porque tenerlo pues es aplicable solo cuando se presenta polarización por activación.

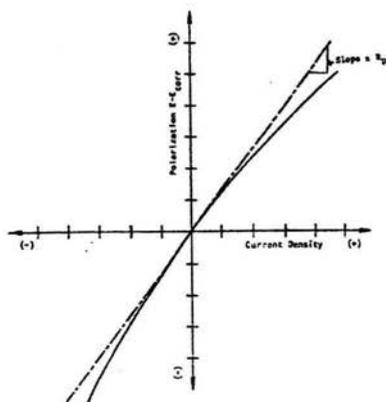


Figura 8. Gráfica de polarización lineal hipotética.

(Tomada del ASTM Standard 2000, sección 3 volumen 3.02 "ASTM G3-87")

Para que la ecuación de Stern y Geary sea válida solo se debe aplicar bajo ciertas condiciones que son las mismas que limitan la ecuación de Butler – Volmer. La técnica de R_p es el resultado de la aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler – Volmer y es por esto que solo se debe aplicar cuando exista control activacional o por transferencia de carga. Los materiales que son susceptibles a ser evaluados por la técnica de polarización lineal deben estar inmersos en un electrolito conductor en donde la resistividad de este es baja, y no deben tener películas resistivas, pues la R_p es una técnica que incluye todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el potencial y la corriente se relacionen en la ecuación de Butler - Volmer en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva por lo que se utiliza la definición (1') la tangente a la curva de la polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, el transporte de masa a través del electrolito (difusión), bajo éstas condiciones no resulta conveniente aplicar esta técnica. Cuando hay control difusional hay también una corriente límite con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito, la ecuación de Stern y Geary se reduciría de acuerdo a:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 * Rp} \quad (4)$$

La obtención de la Rp de manera experimental puede ser potencioestática, donde se aplican escalones del mismo potencial y esperando a que se alcance el estado estacionario antes de registrar la respuesta en corriente, la función de transferencia entre estímulo y respuesta es la Rp. Si se realizan curvas potenciodinámicas se aplica un barrido de 10 mv / minuto, registrando el potencial y la corriente continuamente.

Las ventajas de la técnica de Rp se enlistan a continuación:

1. Se trata de una técnica no destructiva.
2. Proporciona velocidades de corrosión instantáneas
3. Técnica muy económica

Las desventajas de la técnica son:

1. Es necesario que el potencial sea estable.
2. Caída ohmica en sistemas altamente resistivos.
3. Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada.

2.2.2. Extrapolación de Tafel.

La técnica de extrapolación de Tafel, es la aproximación de alto campo de la ecuación de Butler – Volmer. Esta ecuación se aplica a las reacciones electrónicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por la transferencia de carga en la interfase electrodo / electrolito. Esta situación se conoce como control activacional y el potencial correspondiente como potencial de activación.

$$i_t = i_o \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right]$$

\downarrow
Anódica

\downarrow
Catódica

- β → Factor de simetría.
- T → Temperatura del sistema.
- R → Constante de los gases ideales.
- F → Constante de Faraday.
- n → Número de electrones intercambiados en el proceso.
- η → Sobrepotencial aplicado.
- i_0 → La densidad de corriente de corrosión.
- i_t → Corriente total

El valor de los coeficientes de Tafel depende del mecanismo de las reacciones que tiene lugar en los electrodos, los cuales comprenden varias etapas, pero no resulta necesario conocer este mecanismo para poder utilizar la ecuación de Butler – Volmer, ya que esta describe la cinética del proceso de transferencia de carga de una manera global, independientemente del mecanismo, a partir de tres magnitudes fácilmente medibles: i_0 , coeficiente anódico y coeficiente catódico.

Para determinar los parámetros cinéticos es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre $\log i$ y el sobrepotencial, especialmente cuando este ultimo, tiene un valor grande.

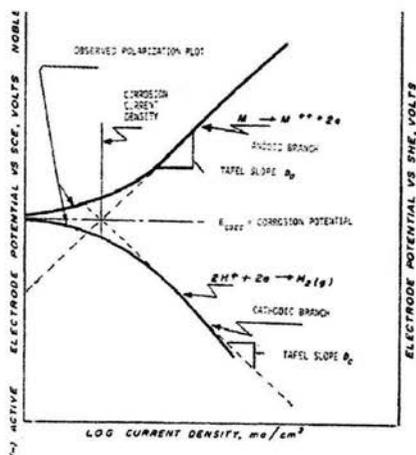


Figura 9. Diagrama hipotético de polarización catódica y anódica.
(Tomada del ASTM Standard 2000, sección 3 volumen 3.02 "ASTM G3-87")

Para cuando el sobrepotencial tiende a infinito ($\eta \rightarrow \infty$) la zona en la que se encuentra el sistema es la región anódica o zona tafeliana, cuando estamos dentro de esta región la ecuación se simplifica de la siguiente manera.

$$i_t = i_o \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right]$$

Tomando los logaritmos obtenemos:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \frac{i_a}{i_o}$$

Para obtener las rectas de Tafel anódicas se convierte a logaritmo base diez y se definen las constantes de Tafel anódicas, a_a y b_a .

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_a - 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_o$$

$$\eta = ((\log i_a))$$

$$\eta = a + b_a \log i$$

De manera análoga para la rama catódica, cuando el sobrepotencial tiende a valores muy negativos ($\eta \rightarrow \infty$) se tiene.

$$i_t = i_o \left[e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right]$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{i_c}{i_o}$$

La recta de Tafel catódica será.

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \log i_c + 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \log i_o$$

Cuando se obtiene una curva de polarización experimental la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio permite determinar la densidad de corriente de intercambio i_o , el inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel.

Para un sistema metal/electrolito dado, en las proximidades de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo para $\eta=0$ resulta.

$$I_a = i_c = i_{\text{corr}}$$

Lo cual permite determinar la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta el valor $E = E_{\text{corr}}$.

Las principales ventajas y desventajas es su necesidad de trazar curvas de polarización completas que por una parte posibilitan el análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y por otra puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones aplicadas.

El cálculo de las velocidades de corrosión por este método, se basa en la extrapolación de la zona lineal en un diagrama experimental de E vs. $\log i$.

2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), por sus siglas en inglés, es un método electroquímico en el cual se emplea una señal de corriente alterna. La señal se aplica a un electrodo, un metal en corrosión, y la respuesta es medida. Usualmente una pequeña señal de voltaje se aplica y se obtiene un resultado en corriente.

Esta técnica tiene su principal característica en que es esencialmente una técnica de estado estacionario y que es capaz de acceder a fenómenos de relajación ⁽¹¹⁾, estas características superan las características de funcionamiento equivalente para técnicas experimentales en dominio de tiempo.

Para poder determinar el espectro de impedancia se deben tres condiciones fundamentales.⁽¹²⁾

- 1.- Causalidad. La respuesta del sistema es consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada sobre el mismo.

2.- Linealidad. La perturbación y la respuesta del sistema se describen mediante ecuaciones lineales.

3.- Estabilidad. Una vez que la perturbación se elimina el sistema debe volver a su estado original.

4.- Frecuencia finita. La frecuencia tiene que estar en un rango definido de frecuencia

La espectroscopía de impedancia emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, aproximadamente entre 5 y 10 mV, y un intervalo de frecuencias lo suficientemente amplio para que permita detectar la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la interfase metal/electrolito.

La impedancia es un término que se utiliza para describir el equivalente en corriente alterna de la resistencia en la corriente directa. Para la corriente directa la relación entre voltaje esta dada por la ley de Ohm. $V=RI$. Donde V es el voltaje a través del resistor, R esta dado en ohms, I, es la corriente y se da en amperes.

Para las señales de corriente alterna $V=IZ$, donde Z es la impedancia del circuito. La impedancia depende en la frecuencia de la amplitud de la señal. Para una señal de CA, la frecuencia esta dada en hertz, y es el número de ciclos por segundo. La impedancia puede ser vista operacionalmente como una resistencia dependiente de la frecuencia.

En este caso se define la impedancia como la relación entre la señal de voltaje de entrada (V) y el flujo de corriente de respuesta (I). Su argumento viene dado por la diferencia de fase entre las señales, cuanto menor sea la amplitud de la señal aplicada menor será la perturbación y, por tanto, obtendremos una información más real sobre el comportamiento del sistema

La impedancia de un sistema a cada frecuencia esta definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal del voltaje alterno y el ángulo de fase, la colección de datos de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia.

Una modulación sinusoidal de débil amplitud $\Delta E = E - E_{est}$ se superpone a un potencial estacionario de un electrodo.

$$\Delta E = |\Delta E| \text{sen}(\omega t).$$

Donde E es el valor instantáneo de potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f$$

La perturbación sinusoidal del potencial induce una corriente sinusoidal superpuesta a la corriente estacionaria, y desfasada un ángulo ϕ con respecto al potencial.

$$\Delta I = \|\Delta I\| \text{sen}(\omega t) = \|\Delta I\| \text{sen}(\omega t - \phi)$$

siendo $\phi = \omega(t - t')$

La figura 9, representa las funciones $\Delta E, \Delta I$ normalizadas frente al producto de la pulsación por el tiempo.

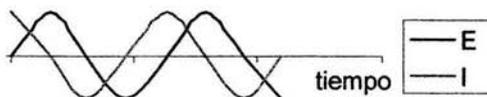


Figura 10. Desfase de la corriente alterna respecto al potencial.

Las funciones descritas $\Delta E, \Delta I$ se representan fácilmente en forma de números complejos. En un plano complejo o "diagrama de Argand", se muestra una perturbación sinusoidal del potencial para el fasor ΔE , que corresponde a la suma de un término real y otro imaginario. En la figura 11 las funciones $\Delta E, \Delta I$ antes mencionadas se representan por vectores de longitud $|\Delta E|, |\Delta I|$ girando a una velocidad angular ω En sentido contrario a las manecillas del reloj.

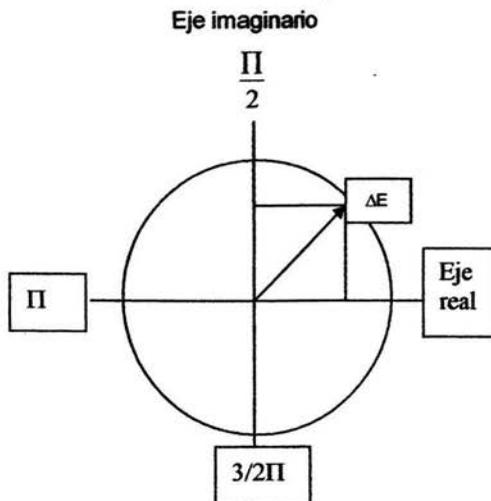


Figura 11. Representación del fasor ΔE en el plano complejo.

De la figura 10 se pueden deducir las siguientes relaciones.

$$\Delta E_{real} = |\Delta E| \cos(\omega t)$$

$$\Delta E_{imaginario} = |\Delta E| \text{sen}(\omega t)$$

Empleando identidades matemáticas.

$$\cos(\omega t) + i \text{sen}(\omega t) = \exp(i \omega t)$$

Obtenemos.

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(i \omega t)$$

Del mismo modo.

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(i(\omega t - \phi))$$

Recordando la definición de impedancia. $Z = V / I$. Tenemos,

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \phi))}$$

y resolviendo la ecuación:

$$Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \exp(j\phi)$$

en donde:

$$Z = |Z| \exp(j\phi)$$

En el plano complejo la impedancia Z representa un fasor, caracterizado por un módulo $|Z|$ y un ángulo de fase ϕ , así podemos representar Z como una suma vectorial de una parte real y una imaginaria. Figura 12.

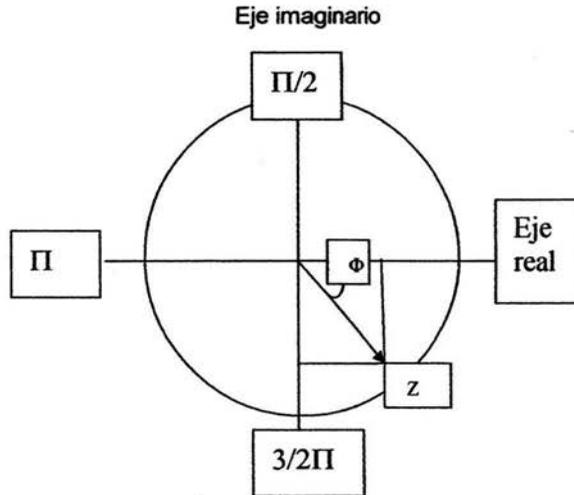


Figura 12. Representación vectorial de la impedancia en el plano complejo.

2.2.3.1. Presentación de datos de impedancia.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica son reportados por los equipos comerciales de las siguientes formas.

-
- a) Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ).
 - b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode⁽¹³⁾.

Los gráficos de Nyquist, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

La utilización de los diagramas de Nyquist presenta las siguientes ventajas.

1. Es fácil ver el efecto de la resistencia óhmica (del electrólito) si se emplean frecuencias lo suficientemente elevadas, ya que este valor está representado por el punto de corte en el diagrama con el eje X (lado izquierdo del diagrama).
2. La forma de la curva no cambia cuando se modifica la resistencia óhmica. De este modo es posible comparar los resultados de dos experimentos diferentes en la posición del electrodo de referencia.
3. Adquieren mayor relevancia los componentes del circuito dispuestos en serie.

Y también presentan las siguientes desventajas

1. La frecuencia no aparece explícitamente.
2. La capacidad del electrodo sólo puede calcularse tras conocer la frecuencia, si bien la resistencia óhmica (R_e) y la resistencia a la transferencia de carga (R_t) pueden leerse directamente sobre el diagrama de Nyquist.
3. Como este diagrama da mayor importancia a los elementos en serie, si tenemos impedancias altas y bajas frecuencias que trabajan en serie probablemente no se verá el circuito de impedancias bajas, ya que las impedancias mayores controlan la escala del espectro.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

-
- 1) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.
 - 2) Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que la frecuencia se identifica claramente.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse⁽¹⁴⁾

- I. Gráfico.
- II. Ajuste de datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Los circuitos eléctricos equivalentes son una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, etc.) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia de una celda de corrosión. Cuando el análisis de datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

La exposición que describe los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia, en estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado. A partir del diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución (R_e), como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia a la polarización (R_p) y (R_e) es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema asociada a la doble capa, (C_{dl}), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p .

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de R_p del valor de R_e .

El cálculo de la capacitancia, Cdl, puede hacerse en el diagrama de Bode de $|Z|$. Contra la frecuencia, ya que a altas frecuencias $|Z|$ esta dada por la ecuación

$$\log|Z| = -\log \omega - \log Cdl$$

Siempre y cuando la resistencia de la solución R_e sea pequeña. Esta ecuación indica que a frecuencias altas la relación entre $|Z|$ y frecuencia es una línea recta de pendiente -1. a fin de obtener el valor de Cdl dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente, resultando.

$$|Z| = -\log Cdl$$

Si la resistencia de la solución no es pequeña, entonces hay error asociado y puede ser considerable. Este problema puede ser afrontado si el diagrama de Bode de Z'' contra el logaritmo de frecuencia es usada. Debido a que la resistencia de la solución no altera Z'' , la extrapolación del gráfico de Z'' contra el logaritmo de frecuencia da como resultado.

$$Z'' = -\log Cdl$$

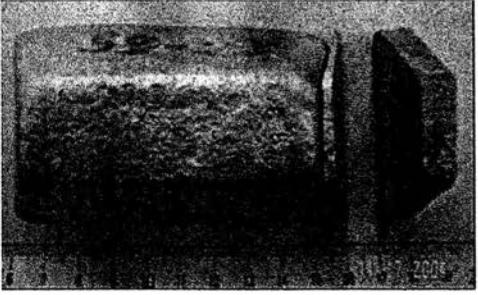
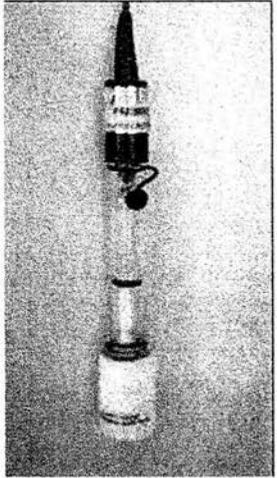
No obstante que la cantidad de información electroquímica que la técnica de EIS puede proveer es abundante, esta técnica puede ser utilizada para el seguimiento de la velocidad de corrosión de un metal en un medio dado. Por lo tanto, la técnica de EIS puede ser utilizada como herramienta de seguimiento y control de la corrosión industriales. Esta técnica de EIS tiene una excelente correlación con la técnica de polarización lineal al momento de obtener las velocidades de corrosión.

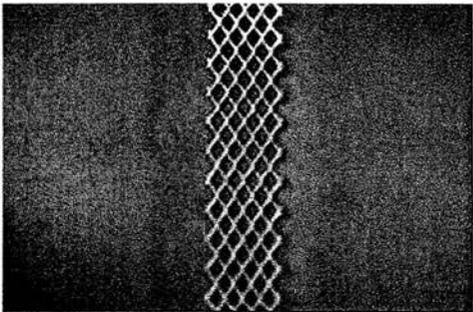
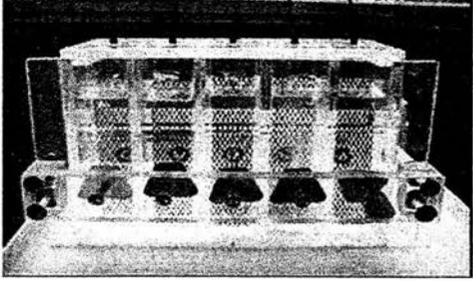
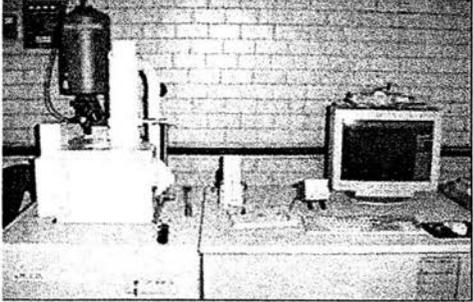
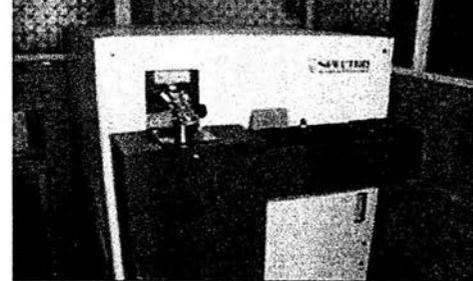
CAPITULO III:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material y equipo utilizado.

Tabla 3.

Material y equipo	Características.
Aleaciones de aluminio (Al-Zn-Mg)	Lingotes. 
Gill A.C	
Electrodo de referencia	Electrodo saturado de calomel 

<p>Electrodo auxiliar</p>	<p>Malla de titanio</p> 
<p>Celda de exposición de acrílico.</p>	
<p>Microscopio electrónico de barrido</p>	
<p>Espectrofotómetro de emisión</p>	

Las aleaciones fueron preparadas mediante fundición al vacío en un horno de inducción con atmósfera de argón y vaciadas por gravedad en moldes de hierro. Las cargas de metal para fabricar las aleaciones fueron preparadas para lograr la siguiente composición química.

Tabla 4. Composición teórica de las aleaciones.

Cantidad de aluminio (% en peso)	Cantidad de Zinc (% en peso)	Cantidad de Magnesio (% en peso)	Nomenclatura
89.2%	5.3 %	5.5%	55Mg
88.2%	5.3 %	6.5%	65Mg
87.2%	5.3 %	7.5%	75Mg
86.2%	5.3 %	8.5%	85Mg
Aluminio			Al

3.1. Espectrofotometría de emisión:

Los lingotes que se obtuvieron después del proceso de fundición, se seccionaron para obtener especímenes de exposición, que se emplearon para caracterizar a la aleación en todas las técnicas de evaluación. Los especímenes se seccionaron a lo ancho de los lingotes en la parte central de estos. Las muestras se desbastaron en seco, con lija de grano 100, para después hacer el análisis de chispa en el espectrofotómetro de emisión.

La técnica de espectrofotometría de emisión fue utilizada para conocer la composición real de las aleaciones, empleando el espectrofotómetro mencionado en la tabla 3. Con este análisis se encontraron las composiciones químicas de las aleaciones presentando las siguientes cantidades.

Tabla 5. Composición real de las aleaciones. (Tomado de Tesis Doctoral²⁰)

Aleación	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe
55Mg	Bal.	12.00 wt.	4.59 wt.	0.0575 wt.	0.0060 wt.	0.1745 wt.
		5.30 at.	5.48 at.			
65Mg	Bal.	12.08 wt.	5.57 wt.	0.0797 wt.	0.0093 wt.	0.2106 wt.
		5.33 at.	6.61 at.			
75Mg	Bal.	12.19 wt.	6.30 wt.	0.0870 wt.	0.0099 wt.	0.2246 wt.
		5.37 at.	7.47 at.			
85Mg	Bal.	12.12 wt.	7.21 wt.	0.0657 wt.	0.0072 wt.	0.1856 wt.
		5.34 at.	8.51 at.			

3.2. Microscopía electrónica de barrido.

Para analizar los especímenes con el microscopio electrónico de barrido, las muestras fueron preparadas metalográficamente, primero desbastando con papel lija de granulometría 100, después por lija 240, 320, 400, 600 y hasta paño fino con polvo de alumina con granulometría 0.5, los especímenes se lavan con agua, acetona y se les aplica una limpieza ultrasónica, después son secados para ser observados en el microscopio a mediano vacío.

El análisis se realizó tomando las imágenes a diferentes aumentos; altos y bajos, se realiza un análisis puntual en las distintas fase de la microestructura, y se toma un mapeo para determinar las cantidades de Zn y Mg a lo largo de la muestra, las fotografías se tomaron con rayos electródispersados, los rayos electródispersados nos permiten conocer la topografía de la muestra y determinar los elementos pesados por el nivel de brillantez.

También fueron analizados los productos de corrosión formados sobre la superficie de las muestras con esta técnica

3.3. Técnicas electroquímicas.

Para la utilización de las técnicas electroquímicas en la caracterización de las aleaciones de Al-Zn-Mg, es necesaria la utilización de un electrodo de referencia y uno auxiliar. El electrodo de referencia es un electrodo de calomel saturado, y el electrodo auxiliar es una malla de titanio, que nos permite cerrar el circuito. También se prepararon las muestras de manera metalográfica para después montarlas en una celda de acrílico que pone en contacto un área de 1.16 cm² del espécimen con una solución de cloruro de sodio al 3%.

3.3.1 Resistencia a la polarización.

La evaluación electroquímica con la R_p se realizó bajo los siguientes parámetros durante catorce días consecutivos. La velocidad de barrido fue de 60mV/min, el sobrepotencial aplicado a la muestra fue de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico, y el número de lecturas por prueba esta dado de manera automática por el equipo, (GILL A.C). Para el inicio de la prueba se espero a que el potencial se estabilizara durante 30 minutos, para después iniciar las mediciones.

3.3.2. Extrapolación de Tafel.

Para la realización de la técnica de extrapolación de Tafel, se hizo utilizando un barrido de 60mV/minuto, aplicando un sobrepotencial catódico y anódico de 300mV. Para dar inicio a la prueba se espero a que el potencial se estabilizara durante 30 minutos.

3.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

De igual manera que en la técnica de resistencia a la polarización, para la realización de la técnica de EIS se empleó la misma celda con la misma área expuesta de material en solución. Esta técnica se realizo durante catorce días consecutivos, antes de iniciar la prueba se espero a que el potencial se estabilizara durante 30 minutos. La evaluación electroquímica con la técnica de EIS se realizo con los siguientes parámetros. Barrido de frecuencia: 10 KHz al inicio de la prueba, altas frecuencias, y 0.1Hz al final de la prueba, bajas frecuencias, se tomaron 60 lecturas por prueba e imponiendo una señal de 10 mV.

3.3.4. Eficiencia electroquímica. DNV

La eficiencia electroquímica de los ánodos es el porcentaje de la capacidad de drenaje de corriente del ánodo entre la capacidad teórica. Esto se evalúa utilizando una celda en la cual el ánodo en estudio se conecta a un cátodo en el electrolito. La pérdida de peso del ánodo se calcula después de un tiempo predeterminado (4 días). Con la utilización de un coulombímetro, que esta compuesto de un alambre y 2 laminas de cobre de cobre colocado en serie con la celda se obtiene la carga total que atraviesa el sistema durante la prueba. Ver apéndice 1.

CAPITULO I V:

RESULTADOS

4.1. Caracterización microestructural

Las muestras fueron preparadas metalográficamente para ser observadas por el MEB, las microestructuras fueron reveladas con solución de Kéllér (2ml HF 48%, 3ml HCl concentrado, 5ml HNO₃ concentrado, 190ml de agua destilada)

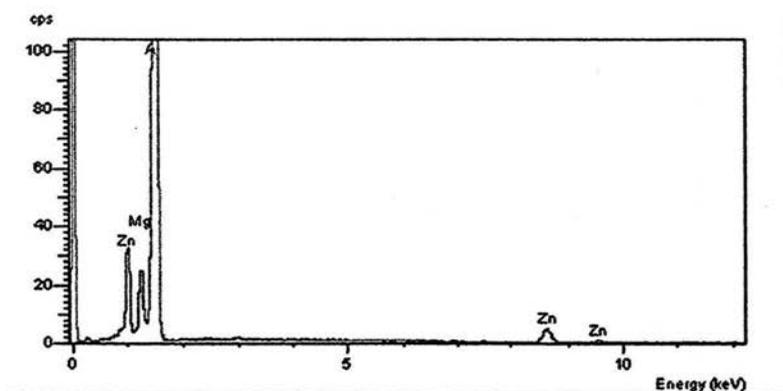
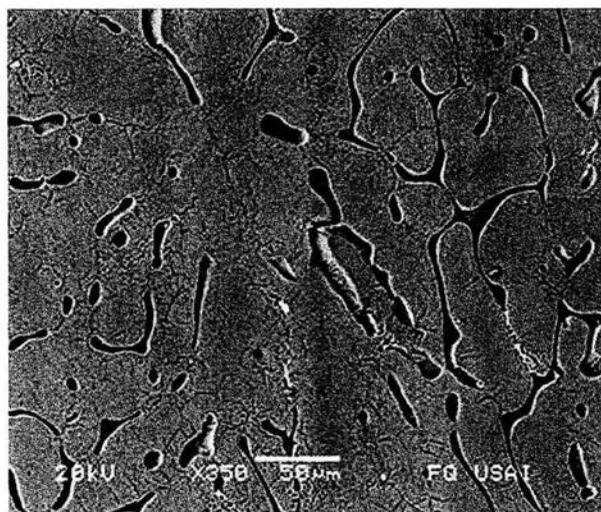


Figura 13. a) Microestructura de MEB de la aleación Al-5.3% at. Zn-5.5% at. Mg presentando una matriz α -Al y una fase secundaria α -aluminio + τ (Al₂Mg₃Zn₃); b) espectro de EDAX tomado puntualmente en la matriz α -Al

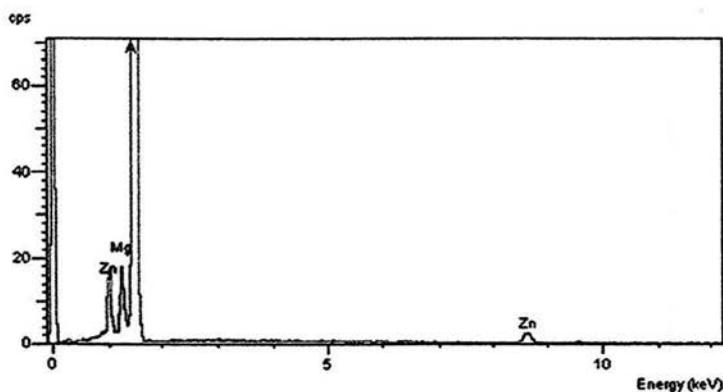
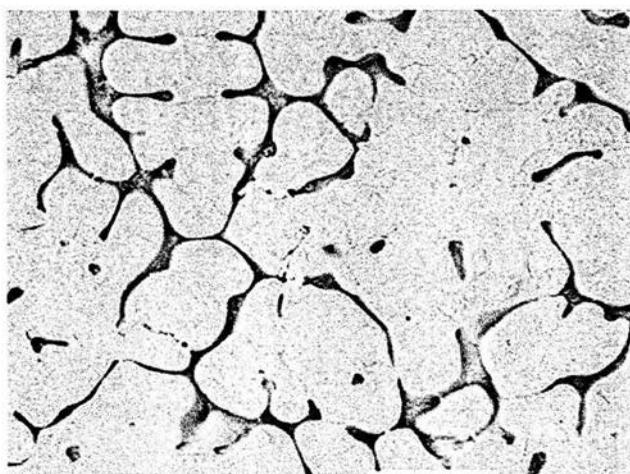


Figura 14. a) Microestructura de MEB de la aleación Al-5.3% at. Zn-6.5% at. Mg presentando una matriz α -Al y una fase secundaria α -aluminio + τ ($Al_2Mg_3Zn_3$); b) espectro de EDAX tomado puntualmente en la matriz α -Al

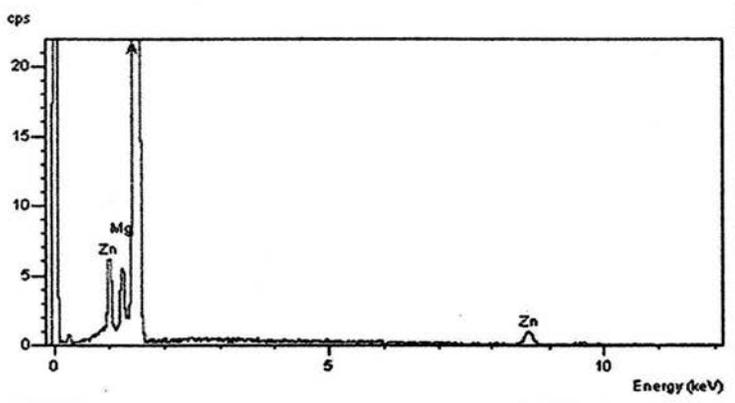
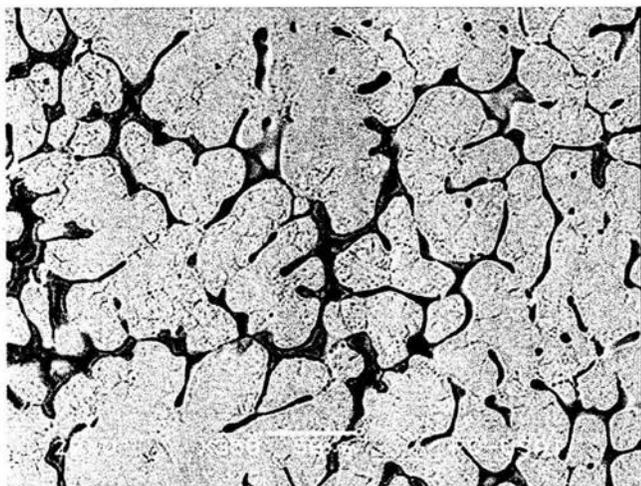


Figura 15. a) Microestructura de MEB de la aleación Al-5.3% at. Zn-7.5% at. Mg presentando una matriz α -Al y una fase secundaria α -aluminio + τ ($Al_2Mg_3Zn_3$); b) espectro de EDAX tomado puntualmente en la matriz α -Al

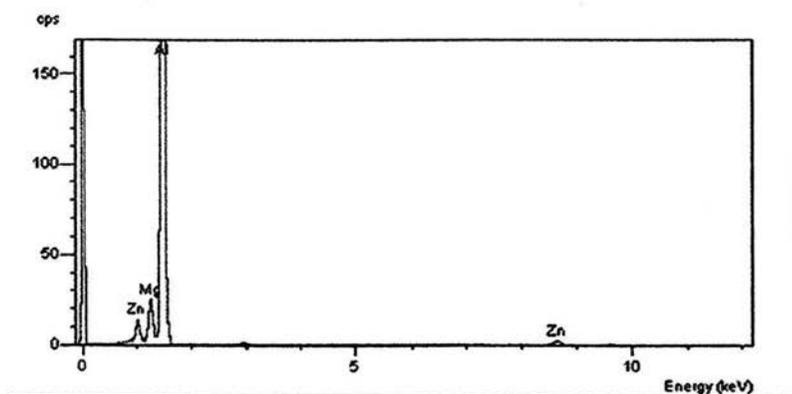
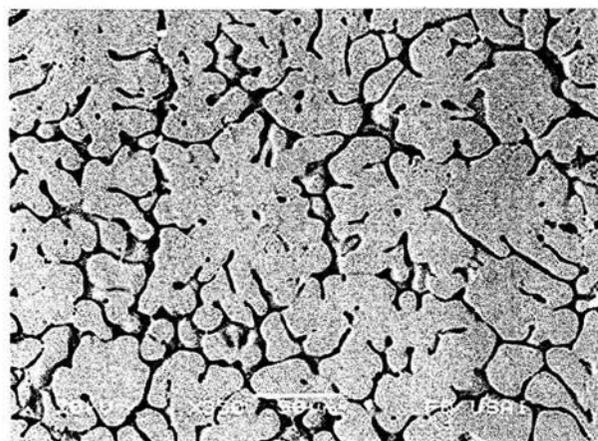
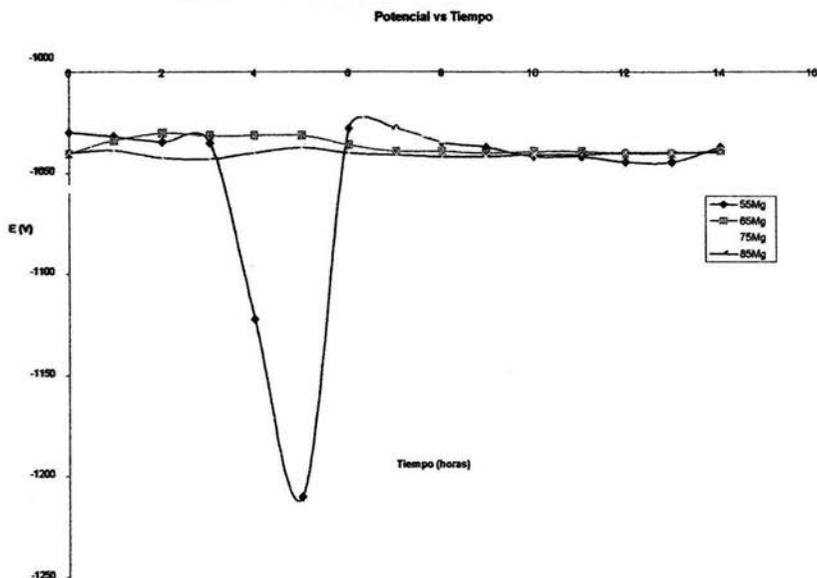


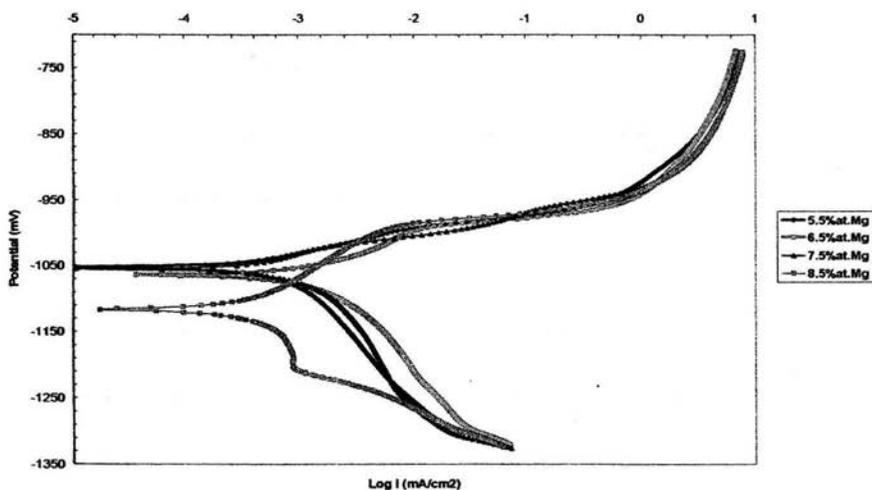
Figura 16. a) microestructura de MEB de la aleación Al-5.3% at. Zn-8.5% at. Mg presentando una matriz α -Al y una fase secundaria α -aluminio + τ (Al₂Mg₃Zn₃); b) espectro de EDAX tomado puntualmente en la matriz α -Al

4.2. Evaluación electroquímica

4.2.1. Gráfico de potencial vs tiempo



4.2.2. Gráfica de extrapolación de Tafel



4.2.3 Gráficos de Espectros de Impedancia.

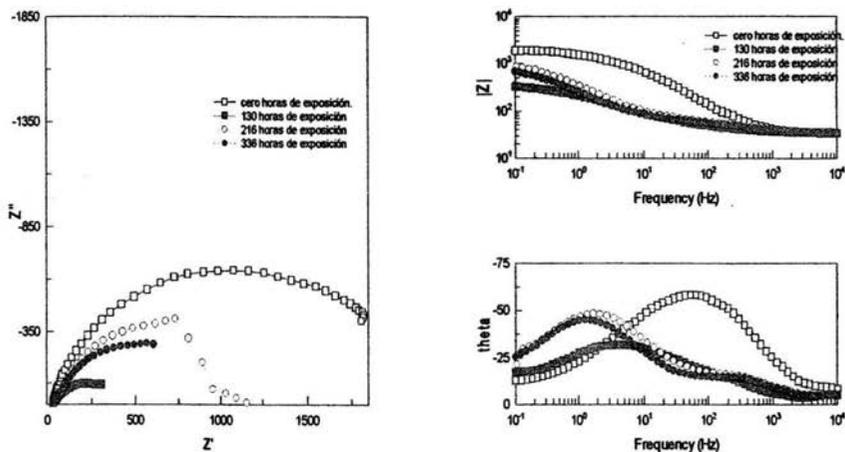


Figura 19. Curvas de Nyquist y Bode para la aleación Al-5.3% at. Zn-5.5% at. Mg, durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

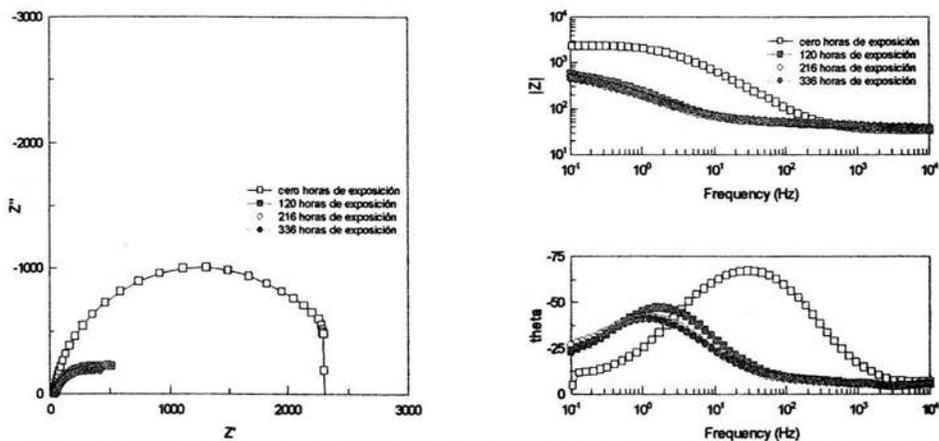


Figura 20. Curvas de Nyquist y Bode para la aleación Al-5.3% at. Zn-6.5% at. Mg, durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

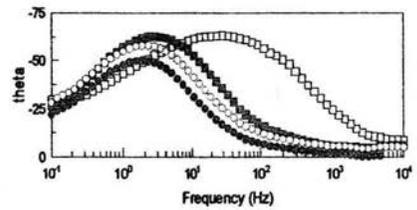
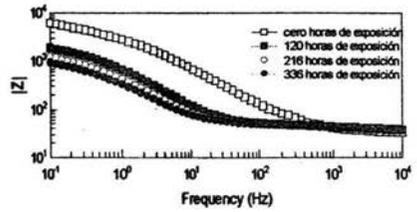
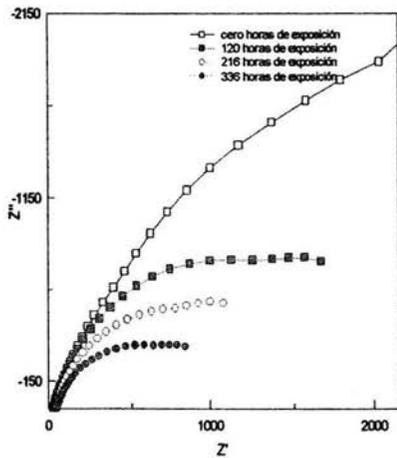


Figura 21. Curvas de Nyquist y Bode para la aleación Al-5.3% at. Zn-7.5% at. Mg, durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

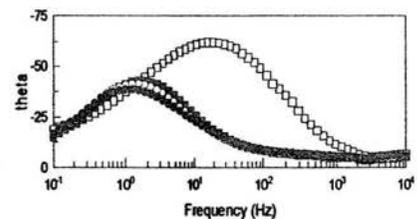
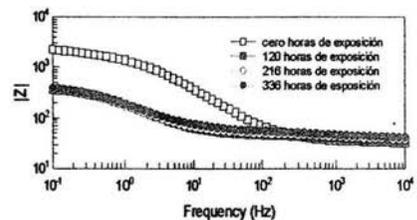
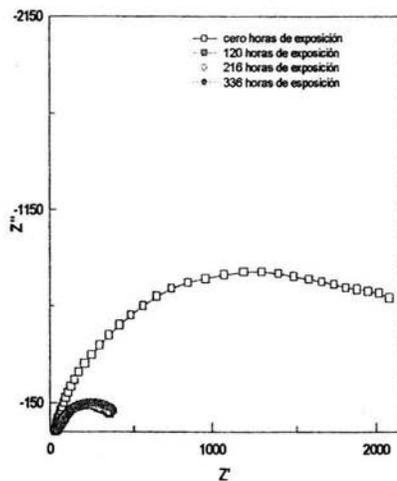


Figura 22. Curvas de Nyquist y Bode para la aleación Al-5.3% at. Zn-8.5% at. Mg, durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

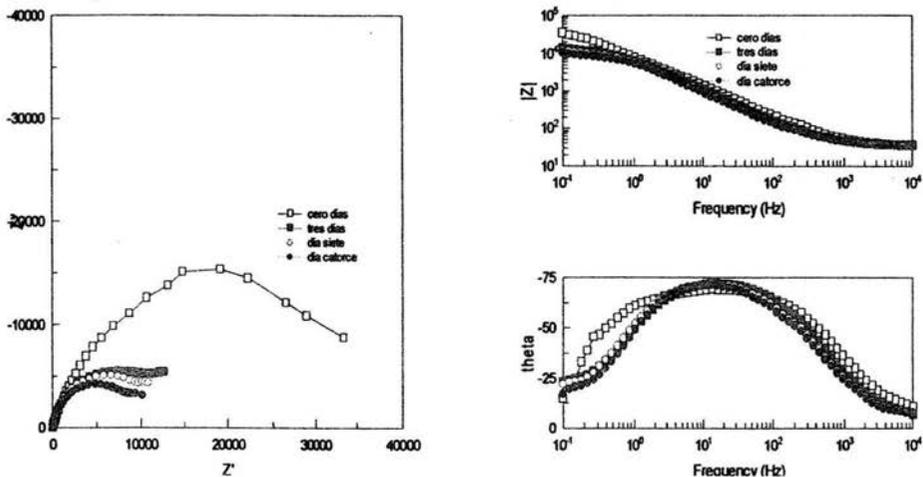


Figura 23. Curvas de Nyquist y Bode para una aleación Al comercial durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%

4.2.4 Espectros de impedancia de las muestras 55Mg, 65Mg, 75Mg, 85Mg a través del tiempo.

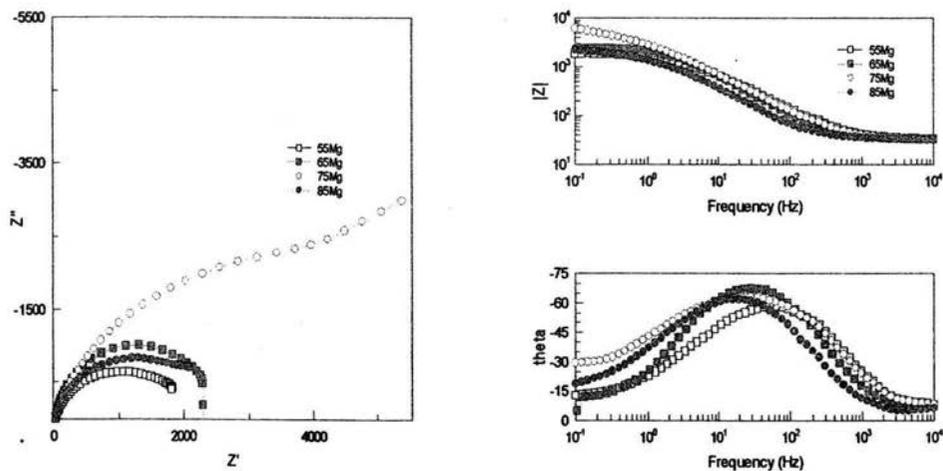


Figura 24. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones, al inicio de la exposición en una solución de NaCl al 3%.

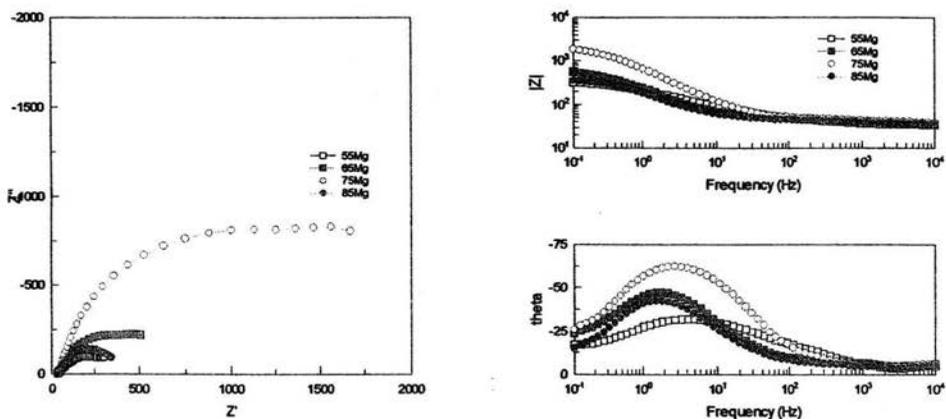


Figura 25. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones, a las 130 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

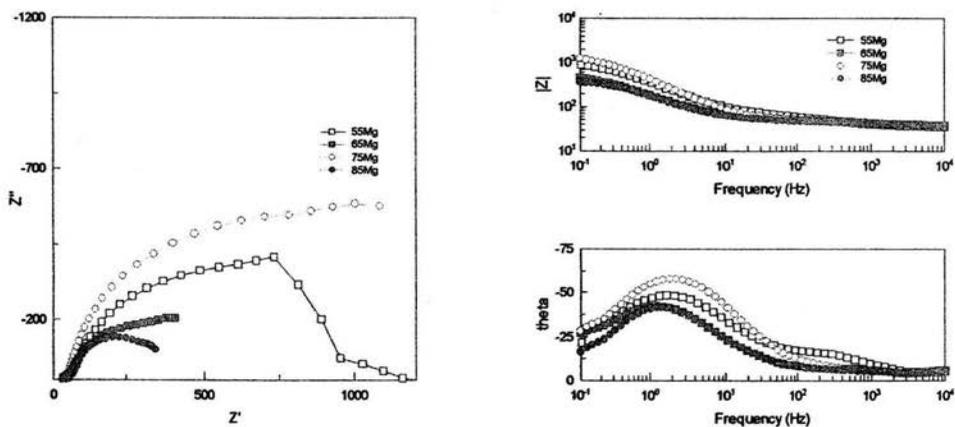


Figura 26. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones, a las 216 horas de la exposición en una solución de NaCl al 3%.

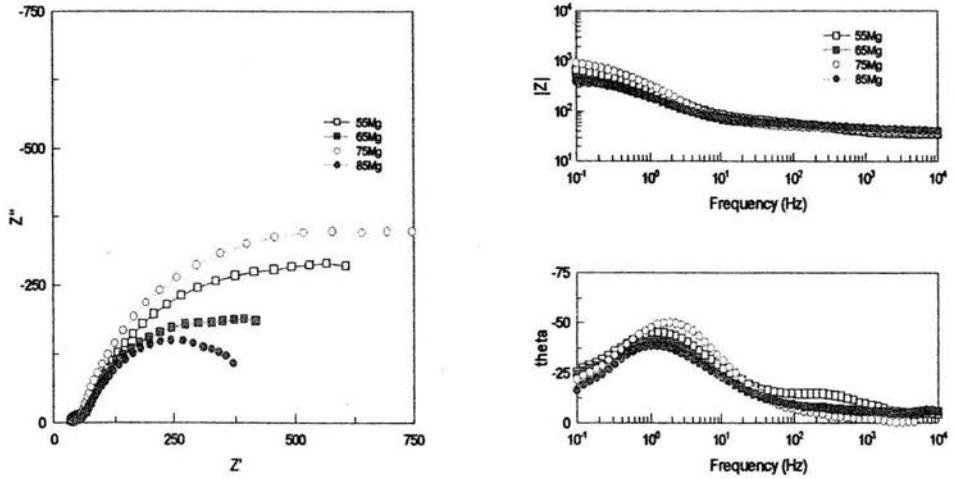


Figura 27. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones, a las 336 horas de la exposición en una solución de NaCl al 3%.

4.2.5. Gráficos de Impedancia y Rp vs. Tiempo

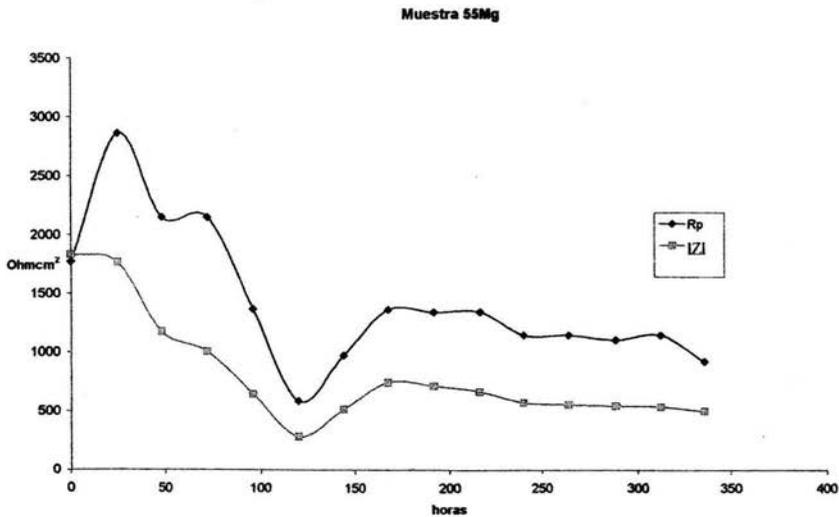


Figura 28. Curvas de valores de Rp y $|Z_1|$ vs tiempo de la aleación Al-5.3% at. Zn-5.5% at. Mg. Durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

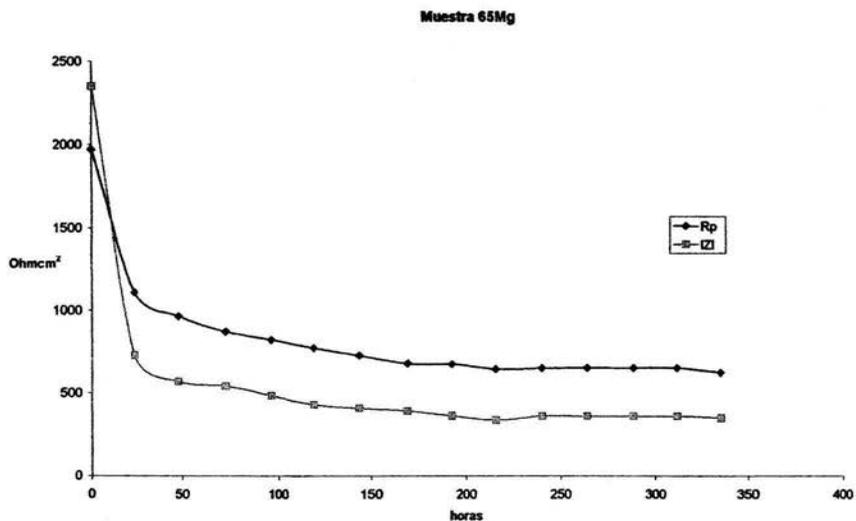


Grafico 29. Curvas de valores de Rp y IZ1 vs tiempo de la aleación Al-5.3% at. Zn-6.5% at. Mg. Durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

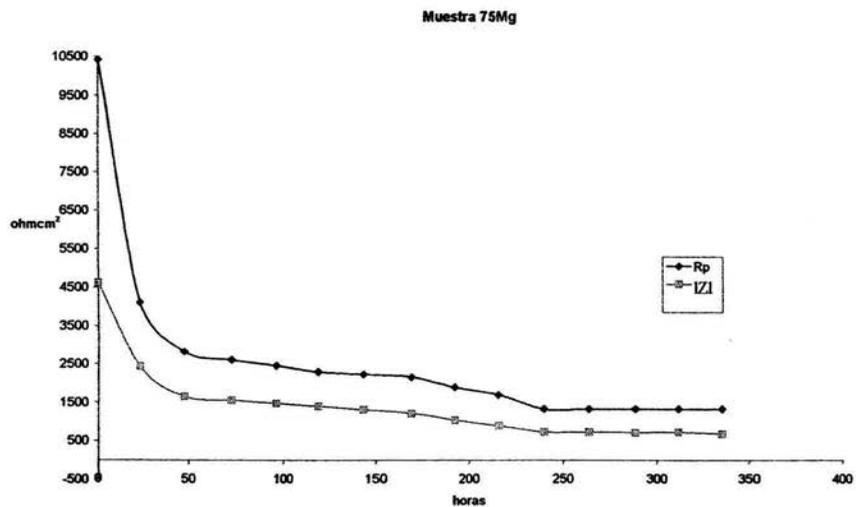


Figura 30. Curvas de valores de Rp y IZ1 vs tiempo de la aleación Al-5.3% at. Zn-7.5% at. Mg. Durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

Muestra 85Mg

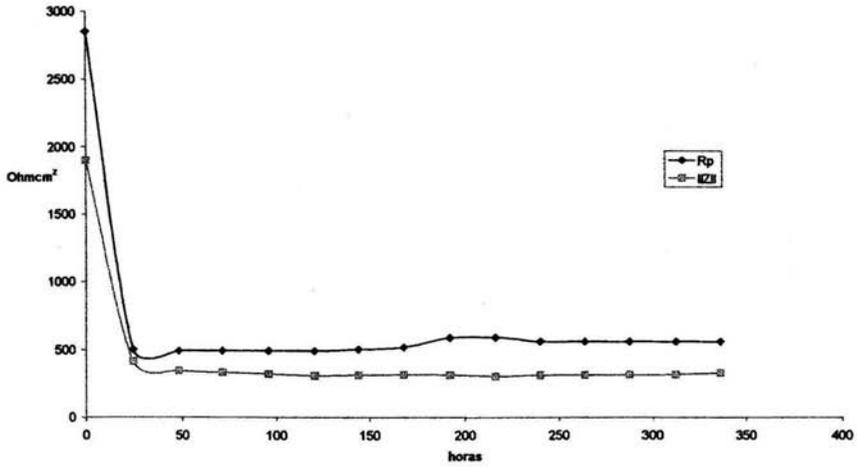


Figura 31. Curvas de valores de Rp y IZI vs tiempo de la aleación Al-5.3% at. Zn-8.5% at. Mg. Durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

Muestra Aluminio

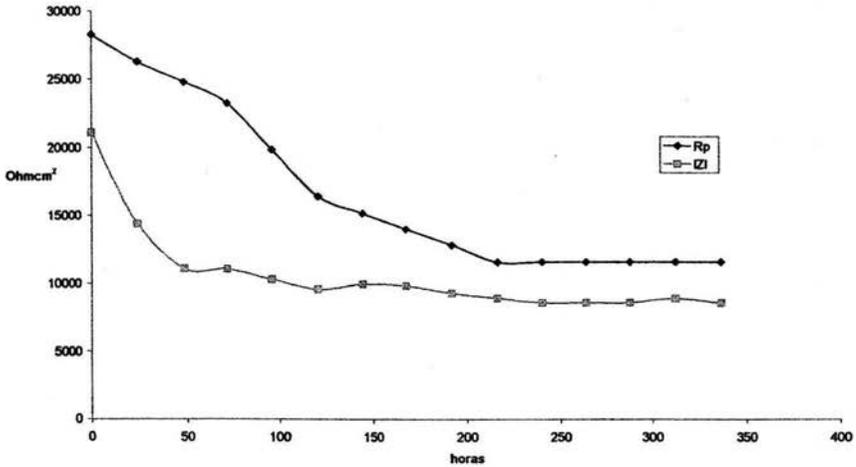


Figura 32. Curvas de valores de Rp y IZI vs tiempo de la aleación Al-5.3% at. Zn-8.5% at. Mg. Durante las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

4.2.6 Eficiencia electroquímica.

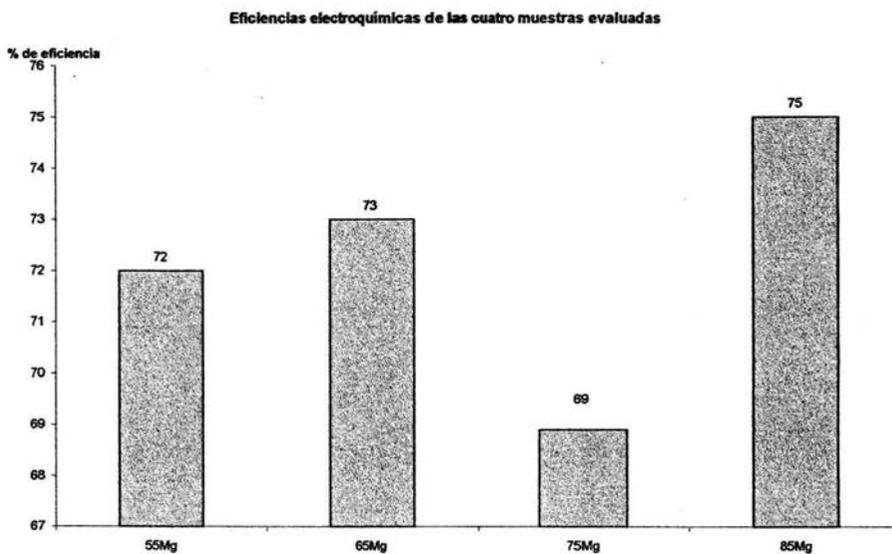
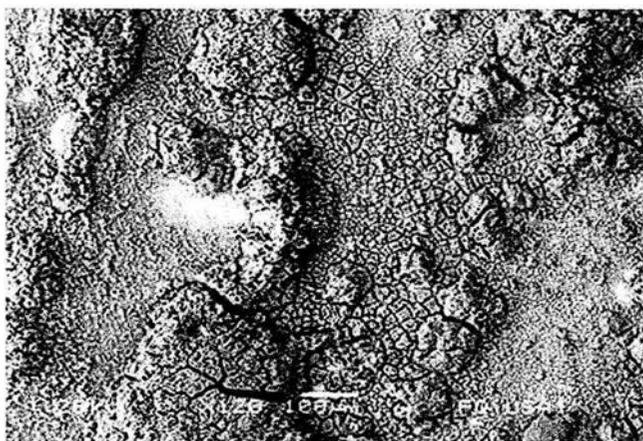


Figura 33. Eficiencias electroquímicas de las cuatro muestras evaluadas con la técnica DNV

4.3. Morfología de los Productos de corrosión



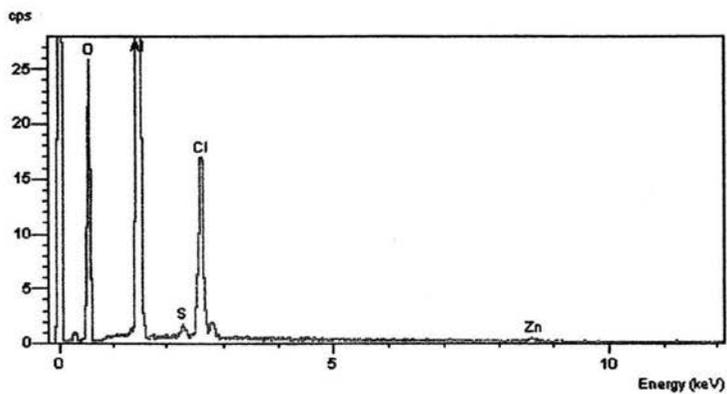


Figura 34. a) Micrografía de MEB presentando la morfología de los productos de corrosión de la aleación Al-5.3% at. Zn-5.5% at. Mg. Después de las 336 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%, b) espectro de EDAX presentando los elementos encontrados en los productos de corrosión.

CAPITULO V:

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La microestructura de las muestras fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, los cuatro especímenes presentan de manera general los mismos patrones de solidificación, aparece un crecimiento dendrítico cuya matriz es la solución sólida α -Al, en el espacio inter-dendrítico aparece el eutéctico formado por α -Al + τ , esta fase τ ($Al_2Mg_3Zn_3$) aumenta según incrementa la cantidad de Mg en la aleación. Bruzzone et al.(6) y Valdez et al.(16), son algunos de los investigadores que han reportado estas mismas características en sus trabajos.

En la muestra 55Mg se observan apenas pequeñas cantidades de agujas en el inter-dendrítico que aparecen adheridas a las dendritas α -Al, el microanálisis de estas agujas reporta cantidades de elementos de una fase que podría corresponder a la fase τ .

En la muestra 65Mg la cantidad de agujas que se revela es mayor, visualmente, en el espacio inter-dendrítico e incluso aparecen minúsculas cantidades de estas agujas en la matriz α -Al, también se observan zonas luminosas que obedecen a elementos mas ligeros y microporosidades.

La muestra 75Mg es donde se observa la menor cantidad del precipitado en forma de agujas, sin embargo aparece mayor cantidad de inter-dendrítico atrapado en las matriz.

En la muestra 85Mg aparecen finas agujas dentro de la matriz α -Al. Este precipitado aparece en mayor cantidad en esta muestra tanto dentro de la matriz como en el espacio inter-dendrítico. Según la hipótesis planteada este intermetálico, que podría ser la fase τ , es el causante de la activación de las aleaciones, rompiendo la capa de oxido de aluminio formada sobre ellos y por lo tanto funcionan como ánodos de sacrificio.

Por otro lado, durante las 336 horas de exposición se monitoreo el potencial de corrosión de cada una de las aleaciones. En la figura 17 se presentan estos resultados, los potenciales al inicio de la exposición varían de acuerdo a la composición de cada aleación presentando el valor más activo la muestra 75Mg y el valor más positivo la muestra 55Mg. Estos potenciales tuvieron variación durante los primeros días de exposición empezando a ser estables a partir de las 168 horas, después de este tiempo el potencial más activo lo presento la muestra 85Mg con un potencial de -1048mV vs ECS. Cabe destacar que la muestra 55Mg presenta un aumento

repentino del Ecorr a las 120 horas esto podría deberse a alguna polarización del equipo utilizado y que ha tenido injerencia en los resultados con las otras técnicas utilizadas

Con el objetivo de evaluar la velocidad de corrosión de estas aleaciones se realizaron las curvas de polarización mediante la técnica de extrapolación de Tafel que se presentan en la figura 18. De estas cuatro muestras la 85Mg, estando de acuerdo con los resultados obtenidos en el monitoreo de Ecorr vs tiempo, presento el potencial más activo. Esta misma muestra presenta un comportamiento diferente a las tres muestras restantes. El valor de la pendiente anódica de esta aleación es de 103 mV/década, con mucha diferencia respecto a las pendientes de las otras aleaciones

El comportamiento electroquímico de estas muestras fue evaluada mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, en la figura 17 se observa el comportamiento de la muestra 55Mg que al inicio de la exposición presenta una sola constante de tiempo y un valor de impedancia alto; conforme transcurre el tiempo de exposición este valor de impedancia encuentra su valor menor y gráficamente se puede observar un valor de capacitancia pequeño. A las 216 horas de exposición se observa un valor intermedio de impedancia y la aparición de otra constante de tiempo a altas frecuencias, este mismo comportamiento se presenta hasta el final de la exposición. Más adelante se podrá observar el comportamiento de estos valores de impedancia con respecto al tiempo de cada una de las muestras.

Para la muestra 65Mg, cuyo comportamiento se presenta en la figura 18 se observa gráficamente un aumento en el valor de la impedancia al inicio de la exposición en comparación con la muestra anterior. Pero conforme pasa el tiempo este valor de impedancia disminuye hasta llegar a ser parecidos en el tiempo de exposición restante. Únicamente se presenta una constante de tiempo en este comportamiento, teniendo desfaseamiento en el ángulo de fase.

Para la muestra 75Mg el comportamiento se presenta en la figura 19. En esta muestra se observa claramente como a través del tiempo los valores de impedancia disminuyen. También se observa gráficamente como el valor de la capacitancia de la doble capa tiene un valor muy grande respecto a las dos muestras anteriormente explicadas. Únicamente existe la presencia de una constante de tiempo

Para la muestra 85Mg, figura 20, se observa un comportamiento similar a la muestra 65Mg, ya que al inicio de la exposición se obtiene una impedancia muy alta y con el paso del tiempo esta impedancia disminuye hasta permanecer constante. Existe la presencia de una sola constante de tiempo y un desplazamiento en ángulo de fase del inicio de la exposición hasta las 120 horas. R. Orozco-Cruz et al; (17,18) han presentado este tipo de comportamiento en sus diferentes trabajos.

Con el objetivo de tener una referencia en el comportamiento electroquímico de estas aleaciones base aluminio se llevo a cabo la evaluación del aluminio comercial utilizado en la fabricación de las aleaciones anteriormente señaladas. El comportamiento del aluminio se presenta en la figura 21, en la cual se puede observar una impedancia muy alta, precisamente debido a la película de Al_2O_3 formada sobre su superficie, y que al paso del tiempo esta impedancia disminuía pero permaneciendo estos valores cercanos al primer valor obtenido.

De estas cuatro muestras cabe destacar que el posible mecanismo de corrosión en primera instancia, es la formación de una película de óxido de aluminio con resistencia a la corrosión muy alta estando de acuerdo con los valores de impedancia obtenidas al inicio de la exposición y que conforme avanzaba el tiempo esta película desaparece debido a la activación del material, que en este caso es por la aparición de zonas anódicas que podrían ser los precipitados hallados durante la caracterización metalográfica.

En las figuras 22, 23, 24 y 25 se presentan los comportamientos de las cuatro muestras ha diferentes tiempos de exposición. En estas cuatro graficas de impedancia se observa la comparación entre las diferentes muestras y al inicio de la exposición la muestra 75Mg es la que presenta el valor más alto de impedancia así como también el valor más alto de la capacitancia siguiéndole en este orden la muestra 65Mg 85Mg y 55Mg, presentando solamente una constante de tiempo. Con el paso de las horas los valores de impedancia fueron disminuyendo y hubo un desplazamiento en el ángulo de fase, esto se puede observar claramente en la figura 23. En los días subsecuentes del experimento se observa que la muestra 85Mg es la que presenta menor impedancia, aduciendo esto que el contenido de magnesio tiene ingerencia en el comportamiento electroquímico de estas aleaciones en una solución que contiene cloruros.

En los comportamientos de la impedancia y R_p durante la evolución del experimento, figuras 26, 27, 28 29 y 30, fueron comparadas con el objetivo de conocer si presentaban la misma tendencia, objetivo que fue alcanzado ya que en las figuras se observan estas tendencias. Cabe destacar que el valor de impedancia obtenido para todas las muestras fue seleccionada a una frecuencia de 0.2136Hz, tomando como ejemplo de comparación un trabajo realizado por Liou et al (19), y los valores de R_p fueron obtenidos mediante la técnica durante las 336 horas de exposición.

Como fue discutido en la sección de E_{corr} vs tiempo el comportamiento de la R_p y la impedancia en la muestra 55Mg existe este desplazamiento del valor de R_p y IZI en dirección negativa saliéndose del comportamiento de tendencia de la muestra. Volviendo a recalcar que pudo deberse a una polarización del equipo utilizado exactamente a las 120 horas de exposición

Por lo que respecta a las siguientes muestras se observa claramente la tendencia a disminuir el valor de la impedancia estando correlacionados con los resultados obtenidos de R_p reforzando la hipótesis de activación de la aleación en el tiempo.

Por ultimo la figura 31 presenta la morfología de los productos de corrosión obtenidos en la muestra 55Mg y que es característica de las otras. Estos productos son de color grisáceo y fácilmente desprendibles de la superficie del material. De acuerdo al espectro obtenido mediante EDAX se observa la presencia de oxígeno y cloro en esos productos formando posibles óxidos e hidróxidos de zinc, magnesio y aluminio, así también la formación de cristales de NaCl ⁽²⁰⁾.

CAPITULO V I:

CONCLUSIONES

Después de haberse llevado a cabo el desarrollo experimental y la discusión de resultados de este trabajo, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1.- La técnica de microscopía electrónica de barrido fue una herramienta esencial para el conocimiento de la microestructura de la aleación, presentando todas las muestras los mismos patrones de solidificación con un crecimiento dendrítico de matriz α -Al y una zona interdendrítica (eutéctico) α -Al + τ .

2.- La cantidad de precipitados encontrados tanto en la zona interdendrítica como en la matriz fue aumentando conforme aumentaba el contenido de magnesio en cada aleación.

3.- Los resultados de impedancia electroquímica demuestran que esta técnica es una herramienta excelente para evaluar los procesos de electrodo. De las cuatro muestras ensayadas, la muestra 85Mg fue la que presentó mejor eficiencia electroquímica. Esta misma muestra presentó los valores más bajos de impedancia.

4.- Por ser aleaciones de nueva generación y con el objetivo de propuesta para sustituir a las aleaciones comerciales que existen como ánodos de sacrificio, los valores de eficiencia electroquímica obtenidos son aceptables. El estudio de mas aleaciones se esta llevando a cabo.

5.- Los productos de corrosión encontrados son productos no tóxicos ni contaminantes al ecosistema marino, ya que uno de los objetivos de esta investigación es disminuir o erradicar la contaminación del ambiente marino con partículas de elementos pesados (Hg, In)

6.1. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

Debido a la falta de tiempo y a algunos imponderables en la realización de este trabajo se hace la siguiente recomendación para trabajos futuros:

- Realizar un tratamiento térmico de envejecido con el objetivo de precipitar homogéneamente los intermetálicos presentes en los límites de grano y ver la relación que tienen estos en la eficiencia electroquímica del material.
- Realizar un análisis cuantitativo de las fases presentes en el material.
- Con el objetivo de obtener datos precisos de la cantidad de drenaje de corriente real de estas aleaciones, es necesario montar una estructura de acero conectado eléctricamente a cada una de estas aleaciones formando una celda galvánica.
- Debido a la problemática existente en la práctica, en los buques de la armada de México cuando se encuentran en navegación, es necesario la evaluación de estos materiales bajo diferentes condiciones de flujo. Esto es utilizando el electrodo de cilindro rotatorio.
- Evaluar el efecto de las impurezas presentes en la aleación sobre el comportamiento electroquímico del material.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO VII:

BIBLIOGRAFÍA

-
1. Ávila Javier, Genescá Joan. "Mas allá de la herrumbre". Fondo de cultura económica, México 1999, tomo I.
 2. Ávila Javier, Genescá Joan. "Mas allá de la herrumbre, la lucha contra la corrosión". Fondo de cultura económica, México 1999, tomo II.
 3. Morgan John. "Cathodic Protection". NACE, USA 1993
 4. ASM Handbook. Vol. 13 Corrosion. ASM International. Marine Corrosion, pp 893-924
 5. Nigel Warren. "Metal corrosion in boats" Sheridan House, USA 1998 cap 7, cap 14.
 6. Bruzzone G, Barbucci A, Cerisola G. "Effect of intermetallic compounds on the activation of aluminium anodes", Journal of alloys and compounds, 247 (1997) 210-216
 7. A. R. Despic, J. Appl. Electrochem, 6, 499 (1978)
 8. M. Salleh, Ph. D. Thesis, UMIST, Manchester United Kingdom, 1978
 9. J. B-Clark. Trans. Am. Soc. Met. 53,295(1961)
 10. G.M. Kuznetsov A. D. Barsukov, Izv, Akad. Nauk, SSSR Met. 4, 198 (1986)
 11. Ricardo Orozco. "Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos" Tesis de maestría. UNAM. México 2001
 12. Mendoza, Duran, Genescá. "Espectroscopia de impedancia electroquímica". Primera jornada sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica. Querétaro, Mayo 2001.
 13. Antonio López. "Impedancia electroquímica" XIX Congreso Nacional de Electroquímica, San Luis Potosí, Mayo 2004.

-
14. R Cottis. Turgoose. "Electrochemical impedance and noise. Serie corrosion testing made easy. NACE international USA 1999
 15. A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone y A. Saccone: *Electrochim. Acta* 42, 2369 (1997)
 16. Valdez S, Genesca J, Mena B, Juárez- Islas J. A. "Evaluation of an Al-Zn-Mg-Li alloy/potential candidate as Al-sacrificial anode" *Journal of Materials Engineering and Perform.* 2001 10:596-601
 17. R. Orozco-Cruz, Genesca J, Juarez-Islas J. A. "Desarrollo y evaluación electroquímica de una aleación Al-Zn-Mg". Topico 1.corrosión: T1-8P. Memorias del XVIII Congreso Nacional de Electroquímica, Chihuahua, Chih.
 18. R. Orozco-Cruz, Genesca J, Juarez-Islas J.A. "Comportamiento electroquímico de aleaciones Al-Zn-Mg". Corr-11. Memorias del XIX Congreso Nacional de Electroquímica, San Luis Potosí, SLP, 24-28 mayo 2004.
 19. Y. M. Liou, S. C. Chung, W. J. Tsai and H. C. Shih. "Current efficiency distribution in aluminium anode metallurgical and electrochemical studies". *Corrosion Prevention and Control*, june 2000.
 20. R. Orozco-Cruz. Tesis doctoral a ser presentada. FQ-UNAM
 21. Shreir L. "Corrosion" Newnes Butterworths, Londres 1979, vol. 2 cap. 11
 22. Castellan Gilbert. "Fisicoquímica" Pearson México 1998, cap 34
 23. Slickers Karl "Automatic Atomic-emission-spectroscopy" Typography and Production, Alemania 1993, cap 2, cap 3, cap 4.
 24. Askeland "Ciencia e ingeniería de los materiales" International Thompson, México 1998, cap 20

DNV RP B401 (1993)
**RECOMMENDED PRACTICE FOR ACCELERATED
LABORATORY TESTING OF SACRIFICIAL ANODE MATERIALS
WITH THE OBJECTIVE OF QUALITY CONTROL.**

A.1 GENERAL

A.1.1 This laboratory test procedure is intended for quality control of Al-base and Zn-base anode materials during production of sacrificial anodes. The results are not applicable to cathodic protection design because electrochemical data from short-term testing will tend to be non-conservative with respect to long-term performance in the field.

A.1.2 The operator may require that testing shall be carried out in a laboratory independent of the anodes manufacturer.

A.2 SAMPLING AND PREPARATION OF TEST SPECIMENS

A.2.1 Unless otherwise specified by the Operator, quality control of electrochemical properties shall be carried out for each 15 tonnes of anodes ("batch") produced.

A.2.2 Specimens for testing may be either cut from a produced anode of each batch or cast separately.

A.2.3 One cylindrical specimen with a diameter of 10 ± 1 mm and length of 50 ± 5 mm is to be machined from each sample material. Adequate marking is to be maintained throughout preparation and testing.

A.2.4 A hole (about 2 mm diameter) is to be drilled and tapped on one of the ends for connection on support rod in titanium. The support rod shall have an electrically insulating coating on all areas that are exposed to the test solution.

A.2.5 Prior to exposure, the test specimens are to be rinsed in tap water and then in ethanol or equivalent. After drying, the specimens are to be weighed to the nearest 0.1 mg.

A.3 EQUIPMENT AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

A.3.1 After mounting the support rod, the specimen ends are to be coated by a suitable sealing compound such as neoprene glue or silicone rubber.

A.3.2 The testing solution may be natural seawater, artificial seawater according to ASTM D1141 86 (constituents other than Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} may be deleted) or 3% (weight) sodium chloride solution.

A.3.3 A minimum of liters per specimens shall be used. The solution shall be continuously purged with air and shall not be exchanged during the test period. The temperature shall be maintained at $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

A.3.4 Each specimen shall be suspended in the centre of an uncoated cylindrical steel screen or pipe segment, the surface area of which shall be minimum 20 times the anode specimen area, i.e. minimum cm^2 approximately.

A.3.5 Galvanostatic control shall be effected by means of a D.C. constant current source. The specimen and steel cathode are to be coupled to the positive ('Hi') and negative ('Lo') terminals respectively. Multiple testing cells may be connected in series to one D.C. source.

A.3.6 A current integrator, e.g. a copper coulometer or some electronic device capable of determining the total discharged current to an accuracy of $\pm 2\%$, shall be inserted into the circuit containing one or more test cells arranged in series.

A.3.7 The current through the cell(s) shall be adjusted to provide anodic current densities, based on the initial exposed specimen surface area, in accordance with the following scheme:

Day 1: 1.5 mA/cm^2

Day 2: 0.4 mA/cm^2

Day 3: 4.0 mA/cm^2

Day 4: 1.5 mA/cm^2

The current density shall be controlled to an accuracy of $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ and shall be maintained for a period of 24 ± 1 hours. The total testing time shall be 96 ± 4 hours.

A.3.8 At the end of each period (A.3.7), the anode potential shall be measured at 3 positions per specimen. A standard reference electrode with an electrolyte bridge (e.g. a Luggin capillary) is to be applied. The tip of the bridge is to be positioned within 1 mm from the specimen surface. The specimen shall not be cleaned of corrosion product prior to measurements.

Where a reference electrode other than Ag/AgCl/seawater is used, the reference electrode type shall be stated with the recorded reading, together with the reading converted to Ag/AgCl/seawater.

A.3.9 After completion of the full test period, the specimens shall be cleaned of corrosion products. Al-base specimens are to be cleaned for 10 min. at 80°C in a solution containing 20g chromium trioxide, and 30ml conc. Phosphoric acid per liter water. Zn-base specimens shall be immersed for 2 hours in a saturated ammonium chloride solution at ambient temperature. Specimens are subsequently to be rinsed in tap water, thereafter in ethanol or equivalent, dried and weighed to the nearest 0.1mg.

A.3.10 The electrochemical efficiency (ϵ =Ah/kg) is to be calculated from.

$$\epsilon = \frac{C \times 1000}{W}$$

Where C is the total current charge in ampere-hour and W is the specimen weight-loss in grams.

A.4 ACCEPTANCE CRITERIA AND RE-TESTING

A.4.1 The measured potentials and calculated efficiency shall meet the requirements for quality control stipulated in the anode manufacturing specifications.

Typical values are 2300 to 2700 Ah/kg and 750 to 780 Ah/kg for Al-base and Zn-base anode materials respectively.

A.4.2 In case of failure to meet the specified requirements, re-test may be carried out on 3 specimens for each heat of the batch (see A.2.1). Failure of any specimen to meet the specified requirements shall lead rejection of all anodes from the heat(s) involved.

A.5 DOCUMENTATION

A.5.1 The test report shall contain all relevant data for the test material (heat number, chemical composition and casting date). Specimen preparation, test equipment and procedures shall be outlined.

A.5.2 All recorded potentials shall be presented in a tabular form. Anode weight loss and total current charge shall be given in addition to the calculated electrochemical efficiency.