

88
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ENSAYO ACELERADO PARA ANODOS DE
ALUMINIO-ZINC-INDIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARIO SUAREZ MORENO



MEXICO, D. F.

1999.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

271387



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Silvia Lilia Tejada Castañeda
Vocal: Prof. Juan Genescá LLongueras
Secretario: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera
2do. suplente: Prof. Carlos Poblano Salas

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Corrosión, Edificio D. Facultad de Química
Ciudad Universitaria

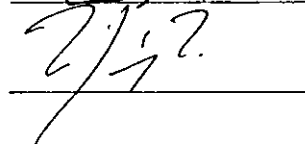
Asesor del tema: Dr. Juan Genescá Llongueras



Supervisor técnico: Prof. Carlos Rodríguez Rivera



Sustentante: Mario Suárez Moreno



Expreso mi más sincera gratitud al Dr. Genescá, por haberme brindado sus conocimientos, por su ayuda incondicional, sus consideraciones, su tiempo y su amistad. GRACIAS.

Quiero agradecer a todos los compañeros del laboratorio de corrosión, Carlos Rodriguez, Trini, Francisco Javier, Marco, Miguel Angel y todos lo que me ayudaron a realizar este trabajo.

Dedico este trabajo

**A mis padres Angela y Roberto, por su apoyo infinito
que he recibido a lo largo de mi vida.**

**A todas las personas que me han ayudado a lo largo de mi
vida profesional a alcanzar esta meta.**

ENSAYO ACELERADO PARA ÁNODOS DE ALUMINIO-ZINC-INDIO

INDICE

RESUMEN	<i>i</i>
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 HISTORIA	4
1.2 CORROSIÓN	6
1.3 CELDAS GALVÁNICAS	8
1.4 DIAGRAMAS DE POURBAIX (E vs.pH)	8
1.5 PROTECCIÓN CATÓDICA	10
1.6 ÁNODOS GALVÁNICOS DE ALUMINIO	13
1.7 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	15
1.8 DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	16
1.9 TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.1 MÉTODO PROPUESTO POR DET NORSKE VERITAS	21
2.2 MODIFICACIONES AL EXPERIMENTO	23
2.3 PREPARACIÓN DE REACTIVOS	23
2.4 MATERIAL ANÓDICO Y SU PREPARACIÓN	24
2.5 SISTEMA ELECTROQUÍMICO	25
2.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	28
3.1 TABLAS DE RESULTADOS	28
3.1.1 Pesos de los cátodos del coulombímetro	28
3.1.2 Pesos de los ánodos de aluminio	28
3.1.3 Valores de potenciales a circuito cerrado	28

ENSAYO ACELERADO PARA ÁNODOS DE ALUMINIO-ZINC-INDIO

3.1.4 Cálculos de los A-hr reales y teóricos	29
3.1.5 Cálculos de la C.D.C real y teórica	30
3.2 RESULTADOS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	30
3.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	35
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL POTENCIAL Y LA EFICIENCIA	43
4.2 FOTOGRAFÍAS DE LOS ÁNODOS	44
4.3 ANÁLISIS DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST	45
4.4 ANÁLISIS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	47
5. CONCLUSIONES	50
6. BIBLIOGRAFÍA	51
APENDICES	53
1. ARTÍCULO DE EL ENSAYO DNV	54
2. DIAGRAMAS DE KRAMERS-KRONIG	68

RESUMEN

Se analiza una metodología propuesta por Det Norske Veritas (DNV) para la evaluación de ánodos galvánicos o de sacrificio de aluminio (Galvalum III) a través de una prueba de laboratorio consistente en mediciones de potencial a circuito abierto y a circuito cerrado, variando la densidad de corriente anódica durante 4 días y calculando la capacidad de drenaje de corriente (C.D.C.), para así observar el comportamiento electroquímico y determinar el rendimiento eléctrico de dichos ánodos.

Durante las pruebas se realizaron mediciones de impedancia al inicio y al final de cada ciclo de 24 horas y mediante los diagramas obtenidos se pudo determinar el comportamiento electroquímico de los ánodos.

En la actualidad no existe una norma establecida para la caracterización de los ánodos de aluminio, pese a la gran importancia que tiene el conocimiento del comportamiento de estos ánodos en los sistemas de protección catódica. Por ello y especialmente con propósitos de garantía el ensayo propuesto por DNV permite validar la eficiencia y confiabilidad en cuanto a su funcionalidad, determinando su aprobación o rechazo.

INTRODUCCIÓN

Una civilización tecnológica depende de la estabilidad de las máquinas y estructuras en diversas atmósferas industriales, rurales y marinas. Sin embargo, la verdad lisa y llana es que el hombre ha logrado solo un éxito muy limitado en la estabilización de las superficies metálicas, en buena medida a consecuencia de que no se han extendido los conocimientos acerca de los mecanismos de corrosión correspondientes. Basta con observar los depósitos de chatarra de las sociedades industrializadas para darse cuenta de los destrozos que producen las reacciones de transferencia de carga responsables de la corrosión.

La corrosión del hierro ocasiona graves problemas que se dejan sentir en tres vertientes:¹

- 1) Económica
- 2) Conservación de recursos (agotamiento de recursos naturales)
- 3) Seguridad humana

Se trata de un alto precio que hay que pagar por causa de las reacciones de transferencia de electrones, especialmente si se tiene en cuenta que con frecuencia pueden ser evitadas.

En la actualidad existen diversas técnicas para combatir la corrosión, y una de las más importantes es la protección catódica. Dicha técnica se puede llevar a cabo de dos formas:

- 1) Con ánodos de sacrificio
- 2) Por corriente impresa

La protección catódica con ánodos de sacrificio es una de las técnicas más empleadas como medio de protección para estructuras metálicas, tales como tuberías enterradas, plataformas marinas, gasoductos, cascos de embarcaciones, tanques de almacenamiento y todo material metálico susceptible a la corrosión, que esté enterrado o sumergido en agua de mar.

Debido a su gran eficiencia y disponibilidad, los materiales más utilizados como ánodos de sacrificio son el magnesio, el zinc y el aluminio. El comportamiento electroquímico de los ánodos de sacrificio es de vital importancia para la funcionalidad y eficiencia de los sistemas de protección catódica aplicados a estructuras expuestas al agua de mar.

En México existen normas para evaluar ánodos de magnesio, no así para la evaluación de ánodos de zinc y aluminio, por lo anterior surge la necesidad de realizar estudios conducentes a la creación de una norma para la evaluación del comportamiento electroquímico, en especial, de ánodos de aluminio que permita caracterizar o calificar si un determinado lote de ánodos de aluminio cumple con las condiciones de eficiencia electroquímica, para su aceptación o rechazo con propósitos de garantía de calidad.

Este trabajo es un ensayo en el cual, a través de pruebas de laboratorio, se medirán las principales propiedades con las que debe contar un ánodo para que sea útil como ánodo de sacrificio.

La propiedad más importante que debe tener un ánodo de sacrificio es el rendimiento eléctrico, el cual debe ser elevado, expresado en Amperes-hora por kilogramo de material (A-h/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente. Un ánodo que proporciona la suficiente corriente eléctrica al oxidarse, la cede a la estructura a proteger, es decir la

estructura protegida es hecha eléctricamente negativa, por tal motivo ésta va a actuar como cátodo.

En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme, el metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños, deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un bajo costo por ampere-año.

I. MARCO TEÓRICO

1.1 HISTORIA

Sir Humphry Davy presentó un artículo a la Real Sociedad en 1824¹¹ en el cual describe cómo los ánodos de zinc podían ser usados para prevenir la corrosión del revestimiento de cobre de los cascos de madera de los buques de guerra británicos, y en su artículo mostraba un gran conocimiento de los principios de la protección catódica.

Se realizaron muchas pruebas prácticas en contenedores anclados y barcos en altamar, tales como el efecto de la densidad de corriente de protección en el cobre. Davy también investigó el uso del sistema con corriente impresa usando una batería voltaica, pero no tomó en cuenta este método para ser practicable.

La primera instalación en un buque en servicio se aplicó al buque de guerra "Samarang"¹¹ en 1824; se colocaron 4 grupos de ánodos de hierro fundido, y con esto se proporcionó una protección virtualmente perfecta al revestimiento de cobre. Desafortunadamente, la prevención de la corrosión del cobre resultó en el fracaso del cobre por actuar como un material tóxico para los productos marinos, y consecuentemente se incrementó la bioincrustación en el tanque. Por esta razón la protección catódica perdió interés, desde que se consideró más importante la prevención del incrustamiento que el deterioro del cobre. Por esta razón el método fue abandonado por casi 100 años, y fue usado por primera vez de manera exitosa por las compañías petroleras en Texas para la protección de tuberías enterradas.

Es en 1950 cuando esta técnica de protección adquiere de nuevo auge, esta vez debido a Barnard del Departamento de la Defensa de Canadá , al especificar un sistema 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.

Así la protección catódica, considerada más que nada como una curiosidad científica en un principio, adquirió en la década de los 60's una tecnología avanzada, de tal modo que hoy en día se emplea ampliamente en todos los medios acuosos. Su campo de aplicación va desde la protección catódica de estructuras metálicas enterradas hasta instalaciones marinas (tuberías submarinas, gasoductos, cascos de buques, plataformas marítimas, etc.)

1.2 CORROSIÓN

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de un metal debido a la reacción con su medio ambiente, dando un producto con unas propiedades generalmente menos útiles que las del metal de partida.

La corrosión ha sido clasificada en dos tipos:

- 1) Corrosión química o corrosión seca

- 2) Corrosión electroquímica o corrosión húmeda

aunque prácticamente toda la corrosión es de naturaleza electroquímica a temperatura ambiente.

CORROSIÓN QUÍMICA (oxidación)

La oxidación se refiere a la reacción directa de los metales con el oxígeno, en ausencia de humedad.

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Este tipo de corrosión requiere la presencia de humedad y de electrolitos. El tipo de corrosión más frecuente se produce a temperatura igual o muy próxima a la del ambiente por reacción de los metales con el agua, que puede provenir de la humedad del ambiente, o con disoluciones acuosas de sales, ácidos o bases.

La corrosión de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de multitud 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.²

Se debe hacer notar un rasgo importante del ambiente terrestre. La atmósfera es esencialmente aire húmedo que contiene dióxido de carbono disuelto (las atmósferas marinas están formadas por aire húmedo que contiene cloruro de sodio en suspensión). La humedad en contacto con la atmósfera terrestre, se convierte en un medio iónicamente conductor, en un electrolito.

La estabilidad de los metales viene condicionada por la interfase entre estos metales y su ambiente. La resistencia interna de un metal (particularmente la de un metal sometido a una tensión) queda a la larga influida por lo que sucede en su superficie. Si la superficie de un metal es estable, su interior también tiende a permanecer estable. La transformación de un metal, con gran detrimento de sus propiedades, se inicia en su superficie.

La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a través de un proceso de oxidación (corrosión)

La corrosión y la formación de óxidos son, por lo tanto, la tendencia termodinámica de los metales a volver a su estado natural. Representan un colosal desperdicio de recursos y de esfuerzo humano.

1.3 CELDAS GALVÁNICAS

La corrosión de naturaleza electroquímica es un proceso que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que exista este tipo de corrosión, se necesita además un contacto eléctrico entre ambas zonas. A este arreglo se le conoce como celda galvánica.²

Uno de los electrodos de la celda electroquímica es conocido como ánodo, y este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. El otro electrodo es llamado cátodo, y es la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies y/o iones presentes en el electrolito.

1.4 DIAGRAMAS DE POURBAIX (E vs. pH)

La posición de un metal en la serie electroquímica, siempre útil, no se puede aceptar como una indicación absoluta de su actividad en relación con los demás metales en todas las condiciones, porque el ambiente es también un factor determinante .

Así, la relación de los potenciales de dos metales depende en gran proporción de la naturaleza de su ambiente, y puede revertirse si se cambia el medio que los rodea.

Entre las propiedades de las soluciones electrolíticas se ha encontrado una relación determinada entre el pH y el potencial de electrodo en la interfase entre un elemento químico

(metal) y un medio (solución) en donde se mantiene el equilibrio entre algunos compuestos del elemento en cuestión y el elemento mismo.

Los diagramas potencial-pH son una representación gráfica de estas dos propiedades y nos permiten tener una imagen de las reacciones de óxido-reducción para un elemento dado en una serie de valores de pH.

El objetivo principal de los diagramas de equilibrio potencial-pH es darle una estructura termodinámica a las reacciones electroquímicas en solución acuosa.

Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad (Fig. No. 1).

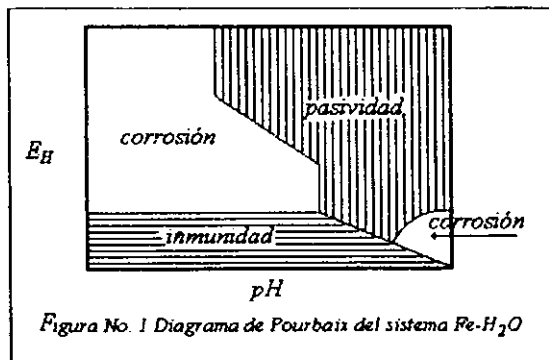


Figura No. 1 Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H₂O

El diagrama nos indica en qué zonas el metal se encuentra protegido contra la corrosión:

1) Por **INMUNIDAD** que es el estado del metal en el cual la corrosión es termodinámicamente imposible en un medio ambiente en particular.

2) Por **PASIVACIÓN** que se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. La pasividad es el estado de un metal en el cual la corrosión en un ambiente particular está prevenida por modificaciones de su superficie.

El diagrama también indica las zonas en las que el metal puede corroerse. Se llaman zonas de **CORROSIÓN**.

1.5 PROTECCIÓN CATÓDICA

Para que exista corrosión electroquímica es fundamental que exista una pila galvánica en funcionamiento. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, así como un contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica.

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

Existen 3 métodos para disminuir la velocidad de corrosión:

1. Aislamiento eléctrico del metal. Por aplicación de pinturas, resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos, se logra aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo, aire).

2. Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión. Este es el principio de la protección catódica. Se logra combatir el fenómeno de la corrosión conectando el metal que se quiere proteger a otro metal menos noble, volviendo el metal a proteger una estructura catódica y haciendo que el metal activo sea el ánodo.

3. Polarización del mecanismo electroquímico. Prácticamente se basa en la modificación del entorno o medio ambiente, al cual está expuesto el metal. Se puede lograr eliminando el oxígeno disuelto, o bien mediante la adición en el medio agresivo de inhibidores, los cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila y disminuir la corrosión.

La protección catódica constituye el más importante de todos los métodos empleados para la prevención de la corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos. Este método de protección se basa en la eliminación de todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica.

Existen dos métodos aplicables.

1. Protección catódica con corriente impresa. La protección se logra aplicando una corriente externa a partir de un rectificador que suministra corriente continua de bajo voltaje. La terminal positiva de la fuente de corriente se conecta a un ánodo auxiliar, y la terminal negativa se conecta a la estructura metálica. Debido a que la cantidad de corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande, resultaría ser poco rentable este tipo de protección. Por tal motivo la estructura se recubre con un revestimiento para proporcionarle protección frente al medio agresivo en el cual se encuentra inmerso el metal, reservándose así la protección catódica para proteger solo aquellos lugares donde el recubrimiento no es capaz de lograrlo.

2. Protección catódica con ánodos de sacrificio. Consiste en la creación de una pila galvánica en la que el metal a proteger actúe como cátodo (polo positivo), mientras que el metal anódico se "sacrifica", sufriendo éste la corrosión; esto se logra conectando el metal a proteger a otro menos noble que él, es decir más negativo en la serie electroquímica. Esencialmente, el ánodo que se sacrifica suministra la energía eléctrica necesaria para la protección de la estructura.

Los metales más comúnmente utilizados como ánodos de sacrificio en protección catódica, quedan reducidos en la práctica a tres: el zinc, el magnesio y el aluminio, así como sus aleaciones. Los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalino-terreos (Be, Ca, Sr) son demasiado activos y el cromo es fácilmente pasivable, por lo cual quedan descartados para ser utilizados como ánodos de sacrificio.

1.6 ÁNODOS GALVÁNICOS DE ALUMINIO

El aluminio, por sus características electroquímicas, resulta el material idóneo para ser utilizado como ánodo sacrificio, pero su empleo como tal es relativamente reciente, ya que, este metal, presenta el inconveniente de formar una película de óxido de aluminio, que lo pasiva y por tanto lo hace resistente a la corrosión.

Para la utilización del aluminio (Al) como ánodo de sacrificio se han buscado elementos de aleación que limiten su pasivación anódica. En la práctica el rendimiento de corriente para el aluminio aproximadamente es del 96% en aleaciones comerciales.

En la tabla No. 1 se muestran las propiedades más importantes del Mg, Zn y Al, en la cual se puede observar que el aluminio (Al) resultaría ser el mejor ánodo, si es comparado con el Mg y el Zn.

PROPIEDADES FÍSICA Y ELECTROQUÍMICAS DEL Mg, Zn y Al

PROPIEDADES	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
punto de fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46*10 ⁻⁶	6.0*10 ⁻⁶	2.62*10 ⁻⁶
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/Kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm ³)	3836	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/Kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (Kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A-año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (V vs Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.93
potencial disolución en agua de mar (V vs AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

Tabla No. 1: Propiedades físicas y electroquímicas

1.7 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

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 estacionaria.

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

$$\frac{V_0}{I_0} = \frac{(\text{fasor de voltaje})}{(\text{fasor de intensidad})} = (\text{módulo de } Z, \text{ ángulo de fase } \phi)$$

Los valores del módulo Z y del ángulo ϕ determinan el valor de la impedancia en coordenadas polares. En el plano complejo la representación de Z se da mediante el número complejo:

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

$$\text{donde: } Z' = |Z| \cos \phi \text{ (parte real)}$$

$$Z'' = |Z| \text{ sen } \phi \text{ (parte imaginaria)}$$

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

La impedancia se transforma en $Z = R + jX$

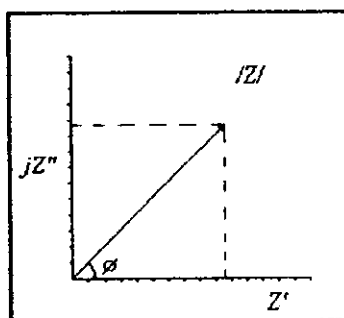


Figura No. 2: Representación del vector de impedancia en el plano complejo

1.8 DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Al hacer pasar corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un intervalo de frecuencias (barrido de frecuencias), se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese intervalo de frecuencias.

Las representaciones más usuales de las respuestas de frecuencias para un sistema físico lineal son :

1) Diagrama de Nyquist. Generalmente son semicírculos o fusiones de varios semicírculos que representan la variación de la impedancia con respecto al cambio de frecuencia que se aplica al circuito. Se ha observado que para poder lograr tener en el gráfico el semicírculo completo es necesaria la variación de la frecuencia desde cero a valores de altas frecuencias. Otra forma típica que podemos encontrar en estos diagramas es una especie de espiral, en la cual se considera que la parte positiva de las gráficas se denominan como capacitancias y en la parte inferior (parte negativa), se encuentra un semicírculo invertido que se denominaría como una inductancia del sistema.

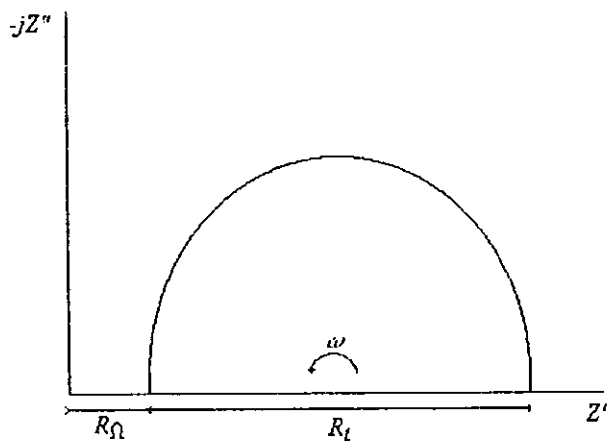


Figura No. 3: Diagrama de Nyquist

2) Diagramas de Bode. Estos diagramas representan la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia. Este tipo de gráfico proporciona información acerca del comportamiento del sistema bajo estudio y su analogía con un circuito eléctrico. La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, mientras que los capacitores se manifiestan como trazos de pendientes negativas y en caso de una pendiente positiva será un indicativo de la presencia de inductores.

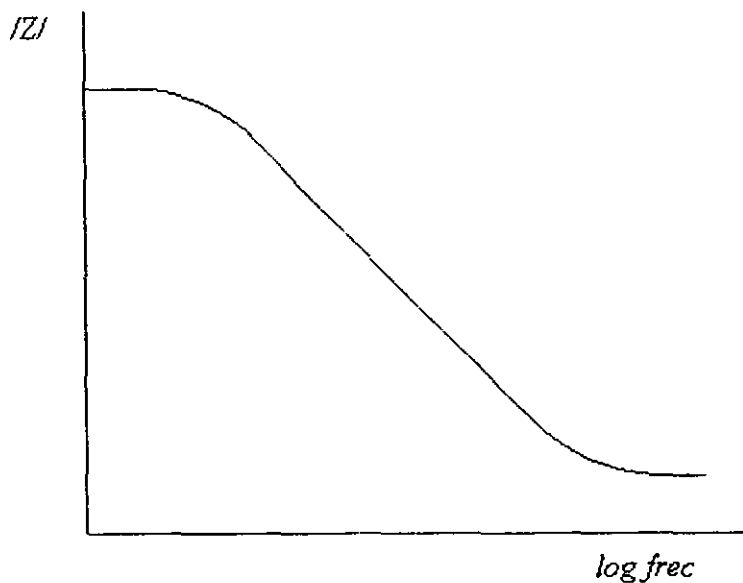


Figura No. 4: Representación de un diagrama de Bode

3) Diagrama de fase. Representan 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 conocer la existencia de capacitores en el sistema, los cuales son representados en la gráfica por un mínimo; o bien si es una inductancia la cual se representara como un máximo en el gráfico.

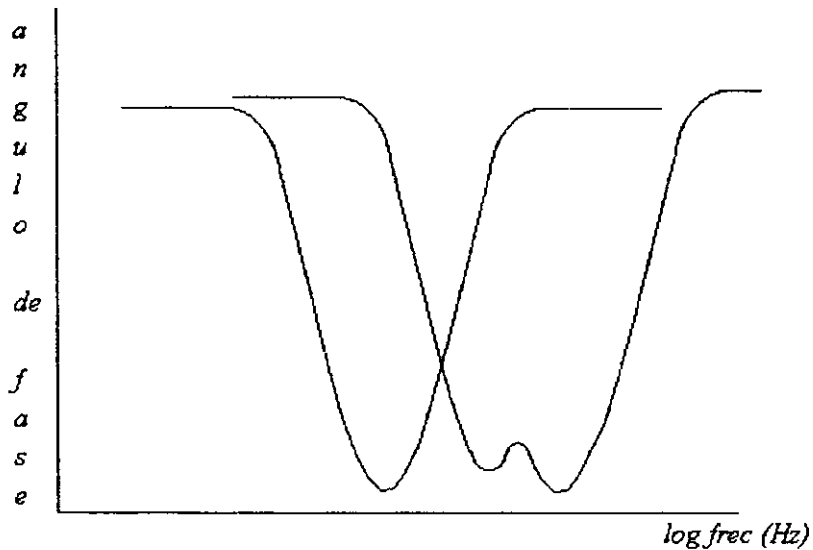


Figura No. 5: Diagrama del ángulo de fase

1.9 TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica de impedancia electroquímica está bien establecida como una técnica poderosa para la investigación de los sistemas electroquímicos y de corrosión; con esta técnica se puede conocer el comportamiento de la interfase metal-solución.

Consiste en medir la respuesta de corriente de un electrodo al que se le aplica una diferencia de potencial senoidal de una amplitud pequeña, aproximadamente de 5 a 10 mV. Si la amplitud de señal de entrada es lo suficientemente 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.

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

Para poder caracterizar y estudiar una intercara "in situ" esta técnica es muy útil, ya que se puede conocer qué mecanismo electroquímico controla al sistema, si existe una formación o no de películas pasivantes (las cuales serán una resistencia que impedirá que el material anódico se siga disolviendo), ocasionando esto la corrosión del metal.

La impedancia electroquímica se basa en el análisis de la respuesta de frecuencia de una intercara, utilizando para esto los diagramas de impedancia, para después modelar este sistema con circuitos equivalentes, cuya respuesta en frecuencia se aproxime lo más posible a la del sistema electroquímico.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se ha desarrollado en base a la prueba acelerada de laboratorio del artículo "Caracterización de los ánodos de sacrificio a través de pruebas de laboratorio", propuesta por DET NORSKE VERITAS, dicho documento se encuentra en el "Apendice 1".

Es importante mencionar que a dicho procedimiento se le realizaron unas adaptaciones, las cuales son expuestas más adelante.

2.1 MÉTODO PROPUESTO POR DET NORSKE VERITAS

PRUEBA ACELERADA DE LABORATORIO

El procedimiento para la prueba recomendada, para propósitos de control de calidad, se lleva a cabo con cuatro subsecuentes niveles de densidad de corriente durante 24 horas. De esta manera la duración total de la prueba es de 96 horas. El montaje experimental se muestra esquemáticamente en la Fig. 6, la cual también indica los niveles de densidad de corriente anódica recomendados por el experimento prueba como función del periodo de exposición.

Durante la prueba, el potencial del ánodo se mide al final del periodo de cada nivel de densidad de corriente (cada 24 horas). Esto revela la posible tendencia a la pasivación. La solución prueba puede ser: agua de mar natural saturada de aire, agua de mar artificial de acuerdo a la norma ASTM D 1141-75 ó una solución aereada de cloruro de sodio al 3% en peso. Después de la exposición, los ánodos se limpian de los productos de corrosión, se secan y se pesan para calcular la capacidad electroquímica.

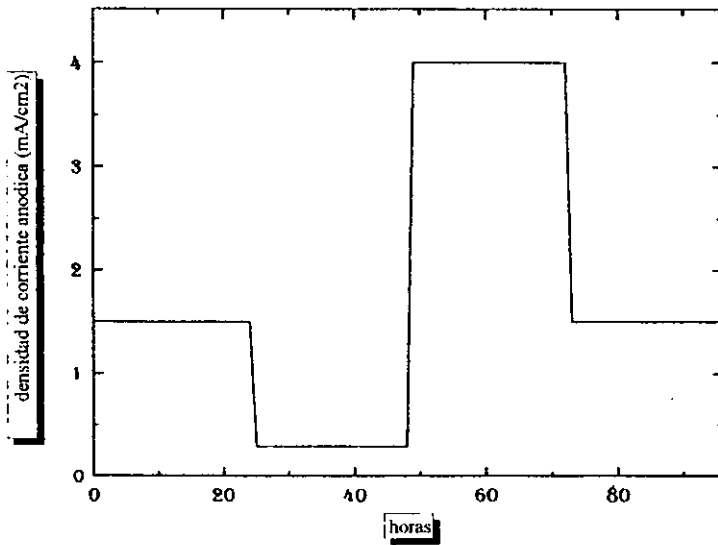
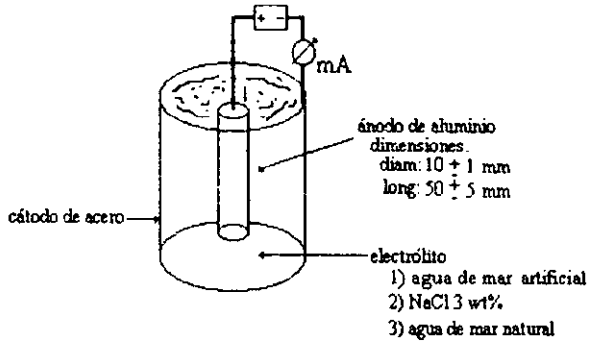


Figura No. 6: Montaje experimental de la prueba acelerada

2.2 MODIFICACIONES REALIZADAS AL EXPERIMENTO

- * Se colocaron 2 coulombímetros como lo muestra la Figura 7
- * El experimento se realizó por triplicado. (Figura 7)
- * Se realizaron mediciones de impedancia al inicio y al final de cada ciclo de 24 horas, y se obtuvieron los diagramas correspondientes de cada medición
- * Se llevaron a cabo simulaciones con el fin de obtener los circuitos equivalentes

2.3 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Preparación del electrolito

Se utilizó como electrolito agua de mar artificial, y se preparó con base en la norma de la ASTM D 1141-75 ("Standard specification for substitute ocean water"). Las cantidades y los componentes necesarios se muestran en la tabla siguiente (Tabla No 2):

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN, g/litro
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695

Tabla No. 2: Composición química del agua de mar artificial según ASTM

Preparación de la solución coulombimétrica

Se utilizaron dos coulombímetros, para lo cual se tuvo que preparar una solución que funciona como el electrolito del coulombímetro, dicha solución utiliza los siguientes reactivos y en las siguientes cantidades:

- * 235 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- * 27 ml de H_2SO_4 al 98% (densidad = 1.84 g/cm^3)
- * 50 ml de Alcohol etílico (96%)
- * 900 ml de H_2O

2.4 MATERIAL ANÓDICO Y SU PREPARACIÓN

Los ánodos de sacrificio utilizados durante el experimento tienen la siguiente composición química:

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

, y son conocidos comercialmente como Galvalum III que corresponde a una aleación Al-5Zn-0.01In.

Las dimensiones de los ánodos de aluminio se muestran en la Figura 6. Cada ánodo se desengrasa con acetona, una vez secos se pesan 3 o más veces de ser necesario hasta alcanzar un peso constante cada ánodo. Es importante que una vez desengrasados los ánodos, se manipulen con guantes de látex para no ensuciarlos y tener el menor margen de error posible durante el procedimiento de pesado de estos.

2.5 SISTEMA ELECTROQUÍMICO

Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas están formadas por un recipiente de acero que es el material a proteger, en el cual se vertió el agua de mar artificial y se colocaron los ánodos de sacrificio, como se muestra en la Figura 7.

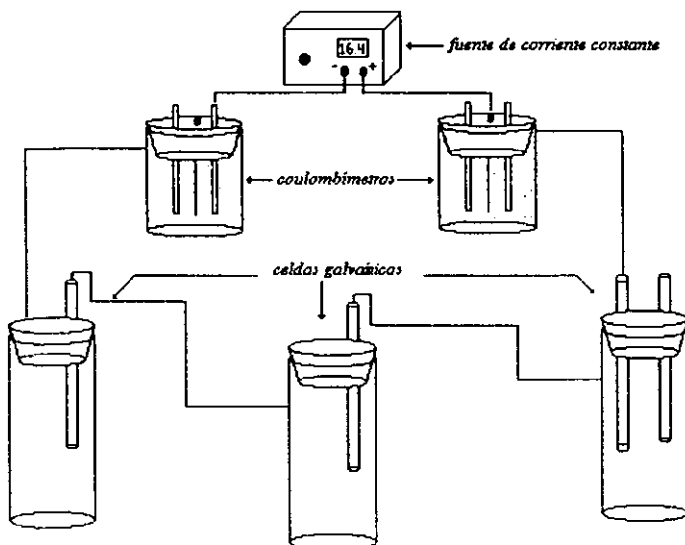


Figura No. 7: Sistema electroquímico

La importancia de conectar dos coulombímetros en el sistema es para saber en realidad la cantidad de corriente en A-hr que pasó durante el experimento que duró cuatro días, esto se puede saber con la ganancia en peso de los cátodos de los coulombímetros y las leyes de Faraday.

La cantidad de corriente aplicada por cada ciclo se muestra en la Tabla No. 3, las cuales fueron calculadas con base en el área de los ánodos y a las densidades de corriente propuestas (ver Figura No. 6). Esta corriente fue aplicada con una fuente de corriente constante de 1 - 100 mA CC mod. FCC-05.

ciclo de 24 hrs	área	densidad de corriente	corriente
1	16.4934 cm ²	1.5 mA/cm ²	27.740 mA
2	16.4934 cm ²	0.3 mA/cm ²	4.940 mA
3	16.4934 cm ²	4.0 mA/cm ²	65.970 mA
4	16.4934 cm ²	1.5 mA/cm ²	27.740 mA

Tabla No. 3 Corrientes aplicadas con base en la densidad de corriente

2.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Una vez montado el equipo y conectado adecuadamente (Fig. No. 6), se mide el potencial de cada electrodo de trabajo (electrodo de aluminio) al inicio y al final de cada ciclo, utilizando como electrodo de referencia el de calomel y un voltímetro digital.

2. El siguiente paso es llevar a cabo las pruebas de impedancia electroquímica. Esta prueba se realiza al inicio y al final de cada ciclo.

3. Al finalizar las 96 horas, se procedió a limpiar los ánodos con una solución de ácido acético al 10%, la cual debe estar a una temperatura entre 50-60°C. Los ánodos son sumergidos (la parte expuesta) en esta solución en intervalos de 10 a 15 segundos por un tiempo aproximado de 2 a 3 minutos, para posteriormente enjuagarlo con agua y secarlo con acetona.

4. Se enjuaga y se seca el alambre de cobre del coulombímetro.

5. Se pesan los ánodos de aluminio y los alambres de cobre para obtener la corriente total real que pasó durante el experimento, la capacidad de drenaje de corriente y la eficiencia del ánodo.

6. Se lleva a cabo la simulación de cada sistema para la obtención de un circuito eléctrico equivalente que represente el comportamiento del sistema.

Cabe mencionar que los datos de impedancia fueron validados mediante las relaciones de integración de Kramers-Kroning. (Apendice 2)

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 TABLAS DE RESULTADOS

3.1.1 Peso de los alambres de Cu (cátodos del coulombímetro)

	Alambre 1	Alambre 2
Peso inicial	0.2473 g	0.2485 g
Peso final	3.7287 g	3.7286 g

3.1.2 Peso de los ánodos de Aluminio Galvalum III

	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3
Peso inicial	44.0306 g	43.5987 g	43.8709 g
Peso final	42.8330 g	42.4023 g	42.7323 g

3.1.3 Valores de Potenciales a circuito cerrado

Corriente aplicada*	tiempo (hrs)	Potencial (mV)		
		Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3
24,74	0	-886	-905	-910
24,74	24	-871	-810	-889
4,94	24	-1079,5	-1005,8	-971,4
4,94	48	-943,3	-951,1	-952,1
65,97	48	-860,5	-863,8	-889,9
65,97	72	-859,3	-860,9	-866,8
24,74	72	-929,7	-932,3	-940,3
24,74	96	-916,8	-916,5	-912,9

Tabla No.4 Potenciales a circuito cerrado

*Corriente aplicada de acuerdo a la propuesta por DNV.

3.1.4 Cálculos de los A-hr que pasaron durante la prueba (reales)

$$A-h = (0.8433 \text{ A-h / g Cu}) (M_2 - M_1)$$

donde: M_2 = Peso final del alambre de Cu

M_1 = Peso inicial del alambre de Cu

$$0.8433 = (96500 \text{ C/1 eq})(n \text{ eq/1 mol})((1 \text{ mol/P.A g})(1 \text{ A-s/1 C})(1 \text{ hr/3600 seg})$$

Alambre de Cu del coulombimetro 1 = 2.9359 A-h

Alambre de Cu del coulombimetro 2 = 2.9347 A-h

Cantidad de corriente en A-h teóricas = 2.88744 A-h

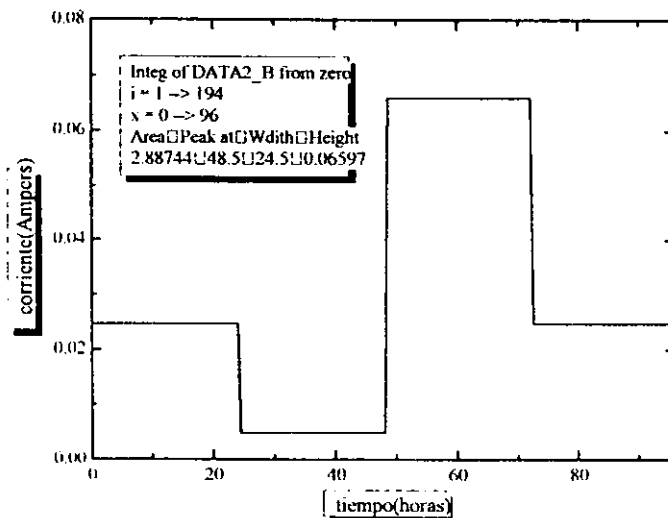


Figura No.8 Cantidad de corriente teórica.

3.1.5 Cálculo de la Capacidad de Drenaje de Corriente (C.D.C) real y de la teórica

Cálculo de la Capacidad de Drenaje de Corriente (C.D.C) real

$$\text{Ampere-hr/gr} = A \cdot h / (M_2 - M_1)$$

donde: M_2 = Peso final del aluminio en g

M_1 = Peso inicial del aluminio en g

Calculo de la Capacidad de Drenaje de Corriente (C.D.C) teórica

$$\frac{1 \text{ mol}}{\text{PM}_{\text{Al}}(\text{g})} * \frac{3 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} * \frac{96500 \text{ Cb}}{1 \text{ eq}} * \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ Cb}} * \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} * \frac{10^3}{1 \text{ Kg}} = \frac{\text{A} \cdot \text{h}}{\text{Kg}}$$

$$\text{C.D.C}_{\text{REAL}} = 2450.4358 \text{ A-h/Kg}$$

$$\text{C.D.C}_{\text{TEÓRICA}} = 2978.395 \text{ A-h/Kg}$$

lo que resulta en una eficiencia electroquímica: **82.3%**

3.2 RESULTADOS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los resultados experimentales se presentan en diagramas de respuesta de frecuencia, como lo son los diagramas de Nyquist, los cuales se obtuvieron a través de la técnica de impedancia electroquímica

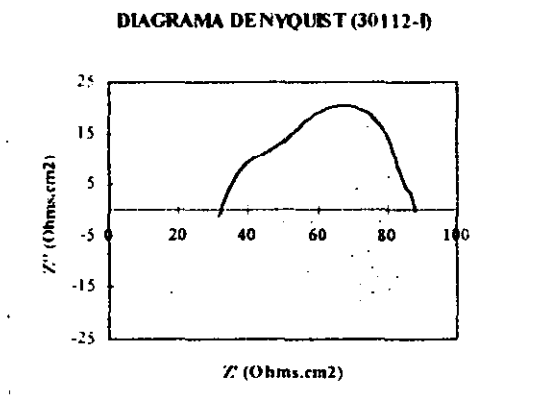


Figura 3.2.1 Diagrama de Nyquist al tiempo = 0 hr y densidad de corriente = 24.740 mA

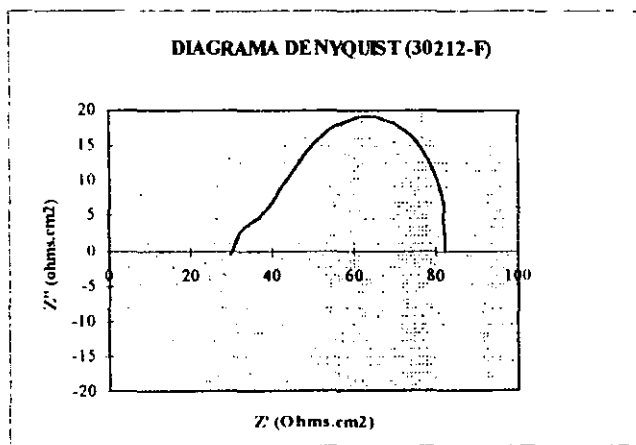


Figura 3.2.2 Diagrama de Nyquist al tiempo = 24 hrs y densidad de corriente 24.740 mA

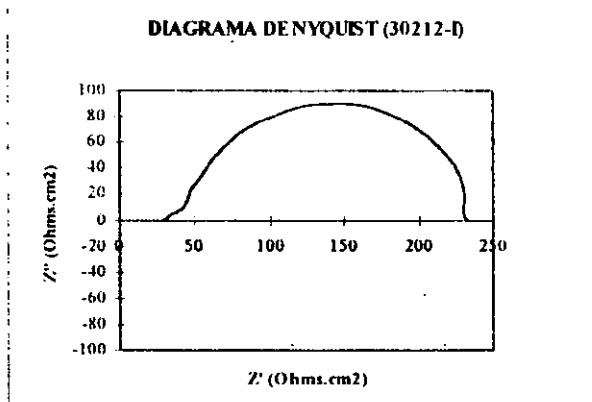


Figura 3.2.3 Diagrama de Nyquist al tiempo = 24 hrs y densidad de corriente 4.940 mA

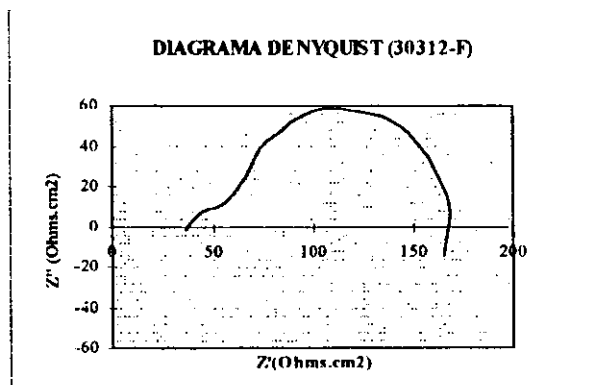


Figura 3.2.4 Diagrama de Nyquist al tiempo = 48 hrs y densidad de corriente 4.940 mA

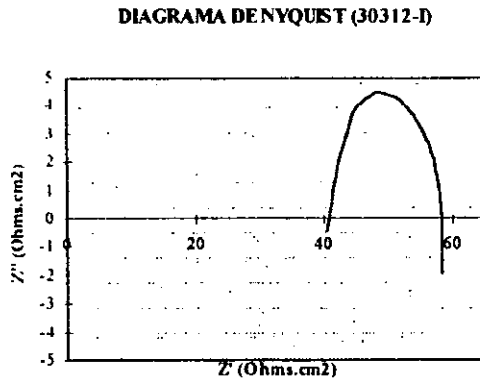


Figura 3.2.5 Diagrama de Nyquist al tiempo = 48 hrs y densidad de corriente 65.970 mA

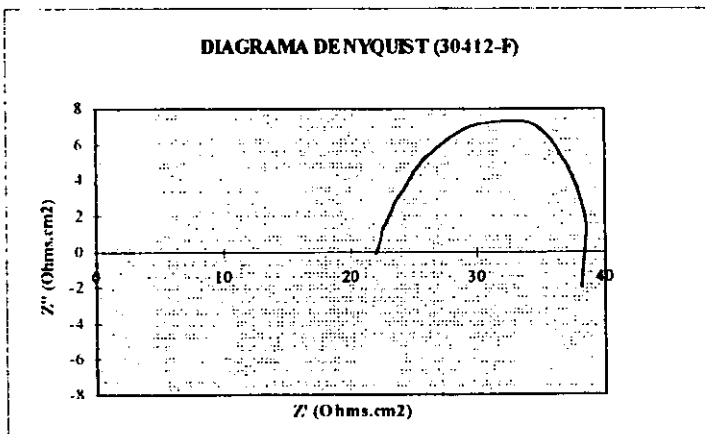


Figura 3.2.6 Diagrama de Nyquist al tiempo = 72 hrs y densidad de corriente 65.970 mA

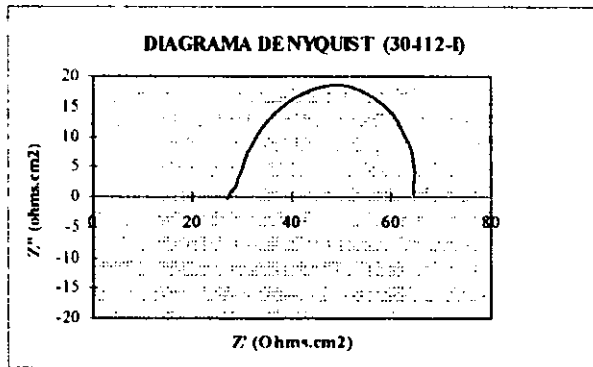


Figura 3.2.7 Diagrama de Nyquist al tiempo = 72 hrs y densidad de corriente 24.740 mA

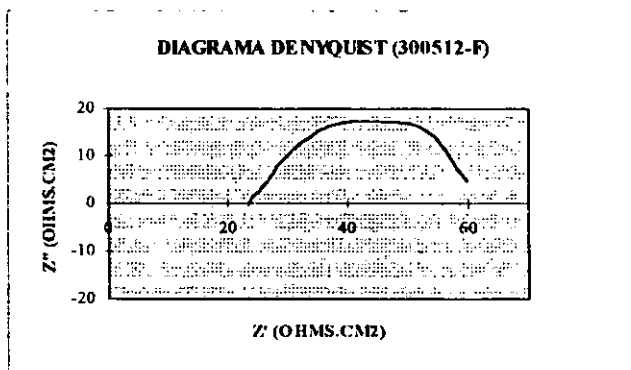


Figura 3.2.8 Diagrama de Nyquist al tiempo = 96 hrs y densidad de corriente 24.740 mA

3.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

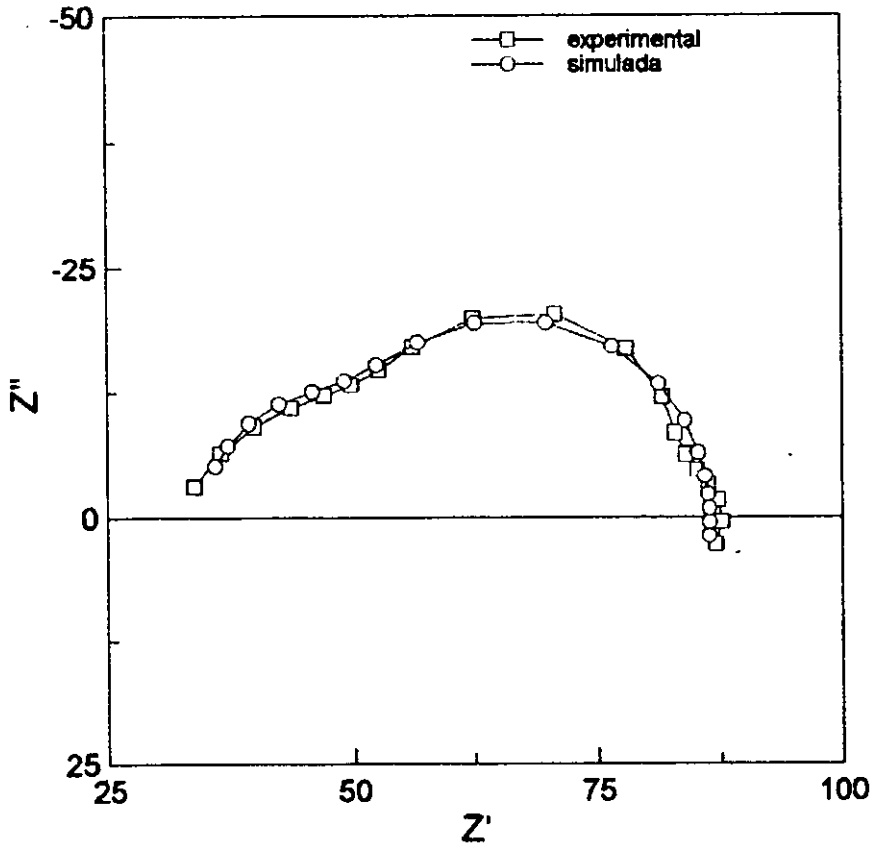


Figura 3.3.1 Diagrama del día 1 al tiempo = 0

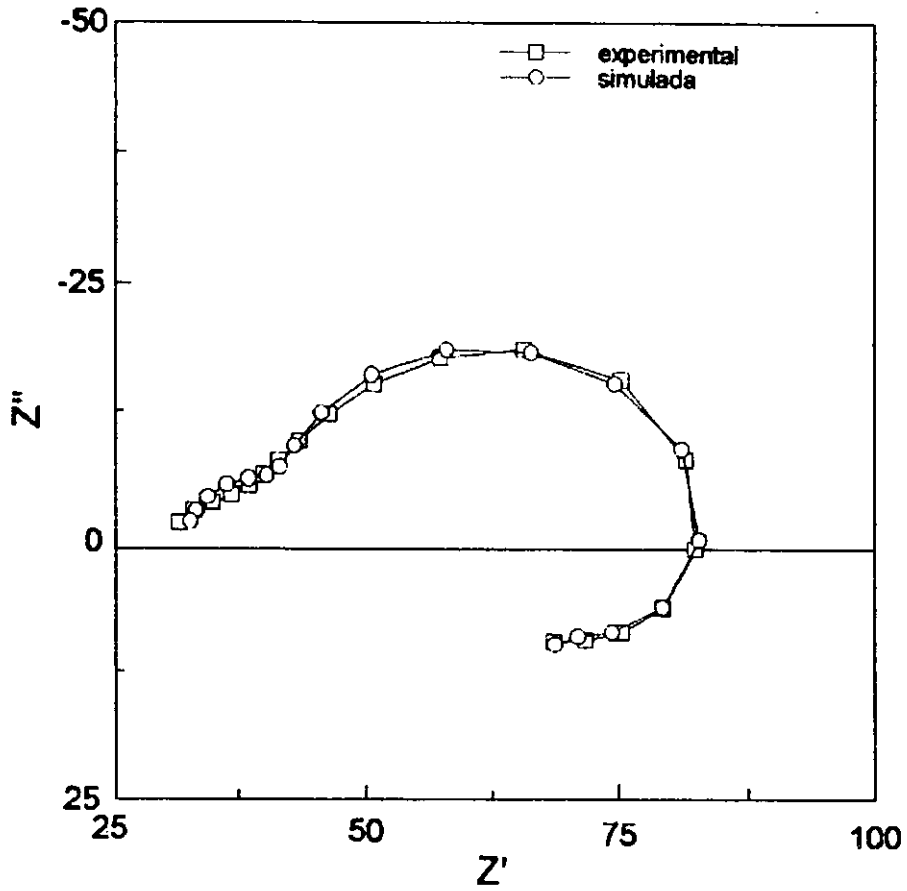


Figura 3.3.2 Diagrama del día 1 al tiempo = 24 hrs

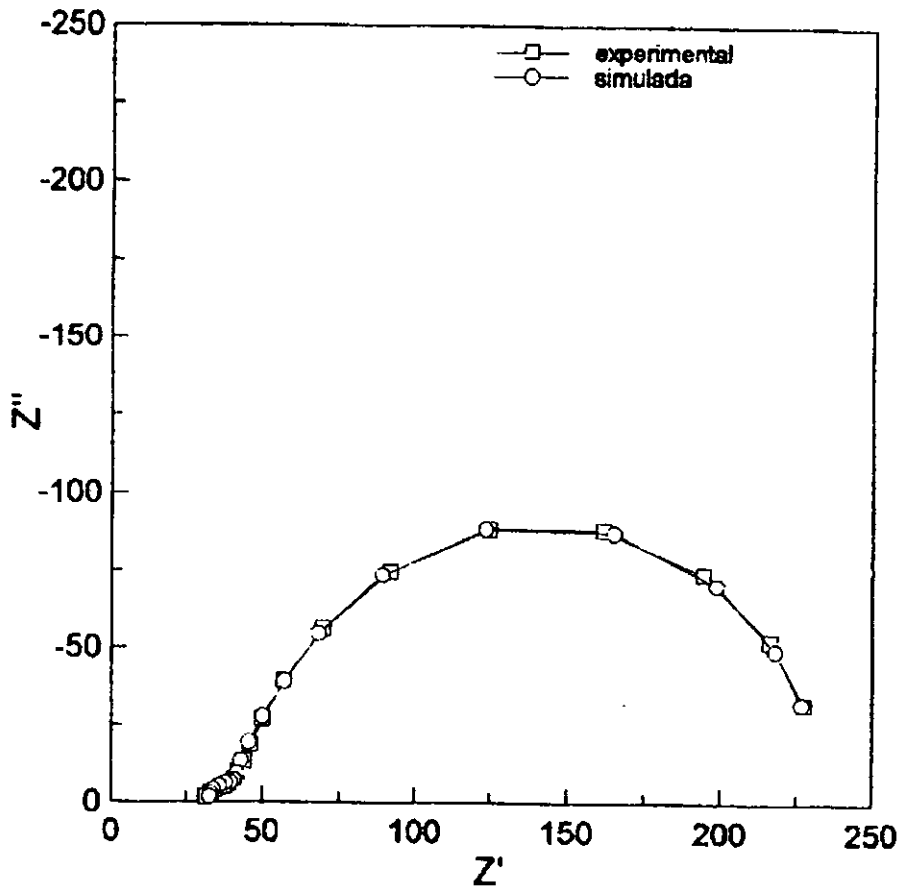


Figura 3.3.3 Diagrama del día 2 al tiempo = 24 hrs

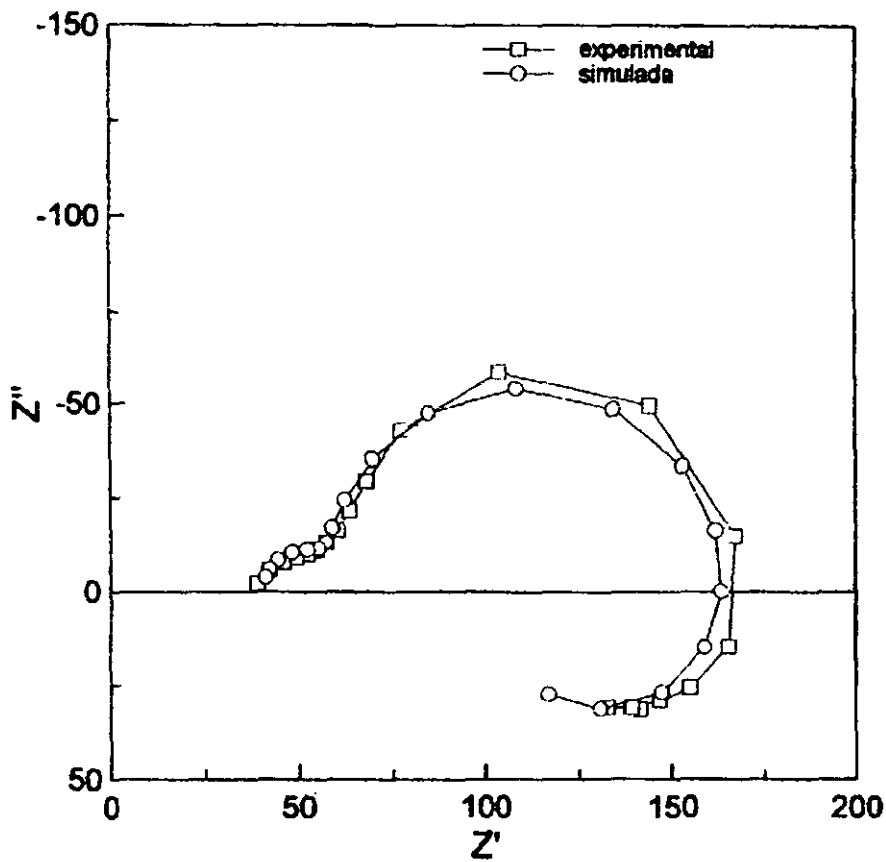


Figura 3.3.4 Diagrama del día 2 al tiempo = 48 hrs

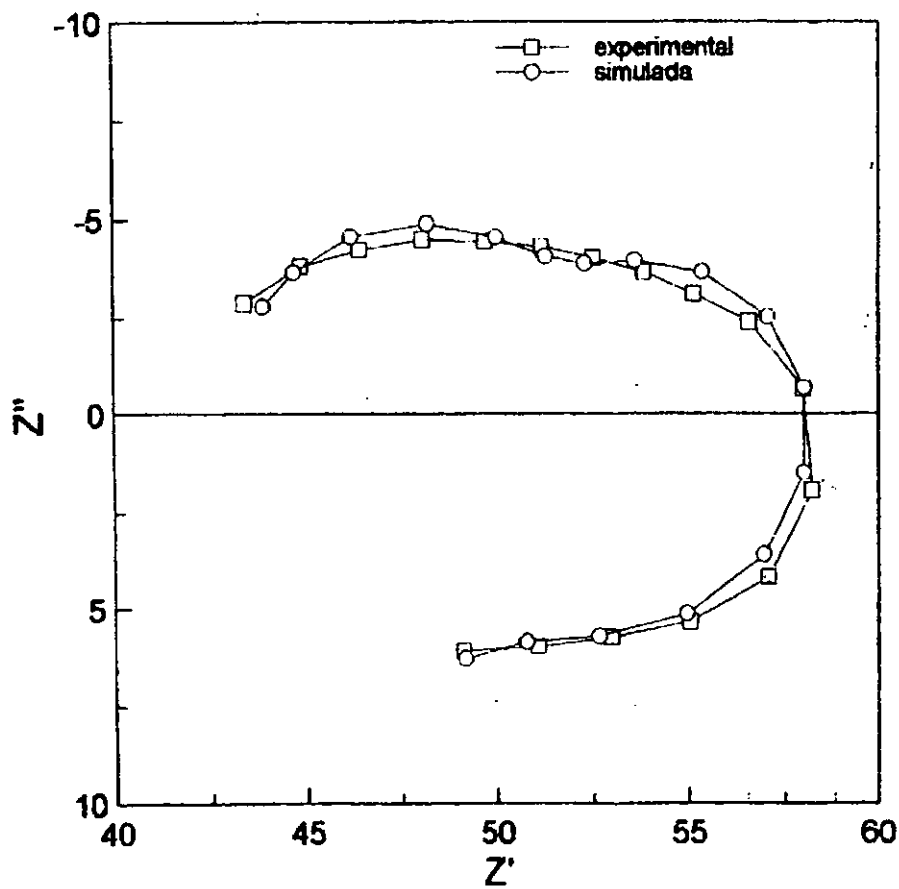


Figura 3.3.5 Diagrama del día 3 al tiempo = 48 hrs

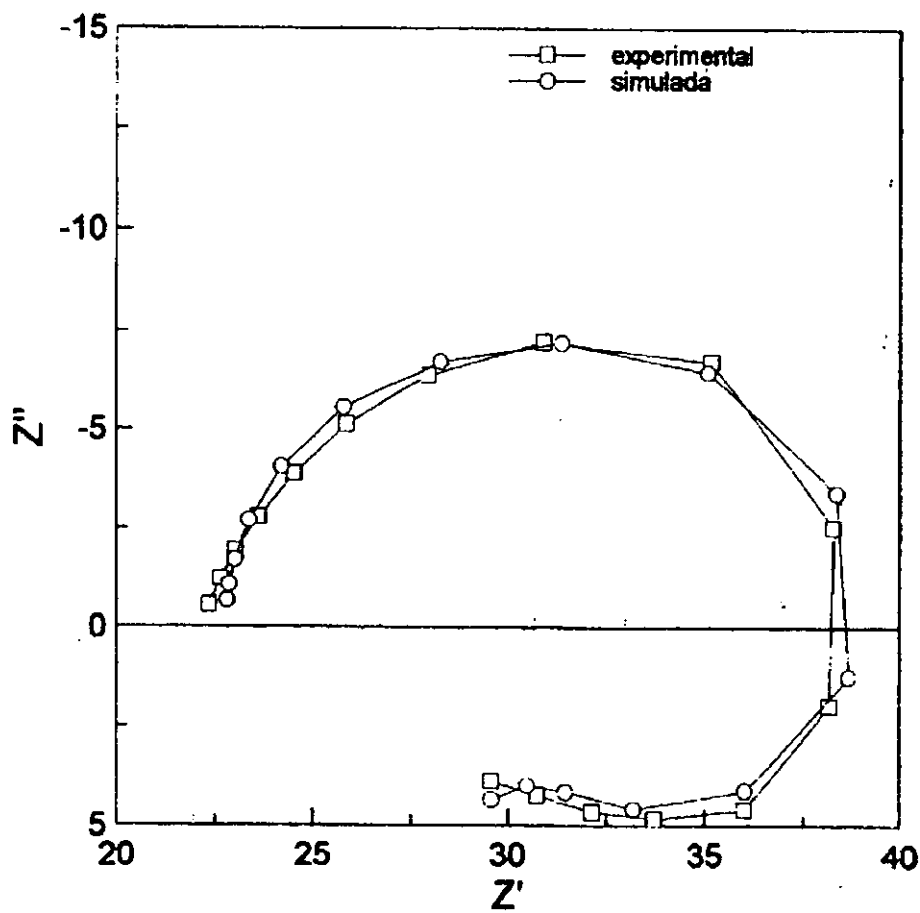


Figura 3.3.6 Diagrama del día 3 al tiempo = 72 hrs

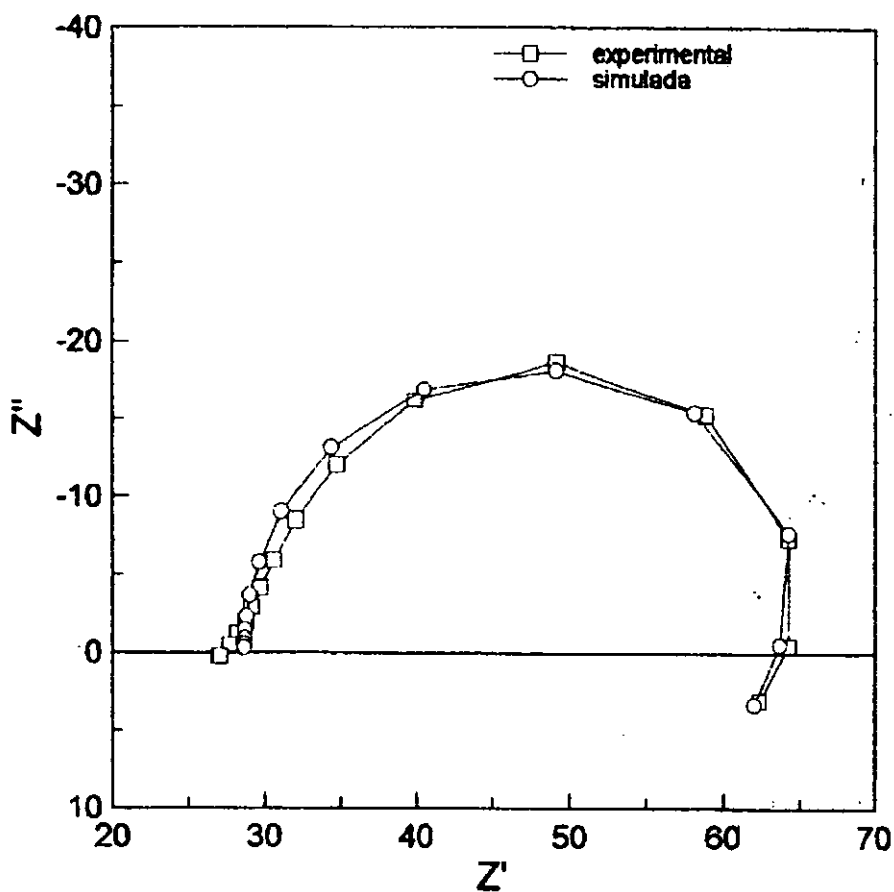


Figura 3.3.7 Diagrama del día 4 al tiempo = 72 hrs

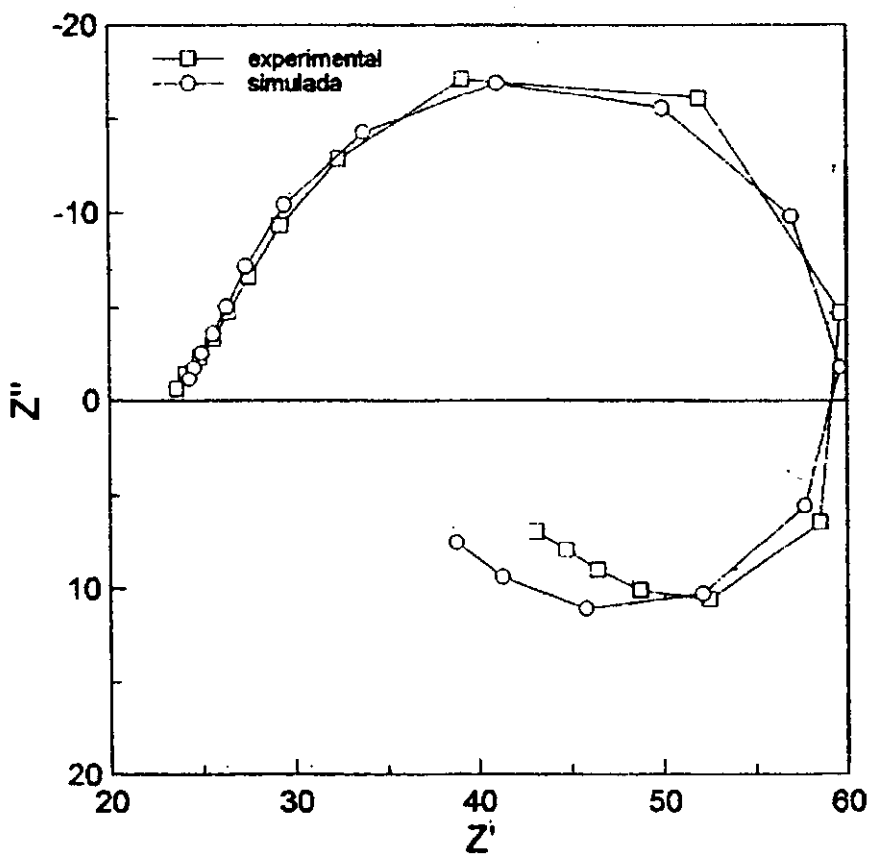


Figura 3.3.8 Diagrama del día 4 al tiempo = 96 hrs

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL POTENCIAL Y DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

Un buen ánodo de Al, para considerarlo como tal, debe reunir las siguientes características:²

- 1) Potenciales más negativos o iguales a -1.1 V
- 2) Eficiencia electroquímica no menor de 96%

En la Tabla No. 4 se muestra la variación del potencial a circuito cerrado, observándose el mismo comportamiento para los tres ánodos que se colocaron en el sistema electroquímico. Se puede observar que los valores de potencial no llegan a valores de -1.1 V , lo cual puede ser un primer indicio para considerar que estos ánodos no cumplen con los requisitos de calidad exigidos.

La estructura de acero se encuentra protegida, aunque en estas condiciones experimentales y relacionando la C.D.C real con la C.D.C teórica, se obtiene una eficiencia del 82.30%, lo cual representa una eficiencia baja para este tipo de ánodos.

Del análisis de estos resultados se puede determinar que los ánodos sometidos a este ensayo con fines de aseguramiento de la calidad, son ánodos que al no cumplir con las especificaciones antes citadas para considerarlo como un buen ánodo, tendrían que ser rechazados para no ser utilizados.

4.2 FOTOGRAFÍAS DE LOS ÁNODOS

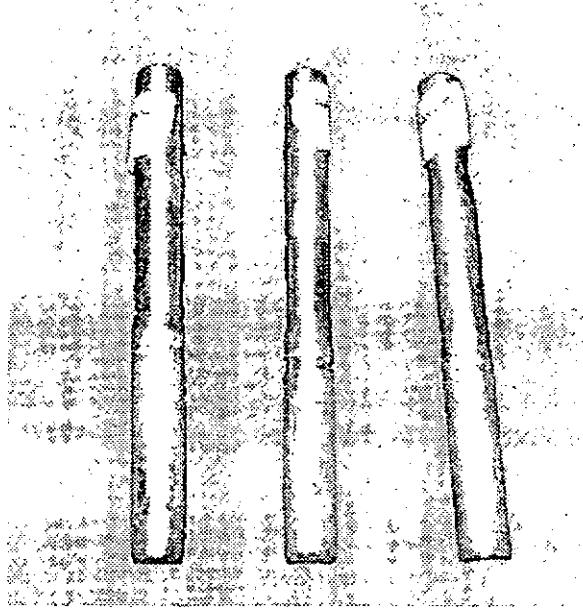


Fig. 8A Fotografías de los ánodos de Al después de las 96 hrs



Fig. 8B. Fotografía del ánodo que presenta más corrosión localizada

4.3 ANÁLISIS DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST

Al analizar los diagramas de Nyquist se observó una cierta uniformidad en casi todos los diagramas al presentarse 3 semicírculos, un primer semicírculo capacitivo a altas frecuencias, un segundo semicírculo capacitivo a frecuencias intermedias y un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, como se muestra esquemáticamente en la Figura No. 9. Este comportamiento se ha visto avalado por el circuito eléctrico equivalente encontrado para simularlo (vease 4.4)

Por lo general, el comportamiento capacitivo se suele asociar a un circuito de Randles, en el cual los elementos eléctricos relevantes son la resistencia y la capacitancia, los cuales a bajas frecuencias están relacionados con la transferencia de carga.

El comportamiento inductivo se asocia generalmente a procesos de adsorción relacionados con la formación de películas salinas, como lo señaló Uruchurtu.⁹ En este caso, la presencia de iones cloruro en el medio estudiado, podrían ser los responsables de la formación de esta película salina.

La Figura No. 9 representa los diferentes parámetros de los diagramas de Nyquist, los cuales fueron observados durante el experimento, donde:

Re = Resistencia del medio

Rt = Resistencia a la transferencia de carga

C₁ = Semicírculo capacitivo a altas frecuencias

C₂ = Semicírculo capacitivo a frecuencias intermedias

I₁ = Semicírculo inductivo a bajas frecuencias

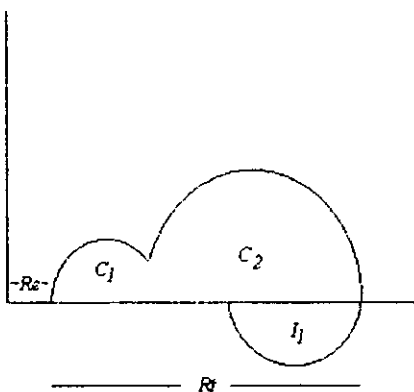


Figura No. 9 Parámetros de los diagramas de Nyquist

El semicirculo capacitivo a altas frecuencias (C_1), indica la literatura,¹⁰ que es debido principalmente a la presencia de la formación de una película pasivante, lo cual indica que el ánodo podría dejar de proteger a la estructura metálica.

El semicirculo capacitivo a frecuencias intermedias (C_2), representa la reacción asociada a la resistencia a la transferencia de carga.

El semicirculo inductivo (I_1), se reporta en la literatura¹⁰ como la presencia de corrosión localizada, es decir corrosión por picaduras.

Analizando los resultados de los diagramas de impedancia podemos observar que dichos diagramas proporcionan una información muy valiosa, la cual nos ayuda a comprobar los resultados obtenidos de las mediciones de potenciales y de la eficiencia electroquímica, ya que se comprueba que los ánodos sometidos durante cuatro días a estas condiciones experimentales, no reúnen las condiciones de calidad requeridas ya que presentan corrosión

por picaduras y tendencia a la formación de una película pasivante, lo cual es reflejado en la eficiencia, la cual fue baja, y en los valores de potencial, los cuales nunca alcanzaron un valor de -1.1V

4.4 ANÁLISIS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

La simulación fue realizada mediante el software denominado Z-VIEW, obteniéndose un circuito R(RLC)RLC(RLC), como el que se muestra en la Figura No. 10.

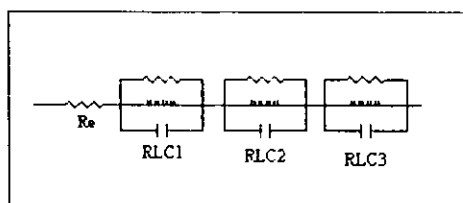


Figura No. 10 Circuito equivalente

Este modelo sirvió obtener un circuito equivalente asociado al proceso de corrosión que se llevó a cabo durante el desarrollo experimental, y los resultados obtenidos fueron los siguientes:

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 1, TIEMPO = 0)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
34.8	17.98	71.53	$3.12 \cdot 10^{-4}$	18.22	72.47	$3.08 \cdot 10^{-4}$	15.41	61.22	$3.85 \cdot 10^{-5}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 1, TIEMPO = 24 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
32.23	14.69	5.968	$5.89 \cdot 10^{-3}$	27.24	230.2	$1.126 \cdot 10^{-2}$	8.967	75.52	$1.53 \cdot 10^{-4}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 2, TIEMPO = 24 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
32.23	14.69	5.968	$5.89 \cdot 10^{-3}$	27.24	230.2	$1.126 \cdot 10^{-3}$	8.967	75.52	$1.53 \cdot 10^{-4}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 2, TIEMPO = 48 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
40.52	16.86	1790	$4.6 \cdot 10^{-3}$	43.96	4668	$7.54 \cdot 10^{-4}$	63.81	52.86	$5.66 \cdot 10^{-4}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 3, TIEMPO = 48 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
38.34	6.612	2.332	$4.67 \cdot 10^{-3}$	8.67	42.28	$2.78 \cdot 10^{-4}$	4.615	6.635	$0.3 \cdot 10^{-15}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 3, TIEMPO = 72 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
22.55	7.563	28.53	$2.34 \cdot 10^{-3}$	8.809	1.949	$6.05 \cdot 10^{-3}$	22.78	1381	$2.99 \cdot 10^{-8}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 4, TIEMPO = 72 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
20.48	15.68	6.094	$3.6 \cdot 10^{-3}$	8.191	56.58	$3.48 \cdot 10^{-4}$	28.44	203.2	$4.93 \cdot 10^{-3}$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN (DÍA = 4, TIEMPO = 96 hrs)

Re	R1	L1	C1	R2	L2	C2	R3	L3	C3
24.17	2.07	$5.62 \cdot 10^6$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	24.02	9.622	$1.44 \cdot 10^{-3}$	11.09	99.08	$5.17 \cdot 10^{-3}$

Los resultados obtenidos con esta simulación se presentan en las figuras que se encuentran en la sección 3.3.

La simulación realizada a través del circuito eléctrico equivalente, permite proponer la presencia cuando menos tres procesos de naturaleza electroquímica durante el ensayo del ánodo de aluminio propuesto por DNV, lo cual apoya la interpretación que se ha dado en el apartado anterior (vease Fig. 9)

5. CONCLUSIONES

- * En la búsqueda de la elaboración de una norma para la evaluación electroquímica de ánodos de aluminio, es importante llevar a cabo diversos tipos de ensayos conducentes a ésta, y la propuesta DNV es una aportación importante.
- * La técnica experimental propuesta por DNV fué aplicada, siguiéndose su desarrollo comprobándose mediante impedancia su utilidad. La aplicación de la técnica de impedancia electroquímica ha permitido conocer las causas que provocan un mal desempeño de un ánodo de Al, el cual se manifiesta por una eficiencia electroquímica inferior al 90% y potenciales más nobles a los esperados.
- * La técnica de impedancia electroquímica es una herramienta que ha permitido la validación y justificación de los resultados obtenidos mediante el ensayo DNV.
- * El ensayo DNV es una propuesta muy importante con fines de aseguramiento de la calidad para el uso de ánodos de aluminio, ya que permite conocer en sólo cuatro días el comportamiento electroquímico de los ánodos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1.- Ávila Javier, Genescá Joan.

“Más allá de la Herrumbre”.

Fondo de Cultura Económica. Col. La Ciencia desde México. No.9. México 1986.

2.- Ávila Javier, Genescá Joan.

“Más allá de la Herrumbre II, La Lucha contra la Corrosión”.

Fondo de Cultura Económica. Col. La Ciencia desde México. No. 79. México 1989.

3.- Morral F, Jimeno E, Molera P.

“Metalurgia General”

Ed. Reverté. Tomo II. España 1988.

4.- O'M Bockris, Reddy Amulya.

“Electroquímica Moderna”

Ed. Reverté. Vol. II. España

5.- Jerade Capelli Liliana

“Evaluación Electroquímica de Ánodos Galvánicos para Estructuras de Concreto”

Tesis. U.N.A.M. Facultad de Química, 1997

6.- Molera Solá P.

“Metales Resistentes a la Corrosión”

Marcombo Boikareu Editores. España, 1990.

7.- Fontana Mars

“Corrosion Engineering”

Mc Graw Hill International Editions. Singapore, 1986.

8.-Gellings P.J.

“Introduction to Corrosion Prevention and Control”

Delft University Press. Netherlands, 1985.

9.-Uruchurtu Chavarin J.

“Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminium”

Corrosion. Vol. (47) , 1991

10.- A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Pérez Mariscal y M.A. Rodríguez - Chacon

“Estudio mediante EIS de la respuesta electroquímica de la aleación AA5083 frente a señales DC anódicas.”

Revista de Metalurgia, Vol. (34) pp. 37-41, (1998).

11.- Shreir, L.

“Corrosion”

Newnes-Butterworths. Vol. 2. London-Boston, 1979

12.-Uhlig, Herbert.

“Corrosion Handbook”

John Wiley & Sons, Inc. 1976

13.- K. Hladky, L.M. Callow y J-L- Dawson

“Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction”

Corrosion, Vol. (15) pp 20-25, (1980).

14.- Varma, R. & Selman, J.R.

“Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes”

John Wiley & Sons, Inc. pp 515-580, 1991.

APENDICES

CHARACTERIZATION OF SACRIFICIAL ANODE MATERIALS THROUGH LABORATORY TESTING

Baard Espelid and Birgith Schei
Det Norske Veritas (DNV)
P.O. Box 60
N-5031 Laksevaag - Norway

Tomas Sydberger
Det Norske Veritas (DNV)
N-1322 Høvik - Norway

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of sacrificial anode materials is of vital importance for the reliability and efficiency of cathodic protection systems for seawater exposed structures. As many sacrificial anode materials are proprietary alloys, many users require that anode manufacturers document the service performance and the quality level through laboratory testing. This type of testing has been carried out for nearly 15 years on behalf of both users and manufacturers. The paper describes the test methods applied and the reliability of these in reflecting the service performance of an Al-base sacrificial anode alloy. The relative importance of test parameters such as test duration and anodic current density is discussed.

Keywords: cathodic protection, sacrificial anode, aluminium alloy, sea water testing, performance.

INTRODUCTION

The reliability of a cathodic protection design depends to a large extent on the input parameters used in the design calculations. Some of the most important input parameters in these calculations are the electrochemical properties of the sacrificial anodes. The electrochemical efficiency of the anode material is used for weight (lifetime) calculations and the anode potential (driving voltage) is used to calculate the current output of the anodes.

Since many anode materials are proprietary alloys, users often require that anode manufacturers document the service performance and the quality level during current production through laboratory testing.

For screening or quality assurance purposes various methods are applied. These use different electrochemical techniques giving either potentiostatic or galvanostatic control of the test specimens or spontaneous galvanic coupling between the anode

Copyright

© 1996 by NACE International. Requests for permission to publish this manuscript in any form, in part or in whole must be made in writing to NACE International, Conferences Division, P.O. Box 218340, Houston, Texas 77218-8340. The material presented and the views expressed in this paper are solely those of the author(s) and are not necessarily endorsed by the Association. Printed in the U.S.A.

specimen and a defined cathode (so called "free running" tests). In these types of tests, simulated service conditions such as low anode current densities, elevated/ low temperatures etc. can be incorporated.

For documentation of expected anode performance in actual service, the number of available test procedures are fewer than for the short-term screening or quality assurance tests.

As a part of a Type Approval Programme¹ for sacrificial anodes, Det norske Veritas (DNV) specified a long term test for confirmation of the design closed-circuit potential and electrochemical efficiency. This test procedure has been applied since 1982. In the 1993 revision of RP B401: Recommended Practice Cathodic Protection Design² guidelines and recommendations for accelerated and long term testing of sacrificial anode materials were included.

Since 1982 a large number of Al-based anode alloys from different manufacturers has been tested. This paper presents some results obtained from various types of tests and discusses the reliability of the laboratory testing procedures designed to reflect the electrochemical performance of a sacrificial anode alloy in practical applications.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Accelerated Laboratory Testing

The recommended test procedure for quality control purposes² is carried out galvanostatically with four subsequent current density levels each lasting 24 hours. Thus the total duration of the test is 96 hours. The experimental set-up is shown schematically in Figure 1, which also indicates the anodic current density levels experienced by the test sample as function of the exposure period.

During the test, the anode potential is measured (in three positions on the specimens) at the end of each current density level period (every 24 hours). This shall reveal any tendencies to passivation. The test solution can be either air saturated natural seawater, aerated artificial seawater according to ASTM D1141-52 or aerated 3 wt% sodium chloride solution. After exposure, the specimens are cleaned of corrosion products, dried and weighed to calculate the electrochemical capacity.

Long-term Tests

Long-term testing of anodes is normally carried out as "free running" tests where the anode test specimen is galvanically coupled to a cathode via a resistor as indicated in Figure 2. In order to vary the anodic current density of the test specimen, the resistor value and the area ratio between anode and cathode can be altered. The former is typically varied between 1 to 10 ohm while the latter typically varies between 1:20 and 1:50. The current flowing in the galvanic circuit is measured as the voltage drop over the resistor. In the seawater laboratory in Bergen, Norway, corresponding current and potential values are normally measured every four hours by a computerized data acquisition system. The long-term testing is performed in oxygen saturated seawater with a temperature of $10 \pm 2^\circ\text{C}$. The seawater is taken from a depth of 60 metres giving very stable temperature-, oxygen content and salinity values through the seasons. This seawater has the same characteristics as the seawater found in the North Sea.

The test duration of the free-running test has been changed over the years. The original Type Approval Programme¹ specified a test duration of 6 months, while in the 1993 revision of RP B401² a test period of 12 months was specified. Testing with durations of 4, 6 and 12 months has been performed and these results are included in this paper.

Duplicate or multiple specimens from one or several heats are included in the testing. Long-term testing can also be performed galvanostatically as indicated in Figure 3. This type of testing has been carried out for six months at anodic current densities of 0.1 A/m^2 , 1 A/m^2 and 5 A/m^2 in natural seawater.

After exposure, all specimens are cleaned, dried and weighed to calculate the electrochemical efficiency.

Field Testing of Anodes

In order to check the reproducibility of the laboratory data on full-scale anodes exposed in the sea, a field test has been carried out. Full scale anodes were mounted on each 30" OD pipespools with an approximate length of 12 m. The exposed cathode area was 26.25 m² and with the actual anode dimensions (lengths 143 and 155 cm respectively and weights of 40.5 kg and 31.8 kg), the anode to cathode area ratio was 1:50. All pipespool ends were closed.

As indicated in Figure 4, the anodes were mounted on the middle of each pipespool using insulated flanges. Three reference electrodes with glass capillaries were mounted along each anode, thereby giving the possibility to measure anode potentials within 1 cm from the original anode surface.

A calibrated resistance and a computer operated relay were introduced in the galvanic circuit between anode and cathode. The calibrated resistances were measured accurately and were typically about 0.015 ohm. The pipespools with the full-scale anodes to be tested were located in the sea at a depth of 15 metres and the pipespools were lifted approximately one metre above the sea bottom. Five parallel full scale anodes of each alloy used were tested to improve the statistical significance of the data.

The exposure period had a duration of 2.5 years and corresponding potential and current data were monitored every four hours. The current flowing between the anode and cathode was calculated by measuring the voltage drop over the calibrated resistance. The potential between each of the three reference electrodes and the anodes was first recorded with the current flowing in the galvanic circuit. After this measurement, the computer disconnected the anode from the cathode by opening the relay, and within milliseconds the three potential measurements were repeated. The relay was then closed re-connecting the anode and cathode. This on/off procedure, allowed potential values with and without IR-drops to be obtained. At the start and at the end of the exposure period, the anodic polarization behaviour of the anodes were also recorded.

After termination of the exposure periods, the anodes were thoroughly washed to remove corrosion products, cleaned, dried and weighed to calculate their electrochemical efficiency.

Anode Materials

Several aluminium based alloys (generally Al-Zn-In type) from different manufacturers have been tested in one or several of the tests described above. The data presented in this paper include only values for alloys where the actual chemical composition has been known.

In Table 1 the different alloy and manufacturer combinations are indicated, and the tests applied for the different alloys given.

RESULTS

Electrochemical Efficiency as a Function of Exposure Time

The electrochemical efficiency of the six alloys tested at long term "free running" conditions with different exposure durations is shown in Figure 5.

As is evident from the figure, the six alloys show a significant reduction in the electrochemical capacity as the test duration increases from six to twelve months. For 5 alloys the reduction was about 10% (or 250 Ah/6 months) while for the remaining one it was as much as 30 %.

This trend was also observed in the 2.5 years field testing of two anode alloys tested which had also been in the laboratory for six and twelve months. The electrochemical efficiency of the full-scale anodes was reduced by further 10-15% compared to the values recorded after twelve months laboratory exposure. The same relative difference in capacity between alloys shown in the laboratory tests was also recorded in the field test. This indicates that the long-term laboratory test procedure applied reflects the actual service performance of anode alloys.

In Table 2 is shown the mean electrochemical efficiencies recorded for all anode alloys tested are shown for six months, twelve months and 2.5 years respectively. As is evident from the table 2, the mean anode efficiency is reduced by more than 25% when the test period is increased from six months to 2.5 years.

The main reason for the reduced efficiency of the anode alloys as the duration of the exposure period is increased, is the effect of the formation of corrosion products on the self-corrosion rate of the anode. Hence, when the aluminium anode becomes covered with corrosion products, the Al^{3+} ions released through the dissolution process will accumulate at the interface between anode metal and corrosion products. This will give an excess of positive charge and as a consequence, negatively charged ions (primarily chloride) will migrate through the corrosion products to create electroneutrality. Hydrolysis of aluminium ions will give an acidification of the electrolyte beneath the corrosion products increasing the self-corrosion rate. This effect can be observed in the laboratory tests, hydrogen gas evolution from the test specimens increasing as they become covered with corrosion products. The acidification has also been measured on five full scale anodes more or less covered with corrosion products. By means of a diver using a syringe, samples of the electrolyte present beneath the corrosion products could be taken. Measurements showed that the pH from the five anodes varied between 3.75 and 4.53, showing that conditions for significant self-corrosion were present.

The results from both the long-term testing in the laboratory and the field exposure show that the electrochemical performance of an aluminium sacrificial anode alloy is strongly dependent upon the formation of corrosion products on the surface. As anodes in service typically will be covered with corrosion products, this influence on the electrochemical behaviour should be reflected in laboratory tests for performance documentation.

Electrochemical Capacity as Function of Anodic Current Density

Several authors (3,4) report that the recorded electrochemical capacity of an anode alloy is reduced when testing is performed at low anodic current densities (typically below $0.15 A/m^2$). In order to check the possible effect of applied anodic current density on the electrochemical efficiency, galvanostatic testing at different anodic current density levels was performed for six months. The results are shown in Figure 6.

As is evident from Figure 6, no trend, as reported elsewhere (3,4), towards lower capacities at current densities would be observed. The reason for the difference is probably that the exposure periods used by ref. 3,4 are significantly shorter than those used (typically 14 - 28 days versus 6 months). The corrosion products have therefore been developed different extents, and this may explain the different trends observed.

Figure 6 indicates that the capacity decreases as the current density becomes higher than $1 A/m^2$. This is probably due to the fact that heavier and more dense corrosion products form at higher current densities, and this will promote the self-corrosion activity.

In the "free-running" tests, the anodic current density in the steady-state phase vary typically between $0.5 A/m^2$ to $2 A/m^2$ as circuit resistance and anode to cathode area ratio are varied. These anodic current density values are considered realistic for operating full-scale anodes. The results presented in figures 5 and 6, shows that this test philosophy will reflect differences in capacity of different alloys which may be less apparent at lower current densities and shorter exposure periods.

Electrochemical Capacity as Function of Chemical Composition

The recorded electrochemical capacities of the different anode alloys tested have been correlated against the amount of impurities and alloying elements. Only long-term testing of alloy 4A and short-term testing of alloy 6C has indicated any significant correlation between recorded capacity and chemistry. As shown in Figure 7, alloy 6C is higher in both Si and Cu content than the other alloys tested, and this may have contributed to the significantly lower capacity recorded for this alloy. Figure 8 shows the correlation between capacities and amount in wt % of Fe and Si in total. As is evident from Figure 8 the content of iron and silicon is very high in alloy 4A, and this is probably the main reason for the poor capacity recorded for this alloy. On the other hand, the results presented in figure 8 reflects that the recommended maximum impurity levels given in RP B401 (Fe max. 0.1 wt % and Si max 0.15 wt%) are within the range where no detrimental effects of these elements can be recorded.

In addition to nominal chemical variations, inhomogeneities in the microstructure have been found to be of importance when indications of abnormal behaviour is indicated through short-term testing. E.g. on one anode alloy, tendency to passivation was attributed to a strong depletion of zinc in the matrix and a corresponding enrichment at the grain boundaries.

This type of effect which is probably related to quality control aspects of the production process, is very efficiently picked up in the short-term procedure. Normally, inhomogeneities and variations in anode alloy metallurgy and microstructure, are reflected by a large scatter in the efficiencies recorded between the multiple specimens exposed. Therefore, in this type of testing acceptance criteria should focus more on any individual variations between the specimens tested than on a minimum capacity value.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The extensive testing of Al-based sacrificial anode materials performed during the last decade, has clearly revealed that the formation of corrosion products on the surface of the anode significantly affects the electrochemical efficiency of the material. The tendency to accumulation of corrosion products on an anode in actual service will probably be dependent upon the hydrodynamic conditions prevailing at the exposure location. However, reports from inspections made offshore indicate that sacrificial anodes are typically covered by corrosion products. It therefore seems apparent that also the efficiency of anodes in-service will be affected by the degree of corrosion product coverage. Even though the effects of corrosion product formation may be less in practice than indicated by laboratory and in-shore field testing, it has been considered important to include this aspect in a laboratory test where the objective is to document the expected service performance of an alloy. This is the main reason for the relatively long test duration of specified performance test, as this will give a more realistic reflection of the capacity.

The results from this type of testing have also been the main basis and justification for the significant reduction made in the design electrochemical efficiency value made for Al-based alloys in the 1993 edition of RP B401.

Several workers (3,4) have shown a relation between electrochemical efficiency of anode materials and the anodic current densities. The anodic current density is therefore a test parameter that should be given due consideration. On specimens without a well developed corrosion product, the self-corrosion rate will account for relatively higher part of the total mass loss at lower anodic current densities. On partly consumed anodes where corrosion products have settled, the maintenance and development of the corrosion products will be more efficient at higher current densities than at lower. Consequently, the self-corrosion rate due to a more corrosive environment beneath the corrosion product will be correspondingly higher at high anodic current densities. In contrast to the trend on "new" anode test specimens, a low anodic current density (typically in the range from 0.1 to 0.5 A/m²) applied on an "aged" test specimen could possibly overestimate the practical electrochemical capacity of an alloy. For this reason the long-term "free-running" performance test of sacrificial anode materials has been specified such that realistic operating current densities are obtained.

This paper has focused on the effect of formation of corrosion products on the electrochemical efficiency of an anode, but it should be emphasized that these products also affect the anodic polarization characteristics of the anode. Long-term laboratory and field testing has shown a significantly higher anodic Tafel slope on anodes covered with corrosion products than on anodes without. This could indicate that the practical driving voltage is significantly lower than the value applied in design. On the other hand, calculations of anodic resistance based on "on/off" potential measurements in the field test, have shown that the actual values are significantly lower (more than 50%) than the values calculated from the most commonly applied resistance formula (Modified Dwight) used in CP-design. This corresponds well with the findings of the de Waard (5).

The results from the testing therefore also indicate that the present design procedures for calculation of current output of anodes overestimate the driving voltage of the system at the same time as the anodic resistances applied are higher than real values. However, these effects seem to weigh up each other such that the calculated current output corresponds reasonably well with the actual capacity.

Based on the results obtained from testing of aluminium sacrificial anode alloy, the following main conclusion can be made:

- Service performance testing of the sacrificial anode materials should reflect the effect of corrosion product formation on the electrochemical behaviour.
- Service performance testing of sacrificial anode materials should be performed at anodic current densities typical for actual in-service operation.

Even though the formulae used for calculating the anode current outputs do not appear to give a true reflection of the actual electrochemical and physical phenomena, they are useful for cathodic protection engineering purposes.

REFERENCES

1. DNV APPROVAL PROGRAMME NO. 10D-90-TA1:
"Type Approval of Sacrificial Anode Materials", November 1982
2. DNV Recommended Practice RP B-01 (1993): "Cathodic Protection Design",
Det Norske Veritas Industry AS, Høvik 1993
3. C.F. Schreiber and R. Murray: "Effect of Hostile Marine Environments on the AL-Zn-In-Si Sacrificial Anodes",
Materials Performance 27, (May 1988), p. 70
4. S.L. Wolfson: "Operating Performance Of Aluminium Anodes - Results from Laboratory and Field Tests",
Materials Performance 33, (Feb. 1994), p. 22
5. C. de Waard: "Influence of Anode-Cathode Distance on Sacrificial Anode Resistance", Materials Performance 33,
(Feb. 1994), p. 17.

551.6

59 ESTA TERCERA NO DEBE
CALIBRARSE DE LA BIBLIOTECA

TABLE 1
TEST MATRIX SHOWING THE TEST APPLIED
TO THE DIFFERENT ALLOYS TESTED

Alloy Designation		Short-term test	Long-term test		
Manuf. No.	Alloy ID/ Typical Comp.		"Free-running"		Galvano- statically
		6 months	12 months		
1	A(A1 5Zn 0,02In)		X	X	X
1	B(A1 2Zn 0,04Hg)		X		X
2	A(A1 4Zn 0,02In)		X		X
2	B(A1 4Zn 0,02In)		X	X	
2	C(A1 4Zn 0,01In)			X	
3	A(A1 4Zn 0,02In)		X		X
3	B(A1 5Zn 0,02In)		X	X	
3	C(A1 3Zn 0,02In)		X		
4	A(A1 4Zn 0,04In)		X		
4	B(A1 4Zn 0,02In)		X		
4	C(A1 2Zn 0,02In)		X		
5	A(A1 5Zn 0,02In)	X	X	X	
6	A(A1 4Zn 0,02In)		X	X	
6	B(A1 4Zn 0,02In)	X			
6	C(A1 4Zn 0,02In)	X			
7	A(A1 4Zn 0,02In)		X	X	
8	A(A1 4Zn 0,02In)	X		X	

TABLE 2

Exposure period	Mean Electrochem. Efficiency (Ah/kg)
6 months	2570
12 months	2280
2.5 years	1860

Figure 2. Experimental set-up of "free running" long-term testing.

61

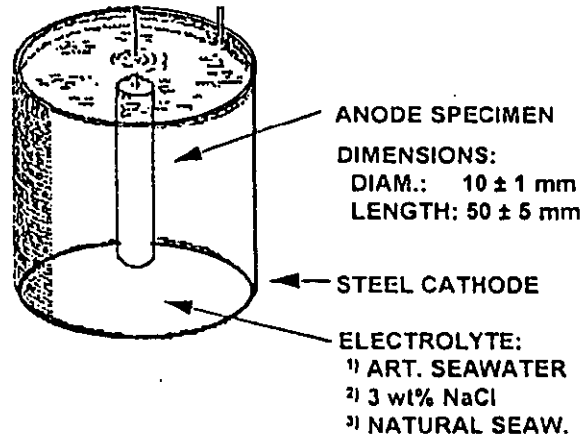
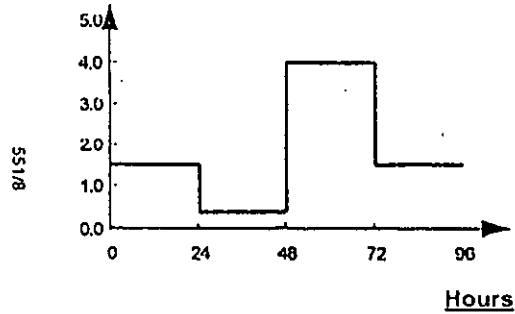


Figure 1. Experimental set-up short-term test.

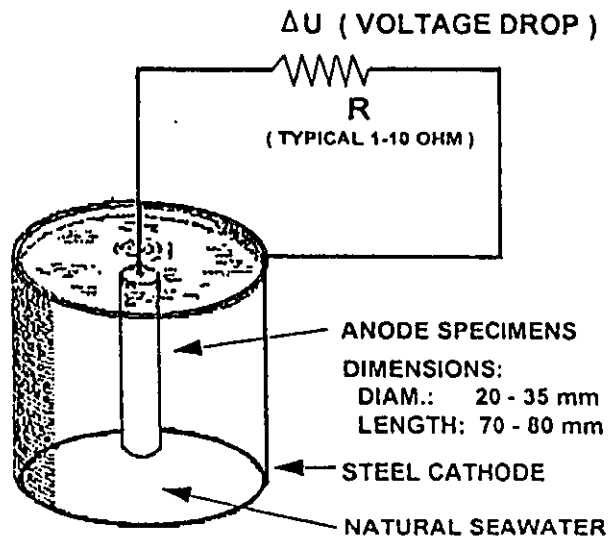


Figure 2. Experimental set-up of "free running" long-term testing.

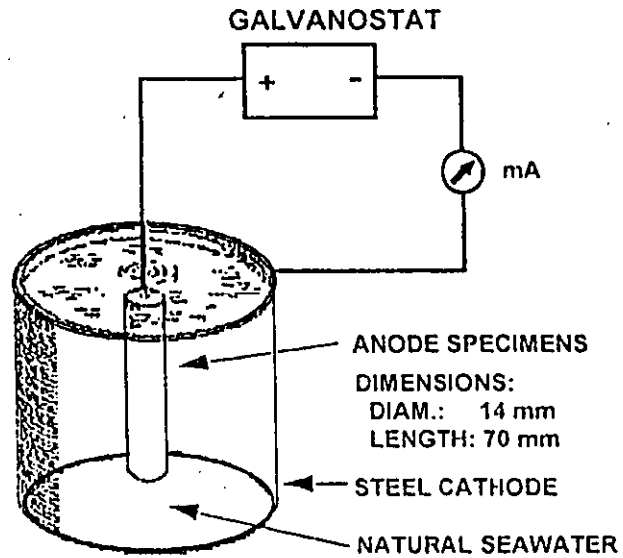
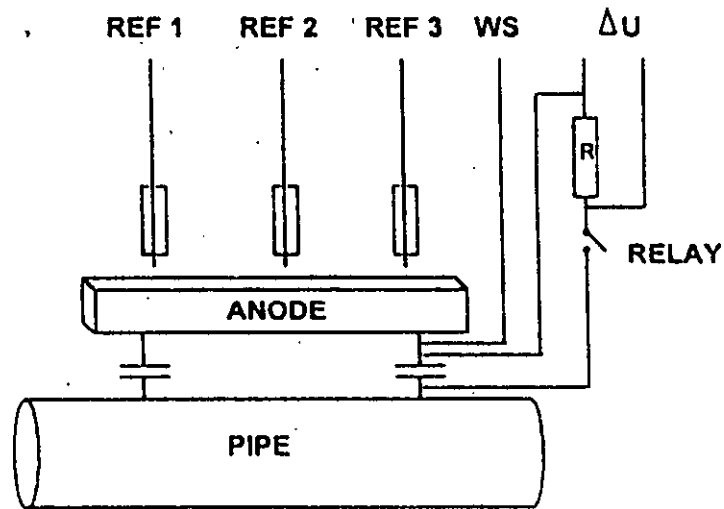


Figure 3. Long-term testing, performed galvanostatically.

69

SS/11



- WS - WORKING SENSE
- REF 1, 2, 3 - REFERENCE ELECTRODES
- R - RESISTOR
- ΔU - VOLTAGE DROP

Figure 4. Experimental set-up of field test.

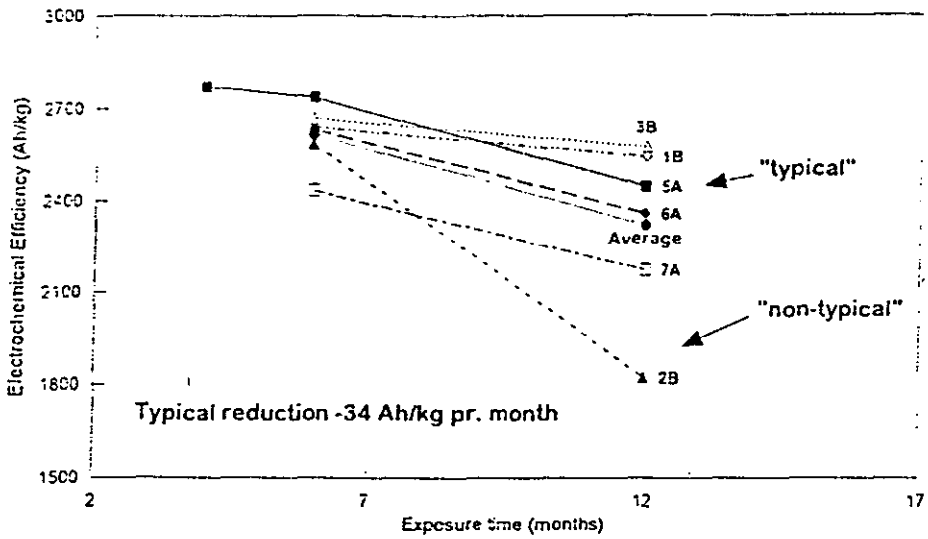


Figure 5. Electrochemical capacity as function of exposure period.

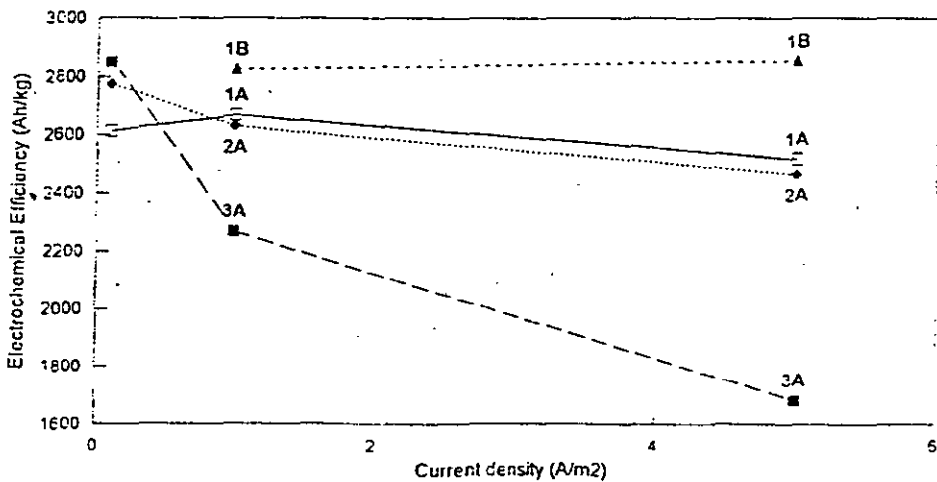


Figure 5. Electrochemical capacity as function of exposure period.

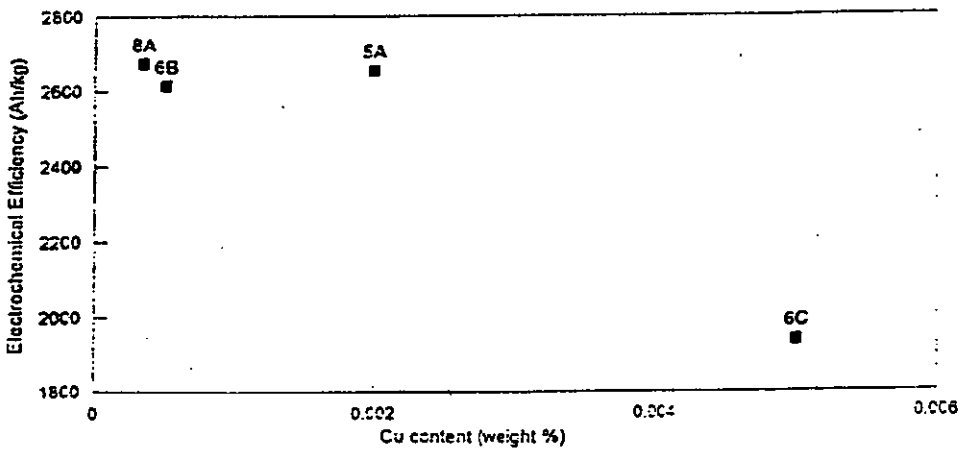
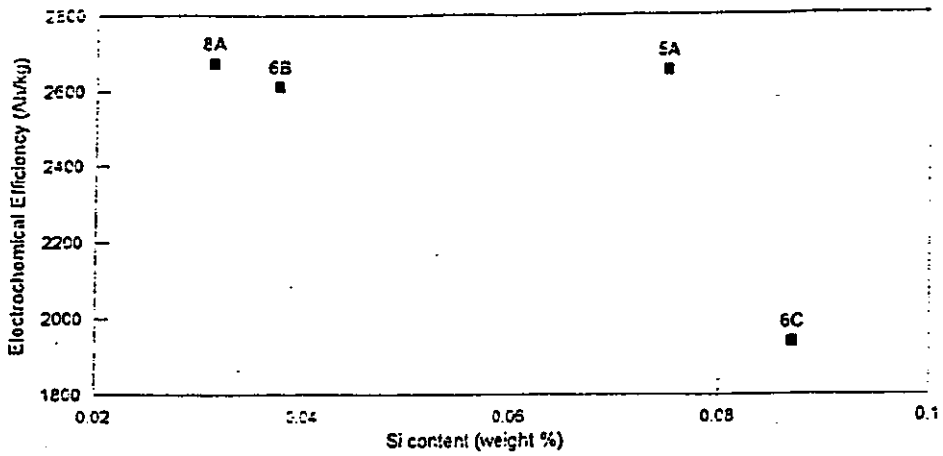


Figure 7. Electrochemical capacity as function of Si- and Cu-content for short-term test specimens.

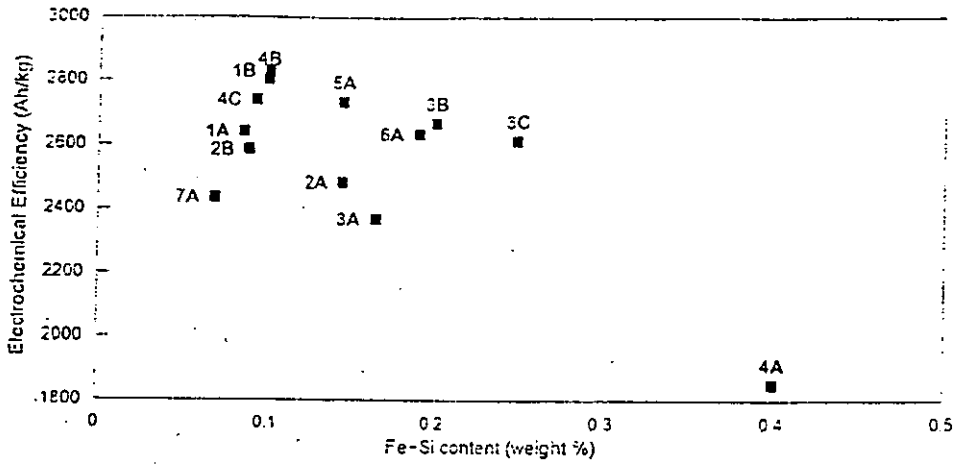
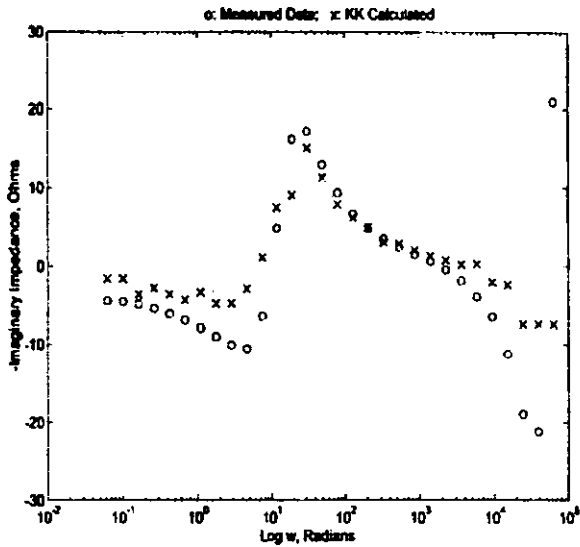
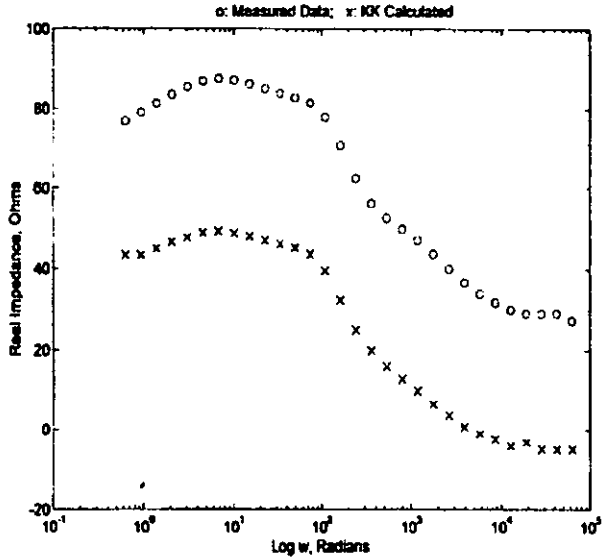


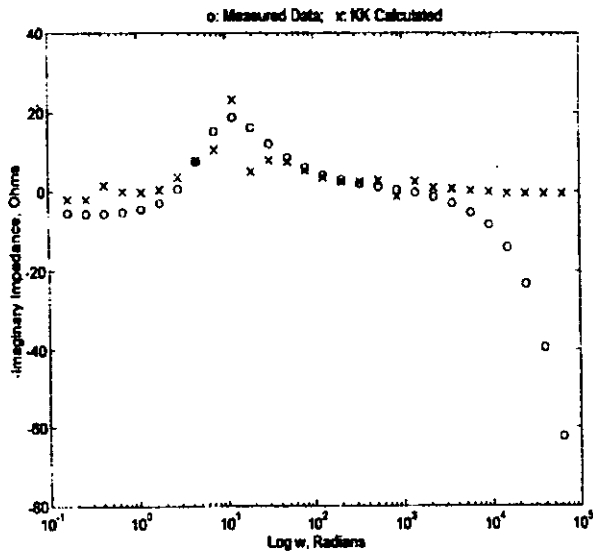
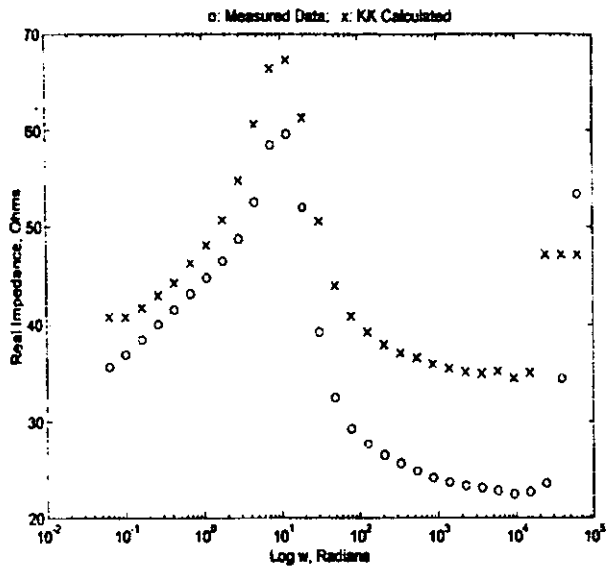
Figure 8. Electrochemical capacity as function of total content of Fe and Si for long-term test specimens.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2

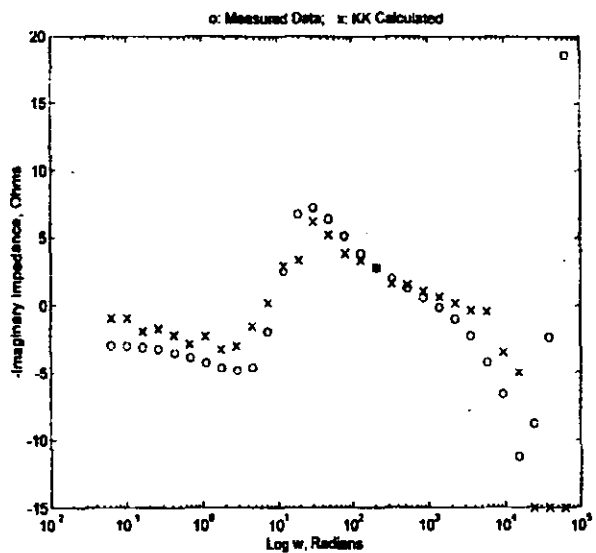
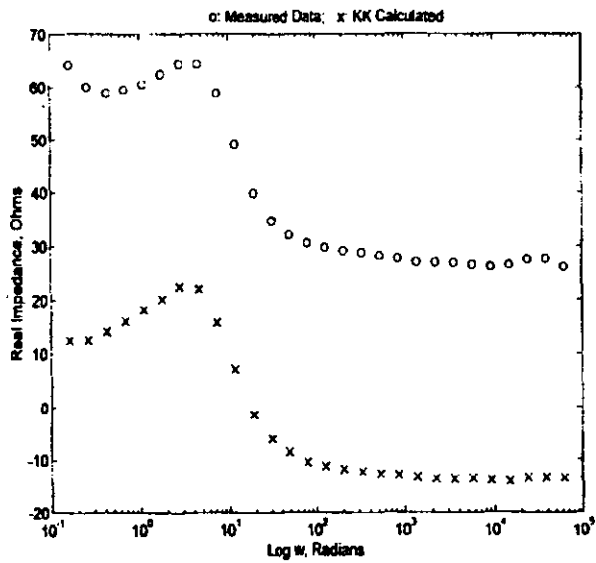
Diagramas de la validación de los datos de impedancia mediante las relaciones de integración de Kramers-Kronig.¹⁴



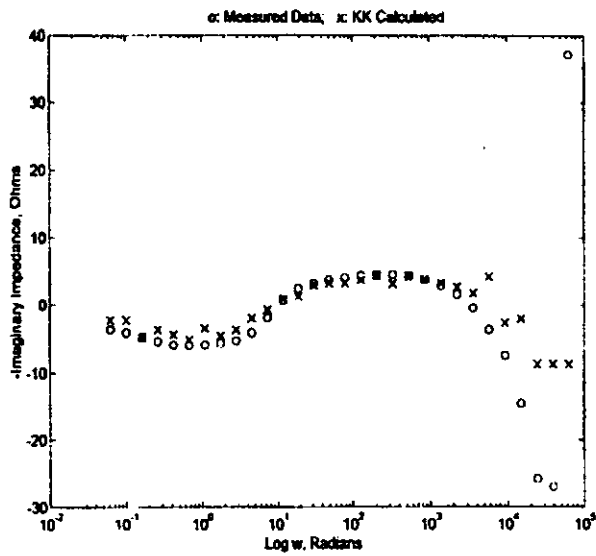
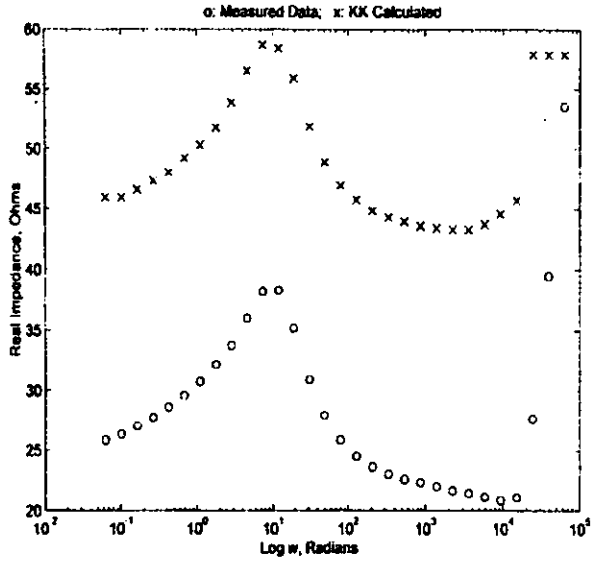
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



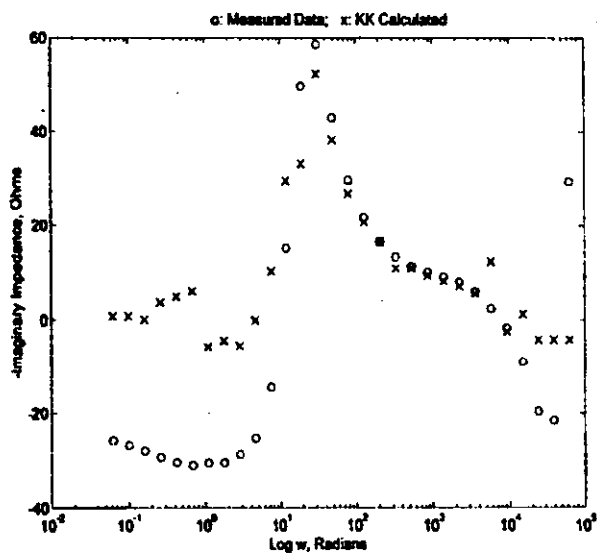
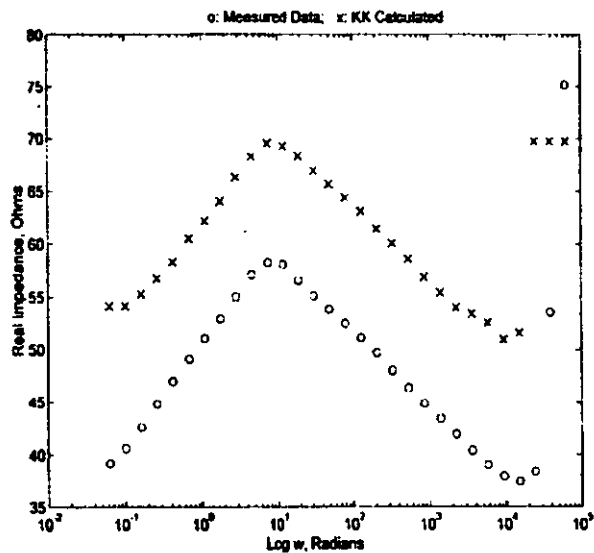
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



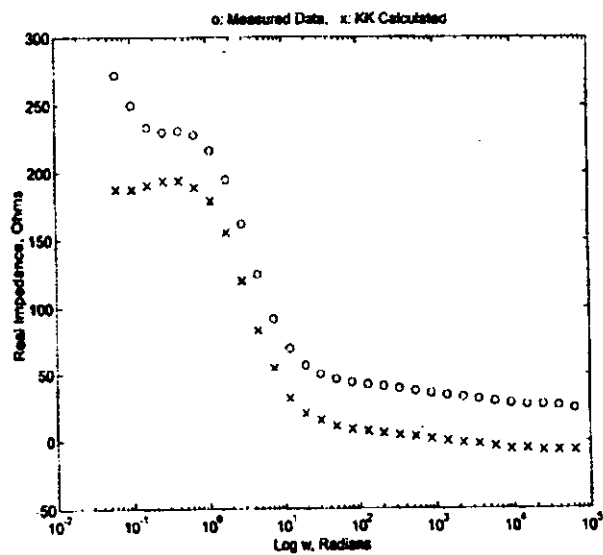
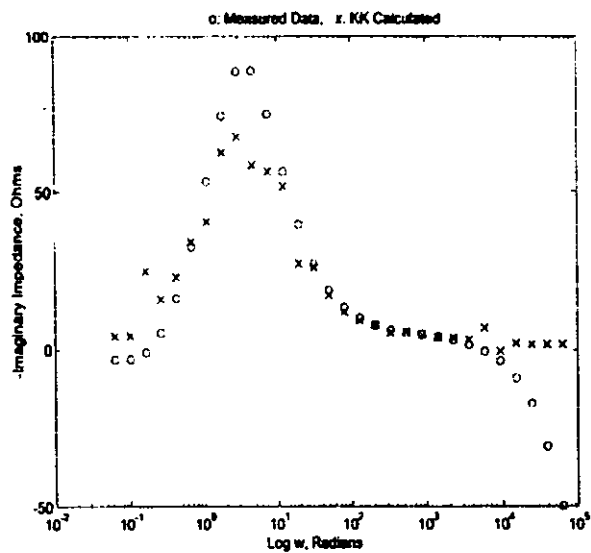
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



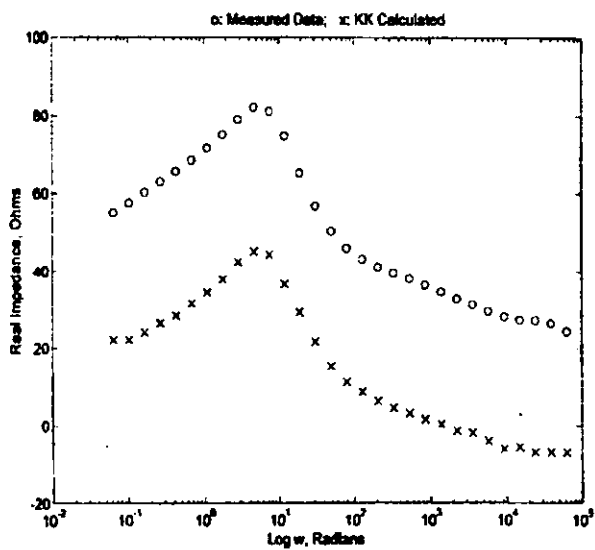
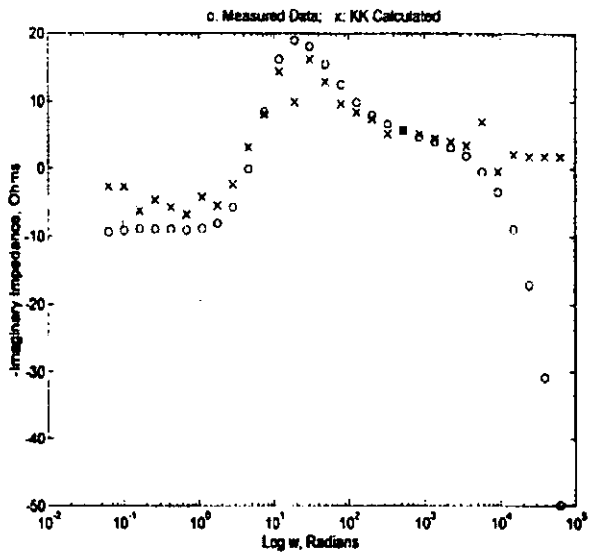
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
APENDICE 2

