

105  
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENADO Y APROBADO  
FAC. DE QUIMICA

**"PROPUESTA DE NORMA PARA ANODOS  
DE ALUMINIO POR METODOS ELECTROQUIMICOS"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A  
MARIA OSBELIA MONSALVO DEL RIO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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).

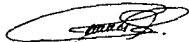
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. GENESCA LLOGUERAS JUAN
Vocal	Prof. CARRANCO PEREZ ANA ISABEL
Secretario	Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS
1er. suplente	Prof. RAMOS MEJÍA AURORA DE LOS ÁNGELES
2do. suplente	Prof. GONZÁLEZ SÁNCHEZ JORGE ANTONIO

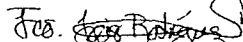
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA  
Laboratorio de Corrosión  
Edificio D, Facultad de Química, UNAM

Asesor



Ing. Carlos Rodriguez Rivera

Supervisor Técnico



Dr. Francisco J. Rodriguez Gómez

Sustentante



Maria Osbelja Monsalvo Del Rio

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A dios**

*Por colocarme en este lugar dándome vida y salud brindándome la oportunidad de compartir todo este tiempo con una esta gente, con sus dificultades y momentos de felicidad, por que me ha rodeado de personas increíbles que han influido en mi crecimiento, personal como profesional*

### **A mis padres**

*Es: mi mamá Ríos Pérez y Juan Monsalvo Cardenas, les agradezco que me hayan dado ese regalo tan maravilloso que es la vida y por haberme enseñado que el trabajo, la dedicación y la responsabilidad son los medios para alcanzar todos las metas*

*Es: especial a mi madre, con gran admiración, por que con su amor, su entrega siempre incondicional y su apoyo en todo momento han guiado en el arduo camino de la vida*

### **A Adriana Monsalvo Del Río**

*Por que con su sonrisa infantil y de inocencia me motivaron para alegrar mi vida saliendo día a día de la meta que me dije. Gracias por su cariño y apoyo brindado*

### **A mis Hermanos**

*Ana Lidia Monsalvo*

*Fernando Monsalvo*

*Adriana Monsalvo,*

*Por brindarme su apoyo en todo momento y estar siempre conmigo*

*Al Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez*

*Por su gran apoyo y comprensión incondicional durante la realización de este trabajo además de un guía un amigo por su gran sencillez. Gracias*

*Al Ing. Carlos Rodríguez Rivera*

*Por sus consejos y dedicación creyendo en mi ayudándome a ser mejor. Gracias por aconsejarme.*

*Al Dr. Juan Guenesea Lloquerias*

*Por sus consejos y dedicación durante la revisión de este trabajo que fueron parte importante para mi en la formación como ingeniero. Gracias.*

*A la profa Ana Isabel Carranco*

*Por su apoyo, sus consejos por creer en mi y ayudarme a ser mejor. Gracias*

*Al Dr. Javier Cruz Gomez*

*Por haber tenido confianza en mi, abrirme las puertas del Laboratorio y apoyarme en la realización de este trabajo*

*A mis amiga Isabel Almeyda*

*Por sus consejo y apoyo cuando mas lo necesite. Gracias*

*A un Amigo*

*Por su gran cariño y paciencia durante todo este tiempo. Gracias.*

*A todos mis amigos*

*Por ser un ingrediente importante en el sabor de esta vida. A todos aquellos quienes en su momento hicieron posible mi sueño universitario de estudio y amistad. Nombrarlos sería injusto ya que son demasiados y todos son para mí más que nombres, son momentos de cada un de las etapas de vida, dándome demasiadas alegrías como para unos renglones. Gracias por ser ustedes mismos y por aceptarme como soy. Nunca los olvidaré.*

*A los profesores de la Facultad de Química, que con su generosidad al compartir sus conocimientos nos mostraron que el ser universitario no es un privilegio si no una obligación con la Universidad y con nosotros. Gracias*

*A la Facultad de Química*

*Por que todo el tiempo que pase en ella, en sus pasillos y salones el cual aprendí más que Química aprendí que el esfuerzo, la solidaridad y la dedicación son valores que nos forjaron como seres humanos de bien, valorando la verdadera amistad y el compañerismo*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México*

*Por darme la oportunidad de sentir el orgullo de ser Universitaria. Nuestra escuela donde solo nos hicimos profesionistas, aprendiendo lo que significa ser humano y aceptarnos como somos se nos permitió tener libertad.*

*Gracias a todos los del grupo de corresponsión.*

## **DEDICATORIAS**

*A mis padres*

*Por que gracias a su comprensión, apoyo incondicional y consejos he llegado a realizar una de mis más grandes metas la cual constituye una de las herencias más valiosa que pude recibir. Con toda admiración y cariño dedico a ustedes.*

*A mis amigos y profesores*

*Es una muestra de cariño y reconocimiento a tantos momentos felices que hemos compartido y al apoyo que han dado siempre especialmente durante el desarrollo y culminación de esta etapa tan importante de mi vida.*

*La vida me a regalado muchos años de convivencia momentos muy felices. Admiro esa fuerza de voluntad el optimismo y tensoon ante la vida. Gracias por los consejos el apoyo y la comprensión recibida.*

*A mis sobrinos*

*Por que una sonrisa suya es suficiente para alegrar mi vida.*

*A mi abuelita*

*Por su apoyo y comprensión*

*A la memoria de mis abuelitos: Lidia, Timoteo y Luis*

*Por que el recuerdo de ellos que llevaré por siempre en mí, me motiva para seguir adelante y buscar la superación día con día, aunque no haya tenido la fortuna de conocerlos.*

*A mis tías y tíos*

*Por el cariño que cada uno de ellos me ha brindado a su manera y acosejarme en el camino para que se hiciera menos pesado.*

*A una persona en especial*

*Por el amor sincero e incondicional por traer a mi vida felicidad una gran ilusión y esperanza en el futuro. En especial por la comprensión y paciencia que has tenido durante este tiempo por las palabras de aliento y la motivación brindada para la cristalización de uno de mis sueños más preciados. Te recuerdo hoy mañana y siempre.*

*A toda mi familia*

*Por la contribución de una u otra forma para el desarrollo y la culminación de esta etapa trascendental de mi vida.*

*A Dios*

*Por haberme regulado a mis padres por ser un ejemplo a seguir y por su cariño y comprensión espiritual.*

*"Nunca te enorgullezcas de los frutos de tu inteligencia. Solo eres dueño del esfuerzo que pusiste en su cultivo, de lo que logras, nada más eres un espectador. La inteligencia es como una flecha una vez que se aleja del arco, ya no la gobierna nadie, su vuelo depende de tu fuerza, pero también del viento y ¿por qué no decirlo?, del destino que camina detrás de ella."*

*"Todo los seres, por el hecho mismo de serlo, tienen atributos, expresiones de su esencia, voces que revelan origen y condición. El atributo de los seres no es un adorno ni una cualidad que viene de fuera, al acaso. Su atributo es como la emanación del agua que hierve, es agua y no es agua. Así el atributo del mar es el oryuzlo, el atributo del sol, la autoridad, el atributo del hombre, la dignidad."*

## **INDICE.**

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
 <b>CAPITULO I</b>	
<b>MARCO TEORICO</b>	
1.1 HISTORIA	7
1.2 Corrosión	9
1.2.2 Celdas de Corrosión	10
1.3 FUNDAMENTO ELECTROQUÍMICO	14
1.3.1 Diagramas de Pourbaix	16
1.3.2 Cinética	18
1.3.3 Cinética de un proceso de corrosión en solución acuosa	20
1.4 PROTECCIÓN CATODICA	23
1.4.1 Protección catódica con ánodos galvanicos	31
1.4.2 Intensidad de corriente impresa	34
1.5 CARACTERISTICAS ELECTROQUÍMICAS DEL ALUMINIO	36
1.6 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	39
1.6.2 Diagrama de Nyquist	41
1.6.3 Diagrama de Bode	41
1.6.4 Diagrama de Fase	42
1.6.5 Técnicas basadas en el concepto de impedancia	43
1.7 CIRCUITOS EQUIVALENTES	46
1.7.1 Concepto de Capacitancia	47
1.7.2 Concepto de Inductancia	48
1.7.3 Concepto de reactancia	49
1.7.4 Circuito equivalente de una celda	49
1.7.5 Circuitos equivalentes en el caso de adsorción	58
1.8 DOBLE CAPA	63

## **CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL**

2.1 MATERIAL ANÓDICO	66
2.2 Preparación del electrolito	68
2.2.1 Electrolito del coulombímetro	68
2.2.2 Solución agua de mar sintética	69
2.3 MEDICIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO	70
2.4 MEDICIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO	70
2.4.1 Celda de prueba	70
2.4.2 Coulombímetro	71
2.4.3 Sistema	72
2.5 MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE	74

## **CAPITULO III RESULTADOS EXPERIMENTALES**

3.1 Análisis del material	77
3.2 Resultados obtenidos de potencial a circuito abierto	79
3.3 Resultados de potencial a circuito cerrado	81
3.4 Resultados obtenidos de impedancia electroquímica	83

## **CAPITULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1 Análisis de resultados del potencial a circuito abierto	96
4.2 Análisis de resultados del potencial a circuito cerrado	98
4.3 Capacidad de drenaje de corriente	99
4.4 Análisis de los diagramas de Nyquist	101
4.5 Análisis de los resultados del circuito equivalente	103
4.6 Discusión entre los dos circuitos equivalentes	114
4.7 Proceso de corrosión	115



## **CAPITULO IV CONCLUSIONES**

**Conclusiones**  
**Bibliografía**

**118**  
**120**

## **RESUMEN**

Se propone una metodología para la evaluación en el laboratorio con ánodos galvánicos o de sacrificio de Aluminio (Galvalum III), basándose en la Norma ASTM G97-89 para ánodos de Mg. Haciendo mediciones de potencial a circuito abierto, a circuito cerrado con una densidad de corriente de 0.65 mV/cm<sup>2</sup>. y de la capacidad de corriente de drenaje, para ver el comportamiento electroquímico de los ánodos durante los 21 días.

Al mismo tiempo de la experimentación se hicieron pruebas de impedancia donde se pudo observar cual fue el comportamiento electroquímico llegando a observar una inductancia y dos capacitancias.

Por lo que se pudo observar que estos ánodos tuvieron un buen comportamiento.

Actualmente los ánodos galvánicos comerciales están sujetos exclusivamente a una prueba para su aceptación o rechazo, la cual consiste en examinar su composición química

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad se viene observando un avance vertiginoso de la protección catódica en sus aspectos de aceptación como norma o especificación. Los grandes avances en la ciencia de los materiales, que han permitido progresos importantes en la fabricación de ánodos y circuitos electrónicos para aplicación de corrientes externas con control automático del potencial, ha sido sin duda una de las principales causas que ha permitido a la protección catódica sacar ventaja práctica y adquirir el status reconocido de ingeniería que actualmente tiene.

Un aspecto muy importante para el desarrollo económico de cualquier nación es el crecimiento tecnológico que cada país pueda tener. En México las innovaciones tecnológicas en cualquier campo de la industria surgen vía investigación científica y se dan encaminadas hacia dos vertientes, ya sea, mejorando el establecimiento de la normalización ya existente ó la creación de una nueva evaluación para un proceso de producción. La práctica e investigación van formando al investigador sobre determinados temas, como en este caso que nos enfocamos a la evaluación de ánodos de sacrificio, de los cuales se hará un estudio profundo para poder definir cuál es el medio al que son destinados, así como la composición de estos.

Actualmente un campo que está en auge dentro de la protección catódica en el agua de mar son los ánodos de sacrificio, principalmente los de aluminio y zinc, por su gran eficiencia que desde hace años y hasta la fecha encuentran entre los de mayor prestigio. Estos materiales debido a las altas eficiencias se diría que son los idóneos para la protección catódica en estructuras sumergidas en agua de mar.

Actualmente existen en México normas para evaluar ánodos de magnesio, surgiendo la necesidad de estandarizar a los ánodos de aluminio y zinc. De aquí es que se parte para la evaluación de ánodos de aluminio siguiendo la misma estrategia, haciéndole algunas modificaciones hasta llegar a resultados confiables para establecer su normalización.

La evolución en la utilización de ánodos de sacrificio en agua de mar está íntimamente ligada al descubrimiento de una serie de técnicas de protección que controlan la corrosión. Es por eso que una de las formas de proteger a las estructuras metálicas, trátase de tuberías enterradas, plataformas marinas, gasoductos, torres petroleras, cascos de embarcaciones, tanques de almacenamiento y toda clase de material metálico, principalmente de acero, que son susceptibles a la corrosión, es mediante "protección catódica". La protección catódica se puede realizar de dos formas:

Ánodos galvánicos.

Corriente impresa.

La principal propiedad que debe tener un ánodo galvánico es el rendimiento eléctrico, es decir, una alta capacidad de suministrar corriente eléctrica, para asegurar una buena protección de la estructura, que generalmente es acero. Un ánodo que proporciona la suficiente corriente eléctrica, al oxidarse y la cede a la estructura a proteger, entonces se dice que tiene una buena eficiencia electroquímica.

La eficiencia electroquímica puede ser calculada a partir de las Leyes de Faraday.

Los ensayos conducentes a determinar la capacidad de drenaje de corriente (CDC) de un ánodo de sacrificio dan lugar a resultados de una alta fiabilidad cuando se llevan a cabo en condiciones de servicio en el medio de trabajo. En el laboratorio, los resultados dependen de la geometría del espécimen, composición del electrolito, temperatura, densidad de corriente y duración del ensayo.

El último factor a tener en cuenta en las propiedades electroquímicas es el tipo de corrosión y naturaleza de los productos de corrosión. Una aleación que bajo condiciones de ensayo produce un depósito denso y pesado será fácilmente pasivable o dará lugar a una superficie rugosa y llena de picaduras durante el servicio. Un buen material ánodo debe formar un depósito poroso y ligero, presentando una superficie lisa y limpia.

La corrosión es la reacción de un metal o aleación con el medio en el que está en contacto, con el deterioro de sus propiedades mecánicas. La causa que impulsa al metal a corroerse es su inestabilidad termodinámica frente al medio natural (atmósfera, agua, suelo o producto químico) en el que se halla inmerso o en contacto.

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica una aproximación lógica para interpretar la corrosión es mediante métodos electroquímicos que en este caso se refiere especialmente a los ánodos de sacrificio de aluminio y zinc.

En este estudio se enfoca la atención a la protección catódica con ánodos galvánicos (ánodos de aluminio) galvalum III, para la normalización de estos.

**CAPITULO I**  
**MARCO**  
**TEORICO**

## **CAPITULO I**

### **MARCO TEORICO**

#### **1.1 HISTORIA.**

Cabe considerar a Sir Humphy Davy<sup>1</sup> como el pionero en la utilización de la técnica de protección catódica con fines anticorrosivos, debido a que fue el iniciador que la aplicó por primera vez en 1824 para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizando bloques de cinc. Con esta medida, si bien se lograba disminuir eficazmente la corrosión del forro de cobre, se reducía también notablemente el poder antincrustante del casco del buque, por lo que rápidamente fue desechada por el Almirantazgo Británico. Posteriormente, en 1890 Thomas Edison<sup>2</sup> desarrolla una patente de protección catódica con ánodos inertes

Cuando el acero sustituyó a los cascos navales de madera con envolturas de cobre, se acudió de nuevo a la utilización de la protección catódica con ánodos de cinc, en particular para disminuir los efectos galvánicos derivados de la utilización de hélices de bronce. Es en 1950 cuando esta técnica de protección adquiere de nuevo auge, esta vez debido a Barnard del Departamento de Defensa de Canadá, al especificar un sistema de protección catódica aplicable en la práctica y económicamente rentable. Desde esta época, los progresos se fueron sucediendo con rapidez dando paso de los sistemas convencionales de ánodos de sacrificio a otros más sofisticados de protección catódica por corriente impresa o impresa.



Así, la protección catódica, considerada más que nada como curiosidad científica al principio, adquirió en la década de los 60<sup>-5</sup> una tecnología avanzada, de tal modo que hoy en día se emplea ampliamente, en todos los medios acuáticos. Su campo de aplicación va desde la protección catódica de estructuras metálicas enterradas hasta instalaciones marinas (cascos de buques, tuberías submarinas, boyas, pantanales, plataformas petrolíferas, etc.), hasta su utilización para la prevención con cierta efectividad y bajo determinadas circunstancias de fenómenos de corrosión bajo tensión, fatiga con corrosión, desincrustación, etc.

En la actualidad se viene observando un avance vertiginoso de la protección catódica en su aspecto de aceptación como norma o especificación. Los grandes avances habidos útilmente en la ciencia de los materiales han permitido progresos importantes en la fabricación de ánodos y circuitos electrónicos para aplicación de corrientes externas con control automático del potencial, esto ha sido sin duda una de las principales causas que ha permitido sacar ventaja práctica de la protección catódica y adquirir el status reconocido de ingeniería que actualmente tiene.

## 1.2 CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro que ocurre cuando un metal reacciona con el ambiente que lo rodea. Los compuestos químicos formados (productos de corrosión) son óxidos o sales, los cuales determinan si se requiere o no protección.<sup>2,3</sup>

La causa que impulsa al metal a corroerse es su inestabilidad termodinámica frente al medio natural (atmósfera, agua, suelo ó producto químico ) en el que se halla inmerso o en contacto. Por lo que debe considerarse cuales reacciones entre el metal y su medio ambiente son termodinámicamente posibles y cuales otros factores pueden afectar la velocidad de reacción (velocidad de corrosión).

La corrosión de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de ininidad de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, en caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita una humedad relativa del aire del orden del 70% o superior.<sup>4</sup>

Existen 2 clases generales de reacciones de corrosión aquellas en las que existe una combinación directa de los metales con los elementos no metálicos y aquellas que primeramente se disuelven en ambientes acuosos y después se combinan con compuestos no metálicos en el ambiente para formar productos corrosivos

## 1.2.2 CELDAS DE CORROSIÓN

### El ánodo.

El ánodo es el área donde el metal va a la solución y donde la pérdida del metal se lleva a cabo. La primera reacción en la zona anódica ocurre cuando el hierro metálico va a la solución como ion ferroso con 2 electrones negativos liberados. En esta zona (zona I), los iones hierro reaccionan con los iones hidróxido en un precipitado transitorio el cual se forma en la interfase del metal corroído como se ve en la figura. No 1.2.2.

La reacción que se lleva a cabo en la zona II para formar  $Fe_3O_4$  es una de las reacciones más complicadas. Los iones hierro reaccionan con oxígeno y agua para formar  $Fe_3O_4$  con iones hidrógeno liberados. Por último en la zona III que es la más externa; sobre el ánodo se lleva a cabo la reacción más directa: Se forma el primer lugar  $Fe_2O_3$  y posteriormente,  $(Fe_2O_3)$ .<sup>12(4)</sup>

### El cátodo.

Las reacciones del cátodo son menos complicadas que las reacciones en el ánodo, además de ser extremadamente importantes en controlar la velocidad de corrosión. La reacción anódica no puede ocurrir a velocidades elevadas sin que los electrones formen parte de la reacción catódica como se ve en la figura No. 1.2.3

La primera reacción de neutralización es aquella donde reaccionan los iones hidrogeno con los electrones para formar hidrogeno gaseoso. La segunda consiste en la formación de una película adsorbida de hidroxidocloruros de Aluminio.

Es una reacción importante desde el punto de vista de la formación de los productos de corrosión, ya que los iones hidroxilo son fuertemente alcalinos.<sup>12 (b)</sup>

#### **El electrolito.**

El electrolito es la solución que rodea o cubre el metal. Una solución con baja conductividad o alta resistencia produce una baja reacción de corrosión. mientras que una solución con una alta conductividad o baja resistencia provoca una corrosión mayor.<sup>10 (a)</sup>

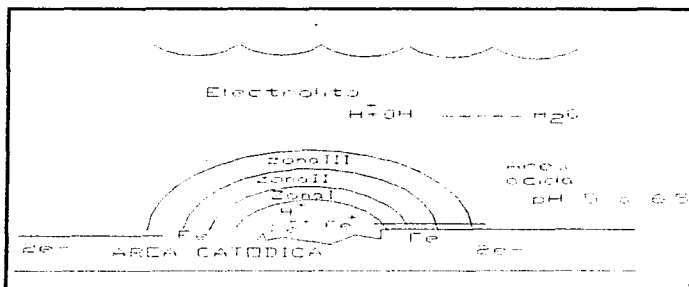


Fig. 1.2.2 Reacciones Anódicas.

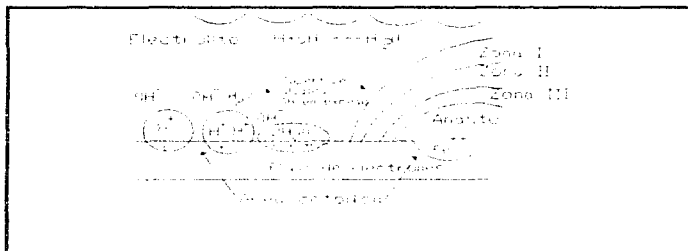


Fig. 1.2.3 Reacciones Catódicas.

### **El circuito externo**

Si existen 2 piezas de metal, deben estar en contacto o deben tener una conexión externa para que el proceso de corrosión tenga lugar.<sup>19 (b)</sup>

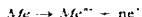
### **Oxígeno como factor.**

El oxígeno se utiliza para remover el ión hidrógeno del cátodo y para que electrones adicionales puedan ser neutralizados. Cuando el hidrógeno se acumula en la superficie como película de hidrógeno, los electrones no pueden ser neutralizados y se dice que la celda de corrosión se polariza.<sup>12 (c)</sup>

### 1.3 FUNDAMENTO ELECTROQUIMICO.

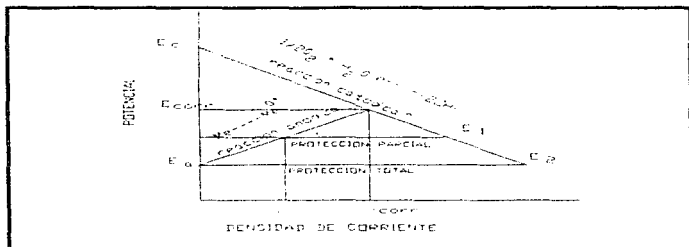
La corrosión electroquímica sólo es factible en las zonas anódicas. Un método para evitar la corrosión consistirá en hacer actuar toda la superficie metálica como cátodo, mediante la imposición al metal de una corriente eléctrica externa. Este es en esencia el fundamento o mecanismo de la protección catódica.

Si se considera la reacción anódica de disolución metálica.



parece natural que para conseguir la supresión de las zonas anódicas haya que aportar a la superficie metálica carga eléctrica negativa para que el equilibrio de la ecuación anterior se desplace hacia la izquierda.

La protección catódica se define como el establecimiento de un estado de inmunidad mediante polarización catódica. Pourbaix en sus diagramas potencial vs pH como se ve en la Figura 1.3.1 relativos a los sistemas metal/agua y metal/solución acuosa define la zona de inmunidad como aquella en que la concentración de ión metálico en el electrolito en contacto con el metal es inferior o igual a  $10^{-6}$  M. Como se ve posteriormente, los diagramas de Pourbaix nos ofrecen una primera indicación para el conocimiento del potencial de protección, parámetro de singular importancia a la hora del diseño de cualquier sistema de protección catódica.



**FIG.1.3.1.** Ilustración esquemática del fundamento electroquímico.

### 1.3.1 Diagramas de Pourbaix

Aunque con ciertas limitaciones, los diagramas de Pourbaix son una herramienta útil en protección catódica. Una de las ventajas es poder conocer si una estructura se encuentra protegida. Estos diagramas marcan los equilibrios entre diferentes especies químicas que se obtienen al tener un metal en contacto con agua (sean óxidos, hidróxidos y sus iones) se ve que en algunos de esos equilibrios hay dependencia del pH en que trabaja para determinar el potencial correspondiente, otros no dependen del pH sino del potencial y del pH.



Si se utiliza el diagrama E vs pH del hierro Figura 1.3.1.1, se pueden distinguir tres zonas.<sup>9</sup>

En la zona de pasividad el metal está cubierto por una película de óxido o hidróxido que evita la corrosión. En la zona de inmunidad el metal se encuentra como tal de modo estable.

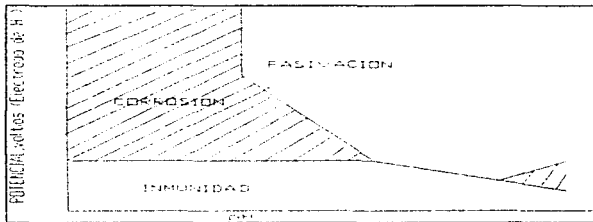


Figura 1.3.1.1. Diagrama de Pourbaix mostrando las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación.

La principal limitante es que por tratarse de datos termodinámicos no podemos hacer predicciones sobre la velocidad de corrosión. Recordar que la termodinámica sólo nos habla de la factibilidad de un fenómeno pero no nos dice en que momento ocurrirá, es decir, no habla de velocidad y cualquier intento de predecir cinéticamente una reacción basado exclusivamente en los diagramas de Pourbaix resultará infructuoso.

Acudiendo a los diagramas de Evans (potencial -corriente), en la Figura 3 se han representado las reacciones anódica y catódica de un metal en contacto con un medio de baja resistencia, prolongándose la curva catódica por debajo del potencial de corrosión  $E_{cor}$ . Si se polariza catódicamente el sistema hasta  $E_1$  observamos una reducción de la intensidad de corrosión en la zona debido al potencial, ya que se han suprimido muchas zonas anódicas, quedando todavía algunas, por lo que no se ha conseguido eliminar totalmente la corrosión. Esto se conseguirá polarizando el metal hasta  $E_2$  punto correspondiente al potencial anódico en circuito abierto ( $E$ ). Así pues el fundamento electroquímico de la protección catódica consiste en que la estructura metálica actúe de cátodo, o lo que es lo mismo, la aplicación externa de una corriente eléctrica de modo que se origine una fuerza contraelectromotriz igual y opuesta a la de la reacción anteriormente mencionada de disolución metálica.

### 1.3.2 Cinética

Si bien se ha dicho que la termodinámica habla de la factibilidad de que un proceso se lleve a cabo, es importante resaltar que no nos dice la rapidez con que tal proceso se realizará. Esto es tema concerniente a la Cinética.

El término densidad de corriente de intercambio puede ser un poco inexacto dado que no hay corriente neta. Es una manera conveniente de representar solamente las velocidades de oxidación y reducción al equilibrio,  $i_0$ , varía dependiendo del metal de que se trate, cualquier desviación de equilibrio hará aumentar alguna de las 2 velocidades, de oxidación o reducción, y habrá flujo neto de electrones. Si entre 2 piezas metálicas se conecta una fuente de poder se puede establecer una diferencia de potencial que provoque flujo de electrones entre ellos.

El flujo de electrones provoca que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se alteren. A esto se refiere el término polarización: el desplazamiento del potencial de equilibrio hacia otro valor debido a un flujo de corriente eléctrica.

Cuando una celda está cortocircuitada, los procesos de oxidación y reducción ocurren en la interfase del electrodo y los potenciales de tales electrodos no estarán mucho tiempo en su potencial de equilibrio. Esta desviación del equilibrio se llama polarización.

La magnitud de la polarización se mide frecuentemente en términos de sobrepotencial. El sobrepotencial, usualmente abreviado como  $\eta$ , es una medida de la polarización con respecto al potencial de equilibrio de un electrodo. El sobrepotencial mide en de volts o milivolts más o menos con respecto a esta referencia de cero.

$$\eta = E_{(aplicado)} - E_{(equilibrio)}$$

Hay tres tipos fundamentales de polarización anódica y catódica debidos a fenómenos de activación, concentración y resistencia. Bajo la polarización por activación, la secuencia de reacción en la interfase metal-electrolito controla el proceso electroquímico. Es obvio que si un proceso consta de varios pasos y casi todos ellos son rápidos y se llevan a cabo inmediatamente, pero uno de los pasos es lento, el proceso dependerá no tanto de los pasos rápidos sino del paso lento y a éste se le llama etapa controlante. Un ejemplo de polarización por activación es la corrosión que ocurre en un medio que contiene una baja concentración de especies activas. Bajo control activacional, los datos catódicos y anódicos para potencial

contra logaritmo de la densidad de corriente aplicada dan comportamiento lineal cuando el sobrepotencial es de más 150 milivolts a partir del potencial de corrosión a circuito cerrado.

Cuando la reacción está controlada por la difusión de las especies del electrolito a la interfase metal-electrolito se tiene polarización por concentración. Esta conducta usualmente ocurre cuando la concentración de especie reducibles es pequeña. En tales casos hay un cambio notable en el potencial a una llamada densidad de corriente límite de difusión.

### 1.3.3 Cinética de un proceso de corrosión en solución acuosa.

Para una superficie lisa de metal de un componente sencillo, los sitios anódico serán separados en cualquier instante, pero solo a unos cuantos nanómetros. Las áreas cambiarán con el tiempo, tanto que se alisará la superficie de los reactivos, de modo ese modo se experimentará la corrosión.

Sin embargo, muchas veces tal situación no se aplica, y la presencia de irregularidades en la superficie, como, inclusión de impurezas, tensión residual y alta resistencia a la película de óxidos podrán a menudo dirigir la estabilización de los sitios anódicos y catódicos , a sitios específicos, y la corrosión no será generalmente larga, pero si localizada.

La combinación específica de pequeños ánodos y grandes cátodos, confina la disolución del metal a un pequeño número de áreas localizadas, cada disolución con una gran densidad de corriente.

La corrosión acuosa es un proceso complicado que puede ocurrir en varias formas y es afectado por muchas variables ya sean, químicas, electroquímicas y metalúrgicas, incluyendo:

La composición y propiedades metalúrgicas del metal o la aleación.

Las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del ambiente.

La presencia o ausencia de capas de superficie las propiedades de las películas superficiales como su resistividad, espesor, defectos de naturaleza, etc.

Los procesos completos podrán ser controlados, por cualquiera de las siguientes reacciones, como se muestra en la figura 1.3.3.1.

Cada una de estas reacciones de transferencia de electrones (área 2), tanto la anódica como la catódica podrán ser controladas por su velocidad.

Alternativamente, si estas reacciones son rápidas y la concentración del agente catódico es baja, entonces la velocidad de transporte del agente O al sitio catódico (área 3), podrá limitar la velocidad.

Si la reacción de disolución del metal es reversible, entonces la velocidad de transporte de  $M^{n+}$  siempre partirá del ánodo (área 4) pudiendo ser también un paso lento.

Si la concentración de cationes de metal disueltos cerca del electrodo alcanza un valor tal como el de los óxidos, hidróxidos, o sales precipitadas del metal (área 5), entonces la corrosión podrá llegar a ser controlada por transporte de  $M^{n+}$  (ó  $O$ ) por medio de estos poros precipitados (área 6)

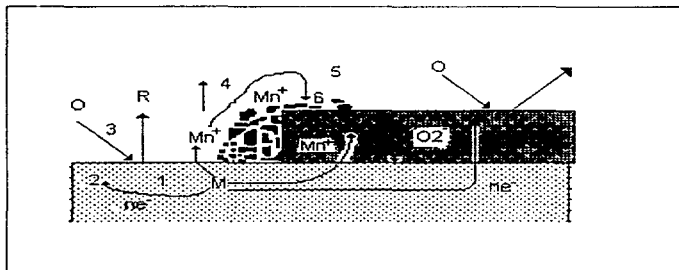


Fig. 1.3.3.1. Representación de un proceso de corrosión que muestra los procesos de: transferencia de carga, formación de película y transporte.

#### **1.4 PROTECCIÓN CATÓDICA**

La técnica para reducir la corrosión de una superficie metálica por el paso de una corriente eléctrica, suficiente para hacer que la disolución anódica se vuelva insignificante, se llama protección catódica.

Para que exista corrosión electroquímica es necesario la existencia y funcionamiento de una pila galvánica compuesta por un ánodo, cátodo y un electrolito; además de una unión eléctrica entre los electrodos. Si uno de éstos elementos básicos falla, la pila dejará de funcionar y se detendrá la corrosión

Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en la eliminación de algunos de estos elementos o en hacerlos inoperables.

El eliminar todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, es lo que conocemos como "protección catódica".

Para volver catódica una superficie existen 2 procedimientos que se fundamentan en lo mismo, pero su aplicación en la práctica es de forma diferente:

1) Conectando el metal a proteger a otro metal menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica cuadro 1.4.1



## SERIE ELECTROQUIMICA DE LOS METALES

SISTEMA	SEMIREACCION	POTENCIAL (Eo) • V/a. 25oC
Li <sup>+</sup> / Li	Li <sup>+</sup> + 1e- ↔ Li	-3.045
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1e- ↔ K	-2.925
Cs <sup>+</sup> / Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e- ↔ Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> / Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1e- ↔ Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3e- ↔ Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Mn	-1.18
V <sup>3+</sup> / V	V <sup>3+</sup> + 3e- ↔ V	-0.876
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Cr	-0.913
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e- ↔ Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Fe	-0.44
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> / In	In <sup>3+</sup> + 3e- ↔ In	-0.342
Co <sup>2+</sup> / Co	Co <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Pb	-0.126
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e- ↔ H <sub>2</sub>	-0.000
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Cu	0.337
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 1e- ↔ Fe <sup>2+</sup>	0.77
Ag <sup>2+</sup> / Ag	Ag <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Ag	0.799
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Hg	0.857
Pd <sup>2+</sup> / Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> / Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e- ↔ Pt	1.19
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3e- ↔ Au	1.50

Este sistema se conoce como "protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio" y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en la cual el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", esto es que se disuelve

Debido a su costo relativamente bajo y a su alta resistencia mecánica, el acero es el metal que comúnmente se utiliza la práctica, por lo cual los metales que se pueden conectar a él, que deben tener un potencial más negativo quedan restringidos en la práctica al uso de zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y a sus aleaciones. En el presente estudio se enfoca la atención a los ánodos de aluminio, por lo que la información aquí presentada se referirá únicamente al aluminio y sus aleaciones.

2) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro. A esto se conoce con el nombre de protección catódica con corriente impresa"

Desde el punto de vista termodinámico, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, lo cual se puede ver en un diagrama de Pourbaix donde se delimitan perfectamente las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad.

La zonas anódicas y catódicas, existen en cualquier metal o aleación, la cual puede encontrarse en forma de tubería, estructuras, tanques enterrados, etc.

Por ejemplo cuando se trata de tuberías enterradas que al suministrar un flujo de corriente externo a la estructura, todas las zonas anódicas se transforman en cátodos, protegiéndose de esta manera, mientras que otra estructura exterior funciona como ánodo, el cual suministra la corriente necesaria para la protección.

Dos metales pueden acoplarse para producir corrosión galvánica. Si lo que interesa es disminuir la corrosión del metal activo, es posible aprovechar el hecho de que el metal que actúa como cátodo, queda protegido, mientras que el ánodo de corroe. Acoplado deliberadamente dos metales diferentes, podemos evitar o al menos disminuir, la corrosión del menos activo (cátodo).

La aplicación de una corriente eléctrica continua a una estructura metálica que se corroe (usualmente el acero), puede transformarla en un cátodo en toda su extensión. La corriente eléctrica continua se encuentra asociada en el proceso de la corrosión de una estructura metálica, lo cual se ilustra en la figura. No 1.4.1.1.

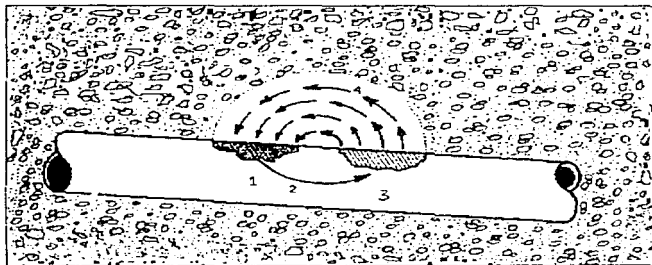


Fig. 1.4.1.1. Flujo de la corriente continua entre las áreas anódicas y catódicas en una sección de un caño enterrado (tubo Metálico).

Como se muestra, existe una corriente continua fluyendo del área anódica a través del terreno "4" (electrolito) hacia el área catódica "3", completando el circuito eléctrico el mismo caño "2" (circuito de retorno). Es obvio que el fenómeno ocurre a nivel microscópico, por lo que el dibujo solo sirve para fines prácticos.

Para un voltaje impulsor dado (potencial galvánico entre ánodo y cátodo) el flujo o cantidad de corriente, se encuentra limitado por factores tales como: la resistividad del medio y el grado de polarización en las áreas anódicas y catódicas.

La manera básica para conseguir protección catódica está ilustrada por la Figura 1.4.1.1 la cual muestra como la sección que originalmente se corroía en la figura anterior, ha sido convertida en un cátodo, con bloqueo de todas las áreas de descarga de corriente en la superficie.

Puede verse de la misma figura 1.4.1.1, que la corriente de protección debe fluir dentro del ambiente, desde una conexión especial en el terreno (dispersor de corriente) establecida con ese propósito. Por definición, los materiales utilizados en los dispersores son ánodos y debe producirse un consumo de material durante la descarga de corriente por lo que la corrosión no ha sido eliminada sino solo transferida de la estructura a proteger hacia ubicaciones conocidas (dispersores), las cuales pueden ser diseñadas para descargar la corriente de protección catódica, por un periodo razonable largo y que una vez consumidas, pueden ser reemplazadas sin mayores problemas.

Con respecto a lo que puede hacer la protección catódica existen limitaciones. La corriente de protección catódica debe ser capaz de fluir a través de un ambiente conductor hacia la superficie metálica que se protege. Si debe protegerse un conjunto de estructuras con poca separación entre ellas (como cable forrado con plomo) la corriente de protección fluye por la parte externa del conjunto. Esto se ilustra en la figura 1.4.1.2. sobre la limitación de protección catódica en estructuras. Dado que el flujo de corriente a las estructuras más internas del conjunto es limitado, la protección no será también, a esto se llama "Escudo eléctrico", por el efecto de intercepción de la corriente de protección causada por las estructuras exteriores en el conjunto.

Existen sistemas especiales de protección para este tipo de situaciones así como para la protección interior de cañerías que transportan materiales corrosivos.

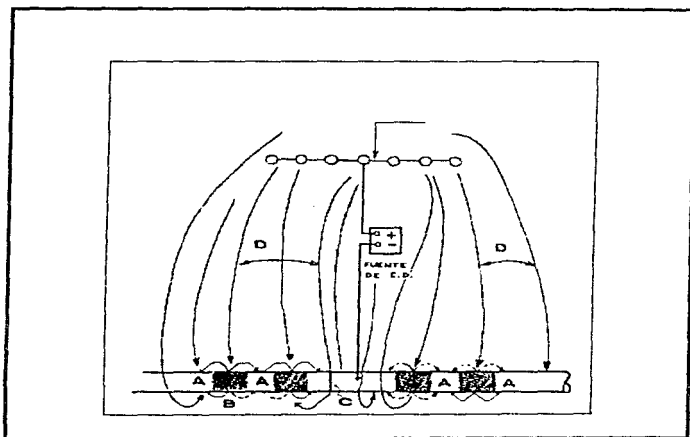


Fig 1.4.1.2 Manera básica para conseguir protección catódica.

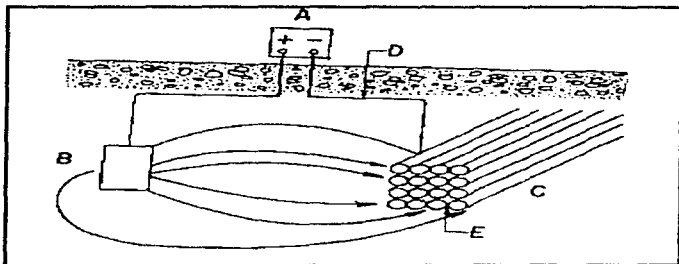


Fig. 1.4.1.3 Limitación de la protección catódica en estructuras

#### 1.4.1 Protección catódica con ánodos galvanicos

La protección catódica con ánodos de sacrificio se realiza normalmente con tres metales característicos: zinc, magnesio, aluminio y sus aleaciones. Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido utilizados con éxito, principalmente se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida, o en medios agresivos de resistividad elevada, como suelos.<sup>5</sup>

Un material que va a ser usado como ánodo de sacrificio debe reunir las siguientes propiedades como:



- 1) Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (metal generalmente a proteger) a  $-0.85$  V con respecto al electrodo de  $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$ . Pero el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente.
- 2) Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe tener un elevado sobre potencial para la formación de hidrogeno.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (A-h/kg ) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente (C.D.C.).
- 4) En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- 5) El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.
- 6) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poder fundirse en diferentes formas y tamaños.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser consideradas como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio.

#### 1.4.2 Intensidad de corriente anódica:

La intensidad de corriente para que sea capaz de consumir 1 kg de metal al actuar como ánodo, puede calcularse mediante las leyes de Faraday. Pero este valor no es muy significativo, debido a que no toma en consideración que:

La intensidad que es capaz de dar un metal en su actuación anódica es función de su forma geométrica; es decir, 1 kg de metal en forma cilíndrica suministrará una intensidad de corriente menor que si tiene forma de estrella. Por otra parte, hay que considerar que cualquiera que sea su superficie, ésta va disminuyendo a medida que el ánodo se va disolviendo, lo cual es un factor que habrá que tener en cuenta en el cálculo real de la intensidad.

El valor obtenido a partir de las leyes de Faraday es equivalente a un rendimiento electroquímico del 100%, que como ya se ha indicado, nunca se puede alcanzar en la práctica. La pila formada por el ánodo galvánico y la estructura a proteger darán un valor máximo de corriente en el instante de iniciar su funcionamiento, el cual decrecerá después por los procesos de polarización que tienen lugar en los electrodos. También la tendencia a autocorroerse por parte del aluminio hará siempre que su rendimiento sea inferior al 100%.

### **1.4.3 Protección catódica mediante corriente impresa**

Para este tipo de protección se requiere normalmente de rectificador. Se trata de un aparato que convierte la corriente alterna a corriente directa de bajo voltaje por medio de un transformador y un mecanismo rectificador que emplea diodos de silicio o selenio.

Se pueden utilizar otras fuentes que proveen corriente directa como baterías, celdas solares, etc. Es importante que el electrodo auxiliar, que nos servirá solamente para cerrar el circuito, se consuma a velocidades relativamente bajas para que tenga una expectativa de vida larga y se pueda descargar grandes cantidades de corriente. Los sistemas de protección catódica que emplean corriente impresa se dividen en dos grupos de acuerdo al material anódico.

1. Grafito, hierro-silicio, chatarra de hierro, se usan para estructuras enterradas.
2. Titanio-platino, niobio-platino, plomo y plomo-plata se usan para estructuras sumergidas en el agua de mar o barcos.

Cuando se entierra un ánodo normalmente va con un relleno o "backfill" para darle un ambiente uniforme alrededor del ánodo lo cual favorece un consumo uniforme y máxima eficiencia. Aísla al material del ánodo del suelo, lo que impide que se pasive por acción del mismo suelo y tiene una baja resistividad eléctrica.

Una mezcla común para preparar el "backfill" de un electrodo consiste de 75% de yeso hidratado, 20% bentonita y 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Estas mezclas tienen una resistividad de aproximadamente 50  $\Omega\text{-cm}$  cuando se saturan ánodos de zinc. Mientras que para los sistemas de corriente impresa comúnmente se utiliza coque o grafito, que tiene baja resistividad eléctrica (menor que los suelos húmedos).

## 1.5 CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS ANÓDOS DE ALUMINIO (Al).

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que el paso de una cantidad de carga de 96500 coulombs (número de Faraday ) disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico.

por lo tanto, si pasa una cantidad de electricidad de Q coulombs, la cantidad de metal disuelto será:

$$Q \cdot \frac{1 \text{ equivalente}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{n \text{ equiv}} \cdot \frac{P \text{ A}}{1 \text{ MOI}} = P$$

Además,

$$Q = I * t$$

(coulomb = ampere multiplicado por un segundo).

Por tanto,

$$P = \frac{I * t * P \text{ A}}{n * 96500}$$

Donde:

P = gramos de metal disuelto (g).

Y = intensidad de la corriente, en amperes (A).

t = tiempo, en segundos (s).

P.A. = peso atómico del metal, en gramos (g).

n = valencia del elemento (número de electrones que pierde el metal al disolverse).

El cociente  $\frac{I \cdot t \cdot P \cdot A}{n \cdot 96500}$  es el equivalente electroquímico

De esta manera la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente, se puede calcular Q.

Los valores del cuadro 2 suponen que el metal no se autocorroe, es decir, que se consume íntegramente para producir corriente. En la práctica el rendimiento de corriente para el aluminio aproximadamente es del 96% en aleaciones, sin embargo en el cuadro se presenta para el aluminio 100% puro

#### PROPIEDADES FISICAS Y ELECTROQUIMICAS DEL Al, Zn y Mg.

PROPIEDADES	Al	Zn	Mg
PESO ATOMICO (g)	26.97	65.38	24.32
PESO ESPECIFICO A 20 °C. g/cm <sup>3</sup>	2.70	7.14	1.74
RESISTIVIDAD ELECTRICA (Ω·cm)	2.62	6.0	4.46
PUNTO DE FUSION (°C)	660.1	419.4	651
VALENCIA	3	2	2
EQUIVALENTE ELECTROQUIMICO (mg/C)	0.0931	0.3387	0.12601
CAPACIDAD ELECTRICA TEORICA (A·h/kg)	2982	820	2204
CAPACIDAD ELECTRICA PRACTICA (A·h/kg)	1491	738	1322
RENDIMIENTO DE CORRIENTE (%)	50	90	60
CONSUMO TEORICO (kg/A·hno)	2.94	10.69	3.98
POTENCIAL DE H <sub>2</sub> O DE MAR. (V vs Ag/AgCl)	-1.85	-1.05	-1.55
POTENCIAL NORMAL A 25° C (V vs Ag/AgCl)	-1.93	-1.05	-2.63

Sin embargo, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que en la práctica industrial no se puede fabricar ánodo galvánicos puros, porque resultan incosteables. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento práctico considerado.<sup>3</sup>

## 1.6 IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Cuando se manejan circuitos eléctricos, no se puede dejar de hablar del voltaje y la corriente. La relación matemática empleada para relacionar a ambos, en un circuito eléctrico con corriente alterna, recibe el nombre de impedancia del circuito; la cual es equivalente al concepto de resistencia en circuitos con corriente continua. Hablando en términos de fasores y si se hace analogía con la ley de Ohm, se puede definir a la impedancia como la razón del fasor de voltaje y el fasor de corriente; se representa como  $Z$  y sus unidades son ohms. Esta relación de fasores da un número complejo; no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionario.

El ángulo de fase  $\varphi$  (fi) y la relación antes mencionada son los elementos que definen al vector impedancia.

$$\frac{V_o}{I_o} = \frac{\text{fasor de voltaje}}{\text{fasor de corriente}} = (\text{módulo de } Z, \text{ang}(\varphi))$$

Para cada par de valores del módulo de  $Z$  y del ángulo de fase  $\varphi$ , se determina el valor de la impedancia en coordenadas polares. En el plano complejo la representación de  $Z$  se da mediante el número complejo:

$$Z = Z' + jZ''$$



**Donde:**

$$Z' = |Z| \cos \varphi \text{ (parte real)}$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \text{ (parte imaginaria)}$$

Al utilizar el concepto de impedancia para analizar un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, las componentes horizontal y vertical de Z se llaman: resistencia (R) y reactancia (X).

Por lo anterior el número complejo se transforma a:

$$Z = R + jX$$

Existen dos elementos que determinan el signo de la reactancia, uno de ellos es el 'capacitor' que dará lugar a una reactancia, se explican mas adelante en forma breve. El concepto de resistencia es el mismo que se utiliza en corriente continua.

### 1.6.1 Diagramas de impedancia

En el estudio realizado a los ánodos de aluminio se utilizó la técnica de impedancia electroquímica para conocer el comportamiento de la intercara metal-solución y posteriormente modelar este sistema con el circuito eléctrico equivalente.

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese rango de frecuencias.

La representaciones más usuales de las respuestas de frecuencias para un sistema físico lineal son: "Diagramas de Nyquist" y "Diagramas de Bode".

#### **1.6.2 Diagrama de Nyquist:**

Generalmente son semicírculos o fusiones de varios de éstos, mediante los cuales se representa la variación de las partes real e imaginaria de la impedancia con respecto al cambio de frecuencia que se aplica al circuito. En la gran mayoría de casos, se ha visto que el semicírculo completo sólo se observa a altas frecuencias. Por otra parte la existencia de una o varias resistencias en el sistema. La forma típica de éstos diagramas es en forma de "ESPIRAL", el cual se considera que en la parte positiva de las gráficas se denominarían como capacitancias y en la parte inferior, "parte negativa" se encuentra un semicírculo invertido que vendría siendo una inductancia del sistema.

#### **1.6.3 Diagrama de Bode:**

Con éstos diagramas se representa la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia. Este tipo de diagramas nos proporciona información acerca del comportamiento del sistema bajo estudio y su analogía con un circuito eléctrico, ya que una pendiente negativa en la gráfica será un indicativo de que hay un capacitor, y una pendiente positiva nos dirá que hay presentes inductores.

#### 1.6.4 Diagrama de fase:

Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Con base en los diagramas de ángulo de fase se puede saber si en el sistema hay capacitores; representados por un mínimo en la gráfica; o si hay una inductancia; en éste caso se verá un máximo en el diagrama.

Para poder caracterizar y estudiar una intercara "in situ" la técnica de impedancia electroquímica es muy útil, ya que mediante ésta podemos saber que mecanismo electroquímico controla al sistema, si se forman o no películas pasivantes, las cuales serán una resistencia que impedirá al material anódico (en este caso el ánodo de aluminio ) seguir su disolución con el fin de proteger al acero o estructuras a proteger.

De una forma muy básica la técnica de impedancia electroquímica consiste en medir la respuesta de corriente de un electrodo al cual se le está aplicando una diferencia de potencial senoidal de una amplitud pequeña, aproximadamente de 5 a 10 mV. Si se maneja una amplitud de señal de entrada lo suficiente pequeña como para estar dentro del intervalo lineal sobre la curva de polarización, se obtendrá una respuesta de corriente con una forma senoidal y de la misma frecuencia que el voltaje aplicado.

La impedancia electroquímica se basa en el análisis de la respuesta de frecuencia de una intercara, utilizado para esto los ya mencionados diagramas de impedancia.

#### 1.6.5 Técnicas basadas en el concepto de impedancia.

El trabajo de impedancia es interpretar los valores de la resistencia y la capacitancia equivalente en términos de un fenómeno interfacial. El potencial medio en el electrodo de trabajo (ánodo de Al en este caso) es simplemente el potencial de equilibrio determinado por la relación de iones oxidados y reducidos. Este método es de muy alta precisión y es frecuentemente usado para la evaluación de los parámetros de transferencia de carga heterogéneos y para estudios de estructuras con doble capa.

La corrosión es un proceso no estacionario, así como el comportamiento asociado con la corrosión y que frecuentemente influye en los datos de impedancia.

El carácter electroquímico de los sistemas de corrosión mediante el cual una película de óxido o sal crece, puede cambiar durante el tiempo requerido para coleccionar los datos de impedancia, ya que el espesor de esta película depende del tiempo de inmersión. Por esto para interpretar el espectro de impedancia comúnmente se asume un estado pseudo-estable.

Aunque en este trabajo no se manejan modelos matemáticos, al realizar la investigación bibliográfica se encontró que éstos son una buena alternativa para interpolar los datos de impedancia en vez de los circuitos eléctricos equivalentes; por lo que se consideró importante tocar este punto aunque sea brevemente.

El uso de modelos matemáticos (modelos de proceso, modelos de medición,) sirve para analizar los datos de impedancia. Los modelos de proceso son usados para predecir la respuesta de un fenómeno físico hipotético. La regresión que estos modelos aplican a los datos permite identificar los parámetros físicos basados en la hipótesis original. En contraste, para probar su consistencia se usan las relaciones de integración de Kramers-Kronig, pero los rangos de frecuencia medios son muchas veces insuficientes para permitir la integración desde límites de frecuencia de cero a  $\infty$ , por esta razón se busca otra alternativa para verificar la consistencia de los modelos, ésta puede ser usando circuitos eléctricos análogos o equivalentes debido a que los elementos del circuito pasivo inherente satisfacen las relaciones de integración.

El principal problema con el uso de circuitos eléctricos para determinar la consistencia de los resultados experimentales es que la interpretación es pobre en ajuste de los datos y ambigua. Un mal ajuste podría ser atribuido al uso de un modelo inadecuado, así como la inconsistencia de los datos con las relaciones de Kramers-Kronig.

La regresión de los modelos de medición como una medida para determinar la consistencia con las relaciones de Kramers-Kronig es una extensión al uso de circuitos eléctricos equivalentes. Debido a que el modelo por sí mismo es consistente con dichas relaciones, la regresión sucesiva del modelo para un espectro de impedancia dado, demuestra la consistencia de los datos sin la integración requerida de cero a  $\infty$  en frecuencia.

La ambigüedad asociada con un pobre ajuste de un modelo circuito eléctrico a los datos es eliminada usando los modelos de medición.

## 1.7. CIRCUITOS EQUIVALENTES.

Los circuitos equivalentes sirven para la representación de los sistemas electroquímicos, ya que su comportamiento real de un metal desnudo inmerso en un electrolito se acerca mucho más al circuito equivalente propuesto hace ya tiempo por Randles, y constituido por una combinación de resistencia y un condensador en paralelo. La representación de un circuito clásico el cual generalmente corresponde a una resistencia óhmica entre ET y ER, C es la capacidad de la doble capa iónica o de películas sobre el metal, y RT es la resistencia de transferencia de carga de la reacción electroquímica.

Una vez obtenidos los diagramas de impedancia el siguiente paso es la interpretación de la información proporcionada por éstos. La simple observación de estos diagramas y por su forma es posible saber si hay una inductancia, una capacitancia, una resistencia, o bien una mezcla de todos estos elementos en el sistema. Pero dicha información sólo es cualitativa, es decir, para obtenerlos valores de las resistencias, capacitancias e inductancias presentes en el sistema, es necesario "simular" los diagramas de impedancia mediante la utilización de circuitos eléctricos equivalentes; esta simulación se hizo mediante un programa de cómputo, que se explicará en la parte experimental.

### 1.7.1 Concepto de capacitancia

Capacitor es un elemento de un circuito eléctrico que se utiliza para acumular carga, son compuestos laminares contruidos con capas alternadas de un conductor y un aislante; posteriormente se identificará ésta en el sistema real de estudio.

Se acumula carga para evitar daños al resto del circuito, ésta es almacenada y se distribuye posteriormente, o incluso puede cambiar la frecuencia de la señal eléctrica. Los capacitores se diseñan de manera que la carga queda en un material polarizado entre dos conductores. El metal entre dichos conductores debe polarizarse fácilmente y tener una alta resistividad para impedir que la carga pase de una placa a la siguiente.<sup>8</sup>

La capacitancia se usa como una constante de proporcionalidad, cuando se requiere una corriente proporcional a la derivada del voltaje con respecto al tiempo, matemáticamente:

$$\text{corriente} \\ i = C \frac{dv}{dt}$$

$$\text{Voltaje} \\ V = \frac{1}{C} \int i \, dt$$

o bien:



$$V = \frac{q}{C}; \quad q = CV$$

Donde:

C= Es la constante de proporcionalidad que expresa la propiedad de almacenamiento de carga del elemento y se llama capacitancia, se mide en faradios.

q= Es la carga, medida en coulombs.

La capacitancia se asocia al campo eléctrico del circuito.

#### 1.7.2 Concepto de inductancia:

Otro elemento que puede haber en un circuito eléctrico es la inductancia, ésta se utiliza cuando se requiere un voltaje directamente proporcional a la rapidez de la corriente, es decir, algebraicamente:

DONDE:

$$V = \frac{di}{dt}$$

L= Constante de proporcionalidad ó inductancia del elemento. Se mide en Henrys(H).

V= voltaje (volts).

i= corriente (Amperes).

t= tiempo (segundos).

### 1.7.3 Concepto de reactancia

La reactancia es la característica de las inductancias y las capacitancias por medio de la cual los fasores corriente y voltaje están separados  $90^{\circ}$ .

La reactancia inductiva ( $X_L$ ) es positiva y la reactancia capacitiva ( $X_C$ ) es negativa.<sup>12</sup>

### 1.7.4 Circuito equivalente de una celda

En general una celda electroquímica es simplemente una impedancia con una excitación senoidal pequeña, como se ha mencionado en la parte de diagramas de impedancia; puede ser representada mediante un circuito equivalente de resistores y capacitores por el cual pasa una corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que la celda real, bajo una excitación dada.

En la figura No 1.7.4.1 se muestra un circuito típico, aunque no necesariamente es el que se utilizó en este trabajo. Se introducen elementos en serie para que la corriente total a través de la intercara de trabajo sea la suma de las diferentes contribuciones del proceso faradaico y de la carga de la doble capa.

La capacitancia de la doble capa se parece estrechamente a una capacitancia pura; ésto se representa en el circuito equivalente por el elemento  $C_d$ . El proceso faradaico puede ser considerado como una impedancia general ( $Z_f$ ). Por supuesto, toda la corriente debe pasar a través de la resistencia no compensada de la solución, y por lo tanto  $R_\Omega$  se inserta como un elemento en serie para representar este efecto en el circuito equivalente.

La técnica de impedancia ha sido considerada en la literatura de varias formas. La figura No 1.7.4.1 muestra 2 equivalentes que se han hecho<sup>13</sup>

La representación más simple es tomar una combinación en serie de resistencia-capacitancia que comprenda la resistencia en serie  $R_s$  y la pseudocapacitancia  $C_s$ . Una alternativa es separar una resistencia pura  $R_{ct}$ , que es la resistencia a la transferencia de carga, y por otro lado una impedancia general,  $Z_w$ , que es la impedancia Warburg, la cual representa una especie de resistencia a la transferencia de masa, en contraste con  $R_\Omega$  y  $C_d$  las cuales están muy cercanas a ser elementos ideales, porque cambian con la frecuencia. Un circuito equivalente dado representa una celda a una frecuencia dada, pero no a otras frecuencias. De hecho, un objetivo principal de un experimento de impedancia es descubrir las dependencias de  $R_s$  y  $C_s$  con respecto a la frecuencia. La teoría es entonces aplicada para transformar estas funciones en información química.

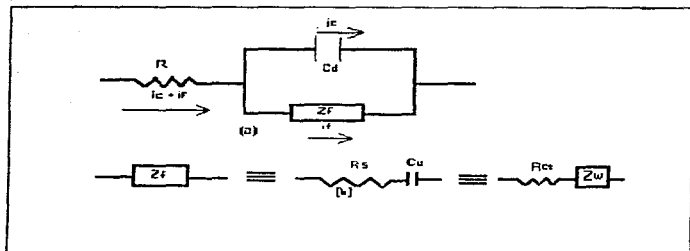


Fig. 1.7.4.1. Circuito equivalente aplicando la ley de Ohm.

Las intercaras electroquímicas, tales como la superficie del electrodo de aluminio corroyéndose, pueden verse como una combinación de elementos de un circuito eléctrico, es decir una resistencia, una capacitancia y una inductancia. Si se aplica un voltaje, la corriente resultante puede ser determinada usando la Ley de Ohm, ya se mencionó anteriormente.

$$V = RI$$

a condición de que la resistencia R sea reemplazada por la reactancia X, del elemento pasivo en cuestión:

$$V_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} \cdot X$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor se puede expresar de varias formas como se expresó anteriormente, o bien usando el número complejo,  $j=-1$ :

Donde:

$$X_R = R$$

$$X_C = 1/j\omega C$$

$$X_L = j\omega L$$

Donde  $\omega$  = frecuencia angular ( $\omega = 2 \pi f$ ),

R= resistencia

C= capacitancia

L= inductancia.

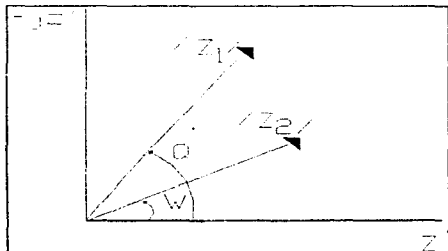
Con esta notación es posible representar cualquier reactancia o la impedancia de una combinación de reactancias como un vector en el plano real-imaginario.

La impedancia, Z, puede ser completamente definida especificando su magnitud  $|Z|$ , y el ángulo,  $\phi$ ; dicho ángulo será el que haga el vector con el eje real positivo, alternativamente la impedancia puede definirse mediante la especificación de las magnitudes de sus componentes real, Z', e imaginaria, Z''.

Expresando algebraicamente estas componentes:

$$Z' = \cos \varphi \quad \text{y} \quad Z'' = \sin \varphi$$

En la Figura 9 se representa el vector impedancia y su ángulo  $\varphi$



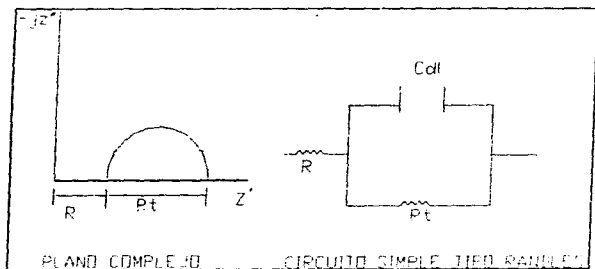
**Fig 1.7.4.2 Representación electroquímica de impedancia vectorial**

Los diagramas de Nyquist ayudan a representar esta variación con la frecuencia. En estos diagramas, consistentes en una serie de puntos, cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular.

Para poder apreciar la variación de la impedancia con la frecuencia en la celda electroquímica es conveniente considerar un circuito hipotético. El circuito equivalente propuesto por Randles Figura 1.7.4.3 ha encontrado una amplia aplicación en muchos sistemas electroquímicos.

La resistencia,  $R\Omega$ , representa la solución y la película de producto de corrosión. La resistencia  $R_t$  y el capacitor  $C_{dl}$  representan la intercara de corrosión.  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica.  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última determina la rapidez de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie metálica.

En la práctica los valores de  $R_t$  y  $C_{dl}$  dependen de la magnitud del voltaje aplicado. El comportamiento del circuito equivalente, en términos de un diagrama de Nyquist, se ilustra en la Figura 1.7.4.3. El eje de las abscisas representa a la componente resistiva, el eje de las ordenadas representa a la componente imaginaria que es la reactancia capacitiva.



**Fig. 1.7.4.3** Representación de la conversión de un plano complejo a un circuito equivalente.



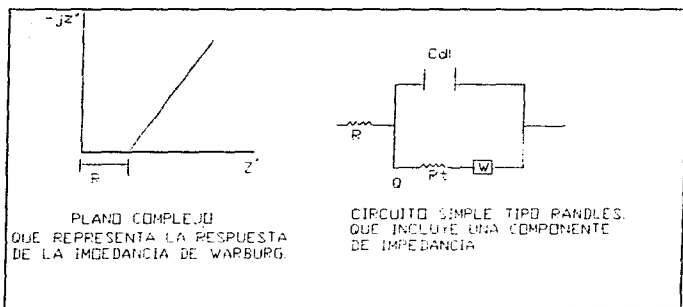
A altas frecuencias, aproximadamente mayores que 10 kHz, el capacitor  $Cdl$  conduce fácilmente y se desprecia  $R_t$ ; sólo el efecto de la solución y la resistencia de la película de óxido,  $R\Omega$ , se toma en cuenta. Este punto está marcada a mano izquierda interceptando al semicírculo de la figura 10; este punto es obtenido usando un puente conductivo. Conforme la frecuencia decrece,  $Cdl$  conduce cada vez menos, es decir, cuando la frecuencia es cero a casi cero, el capacitor con su conducción y la impedancia de la celda empieza a ser la suma de  $R\Omega$  y  $R_t$ ; ésta suma corresponde al lado derecho en el diagrama. En la práctica, donde la rapidez de corrosión es controlada puramente por activación, raramente ocurre lo anterior. Para tomar en cuenta este efecto es necesario incluir un elemento adicional en el circuito eléctrico Warburg. La figura 1.7.4.4 En la práctica, donde la rapidez de corrosión es controlada puramente por activación, raramente ocurre lo anteriormente explicado, debido a los efectos de concentración (difusión) que usualmente presentes. Para tomar en cuenta este efecto es necesario incluir un elemento adicional en el circuito eléctrico que este en serie con  $R_t$ , dicho elemento es la impedancia Warburg,  $W$ , que es representado a continuación por la Figura 1.7.4.4.

La impedancia de Warburg describe la impedancia debida a la concentración y al proceso de difusión; la impedancia Warburg es un número complejo:

$$W = (\sigma / \sqrt{\omega}) - j(\sigma / \sqrt{\omega})$$

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia,  $W$ , las partes real e imaginaria de la impedancia del coeficiente de Warburg son igual y proporcionales a  $\sqrt{\omega}$  es el coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist esta impedancia es representada por una línea recta a  $45^\circ$  de los ejes tal como se ve en la Figura 1.7.4.4. que a continuación aparece:

La técnica de impedancia electroquímica es usada comúnmente en los campos de la ciencia y la ingeniería y es adaptada para realizar mediciones de impedancia en celdas de corrosión. La experiencia indica que las mediciones tienen que ser hechas por encima de un rango de frecuencia de unas 7 décadas, normalmente 10 kHz a 1 MHz, dependiendo del sistema de corrosión particular que se investigue, aunque en algunos casos el rango está limitado por el equipo e instrumentos usados.



**Fig.17.4.4 Representación electroquímica de la impedancia de Warburg.**

### 1.7.5 Circuitos equivalentes en el caso de adsorción

Aparte de los mecanismos de transferencia de carga y de difusión, puede existir otros fenómenos que complican cada vez más los circuitos equivalentes de los sistemas en estudio. Uno de estos casos es cuando se presentan fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo, en que la formación de una película superficial crea capacidad de adsorción

A la impedancia electroquímica de adsorción le corresponde una expresión idéntica a la de la impedancia compleja para un circuito con resistencia y

condensador en paralelo, que en este caso serán  $R_a$  y  $C_a$ . La resistencias de adsorción,  $R_a$ , contiene las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y desorción. En general,  $R_a$  es relativamente grande cuando se trata de una adsorción lenta o irreversible y, en cambio, su valor disminuye cuando se incrementa la velocidad de adsorción. Por otro lado,  $C_a$ , que equivale a una capacidad de adsorción, da una medida de la concentración de especies absorbidas (análogamente al almacenamiento de carga de un condensador) sobre la superficie del electrodo.

Para construir el circuito equivalente que representa la impedancia compleja de este sistema electroquímico habrá que substituir la impedancia faráica,  $Z_f$ , por dos subcircuitos colocados en serie, uno para la transferencia de carga y otro para el proceso de adsorción, tal como se representa, por ejemplo, en la Figura 1.7.5.1-A

Los efectos de la adsorción pueden motivar la aparición de un segundo semicírculo en el diagrama de impedancia a frecuencias bajas (figura 1.7.5.1-A). La resistencia de transferencia de carga sigue estando dada por el diámetro del semicírculo de las altas frecuencias. A veces hay una interacción entre los dos fenómenos, produciéndose un solo semicírculo distorsionado como se ve en la Figura 1.7.5.2-B.

El circuito equivalente en el caso general de un proceso electrolítico que está asociado con la transferencia de electrones, difusión de materia y fenómenos de adsorción, vendrá dado por la figura 1.7.5.1-B, en la que se acepta, como otras veces, que la impedancia faradaica se halla en paralelo con la capacidad de doble capa.

Algunas veces el diagrama de impedancia se prolonga por el lado imaginario positivo para los procesos de disolución y depósito de metales, como se ve en la figura 1.7.5.2-C. Para explicarlo, debe introducir en el circuito equivalente algún componente inductivo (bobina), como se representa en la figura 1.7.5.2-C. La parte inductiva se atribuye, por lo general, a la relajación de una determinada especie en adsorción. También se ha sugerido una vinculación del fenómeno con la cantidad de sitios superficiales no recubiertos por la especie adsorbida.

## DIAGRAMAS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES

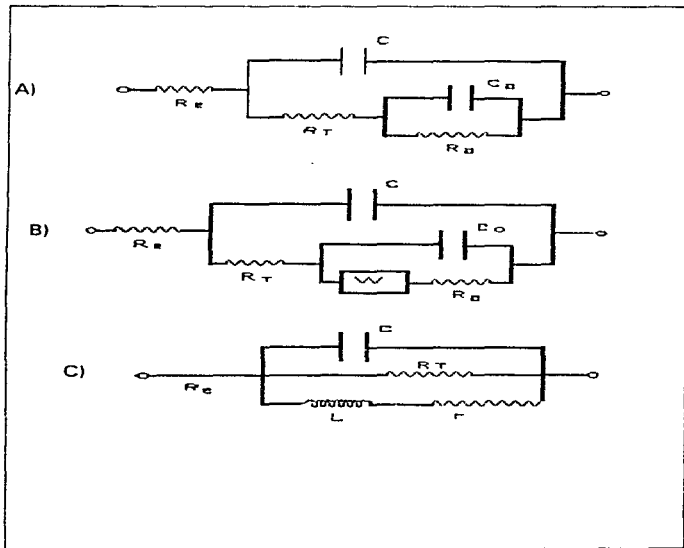


Fig. 1.7.5.1 Representación de circuitos equivalentes en impedancia.

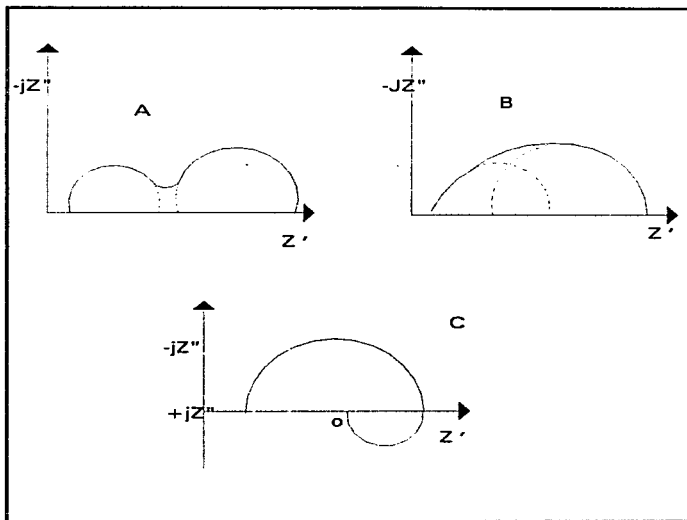


Fig. 1.7.5.2. Los efectos de la adsorción pueden motivar la aparición de un segundo semicírculo en el diagrama de impedancia.

## 1.8. DOBLE CAPA

Es la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito. En la cual se creía que la interfase siempre estaba formada por sólo dos capas o láminas de cargas, una positiva y otra negativa. Actualmente se sabe que la situación es más complicada. A pesar de ello se sigue utilizando el término doble capa, aunque no en sentido literal, sino en forma poco rigurosa, como locución próxima a un sinónimo de interfase electrificada.

Las dobles capas por lo tanto, no constituyen un rasgo especial de las interfases electrodo-electrolito; son una consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite. A través de una superficie cualquiera de contacto entre dos fases, es decir entre dos materiales, se desarrollará una diferencia de potencial. Si el material que contiene cargas libres móviles (electrones o iones) la diferencia de potencial procede de la electrificación de las dos regiones o caras de la interfase.



Incluso en el caso de que los materiales no estén formados por cargas libres, si no por dipolos permanentes o por moléculas en que puedan inducirse dipolos, será posible producir una diferencia de potencial a través de la superficie límite a consecuencia de una orientación resultante de los dipolos que la constituyen.

## CAPITULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El potencial, en todos los casos fué medido con respecto al electrodo de calomel saturado.

Se realizaron las siguientes pruebas de las que se obtuvieron lecturas de:

potencial a circuito abierto

potencial a circuito cerrado

medición de capacidad de corriente

medición de impedancia con respecto al tiempo.

El procedimiento general de la evaluación de los ánodos fue muy similar en todos los casos, colocando los ánodos en celdas con agua de mar sintética que se indican con detalle a continuación.

**CAPITULO II**  
**DESARROLLO**  
**EXPERIMENTAL**

## 2.1 MATERIAL ANÓDICO

El material que se utilizó fue el llamado Galvalum III cuya composición, determinada mediante absorción atómica, es la que se muestra en la Figura 2.1.1

COMPOSICIÓN	% EN PESO
Fe	0.002
Zn	5.740
Cu	0.002
Si	0.009
In	0.320
Al	95.317

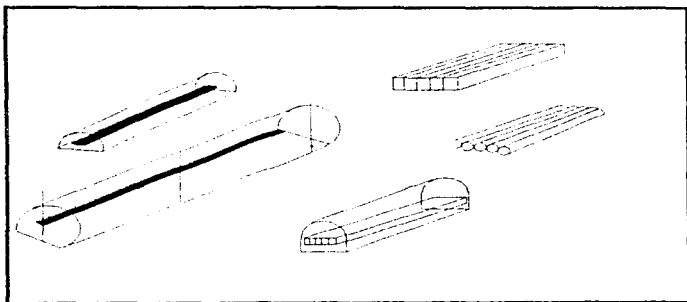
Fig 2.1.1 Composición química de los ánodos de Al

El procedimiento que a continuación se describe es el seguido por la norma ASTM G 97 y con la cual se hicieron los ánodos de Al para este estudio.

Es muy importante que al cortar y maquinar el material, éste no sufra calentamiento porque eso podría ocasionar segregación de los componentes de la aleación del Al (Galvalum III) y, por lo tanto, tendría variación en los potenciales conforme se consume el ánodo de aluminio, además no presentaría corrosión homogénea sino localizada.

Para que no exista calentamiento en el material es necesario efectuar un corte o dos y esperar a que se enfríe, porque tampoco es conveniente utilizar un refrigerante.

Las barras se obtienen de un diámetro de 1.5 cm por 18 cm de longitud esto se ilustra en la Figura 2.1.2 Cada ánodo se enjuaga con agua, luego con acetona, dejándolos hasta que se sequen, una vez secos se pesan de tres a cuatro veces con exactitud de diezmilésimos de gramo.



**Fig. 2.1.2 Esquema de un lote de ánodos Partiendo de su preparación**

## **2.2 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO (SOLUCIÓN COULOMBIMETRICA) Y DEL AGUA DE MAR SINTÉTICA:**

### 2.2.1 Electrolito del coulombimetro.

Se Prepararon 2 coulombímetros con una solución consistente en: 235 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 27 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%, 50 ml de alcohol etílico y 900 ml de agua destilada. La preparación consistió en disolver el sulfato de cobre en un vaso de una capacidad de 1000 ml, agitando lentamente hasta que se disolviera todo el sulfato de

cobre. Después de que la solución se encontraba homogénea se le agregaron 27 ml de ácido sulfúrico concentrado, finalmente se le agregaron los 50 ml de alcohol etílico. Todo esto se hizo cuidadosamente para evitar cristalizaciones futuras. Como se muestra en la figura 2.2. 1.

### 2.2.2 Solución agua de mar sintética

En un litro de agua destilada se colocaron 24.3 gramos/L de NaCl reactivo especial para preparación del agua de mar sintética de acuerdo a la Norma ASTM D1141-75

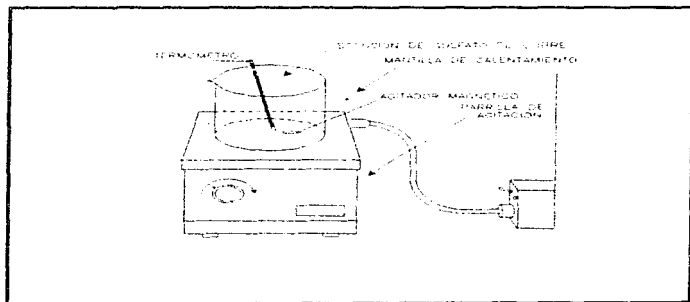


Fig. 2.2 Esquema de la preparación del coulombímetro.

### **2.3 MEDICIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.**

Para la determinación del potencial a circuito abierto, se colocó el ánodo dentro de un recipiente y éste fue llenado con agua de mar sintética. En la parte superior del recipiente se tapó con un tapón con 2 perforaciones donde se colocó el ánodo de aluminio, y otro de calomel saturado.

La medición del potencial a circuito abierto del ánodo se realizó conectando al multímetro el ánodo de aluminio y el de calomel durante los 21 días de prueba.

### **2.4 MEDICIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO**

#### **2.4.1 Celda de prueba**

Para la determinación de potenciales a circuito cerrado, así como para estudiar la técnica de impedancia electroquímica, se realizó de la manera siguiente:

Los ánodos ya preparados se colocaron dentro de un recipiente de acero al carbón, el cual fue la estructura a proteger, y éste fue llenado con el agua de mar sintética. Se colocó un tapón de hule, el cual tenía dos perforaciones para poder insertar en uno el ánodo de sacrificio, el electrodo de referencia electrodo de calomel saturado (ECS) con dicho tapon se cubrió el recipiente de acero de un diámetro de 7.62cm. Los ánodos fueron sumergidos en un 75 % de su longitud. Los recipientes



fueron conectados mediante una fuente de poder la cual proporciona una corriente constante de  $0.65 \text{ mA/cm}^2$ .

#### 2.4.2 Coulombímetro.

El coulombímetro utilizado en el presente trabajo se construyó de la siguiente forma:

Se colocaron dos vasos de precipitados de 250 ml a la entrada y la salida del sistema introduciendo las placas de cobre de alta pureza colocadas de manera paralela éstas han sido cortadas rectangularmente lijadas y limpiadas con acetona. Las placas actuarán como ánodo. En el centro del coulombímetro se colocó un alambre delgado que funcionó como cátodo, este se encontraba entre las placas. El alambre de cobre se corta de la misma longitud que las placas. Los 2 coulombímetros se conectan a las celdas electroquímicas.

La importancia de los coulombímetros radica en el hecho que con la ganancia de peso en el cátodo del coulombímetro y las leyes de Faraday se puede calcular la cantidad de A-hr que circularon en el circuito durante el experimento.

El coulombímetro puede ayudar para reportar la capacidad de drenaje de corriente que es característica de cada material .

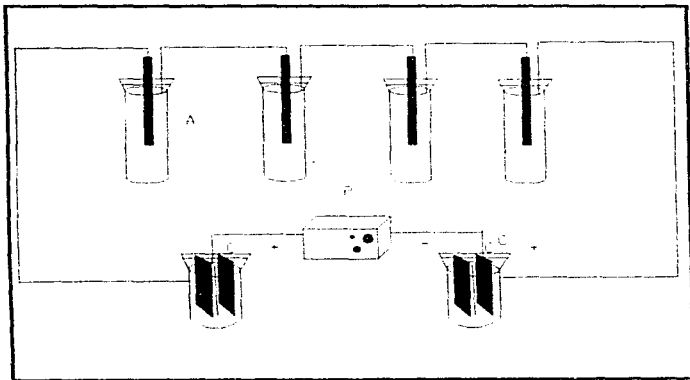
Para efectuar las mediciones de potencial se utiliza un multímetro que registre el potencial respecto al electrodo de calomel saturado.

### 2.4.3 Sistema electroquímico

Las celdas de prueba son conectadas en serie junto con los coulombímetros y una fuente de poder que regulara la corriente del sistema, el sistema utilizado se representa en la figura 2.4.3 A este sistema se le conectó un galvanostato, que nos proporciona una corriente continua y constante a lo largo de todo el experimento. La conexión fue de la siguiente forma: la terminal negra del potencióstato va a la celda antes mencionada donde se encuentra el ánodo de sacrificio y la punta roja va conectada al cátodo del coulombímetro que, no hay que olvidar, está conectado también en serie, con lo que se cierra el circuito.

En este momento se hace circular una corriente continua y constante para comenzar el experimento. Se manejó una densidad de corriente de  $0.65 \text{ mA/cm}^2$  para el ánodo.

Es posible obtener en el potencióstato la lectura de potencial del electrodo de trabajo contra la referencia. Se utilizó un multímetro para determinar el potencial del (ánodo) y el del cátodo con respecto al electrodo de calomel saturado.



**Fig. 2.3 Sistema electroquímico para ánodos de Aluminio en agua de mar sintética**

#### 2.4.4 Procedimiento de prueba

Los ánodos fueron desengrasados perfectamente con acetona, secados a temperatura ambiente por 2 horas aproximadamente para después pesarlos más de una vez. El cátodo del coulombímetro se pesó antes de sumergirlo en la solución electrolítica de la celda.

Los valores de potencial anódico y catódico fueron tomados diariamente de manera periódica hasta finalizar con el periodo establecido.

### **2.5 CÁLCULO DE LA CAPACIDAD DE CORRIENTE**

#### Evaluación del ánodo

Al finalizar el periodo de prueba correspondiente, se desconecto la celda y se separó el ánodo de prueba con el mayor cuidado. Después el ánodo de la celda de prueba fue enjuagado a ebullición en una solución de ácido acético al 5% a 40°C durante aproximadamente una hora, para asegurar la remoción de los productos de corrosión de los ánodos de aluminio. Es necesario agregar que posteriormente se efectúa un lavado con agua de la llave y un cepillo de cerdas delgadas y finas para tener una limpieza profunda del ánodo, después se seca en la estufa por espacio de

una hora a 80°C, se sacan y se pesan a temperatura ambiente en una balanza analítica para registrar su peso final.

#### Cátodo en el coulombimetro.

El alambre del coulombimetro (cátodo) fué retirado una vez concluida la prueba, para después dejar que se secara en la estufa a una temperatura de 50°C durante una hora, para inmediatamente después pesarlos en una balanza analítica.

#### Cálculos

La capacidad de drenaje de corriente fué calculada por dos métodos. El método I considerando el flujo de corriente calculado con base a la ganancia de peso del alambre del coulombimetro y la pérdida de peso del ánodo de sacrificio. El método II se utilizó como comprobación del método I y se basa en el tiempo de operación del la fuente de poder. El esquema de cálculo es el siguiente:

#### Método I

##### Datos de la alcaión

Peso inicial en gramos =  $Z_1$

peso final en gramos =  $Z_2$

Peso perdido en gramos =  $Z$

##### Datos del coulombimetro.

Peso inicial del cátodo (en gramos) =  $C_1$

Peso final del cátodo (en gramos) =  $C_2$

Peso ganado por el cátodo (en gramos) =  $C$

Equivalente electroquímico del cobre = 0.8433 A-hr.

$$0.8433 \frac{A-hr}{g \text{ Cu}} * C = X A-hr$$

$$\frac{X}{Z} A-hr * \frac{1000g}{1 kg} = Y \frac{A-hr}{kg \text{ de aleación}}$$

Donde Y es la capacidad de corriente práctica.

### Método II

Corriente observada =  $i$  (A)

Tiempo observado =  $t$  (horas).

$$\frac{i * t}{Z} = X \frac{A-hr}{g \text{ de aleación}}$$

$$X \frac{A-hr}{g \text{ de aleación}} = Y \frac{A-hr}{kg \text{ de aleación}}$$

donde Y es capacidad de drenaje de corriente práctica por kilogramo de aleación.

**CAPITULO III**

**RESULTADOS  
EXPERIMENTALES**

**CAPITULO III**

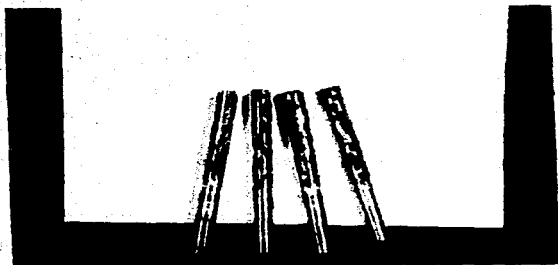
**RESULTADOS. EXPERIMENTALES**

**3.1 ANÁLISIS DEL MATERIAL.**

En un trabajo experimental tiene importancia relevante el explicar el por qué de los resultados obtenidos. En este trabajo se encontraron algunos problemas a lo largo de su desarrollo, los cuales se trataron de solucionar basándose en la bibliografía, una vez que se tenían conceptos concretos.

En las figuras 3.1.1. - 3.1.2. se presentan las fotografías de los andos de Al después de los 21 días.





**Fig. 3.1.1. Fotografía de los ánodos de Al después de los 21 días**



**Fig. 3.1.2. Fotografía de un ánodo de Al después de la experimentación.**

### 3.2 RESULTADOS OBTENIDOS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

Los potenciales obtenidos durante la medición de 21 días tienen una tendencia constante alrededor de -1008 (mV) aproximadamente, teniendo pequeñas oscilaciones. Como se muestra en la tabla 3.2.1.

TABLA DE POTENCIAL A CIRCUITO  
ABIERTO

DIAS	POTENCIAL
1	-1008
2	-1008
3	-1008
4	-1011
5	-1012
6	-1013
7	-1016
8	-1018
9	-1032
10	-1020
11	-1020
12	-934
13	-988
14	-1002
15	-1004
16	-1006
17	-1006
18	-1006
19	-1008
20	-1012
21	-1032

Tabla 3.2.1. Valores de potencial a circuito abierto en función del tiempo.

Esto se debe a que es una aleación relativamente estable por su lenta corrosión a temperatura ambiente estando sumergido en agua de mar sintética. Lo cual se describe en el comportamiento de la figura 3.2.2.

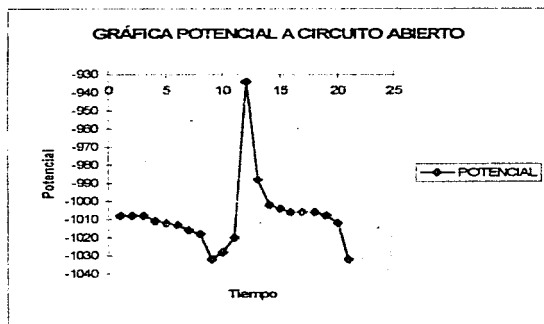


Fig. 3.2.2. Representación gráfica del potencial de los ánodos de sacrificio durante la experimentación

### 3.3 RESULTADOS DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO.

En el sistema electroquímico ya mencionado en el capítulo anterior, y haciéndole las conexiones correspondientes para cerrar el circuito se tomaron medidas de potencial para cada uno de los ánodos durante los 21, días teniendo estos ánodos el mismo comportamiento ya que se trataba del mismo material, su tendencia de los ánodos se ve en la figura 3.3.1. conectados en serie.

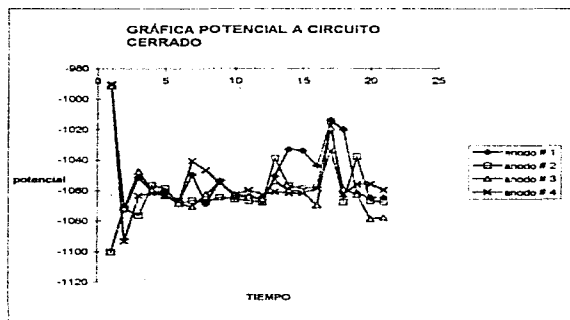


Fig. 3.3.1. Representación gráfica del potencial de los ánodos de sacrificio durante la experimentación

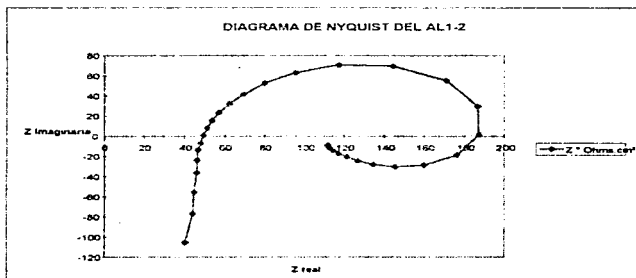
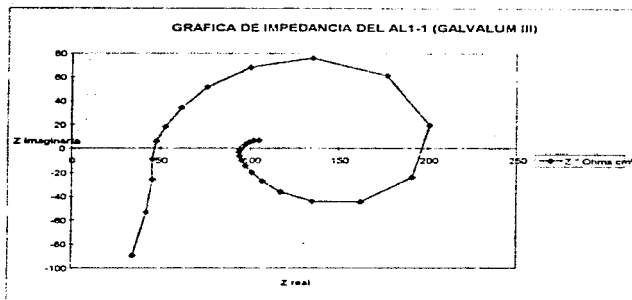
Pero a pesar de eso tuvieron pequeñas oscilaciones debido a que hay poca tendencia a polarizarse. Este resultado, si bien sorprendente desde el punto de la teoría comúnmente aceptada, los resultados obtenidos se tabulan en la tabla 3.3.2.

TABLA DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO				
Días	año # 1	año # 2	año # 3	año # 4
1	-992	-1101	-982	-991
2	-1073	-1072	-1072	-1094
3	-1052	-1077	-1048	-1034
4	-1061	-1057	-1090	-1062
5	-1061	-1059	-1064	-1064
6	-1057	-1099	-1069	-1067
7	-1060	-1067	-1071	-1041
8	-1069	-1068	-1063	-1047
9	-1064	-1065	-1055	-1056
10	-1066	-1066	-1063	-1063
11	-1064	-1067	-1064	-1060
12	-1067	-1068	-1066	-1063
13	-1061	-1039	-1064	-1061
14	-1033	-1067	-1060	-1062
15	-1034	-1069	-1061	-1062
16	-1044	-1068	-1070	-1069
17	-1014	-1015	-1019	-1034
18	-1020	-1068	-1069	-1063
19	-1062	-1038	-1063	-1066
20	-1065	-1067	-1079	-1066
21	-1066	-1068	-1078	-1060

Fig. 3.3.2. Tabla 3.3.2. Valores del potencial a circuito cerrado.

### **3.4 RESULTADOS OBTENIDOS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA.**

A continuación se presentan los resultados de impedancia electroquímica, asociados a los 4 ánodos. Estas pruebas se realizaron por un periodo de 21 días presentándose solo algunos de los diagramas mas representativos del estudio realizado, representados por las figura 3.5.1 a la 3.5.24 pudiendo observarse un comportamiento practicamente constante, caracterizado por la presencia de un semicirculo capacitivo a altas frecuencias, uno inductivo a frecuencias intermedias y capacitivo a frecuencias bajas.



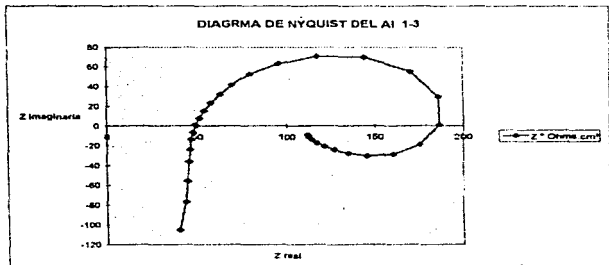


Fig. 3.5.3. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

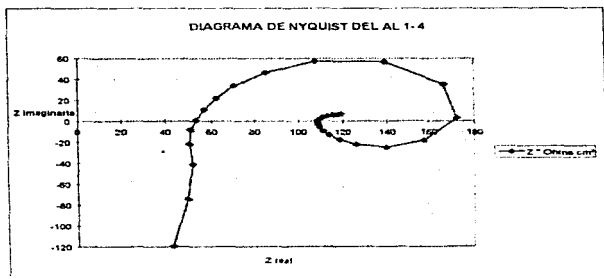


Fig. 3.5.4. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.



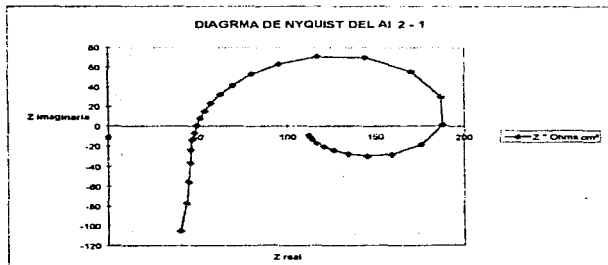


Fig. 3.5.5. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

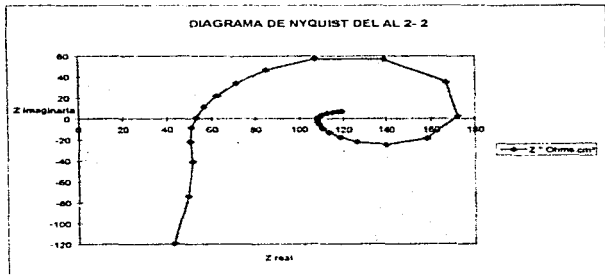


Fig. 3.5.6. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

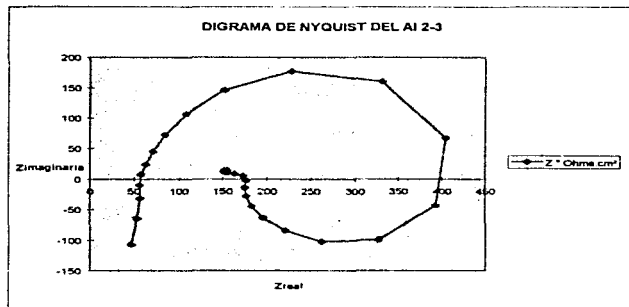


Fig. 3.5.7. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

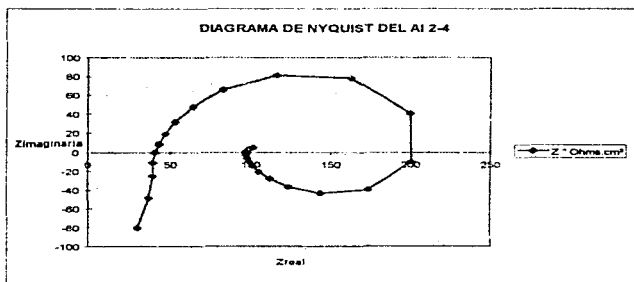


Fig. 3.5.8. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

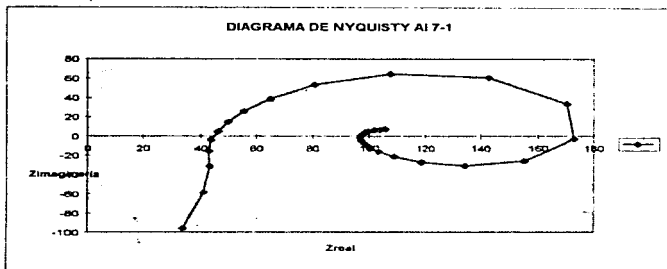


Fig. 3.5.9. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

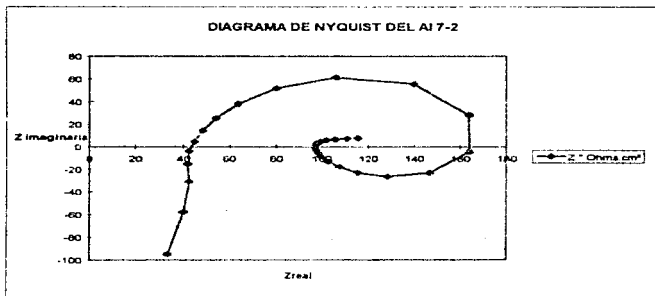


Fig. 3.5.10. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

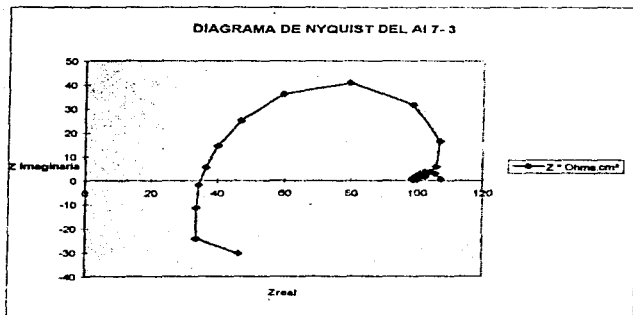


Fig. 3.5.11. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

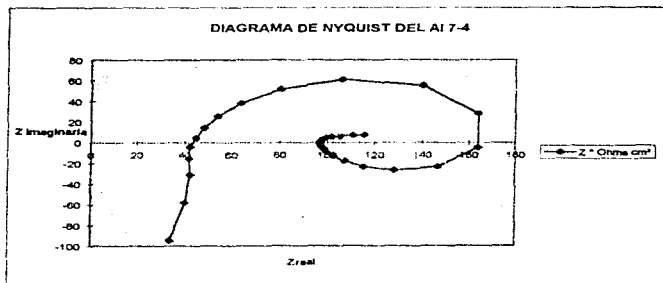


Fig. 3.5.12. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

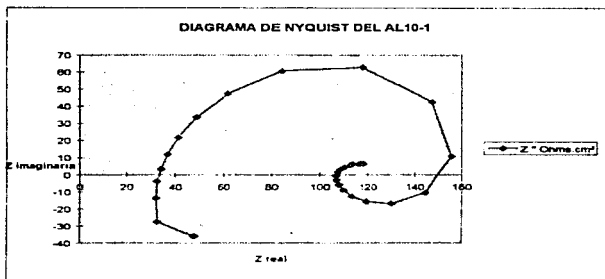


Fig. 3.5.13. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

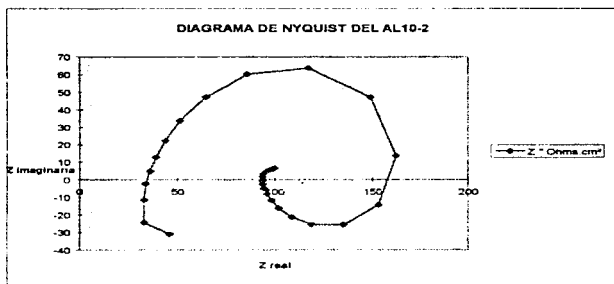


Fig. 3.5.14. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

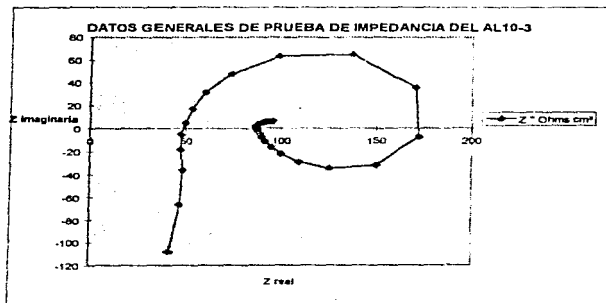


Fig. 3.5.15. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

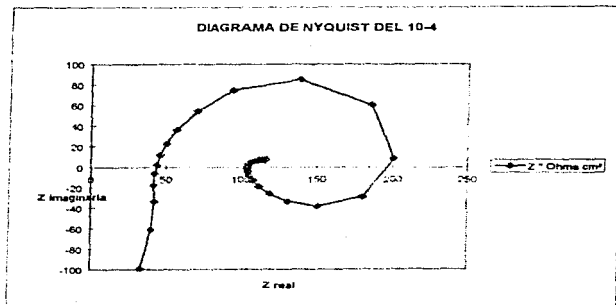


Fig. 3.5.16. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

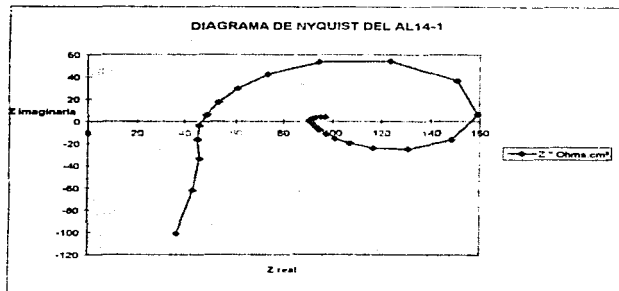


Fig. 3.5.17. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al..

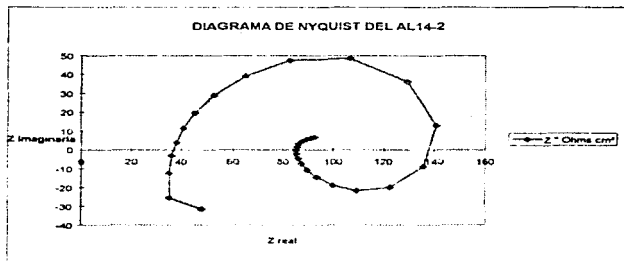


Fig. 3.5.18. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

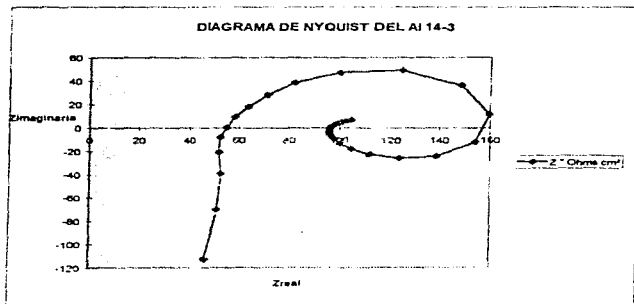


Fig. 3.5.19. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

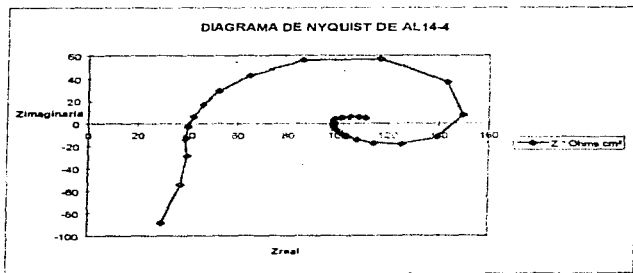


Fig. 3.5.20. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al..



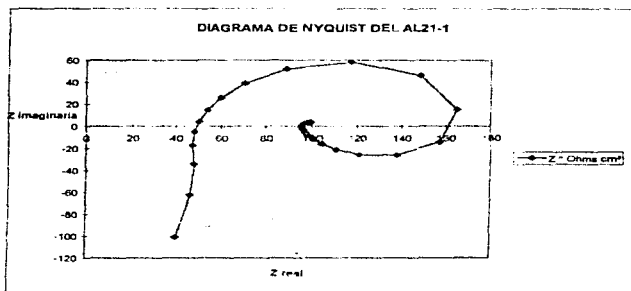


Fig. 3.5.21. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

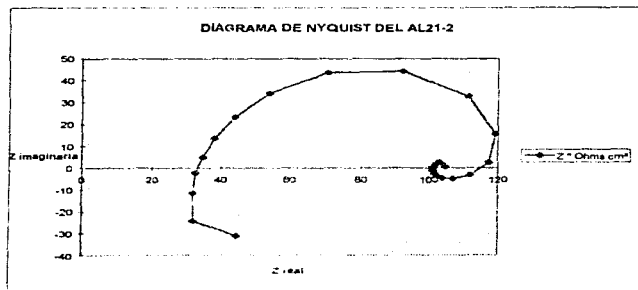


Fig. 3.5.22. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

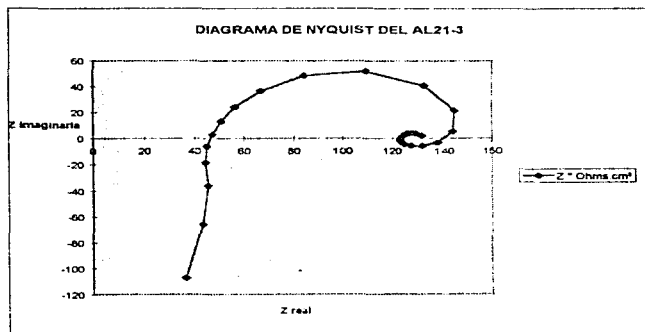


Fig. 3.5.23. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

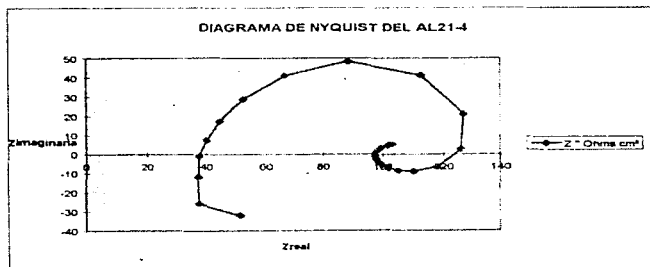


Fig. 3.5.24. Diagrama de Nyquist de un ánodo de Al.

# CAPITULO IV

DISCUSION

DE

RESULTADOS

## **CAPITULO IV**

### **DISCUSIÓN RESULTADOS.**

#### **4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.**

Con los resultados obtenidos se puede observar la variación de potencial con respecto al tiempo.

La variación del potencial de la tabla 3.2.1. presenta valores alrededor de -1008 mV. El comportamiento anterior fue lo esperado para un ánodo galvánico de aluminio, ya que la mínima variación de potencial en circuito abierto podría deberse a la poca tendencia a polarizarse el ánodo siendo esto una capa que se forma y se rompe por determinados periodos de tiempo, aunque en general. El comportamiento encontrado permite suponer que la composición química del ánodo es la adecuada y también a la aplicación de estos en protección catódica en agua de mar sintética.

Al estar sumergido el ánodo en agua de mar sintética podría esperarse la formación de una capa pasivante en el material anódico. Cabe señalar que la gráfica de la (figura 3.2.2. ) corresponde en términos electroquímicos a una capa de productos de corrosión que se forma y se rompe por la acción de los iones  $Cl^-$ , manteniendo activo al material anódico.

El hecho de que se observen algunas oscilaciones en el potencial, encontrándose prácticamente en un intervalo reducido a lo largo de la experimentación, sólo podría justificarse como la formación de una película por la formación de hidróxicloruro de Al.

#### 4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO.

En la figura 3.3 se muestra el comportamiento del potencial a circuito cerrado, el cual presenta oscilaciones entre -1034 a -1075 mV aproximadamente observándose el mismo comportamiento para los 4 ánodos que se colocaron en el sistema electroquímico. Las oscilaciones que se observan en la figura 3.3 1. representan el comportamiento de los ánodos, el cual podría deberse a la formación y rompimiento de una película hidroxloruros de se en el ánodo. En algunos días de la experimentación se observó que el valor del potencial variaba, por lo que se supuso que cuando se medían potenciales más negativos era debido a la formación de hidróxloruros los cuales inestables electroquímicamente por ser capas porosas.

Con los resultados obtenidos en la medición de potencial a circuito cerrado se puede decir que eran adecuados para la protección catódica. Ya que son ánodos con una buena eficiencia electroquímica por ser de una composición en su mayor parte de aluminio.

### 4.3 CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE

En figura 3.3.2. se presentan los resultados de variación del potencial del sistema con una densidad de corriente impuesta de  $0.65 \text{ mA/cm}^2$ .

Como se puede observar en los momentos iniciales el potencial del cátodo se vuelve bruscamente más negativo hasta alcanzar un valor estable para la protección catódica del acero, mientras que el ánodo se polariza únicamente hasta alcanzar un valor aproximadamente de  $-1065 \text{ mV}$ . a lo largo de la experimentación.

La estructura de acero permanece protegida presentando variaciones de potencial de  $20\text{-}30 \text{ mV}$ . En estas condiciones experimentales, la capacidad de drenaje de corriente del ánodo fue de  $2980.60 \text{ A-hr/Kg}$  que corresponde a una eficiencia del  $98\%$  (Tabla 4.3.1).

En estas condiciones, la aleación presentó buen desempeño como material anódico en el sistema de protección catódica, mostrando buenas condiciones como ánodo de sacrificio siendo éste un buen material para la protección catódica en agua de mar.

RESULTADOS DE LOS PARAMETROS CORRESPONDIENTES AL  
CIRCUITO ELECTRICO EQUIVALENTE: R(RQ) (RL) (RO)

No. de anodo	DIA	R1	R2	R3	C1	L	C1	E(mV)	EFICIENCIA
1AI-1	1	150	60	38	6.82E-05	7.50E-02	3.99E-02	-1101	97%
1AI-2	1	125	67	22	1.49E-05	652.3	0.0449330	-992	97%
1AI-3	1	136	95		1.86E-03	1.6368		992	99%
1AI-4	1	130	44	15	2.32E-05	8.65E-01	0.659	-991	91%
2AI-1	2	135	55	23	1.39E-05	6.51E-01	0.0436	-1094	97%
2AI-2	2	138	63	22	1.46E-05	7.90E-01	0.456	-1072	97%
2AI-3	2	134	73	14	2.45E-05	1.474	0.435	-1073	95%
2AI-4	2	125	69	21	1.01E-05	0.7499	0.7578	-1072	91%
7AI-1	7	130	74	15	1.44E-05	2.02E-02	9.43E-01	-1179.5	97%
7AI-2	7	132	63	18	1.41E-05	1.374	0.341	-1185.3	97%
7AI-3	7	141	47	13	1.38E-05	9.43E-01	0.4719	-1180	99%
7AI-4	7	137	37	19	1.36E-05	6.46E-01	0.51129	-1189.5	91%
10AI-1	10	128	42	22	2.55E-05	0.845	0.7234	-1062.2	97%
10AI-2	10	105	67	13	2.76E-05	1.3532	0.7604	-1053	97%
10AI-3	10	124	73	16	1.50E-05	0.9155	0.9447	-1065	95%
10AI-4	10	119	58	12	2.52E-05	1.1714	1.3263	-1066	91%
14AI-1	14	127	48	21	1.47E-05	0.606	0.7579	-1052	97%
14AI-2	14	131	52	13	8.84E-05	0.6521	0.18211	-1060	97%
14AI-3	14	117	45	18	2.56E-05	0.929	0.9152	-1033	95%
14AI-4	14	146	51	17	1.28E-05	1.03	0.3514	-1057	91%
21AI-1	21	128	62	14	4.82E-05	0.777	1.13562	-1060	97%
21AI-2	21	127	46	18	1.47E-05	0.5291	0.08164	-1078.9	97%
21AI-3	21	132	66	13	1.41E-05	2.79	0.1245	-1064.8	95%
21AI-4	21	115	59	21	1.01E-05	0.7309	0.7578	-1068.2	91%

Tabla 4.3.1. Datos generales del circuito equivalente del Aluminio  
(Galvalum III).



#### 4.4 ANÁLISIS DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST

Al analizar a los diagramas de Nyquist se observó uniformidad entre todos los diagramas durante toda la experimentación presentándose tres semicírculos por lo que se podría pensar en tres procesos. Donde se presenta un primer semicírculo capacitivo a altas frecuencias, un semicírculo inductivo a frecuencias intermedias, y un segundo semicírculo capacitivo a bajas frecuencias.

Por lo general, el primer comportamiento capacitivo se suele asociar a un circuito de Randless, en el cual los elementos eléctricos relevantes son la Resistencia y la Capacitancia del ánodo de Al, los cuales están relacionados con la reacción de transferencia de carga, es decir, la reacción de corrosión.

El comportamiento inductivo se asocia generalmente a procesos de adsorción relacionados con la formación de películas salinas, como lo señaló anteriormente Uruchurtu <sup>22</sup>. En este caso, la presencia de iones cloruro en el medio estudiado, podrían ser los responsables de la formación de esta película salina.

Por último, el comportamiento del segundo semicírculo capacitivo que se puede asociar también a un circuito de Randles en los cuales los elementos relevantes son también la Resistencia y la Capacitancia del ánodo de Al que podrían estar relacionados con los productos de corrosión para formar una pseudocapacitancia.

Por otra parte los valores de frecuencia donde se encuentra el máximo del primer semicírculo en toda la experimentación son similares ya que se encuentran en un rango de 150-110 Hz. aproximadamente durante toda la prueba.

#### 4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

El modelado del sistema se realizó a través del programa Equivalent Circuit del profesor Boukamp, obteniéndose un circuito eléctrico  $R(RQ)(RL)(RO)$ . En la figura 4.1.1 se presenta el circuito equivalente correspondiente, el cual corresponde al Modelo de Capa Triple\*. Este se ajustó a los resultados experimentales en forma satisfactoria.

Este modelo sirvió para ver el circuito equivalente adecuado para el sistema estudiado, llegando a una representación en serie, descifrando que el sistema tiene dos capacitancias y una inductancia.

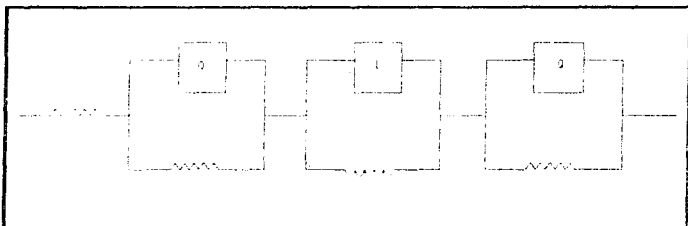


Fig. 4.5.1 Circuito Equivalente "Modelo de Capa Triple"

Para facilitar el estudio del circuito equivalente se ha asignado un diagrama que se muestra en la Figura 4.5.2 en donde se aprecian los parámetros de lo que sucedió en el sistema.

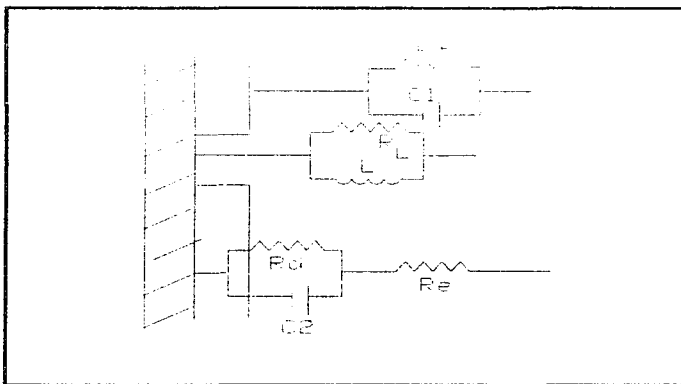


Fig. 4.5.2 Esquema representativo del sistema de estudio.

**Donde:**

**Q1 = C1** = Representa la primera capacitancia a la doble capa

**Rt** = Representación de la resistencia a la transferencia de carga

**L** = Representación de la inductancia

**R<sub>L</sub>** = Representación de la resistencia a la formación de una película salina  
iones cloruro.

**Q2 = C2** = Representación a la segunda capacitancia

**Rd** = Representación de la resistencia a la formación de la película por  
productos de corrosión.

**Re** = Resistencia a la película porosa.

**Re:** Se observa que la resistencia del medio no se mantiene constante, pero no varía en un intervalo muy amplio, ya que su diferencia de potencial no es muy grande, lo que indica que se puede considerar constante. Desde el punto de vista físico podría corresponder a la capa porosa formada por hidróxicloruros

**Rt:** Se observó un ligero incremento hasta que aumentaba y disminuía progresivamente.

De acuerdo a la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{\text{corrosión}} = B / R_t$$

Donde: B= cte

R<sub>t</sub> = resistencia a la transferencia de carga.

Esta ecuación permite relacionar la velocidad de corrosión con la resistencia a la transferencia de carga. El comportamiento observado podría corresponder a una polarización del ánodo de Al, donde parecía estar rompiéndose y formándose consecutivamente, esto favorece la reacción de disolución.

**L:** En el proceso inductivo, se ve una tendencia pequeña a aumentar desde el punto de vista físico este comportamiento se considera asociado con la presencia de un proceso de adsorción en el sistema.

**R<sub>1</sub>**: Durante toda la experimentación de estudio, se propone que representa la resistencia de la película salina formada por los iones cloruro adsorbidos sobre el ánodo de Al. La reacción global de formación de la película sería:



Con etapas intermedias del tipo:



**Q1**: Es la que representa el comportamiento capacitivo, es parecida a Q2, lo cual, es lógico, tomando en cuenta que se trata de 2 elementos capacitivos conectados en paralelo. Desde un punto de vista físico, Q1 podría corresponder a la capacitancia de la doble capa.

**Q2**: Representa el comportamiento pseudocapacitivo en la tercera constante de tiempo determinada experimental. Desde el punto de vista físico, podría corresponder a productos de corrosión.

**R<sub>d</sub>**: Es la resistencia que representa el comportamiento resistivo asociado a Q2, es decir, probablemente debida a la presencia de productos de corrosión. Desde el punto de vista físico podría ser formada por películas de hidróxido que se forman y se rompen continuamente.

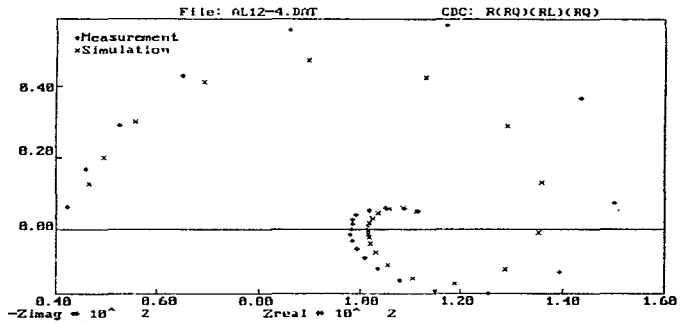
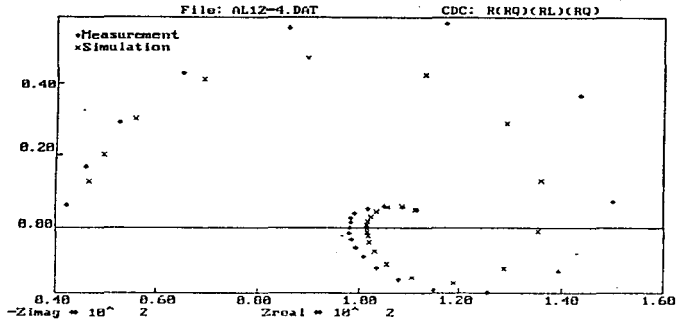
La simulación obtenida se muestra en la figuras 4.5.3 a 4.5.8, representadas como diagramas de Nyquist.

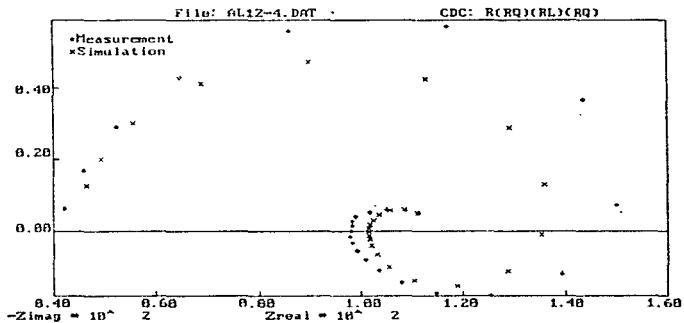
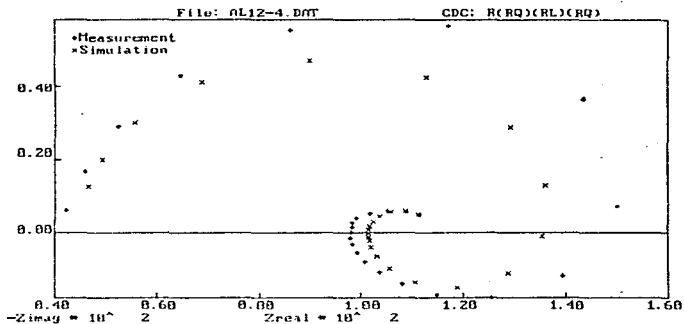
Los datos obtenidos de esta simulación son los presentados en la tabla 4.5.1.

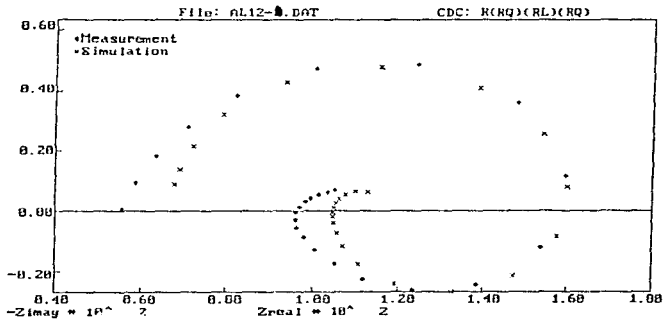
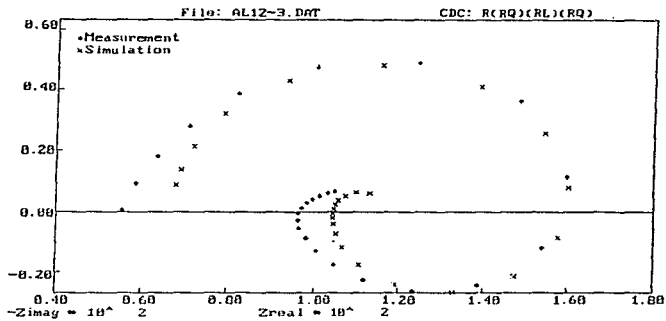
**TABLA 4.5.1. RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN**

$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4.8367E+1
$R_t (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.6687E+2
$C1 (F/\text{cm}^2)$	1.1387E-5
$n1$	0.9285
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	9.2007E+2
$L$	1.0840
$n2$	-0.876
$R_d (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	9.4686E+1
$C2 (F/\text{cm}^2)$	2.311E-1
$n3$	0.7569





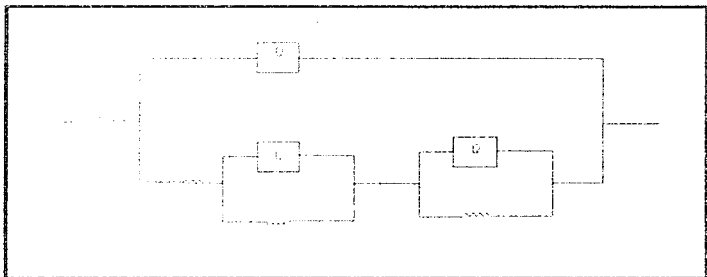




Analizando los valores de C1 se puede ver que éstos se encuentran del orden de microfaradio ( $10^{-6}$ ) comprobando con esto que los valores obtenidos pertenecen a una doble capa electroquímica. Estos valores no varían considerablemente desde el primero hasta el último día de prueba por lo que se puede decir que la capa de hidróxicloruro formada no se modifica durante toda la prueba, aunque bien pudiera estarse rompiendo y formándose continuamente. Por otra parte, los valores de Rt (resistencia a la transferencia de carga) se mantienen también constantes al igual que los valores de L (inductancia); manteniéndose constante también en el sistema electroquímico, RL, adsorción de iones cloruro, asimismo los valores de C2 de alta frecuencia donde no se define claramente qué es por lo que se podría decir que se trata de los productos de corrosión formados desde el momento en el que se arma el sistema siendo esto una pseudo-capacitancia.

Los valores de n3 indican una capa porosa, los valores de n2 indican que existe una inductancia que podría ser una adsorción y los valores de n1 que son cercanos a 0.89 indican que probablemente una doble capa, pero no se puede asegurar esto debido a que la interpretación de estos resultados se basa exclusivamente en una simulación del proceso.

Una vez simulado se observó que el circuito que se tenía era en serie como se mencionó anteriormente, pero al dar la interpretación física se observó que no tenía secuencia, por lo que se optó por la construcción de otro circuito equivalente con la inductancia en paralelo, como se muestra en la figura 4.5.9 para no tener contradicciones y así poder darle el sentido físico de lo que está pasando en todo el sistema.



**Fig. 4.5.9** Circuito equivalente en paralelo.

#### *4.6. DISCUSIÓN ENTRE LOS DOS CIRCUITOS EQUIVALENTES.*

La diferencia de los circuitos equivalentes está en la interpretación física ya que en el primero se representa en serie tal y como lo describe Boukamp donde se ve claramente que primero se da la capacitancia después la inductancia y finalmente la segunda capacitancia.

Lo que se ve en el sistema basándose en fundamentos teóricos es que la capacitancia a la transferencia de carga es simultánea a la inductancia donde se lleva a cabo la adsorción de iones cloruro y al mismo tiempo se da también la segunda capacitancia donde posiblemente formada por los productos de corrosión.

#### 4.7 PROCESO DE CORROSIÓN

La simulación obtenida representa un circuito eléctrico del tipo  $R(RQ)(RL)(RQ)$ , cuya representación gráfica es la siguiente:

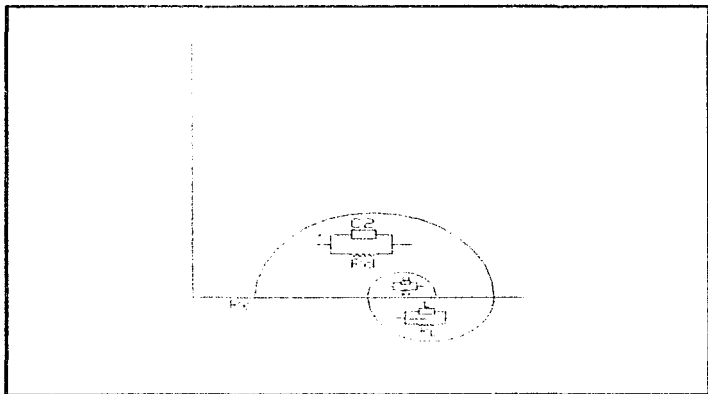


Fig. Representación del Diagrama de Nyquist y su circuito eléctrico equivalente.

C1, C2 y L representan los elementos de fase constante. Los elementos C1 y C2 son capacitores, mientras que L podría ser la representación de un inductor, debido a la película salina formada por los iones cloruro.

Esta representación es útil para el intervalo de la evaluación de los ánodos utilizados, ya que en todos los diagramas de Nyquist obtenidos se observó el mismo comportamiento capacitivo e inductivo.

En la experimentación se observa la disolución del ánodo de Al con formación de una película adsorbida, independientemente de la resistividad del medio estudiado.

El circuito eléctrico equivalente obtenido aporta evidencia experimental sobre 3 procesos:

- a) El de transferencia de carga, que debe tener lugar sobre la superficie del ánodo de Al.
- b) Un proceso de adsorción, el cual puede ocurrir en la interfase ánodo-electrolito.



e) Un proceso pseudocapacitivo el cual podría ocurrir por productos de corrosión formados en la inmediatez del electrodo

Un resultado que no puede dejar de sorprender es que la resistencia a la transferencia de carga toma valores que oscilan entre 20 y 30  $\Omega$ . Una posible explicación estaría en que la velocidad de corrosión es constante pues se está trabajando con una  $i$  impuesta constante; las pequeñas variaciones se deben, sin duda, a heterogeneidades supuestas del material. Es conocido que los ánodos de Al se han utilizado tradicionalmente, para la protección catódica de estructuras de acero sumergidas en agua de mar, cuya resistividad es del orden de 20  $\Omega \cdot cm$ . Por los resultados obtenidos en esta tesis durante la evaluación de los ánodos abre una perspectiva interesante de emplear el Al en medios de alta resistividad pero este estudio está en proceso.

El dispositivo experimental utilizado en este estudio ha permitido el estudio del comportamiento anódico del Al empleando agua de mar sintética de una manera práctica y sencilla, constituyéndose en una buena alternativa para efectuar la evaluación de los ánodos galvánicos de Al.

**CAPITULO V**  
**CONCLUSIONES**

## **CONCLUSIONES.**

\* Es necesaria la elaboración de una norma mexicana para la evaluación electroquímica de ánodos de aluminio. En este trabajo se presenta un avance de este proyecto basado en normas americanas para ánodos de magnesio.

\* Se deben realizar más ensayos con el fin de encontrar las condiciones óptimas de evaluación. Se propone experimentar con otras densidades de corriente impuestas.

\* La norma que se obtenga no sustituirá el requisito del análisis químico, sino que será complemento de éste. Sin embargo, la importancia de la composición y aún de la microestructura no debe soslayarse, pues se verá reflejada en la eficiencia electroquímica del ánodo.

\* El material anódico ensayado en este trabajo presentó poca tendencia a la polarización durante los 21 días de estudio, cuando se analizaron los resultados de potencial a circuito abierto.

• Al realizar la simulación de los resultados de impedancia se encontró un sistema  $R(RQ)(RL)(RQ)$ , que parece ajustarse al modelo de capa triple.

• La técnica de impedancia permite determinar otros parámetros electroquímicos del sistema (doble capa, adsorción de iones cloruro y formación de películas de hidroxicloruros).

Cabe señalar que esta determinación no entrará en la norma, pero no se ha querido pasar por alto estos resultados por considerarlos relevantes desde el punto de vista mecanístico

**BIBLIOGRAFÍA.****ARTICULOS.**

K. Hlandky, L.M. Callow and J.L. Dawson "Corrosion Rates from Impedance Measurements - An Introduction"; Br Corrosion Journal, Vol 15, No 1 pág. 20-25, 1980.

H. A. Robinson and P. F. George "Effect of Alloying and Impurity Elements in Magnesium Alloy Cast Anodes"; NACE, Vo. 7, No9 Pag 2-8, october 1953

Digby D Macdonald. "Aplication of Electrochemical Impedance Spectroscopy In Electrochemistry and Corrosión Science"; Techiques for Characterization of Electrodes and Electrochemical

\* J. Uruchuto Chavarín "Electrochemical investigans of the Activation Mechanism of Aluminum" SCIENCE Corrosion Vol. 47, No 6.

Groover, R. E. IFNNOX, t. J. Jr. and Peterson, M. H; Electrochemical Characteristics of six Aluminium Galvanic-Anode Alloy in the Sea, National Association of corrosion in sea water. Materials Protección. Dec (1966).

Redig, J.T. and Schrieber, C.F., "Field Testing a New Aluminium Anodo Al-Hg-Zn Galvanic Anode por sea water applications", Materials Protection, May (1967).

TNO-KRI: BC Corrosion and Fouling Prevention Fitting of Impedance, Data, discussion on the corrosion List. "discussion start 13-3-1996.

Grandstaff C. Met al 1974 "perfomance evaluation of quality aluminium anodes in sea water" NACE Corrosión -74, Chicago, March.

f Jensen Testing of sacrificial anodes-necessityv and Experience Trans Y Mar E ( c ) 1976 Vol. 91 conference No.7 Paper C14.

**LIBROS**

\* Bockris, John O'M.  
Electroquímica moderna.

Volumen 2

Editorial Reverté, S. A.  
Madrid, España (1980) pág. 800.

J. Ávila y J. Genescá. "Más Allá de la herrumbre II". Fondo de cultura  
Económica. Colección " La Ciencia desde México", No. 79, México 1989.  
Fontana, Mars G. et al

Corrosión Engineering.  
2nd Edition  
Mc. Graw-Hill Internacional Book Company  
U. S. A. (1984).

La Que, Francis L.  
Marine Corrosion, Causes and Prevention.  
John Wiley & Sons  
U S A. (1975)

Mantell, C. L.  
Ingeniería Electroquímica.  
4a Edición  
Editorial Reverté, S.A.  
México (1962).

TESIS.

Vásques Medrano Rubén César  
Metodos de ensayo para determinar la eficiencia electroquímica de ánodos de  
sacrificio

N. Hakerman y E. Snavely NACE Basic Corrosion Course, Capitulo 9 Ed. NACE.  
Houston, Texas (1970)

Donald R. Askeland " La ciencia e Ingeniería de los Materiales Grupo  
Editorial Iberoamérica, S. A. de C. V., 1987, pag. 210, 256.

J. Allen Bard. "Electrochemical Methods", Fundamentals and Aplicacions.  
John Wiley & Son , 1980, pag. 316.

West J. M. "Corrosión y Oxidación". Fundamentos Editorial Limusa, 1979

**TESIS UNAM**  
Facultad de Química.

Rodríguez Gómez Francisco Javier  
Caracterización Electroquímica de ánodos galvanicos de Aluminio.  
TESIS UNAM.  
Facultad de Química.

ASTM G97-89.  
"Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications". 1989;  
Annual Book of ASTM standards. VOL. 03. 02, Wear y Erosión; Metal-Corrosión;  
Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures. Pág. 377-380.