



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ANODOS DE  
ALUMINO EXTRUIDOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

P R E S E N T A :

**ATAHUALPA OSCAR GARCIA DELGADO**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m346885



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:** Dr. Juan Genescá Llongueras

**Vocal:** I.Q.M. Marco Antonio Talavera Rosales

**Secretario:** Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

**1er suplente:** I.Q.M. Edgar Onofre Bustamante

**2do suplente:** M. en C. Ricardo Orozco Cruz

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

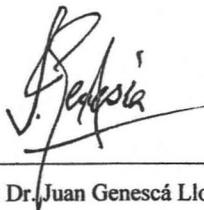
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

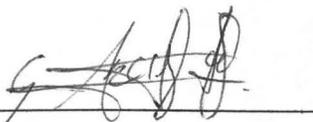
Edificio D

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión



Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras



Sustentante: Atahualpa Oscar García Delgado

## Agradecimientos

Agradezco profundamente a todas las personas que me apoyaron durante la carrera y la realización de este trabajo.

Dr. Juan Genescá Llogueras.

M. en C. Ricardo Orozco Cruz.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gomez.

I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera.

I.Q.M. Edgar Onofre Bustamante.

I.Q.M. Marco Antonio Talavera Rosales.

I.Q.M. Agustín Ruiz Tamayo.

I.Q.M. Ciro Marquez Herrera.

I.Q.M. Adrián

Señor Gabriel.

A todos los compañeros del laboratorio de Corrosión que me brindaron su ayuda y tiempo.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por ser la máxima casa de estudios, darme tantas alegrías académicas como deportivas y permitirme formar parte de ella.

**GRACIAS**

A mi Mamá; que a pesar de todos los problemas que tuve para llegar a este momento, nunca desesperó y siempre me apoyó por sobre todas las cosas, mil gracias por tanto cariño y paciencia que me has tenido.

A mi hermano, David por tu apoyo, y el saber que siempre puedo contar contigo.

A mis tíos, Rosa y Tomás por que son mis segundos padres, y permitirme ser parte de su familia.

A Liliana, por tu amor, paciencia, y motivación que me has dado y se que siempre me darás.

A mamá Yola y papá Cano, por su cariño que siempre me han demostrado.

A Mauricio, Agustín, Laura, Ana, Lupe, por ser mis hermanos y siempre apoyarme, y darme buenos consejos.

A la familia González Osnaya, por abrirme las puertas de su casa.

A las familias, Anzures Delgado, Resendiz Delgado, Rosas Landa Delgado, Nieto Delgado, por su apoyo y cariño.

A mis amigos de la facultad, George, Boites, Hugo, Daniel, Ricardo, Cristina, Rafael, Israel, Lilia, Raúl, Rocío, por su amistad y compañía en 5 años y que durará muchos más.

A mis amigos de metalurgia, Carlos, Francisco, Mauro, Leo, Fernando (Q.A), Vanesa por su amistad, ayuda, consejos y trabajos en equipo que pasamos juntos.

## ÍNDICE

### Capítulo 1

Introducción	1
Antecedentes	2
Objetivos	3
1.1 Corrosión	4
1.1.2 Corrosión química	4
1.1.3 Corrosión electroquímica	4
1.2 Celdas galvánicas	6
1.3 Protección catódica	6
1.4 Criterios de protección catódica	9
1.5 Potencial de protección	10
1.6 Densidad de corriente de protección	11
1.7 Aplicaciones de la protección catódica	14
1.8 Protección catódica por ánodos de sacrificio	14
1.9 Propiedades de un material anódico	15
1.10 Características electroquímicas de Zn, Mg, Al	16
1.11 Protección catódica por corriente impresa	17
1.12 Ensayos de corrosión	18
1.13 Ensayos electroquímicos para ánodos de aluminio	21
1.14 Establecimiento de las propiedades mediante ensayos	22
1.15 Curvas de polarización	23
1.16 Método de extrapolación de Tafel	24
1.17 Importancia del aluminio	25
1.18 Aleaciones de aluminio para la protección catódica	26
1.18.1 Ánodos de magnesio aleado	26
1.18.2 Ánodos de zinc aleado	26
1.18.3 Ánodos de aluminio aleado	27
1.19 Influencia de los elementos aleantes en las aleaciones de aluminio para protección catódica	27
1.20 Extrusión de aluminio	29

## Capítulo 2

2. Desarrollo experimental	31
2.1 Primera parte	
2.1.1 Construcción de la celda	31
2.1.2 Materiales	31
2.1.3 Preparación de ánodos	32
2.1.4 Preparación del electrolito	33
2.1.5 Montaje del equipo según especificaciones	33
2.1.6 Periodo de prueba	34
2.1.7 Limpieza posterior a la prueba	35
2.2 Segunda parte	
2.2.1 Obtención de las curvas de polarización	36
2.2.2 Diagrama de Tafel	36
2.2.3 Desprendimiento de H <sub>2</sub>	36
2.2.4 Muestra expuesta en agua del grifo a 65°C	37
2.2.5 Análisis químico	37

## Capítulo 3

### Resultados

Figura 8. Sistema armado para realizar la prueba	38
Tabla 3.1 Potenciales con respecto a electrodo de calomel saturado (ECS)	
Potenciales obtenidos a circuito cerrado y abierto	38
Figura 9. Potencial vs tiempo de los ánodos en CaSO <sub>4</sub>	39
Tabla 3.2 Peso de los alambres de cobre de los Coulombímetros antes y después de la prueba	39
Tabla 3.3 Pesos de los ánodos antes y después de la prueba	40
Figura 10. Ánodos después de la prueba	40
Tabla 3.4 Resultados de análisis químico de los ánodos de aluminio obtenidos por espectro fotometría de chispa	41

Tabla 3.5 Resultados de análisis químico de los ánodos de aluminio obtenidos por espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	42
Figura 11. Composición química de los productos de corrosión	43
Figura 12. Curva de polarización con distintas velocidades de barrido	43
Figura 13. Para realizar extrapolación de Tafel	44
Figura 14. Obtención de log i	44
Figura 15. Para obtener las pendientes anódicas	45
Tabla 3.6 Pendientes anódicas	46
Figura 16. Pendientes anódicas vs tiempo	46
Figura 17. Composición química de los productos de corrosión	47
Figura 18. Polarización en CaSO <sub>4</sub>	47
Figura 19. Curva de polarización en agua del grifo	48
Figura 20. Polarización en agua del grifo	48
Figura 21. Burbujeo de nitrógeno	49
Figura 22. Composición química de los productos de corrosión	49

## Capítulo 4

Discusión de resultados	50
-------------------------	----

## Capítulo 5

Conclusiones	55
--------------	----

## Capítulo 6

Bibliografía	56
Apéndice	58

# CAPÍTULO

1

## INTRODUCCIÓN

Todo mundo conoce un calentador de agua o "boiler" ya que su uso se extiende desde el hogar hasta la industria. La vida útil de los calentadores de agua se ve afectada por factores tales como el carácter cada vez más agresivo de las aguas, las exigencias de consumo, los materiales empleados y las técnicas de montaje e instalación que contribuyen en diferente medida a otorgar un papel cada vez más importante a la corrosión de los mismos.

La corrosión de los calentadores de agua se puede evitar con distintos métodos, aunque un sistema correcto de protección catódica es el único que permite resultados fiables y garantías en todas las circunstancias. Lo más importante en cuanto a la vida de un calentador de agua es la condición de su ánodo de sacrificio, el cual por más de 50 años ha formado parte crítica en la protección del tanque aunque poca gente sabe que se encuentra en cada calentador de agua.

Un ánodo en un calentador es una barra de magnesio o aluminio que rodea un alambre de acero y está atornillado en el tanque por la cubierta. Un tanque con garantía de seis años tiene un ánodo y uno con garantía de 12 años tiene dos. Los calentadores comerciales pueden tener de uno a cinco ánodos.

Cuando un tanque se llena de agua empieza una reacción electrolítica, por lo que el ánodo se sacrifica para proteger al acero expuesto, es decir, que cuando se ponen dos metales en agua, el ánodo se corroe para proteger el otro.

El magnesio y el aluminio son más reactivos que el acero y ésta es la razón por la cual se usan como ánodos. Si la superficie del metal parece áspera es normal, funciona como debe. Si se pueden ver seis pulgadas de alambre a lo largo del ánodo en una parte o diversas partes separadas, es tiempo de reemplazar el ánodo. Si la superficie de la barra parece plana, sin marcas de corrosión, entonces está pasivada.

De lo expuesto anteriormente surge la necesidad de encontrar nuevos materiales o modificar a los existentes, basándose en el comportamiento de los ánodos, es por eso, que este trabajo se basa en el estudio del comportamiento electroquímico de los ánodos de aluminio extruidos, además de dar la pauta para hacer un manual de cómo realizar pruebas electroquímicas a éstos.

## ANTECEDENTES

La protección catódica es una técnica electroquímica para el control de la corrosión en la que la reacción de oxidación en una celda galvánica está concentrada en el ánodo y suprime la corrosión del cátodo en la misma celda.

La protección catódica fue en un principio sugerida por Sir Humprey Davy en 1824<sup>(1)</sup> como una medida para el control de la corrosión en buques británicos. Esta técnica se hizo común en los años 30's en las costas del golfo de México y en los Estados Unidos donde fue empleada para el control de la corrosión de tuberías que transportaban hidrocarburos a alta presión (gas natural y derivados del petróleo).<sup>(2)</sup>

La combinación recubrimientos protectores y protección catódica es empleada comúnmente en todas las estructuras de acero al carbón inmersas en un electrolito o enterradas en la tierra, con la excepción de las plataformas de producción de petróleo y estructuras de concreto reforzado. En este tipo de protección el objetivo es obligar a que toda la estructura metálica a proteger se comporte como cátodo, a diferencia de la protección anódica, en la cual el objetivo es mantener a la estructura en la zona de pasivación.

La protección anódica se puede utilizar en un número limitado de aleaciones y en ambientes específicos, mientras la protección catódica puede ser aplicada en principio a cualquier metal.

La protección catódica que se logra en acero al carbón mantiene una pequeña resistencia a la corrosión natural, y por eso puede ser empleada en ambientes corrosivos tales como agua de mar, suelos ácidos, concreto salino y muchos otros ambientes corrosivos.

La protección catódica produce cambios en el comportamiento químico del agua de mar cerca de la estructura protegida formando una capa calcárea natural en la estructura, que reduce la necesidad de la corriente de protección.

## **OBJETIVOS**

- Evaluar electroquímicamente ánodos de aluminio extruidos mediante la norma “LABORATORY PROCEDURE FOR TESTING SACRIFICIAL ALUMINUM ANODES CURRENT CAPACITY” propuesta por la empresa TIMMINCO.
  
- Analizar los productos de corrosión obtenidos durante la prueba por el método de difracción de rayos X de polvos.

## ***1.1 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 propiedades menos útiles que las del metal de partida. La corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química, por esto mismo, debe y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química.<sup>(1)</sup>

La corrosión ha sido clasificada en dos tipos:

- 1) Corrosión química.
- 2) Corrosión electroquímica o corrosión húmeda.

Aunque a temperatura ambiente es más común la corrosión de origen electroquímico.

### ***1.1.2 Corrosión Química***

La oxidación se refiere a la reacción de los metales con el oxígeno y otros gases en ausencia de humedad.

### ***1.1.3 Corrosión electroquímica***

Para este tipo de corrosión se requiere la presencia de humedad y de un electrolito. El tipo de corrosión más frecuente se produce a temperatura igual o muy próxima a la del ambiente por la reacción de los metales con el agua, ésta puede provenir de la humedad del medio ambiente o estar en disoluciones acuosas de sales, ácidos o bases.<sup>(2)</sup>

La corrosión de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de infinidad 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 mayores.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es también un proceso electroquímico. Las burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revelan la existencia de cátodos, mientras en los ánodos se disuelve el metal. Es imposible diferenciar entre una zona anódica y una catódica a simple vista, ya que éstas se presentan en escala microscópica

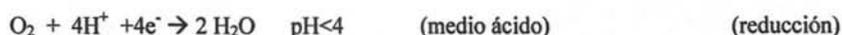
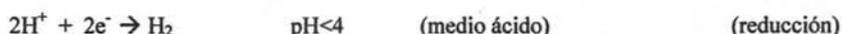
y cambian continuamente de posición, llega un momento en el cual el metal se disuelve por completo.

Las reacciones que ocurren en la zona anódica y catódica son:

Ánodo



Cátodo



Los métodos electroquímicos de la protección contra la corrosión requieren de un cambio de potencial del metal para detener o al menos disminuir su disolución.

La protección catódica, en este sentido, es un tipo de protección electroquímica contra la corrosión, en la cual el potencial del electrodo del metal a proteger se desplaza en la dirección negativa, es decir, llevar el metal dentro de la zona de inmunidad. Esta zona indica la región de pH/potencial en el que la reacción de oxidación es termodinámicamente desfavorable y, por lo tanto, la corrosión es imposible.<sup>(2)</sup> Los principios de la protección catódica pueden ilustrarse mediante un diagrama termodinámico o diagrama de Pourbaix (Figura 1). La atmósfera terrestre es básicamente aire húmedo que contiene CO<sub>2</sub> disuelto, en tanto que las atmósferas marinas están formadas por aire húmedo que contiene NaCl en suspensión. La humedad en contacto con la atmósfera terrestre se convierte en un medio iónicamente conductor, es decir, lo que se conoce como un electrolito.

La estabilidad de cada material es condicionada por la interfase entre éste y el medio que lo rodea. La resistencia interna a la corrosión de un metal está directamente influida

por lo que sucede en la superficie, si la superficie de un metal es estable, el interior tiende a serlo también.

La fuerza motora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (óxido). Para obtener un metal en su estado metálico a partir de su existencia en la naturaleza en forma de los diferentes compuestos que éste forma es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía, la cual le ayudará posteriormente a regresar a su forma oxidada.

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

### **1.2 CELDAS GALVÁNICAS**

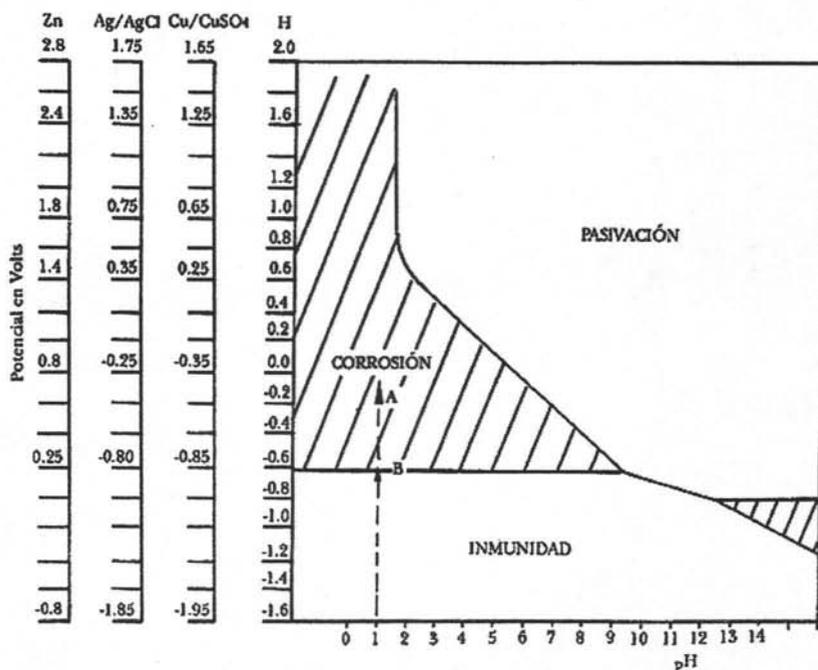
La corrosión de naturaleza electroquímica es un proceso que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica, un contacto eléctrico entre ambas zonas y un electrolito, siendo totalmente necesaria la presencia de estos cuatro elementos para que exista este tipo de corrosión. A este arreglo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

Uno de los electrodos de la celda galvánica es conocido como ánodo. Este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar el proceso de corrosión y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de ión al electrolito. El otro electrodo es llamado cátodo y éste corresponde a la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies y/o iones que se encuentran en el electrolito.<sup>(2,3)</sup>

### **1.3 PROTECCIÓN CATÓDICA**

La protección catódica se basa en la existencia de un potencial de inmunidad y consiste en llevar el potencial del material a proteger a este valor de potencial para detener la corrosión, por ejemplo el diagrama de Pourbaix considera para el sistema hierro-agua, el potencial de inmunidad es  $-0.62\text{V}$  vs el electrodo normal de hidrógeno (ENH).<sup>(2)</sup>

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para hierro <sup>(2)</sup>



Considerando un espécimen de acero al carbón el cual es sumergido en ácido clorhídrico (HCl) con una concentración de 1 M, se observa que el acero se disolverá con desprendimiento de hidrógeno (H<sub>2</sub>). El potencial de corrosión del espécimen quedará entre los potenciales de equilibrio correspondientes al electrodo de H<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>.

De acuerdo con el diagrama de la Figura 1, existe un camino para prevenir la corrosión mediante un cambio de potencial. Ésto se logra aplicando una corriente catódica a la estructura a proteger. El potencial del acero será desplazado en dirección negativa hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal, termodinámicamente, se encuentra estable.

Para provocar este desplazamiento de potencial en dirección negativa y evitar su corrosión, se debe unir eléctricamente con un metal que tenga un potencial de reducción más negativo. Ejemplos de estos metales se muestran en la siguiente tabla de la serie electroquímica.

Tabla 1. Serie electroquímica de los metales <sup>(2)</sup>

Sistema	Semirreacción	Potencial E°, V A 25°C
Li <sup>+</sup> /Li	Li + 1e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3.045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ K	-2.925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mn	-1.18
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cr	-0.913
V <sup>3+</sup> /V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ V	-0.876
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.99
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> /In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ In	-0.342
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0.126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.036
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0.000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	0.337
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2 Hg	0.789
Ag <sup>2+</sup> /Ag	Ag <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Ag	0.799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Hg	0.857
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pt	1.19
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au	1.50

Al metal que tiene el potencial más negativo se le conoce como ánodo. Para poder proteger un material catódicamente, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de corrosión en un electrolito dado. Así se previene totalmente su disolución (protección catódica completa) o al menos disminuirá (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circule a través de la celda galvánica formada, en la superficie del metal protegido catódicamente, tendrá lugar desprendimiento de H<sub>2</sub> o la reacción de reducción de O<sub>2</sub>.

Como se ha mencionado, para tener corrosión electroquímica o húmeda es fundamental que se ponga en funcionamiento una celda galvánica que denota la existencia de un

ánodo, un cátodo, un conductor eléctrico y un electrolito. En el momento de que uno de estos cuatro elementos falle la pila dejará de funcionar y la corrosión se detendrá.

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

El procedimiento que elimina todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, se conoce como protección catódica.

En la Tabla 2 se agrupan una serie de valores relativos a los potenciales de disolución de distintos metales y aleaciones en suelos y en agua de mar frente a dos electrodos de referencia.

**Tabla 2. Potenciales de disolución de diferentes metales en suelos y agua de mar respecto a los electrodos de Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado y Ag/AgCl <sup>(2)</sup>**

<i>Metales o aleaciones</i>	<i>E° vs Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado en V</i>	<i>E° vs Ag/AgCl</i>
Magnesio y sus aleaciones	-1.35	-1.5 a -1.7
Zinc y sus aleaciones	-1.1	-0.8 a -1.05
Aluminio	-1.2	-0.75 a -1.05
Acero al carbón	-0.6	-0.4 a -0.5
Plomo	-	0.104
Bronce	-	0.40 a -0.30
Acero inoxidable	-	0.40 a -0.10

#### **1.4 CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA**

Los diagramas de equilibrio termodinámico de Pourbaix determinan los dominios de corrosión e inmunidad en función del potencial de cada metal y el pH del electrolito en el que se encuentra inmerso. La corrosión del hierro es imposible si su potencial es lo suficientemente electronegativo, cualquiera que sea el valor del pH. La protección debe asegurar en todo momento, un potencial más negativo de -0.62 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno. A este potencial corresponde la concentración límite, la cual es muy baja del orden de 10<sup>-6</sup> mol/Litro de acuerdo al diagrama de Pourbaix para hierro. <sup>(3)</sup>

Por convención se dice que hay corrosión si la molaridad es mayor o igual a 10<sup>-6</sup> M. Ésto permite, con la ecuación de Nernst, calcular el potencial de protección de hierro desnudo:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log C_{Fe^{2+}}$$

Donde:

$$n = 2 \frac{eq}{mol} (Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe^{\circ})$$

$E^{\circ} = -0.44$  V (vs ENH)

$C_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \frac{mol}{L}$  (de acuerdo con el diagrama de Pourbaix)

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-6} = -0.62V$$

El potencial de protección resulta ser de -0.62 V vs ENH. En la Tabla 3 se agrupan los potenciales de protección para distintos metales con relación a los electrodos de referencia de Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado, Ag/AgCl y Zn puro.

**Tabla 3. Potencial de protección de distintos metales en función del electrodo de referencia utilizado (Según B.S.-CP-1021-1973)<sup>(4)</sup>**

Metal o aleación	Potencial Volts			
	Cu/CuSO <sub>4</sub> saturado	Ag/AgCl en agua de mar	Ag/AgCl en KCl saturado	Zn puro en agua de mar
ACERO				
Medio aerobio	-0.85	-0.8	-0.75	0.25
Medio anaerobio	-0.95	-0.9	-0.85	0.15
Aleaciones de Cobre	-0.5 a -0.65	-0.45 a -0.6	-0.4 a -0.55	0.6 a 0.45
ALUMINIO				
Limite inferior de potencial	-0.95	-0.9	-0.85	0.15
PLOMO	-0.6	-0.55	-0.5	0.5

### 1.5 POTENCIAL DE PROTECCIÓN

En estudios de corrosión, una medida de potencial puede orientar de forma cualitativa sobre la tendencia a la corrosión de un metal en un determinado medio agresivo. En la protección catódica la medida de potencial tiene un valor semicuantitativo, ya que

permite conocer en cualquier momento de una forma simple y no destructiva si la estructura está o no protegida. Es el único sistema de protección contra la corrosión que de una forma tan sencilla se puede tener controlado.<sup>(4)</sup>

En la siguiente tabla se muestra de manera simple los valores de potencial con respecto a diferentes electrodos de referencia.

**Tabla 4. Significado de los valores de potencial con respecto a diferentes electrodos de referencia <sup>(4)</sup>**

	ENH (mV)	Ag/AgCl (mV)	Cu/CuSO <sub>4</sub> saturado (mV)	Zn puro en agua de mar (mV)
<b>Corrosión</b>			-1500	600
<b>Corrosión suave</b>	-400	-600	-600 -700	500 400
<b>Protección parcial</b>	-500	-700	-800	300
<b>Protección catódica</b>	-600	-800	-850 -900	250 200
<b>Ligera Sobreprotección</b>	-700 Hasta -800	-900 Hasta -1000	-1000	100
<b>Sobreprotección</b>	-900	-1100		-50

#### **1.6 DENSIDAD DE CORRIENTE DE PROTECCIÓN**

Es la cantidad de corriente para poder disminuir el potencial del metal a proteger hasta alcanzar la zona de inmunidad termodinámica de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Figura 1). Es necesario aplicar una densidad de corriente que inicialmente se considera como mínima para alcanzar la protección, pero cuando ocurran los procesos de polarización en función del tiempo, se llama densidad de corriente máxima de protección, ya que los procesos de polarización hacen que el potencial de protección se mantenga a niveles muy bajos de densidad de corriente. La densidad de corriente se puede definir como la cantidad de corriente que pasa por una sección transversal de metal por unidad de tiempo. En la Tabla 5 se dan valores de densidad de corriente según el tipo de estructura y sus condiciones de trabajo. Las densidades de corriente pueden moverse entre límites muy amplios. En general es posible conseguir la protección catódica de estructuras desnudas mediante el aporte de una corriente eléctrica lo suficientemente intensa; sin embargo, se tendrá con frecuencia interés en combinar la

protección catódica con la aplicación de un recubrimiento lo que permitirá reducir, de manera importante, la intensidad de corriente aplicada.

**Tabla 5. Densidad de corriente para protección catódica de distintas estructuras y condiciones de trabajo<sup>(4)</sup>**

<b>Estructura</b>	<b>Medio Agresivo</b>	<b>Características Especificadas</b>	<b>Densidad de Corriente (mA/m<sup>2</sup>)</b>
Buques	Agua de mar	Velocidad = 0.5 m/s	86-130
		Velocidad = 1.5 m/s	150-600
		Zona de codaste y timón	20-30
		Hélice	200-1500
		Tanques carga-lastre ligero	170-230
		Tanque lastre limpio	190-280
		Tanques carga-lastre crudo	100-170
		Acero pintado, pintura normal	25-50
Acero pintado alta calidad	10-25		
Interior de tuberías	Agua de mar	Acero desnudo	50-100
		Acero recubierto	0.2
	Agua dulce	Estancada	50
		En movimiento	50-150
Exterior de tuberías	Terroros	Hormigo de baja calidad	4
		Hormigón medio	1-2
		Hormigón buena calidad	0.4-1
		Aireado y seco	5-20
		Bacterias sulforreductoras	400-500
		Aerobio sin bacterias	5-20
		Suelo húmedo	30-70
		Suelo muy ácido	50-170
		Acero pintado	0.1-0.2
Acero revestido con polietileno	0.003-0.006		
Intercambiador de calor	Agua de mar	Caja sin revestir	60-80

<b>Estructura</b>	<b>Medio Agresivo</b>	<b>Características Especificadas</b>	<b>Densidad de Corriente (mA/m<sup>2</sup>)</b>
Filtros	Agua de mar	Caja pintada	40-50
		Caja revestida	20-30
		Metal desnudo	100-150
Tuberías submarinas	Agua de mar	Estructura semipintada	60-80
		Bien revestidas y lastradas	5-20
Armaduras	Hormigón	Acero desnudo	100-150
		Tuberías de hormigón	5-20
		Armaduras de acero en hormigón	5-10
Interior de tanques de crudo, gasolina.	Agua de mar	Acero desnudo	80-100
Calentadores de agua	Agua dulce	Acero pintado	20-40
		Acero bien recubierto	5-10
		Acero galvanizado	5-10
Depósitos de gas LP	Arena lavada en río	Acero esmaltado	1-5
		Acero ligeramente pintado	20-40

Una cualidad muy importante que deberá tener el recubrimiento que se combine con la protección catódica es una buena resistencia a los medios alcalinos, ya que en cualquier punto débil del revestimiento se producirá una alcalinización. En este caso es más importante una buena resistencia química, que una ausencia de porosidad o que un fuerte aislamiento eléctrico, ya que éste se puede solucionar con solo aumentar la densidad de corriente.

La alcalinización que se produce en la superficie catódica por reducción del oxígeno puede dar lugar, si en el medio existen sales cálcicas o magnésicas, a que en un momento determinado se rebase el producto de solubilidad y se precipite  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{Mg(OH)}_2$ . La formación de estos depósitos reduce notablemente la superficie metálica en contacto con el medio agresivo y a su vez la densidad de corriente aplicada para la protección. Para soluciones aireadas esta reducción de la densidad de corriente representa del 50 al 75 %, en cambio, con soluciones desaireadas es menos notable, generalmente del orden del 25 al 40 %.<sup>(4)</sup>

## 1.7 APLICACIONES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica puede aplicarse a cualquier metal en contacto con un electrolito. Algunas de las aplicaciones más comunes son: obra viva de los buques, tanques de lastre, intercambiadores de calor, rejillas, filtros y tuberías de aspiración de agua de mar de sistemas de refrigeración, depósitos de almacenamiento de productos petrolíferos, tuberías enterradas, tuberías submarinas y campo de boyas, pantanales, plataformas petrolíferas, instalaciones de gas LP, depósitos de agua domésticos, etc. <sup>(2)</sup>

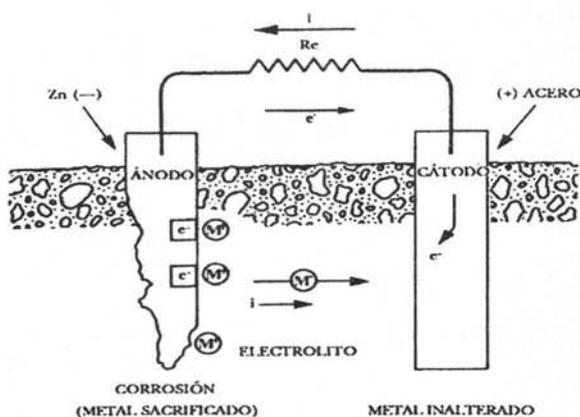
## 1.8 PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO.

Este tipo de protección es simple pues sólo se requiere de un material anódico para la protección del acero en el ambiente de interés.

Para ello se pone la estructura a proteger en contacto eléctrico con un metal o aleación de potencial más negativo, el cual se corroerá en lugar del acero.

Tomando en cuenta el diagrama de Pourbaix, podrán actuar como ánodos de sacrificio todos los metales y aleaciones que tengan un potencial de disolución inferior al potencial de protección del hierro, es decir, situados en el dominio de inmunidad de este metal. <sup>(4)</sup>

Figura 2. Mecanismo de protección catódica por ánodos de sacrificio. <sup>(2)</sup>



### 1.9 PROPIEDADES DE UN MATERIAL ANÓDICO

Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales (Tabla 1), un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se disuelve en favor del metal que actúa como cátodo; por esto el sistema se conoce como *protección catódica con ánodos de sacrificio*.<sup>(2)</sup>

Según lo antes expuesto, el hierro podría protegerse con cualquiera de los metales que se encuentran por arriba de él en la serie electroquímica (Tabla 1); sin embargo en la práctica eso no es así, ya que para que se pueda utilizar como ánodo de sacrificio desde un punto de vista económico y técnico tiene que reunir una serie de propiedades esenciales como:

- Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a - 0.80 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre - 0.95 y - 1.7 V.
- Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una pequeña tendencia a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (Ah/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- 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.
- 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.<sup>(4)</sup>

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio, el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser considerados como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio.<sup>(4)</sup>

El zinc ha sido el material anódico clásico y su uso se fue incrementando a medida que se fueron conociendo aquellos factores que originaban su pasivación.

Generalmente el magnesio ha sido más utilizado en instalaciones en donde se requiere de un potencial elevado para conseguir una polarización rápida de estructuras sumergidas o en presencia de electrolitos de resistividad elevada, como es el caso de tuberías enterradas.

Por sus características electroquímicas, el aluminio es un material anódico de gran interés. Sin embargo, el desarrollo de aleaciones de aluminio adecuadas para ánodos de sacrificio ha sido más lenta que para los otros dos metales y relativamente hasta hace poco tiempo se han comenzado a utilizar estos ánodos.<sup>(2)</sup>

#### 1.10 CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DE Zn, Mg, Al

Los valores que se presentan en la tabla siguiente consideran que el metal no sufre auto corrosión, es decir, que se utiliza íntegramente en la producción de corriente. Para un rendimiento de corriente del 100 %, se considera al aluminio como el que tendría una pérdida de peso más pequeña, para suministrar una misma intensidad de corriente. Esta pérdida sería 27.5 % de la del zinc y 73.8 % de la de magnesio.<sup>(2)</sup>

Tabla 6. Características electroquímicas de Al, Zn, Mg.<sup>(4)</sup>

Características electroquímicas	Material anódico		
	Aluminio (Al)	Zinc (Zn)	Magnesio (Mg)
A*h/kg (teóricos)	2976	820	2198
A*h/Kg (reales)	2400-2800	780	1050-1250
Rendimiento	80-95	95	47-57
Consumo (kg/A*año)	2.94	10.64	3.98
Potencial de disolución (V) vs Ag/AgCl	-1.05 a -1.15	-1.05	-1.5 a -1.7
Potencial de trabajo (V) vs Ag/AgCl	-0.8 a -1.10	-0.96	-1.35 a -1.50
Densidad de corriente (mA/dm <sup>2</sup> )		30 a 120	100 a 500

### ***1.11 PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA.***

El sistema de corriente impresa se desarrolló mucho después que el de ánodos de sacrificio. Estos sistemas de corriente impresa son más complejos que los sistemas de ánodos de sacrificio. La estructura a proteger se pone en contacto eléctrico con el extremo negativo de una fuente exterior de corriente continua que pueda provenir de una corriente alterna rectificadora o de una corriente alterna pura y el polo positivo a un electrodo dispersor de corriente que a través del electrolito cierra el circuito.

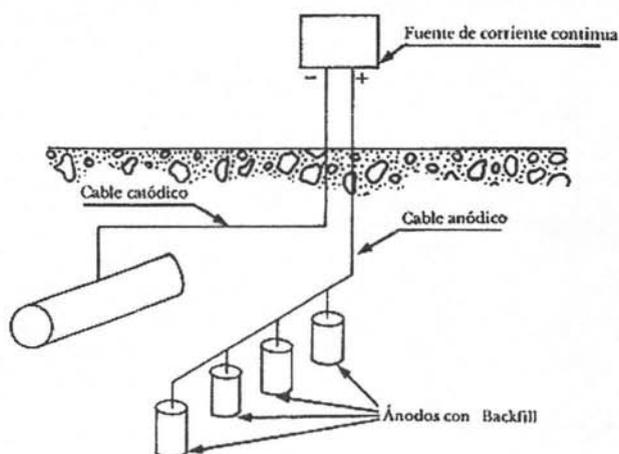
Los ánodos auxiliares más comúnmente utilizados son la chatarra de hierro, ferro silicio, grafito, aleaciones plomo-plata, titanio, tantalio, niobio platinado o titanio óxido de rutenio.

Las fuentes de alimentación de corriente continua se han desarrollado mucho en últimas fechas, y dentro de la especialidad eléctrica y electrónica existe bibliografía especializada. El especialista en protección catódica hace uso de los aparatos existentes en el mercado y en muchos casos, de acuerdo a necesidades especiales, se les diseñan equipos especiales para aplicaciones muy concretas y cada vez se consiguen mejores resultados.

El buen funcionamiento de esta técnica está enfocado en los electrodos dispersores de corriente, Estos electrodos, conocidos también con la denominación de ánodos, cuando se utiliza más de uno constituye lo que se conoce como lecho de ánodos o lecho dispersor de corriente, se conectan entre sí en paralelo y su disposición física en el terreno puede ser en posición horizontal o vertical.<sup>(4)</sup>

Por la duración del material del que están constituidos en su actuación anódica, es necesario establecer una diferencia entre los ánodos consumibles, cuya duración estimada es de 1 a 5 años y ánodos permanentes, cuya duración se extiende a 15 años o más.

**Figura 3. Esquema de protección catódica por corriente impresa para una estructura enterrada. <sup>(2)</sup>**



### **1.12 ENSAYOS DE CORROSIÓN**

Los ensayos de corrosión en el laboratorio son utilizados para una gran variedad de propósitos y el tipo de ensayo de corrosión que puede ser establecido para su utilidad depende principalmente al final del resultado. En general, el uso de los ensayos de corrosión se puede dividir en 5 formas:

- 1) Para estudiar el mecanismo de corrosión.
- 2) Para seleccionar el material apropiado para resistir un medio ambiente definido.
- 3) Para determinar el medio en que un determinado material pueda ser empleado satisfactoriamente.
- 4) Para desarrollar nuevas aleaciones.
- 5) Para servir como un ensayo de control, para lograr la uniformidad de un producto.

La mayoría de los métodos para medir la cantidad e intensidad de la corrosión, así como algunas ayudas cuantitativas en determinar la cantidad de corrosión se dan en la siguiente tabla. Muchas veces, el uso de 2 o más métodos podrán eliminar muchas de las dudas que se originan cuando se emplean métodos individuales. <sup>(4)</sup>

**Tabla 7. Métodos de determinación de la cantidad e influencia de la corrosión <sup>(4)</sup>**

Método	Campos de aplicación	Ventajas del método	Desventajas del método
Observación visual	<p>Para ensayos de campo y de especímenes muy grandes. Para ensayos en servicio, por ejemplo en equipos de plantas industriales, para determinar si ocurre o no algún ataque.</p> <p>Para determinar si el ataque es localizado o uniforme</p>	<p>Es simple</p> <p>Se puede evaluar junto con otros métodos</p>	<p>Error personal</p> <p>Es imposible una estimación cuantitativa del daño</p>
Pérdida de peso	<p>Para ensayos de laboratorio y campo de metales aleaciones que no sean susceptibles a tipos especiales de ataque y que sus productos de corrosión puedan ser fácilmente removidos.</p>	<p>Es simple</p> <p>Es posible hacer una estimación cuantitativa de la pérdida del metal corroído</p>	<p>Puede haber error debido a la incompleta remoción de los productos de corrosión y pérdida del metal no corroído</p> <p>Tipos especiales de ataque no son medidos.</p> <p>Un gran número de especímenes es necesario para realizar una gráfica de corrosión vs tiempo.</p>
Ganancia de peso	<p>Lo mismo que en la pérdida de peso, pero no ocurre la pérdida de los productos de corrosión.</p> <p>Una aplicación particular se da en la corrosión atmosférica y en estudios de oxidación a temperaturas elevadas.</p>	<p>Se puede emplear un solo espécimen para encontrar varios puntos en una gráfica en función del tiempo.</p> <p>Son eliminados los errores debido a la incorrecta remoción de productos de corrosión</p>	<p>La humedad en los productos de corrosión puede variar y de esta forma influir en los resultados.</p> <p>Tipos especiales de ataque no son medidos.</p> <p>La pérdida accidental de los productos de corrosión introduciría un error. Se realizan análisis de los productos de corrosión para determinar la pérdida del metal.</p>

Evolución de hidrógeno	Para ensayos de laboratorio donde la corrosión toma lugar solo con la evolución de hidrógeno	Lecturas de la evolución de hidrógeno se realizan sin perturbar al espécimen.	No es determinada la distribución del ataque
Absorción de oxígeno y evolución de hidrógeno	Para ensayos en laboratorio en donde la corrosión toma lugar principalmente con la absorción de oxígeno	Las lecturas se realizan fácilmente sin perturbar al espécimen.  Se puede determinar la cantidad de ataque debida a cada una de los dos mecanismos diferentes	No son medidos la distribución y tipo de ataque.  Dificultad en el análisis de los productos de corrosión debido a los metales que pueden estar en más de un estado iónico
Desarrollo de picadura	Para ensayos en laboratorio y campo, para determinar la utilidad de metales en servicio como contenedores de fluidos.	Se emplea con otros métodos para determinar ataque total.  Es una medida correcta de la penetración en un metal corroído, excepto cuando hay ataque inter granular.	Se requieren muchos especímenes para determinar gráficas de tiempo vs penetración.  Dificultad de obtener medidas exactas.
Microscópico	Para determinar el ataque inter cristalino, deszincificación, etc. Para medir el desarrollo de las picaduras. Para identificar los constituyentes de la aleación donde se inicia el ataque.	Es una excelente herramienta para suplir otras mediciones.	Generalmente no se aplica para hacer mediciones cuantitativas.
Electroquímico  Potencial de electrodo	Para estudiar la estabilidad, formación y rompimiento de la película de un metal o aleación en un medio. Es un método importante cuando se emplea con otros para determinar la corrosión total.	Determina al mismo tiempo con otras mediciones, si el control de operación es catódico o anódico.  Determina cualitativamente la estabilidad de películas superficiales.	No permite cuantificar el ataque.  Interpretación difícil.
Polarización catódica y anódica	Para ensayos de laboratorio para estudios galvánicos. Para determinar corriente necesaria para polarizar los dos electrodos a un valor de potencial.	Es relativamente simple para interpretar y dar una estimación semicuantitativa de la velocidad de corrosión.	No hace medición de la distribución de ataque.

Métodos ópticos	Para estudiar el desarrollo de manchas y otras películas superficiales.	Se puede estudiar la formación y crecimiento de películas sin perturbar el sistema.	Requiere relativamente de aparatos complicados.  Difícil de interpretar cuantitativamente los resultados.
Influencia del ambiente en el metal	Para determinar si los productos de corrosión de un metal son nocivos.		

### 1.13 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PARA ÁNODOS DE ALUMINIO

Las propiedades electroquímicas que debe reunir un ánodo galvánico están relacionadas con su potencial de corrosión, capacidad de drenaje de corriente y forma de corrosión.

El potencial es función del tipo de aleación y del medio. En las especificaciones sobre las propiedades de los ánodos es común encontrarse con el término potencial de disolución. Este potencial puede definirse como el potencial de la aleación para una corriente cero. Sin embargo, es el potencial del ánodo en condiciones de trabajo el que debe conocerse, por ejemplo, a una densidad de corriente de 0.4 a 0.6 mA/cm<sup>2</sup>, el cual extrapolando corresponde al potencial en circuito cerrado.<sup>(5)</sup>

Uno de los factores más importantes en un ánodo es la capacidad de drenaje de corriente (CDC), la cual se expresa en A-h/kg y representa la efectividad de la aleación en cuanto a proporcionar corriente. Los ensayos que llevan a determinar la CDC de una aleación dan lugar a resultados de una alta confiabilidad cuando se llevan a cabo bajo condiciones de servicio en el medio de trabajo. En el laboratorio, los resultados dependen de la geometría del espécimen, composición del electrolito, temperatura, agitación, densidad de corriente y duración del ensayo.

Un tercer factor a tener en cuenta en las propiedades electroquímicas, es el tipo de corrosión y la 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 anódico debe formar un depósito poroso y ligero, presentando una superficie lisa y limpia, debajo de los productos de corrosión, lo cual es necesario para que permanezca activo durante su vida en servicio.

Todas las propiedades electroquímicas dependen de la composición de la aleación. Es primordial controlar la composición de los ánodos durante el proceso de fabricación. <sup>(5)</sup>

#### ***1.14 ESTABLECIMIENTO DE LAS PROPIEDADES MEDIANTE ENSAYOS***

Existen diferentes formas de realizar ensayos con ánodos para determinar sus propiedades electroquímicas. Sin embargo, los ensayos deben estar dentro de una de las siguientes categorías. <sup>(5)</sup>

- 1) Control de producción.
- 2) Control de la aleación utilizada como ánodo (ensayos en el laboratorio de corta o larga duración con el objetivo de evaluar las propiedades del ánodo).
- 3) Ensayos de campo (en servicio).

Es de gran importancia para productores y usuarios de ánodos galvánicos el poder comparar las propiedades, especialmente por lo que se refiere al potencial, capacidad de corriente y tipo de corrosión, en diferentes medios. Como los resultados dependen obviamente de las condiciones del ensayo, las diferentes aleaciones no pueden compararse si se prueban por diferentes métodos, particularmente si no se conoce que tan representativo puede ser el ensayo respecto a las condiciones de servicio.

Los ensayos más confiables son los de larga duración en condiciones de servicio, a los cuales se les puede objetar, tiempo de exposición largo y la dificultad de obtener resultados reproducibles y comparables, a menos que los diferentes materiales anódicos fuesen ensayados al mismo tiempo, con las mismas dimensiones.

Hay una necesidad de métodos de ensayo estandarizados, especialmente para las categorías 1 y 2 antes mencionadas. Para establecer tales métodos es necesario realizar un gran número de ensayos.

Los diferentes métodos señalados en la literatura pueden dividirse de la siguiente manera. <sup>(5)</sup>

- 1) Ensayos galvanostáticos.
  - Evolución de hidrógeno
  - Galvanostático simple
- 2) Ensayos potencioestáticos.
- 3) Ensayos potenciodinámicos
- 4) Ensayos galvanodinámicos.

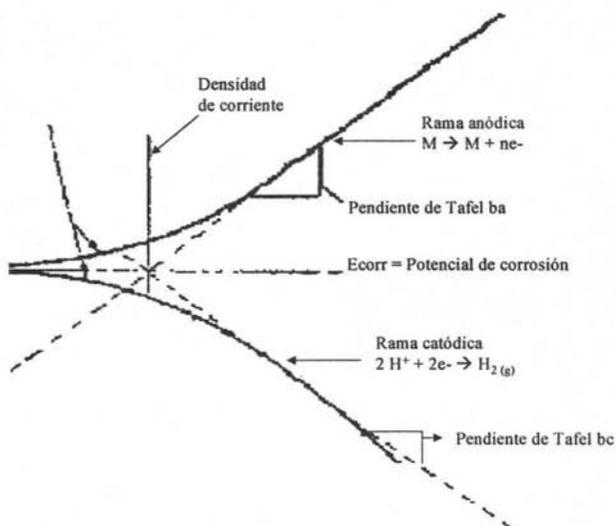
### ***1.15 CURVAS DE POLARIZACIÓN***

La determinación y estudio de curvas de polarización es fundamental en los trabajos de corrosión ya que para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, hay que conocer la cinética de cada una de las reacciones que lo componen. Las curvas de polarización muestran la relación existente entre el potencial de electrodo y la densidad de corriente denominándose también curvas de potencial (mV) – densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>). <sup>(6)</sup>

Existen dos métodos de obtención de curvas de polarización:

1. Galvanostático.- Es una técnica simple, que consiste en aplicar una corriente constante al sistema de estudio, a diferentes intervalos y midiendo el potencial en cada caso. Esta técnica solo puede usarse cuando la variación de E – I es monótona y por tanto no es adecuada en estudio de metales susceptibles a la pasivación.
2. Potencioestáticos.- Este método consiste en aplicar un potencial constante al sistema en estudio y determinar en qué forma varía la corriente. <sup>(6)</sup>

Figura 4. Curva de polarización. (6)



#### 1.16 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

La extrapolación de las rectas de Tafel anódicas y catódicas correspondientes a una reacción de corrosión controladas por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de intercambio,  $i_{\text{intercambio}}$ , en el potencial  $E = E_{\text{equilibrio}}$

Las rectas de Tafel anódicas y catódicas están descritas por la ecuación de Tafel:

$$E_a = a + b \log i$$

$$E_c = a - b \log i$$

En donde  $b$ , es la pendiente de Tafel:

Las ecuaciones anteriores corresponden a la forma general de una recta:

$$y = mx + b$$

Desde luego, una representación gráfica de  $E$  vs  $\log i$ , debe ser una línea recta de pendiente  $m$  y ordenada al origen  $b$ .

Las pendientes de Tafel anódicas y catódicas,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica E vs. Log i como se muestra en la Figura 5.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga. <sup>(6)</sup>

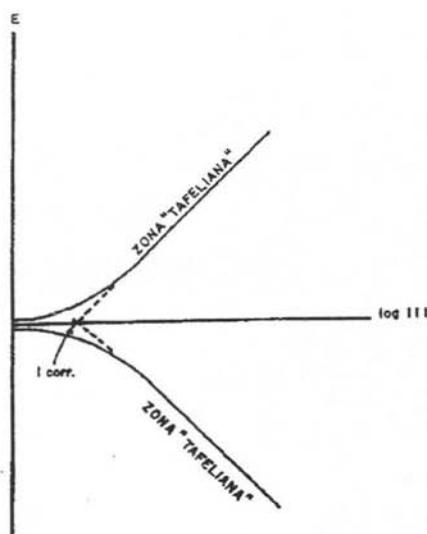
$$I = i_0 \exp [ \alpha n F \eta_a - (1 - \alpha) n F \eta_c ]$$

Para  $\eta_c > 120$  mV se tiene:

$$I = i_0 \exp [ (1 - \alpha) n F \eta_c ]$$

$$E_c = a - b \log I$$

Figura 5. Técnica de extrapolación de Tafel <sup>(6)</sup>



### 1.17 IMPORTANCIA DEL ALUMINIO

Antes de comentar acerca de las aleaciones de aluminio para la protección catódica es necesario hablar de la importancia de este elemento en la fabricación de ánodos galvánicos. <sup>(7)</sup>

La importancia del aluminio como material anódico fue reconocida en los años 50's.<sup>(7)</sup> Sin embargo, el aluminio sin alea no es útil como ánodo, debido a la formación de una capa resistente a la corrosión de  $Al_2O_3$  (alúmina). Para evitar la formación de dicha capa se desarrollaron aleaciones de aluminio, que evitan la formación de una capa pasiva de óxido.

Aunque el mercurio (Hg) es uno de los mejores activadores, éste es usado limitadamente debido a la contaminación causada en aguas y áreas de fundición.<sup>(7)</sup>

### ***1.18 ALEACIONES DE ALUMINIO PARA LA PROTECCIÓN CATÓDICA***

Un buen ánodo de sacrificio es aquel que tiene un gran potencial electronegativo; éste deberá por lo tanto proveer una adecuada corriente catódica a la estructura conectada dentro del intervalo de potencial y mantenerla en el rango de protección. Para este propósito fueron desarrolladas aleaciones de magnesio, zinc y aluminio con diferentes elementos aleantes.<sup>(7)</sup>

#### ***1.18.1 ÁNODOS DE MAGNESIO ALEADO***

Los ánodos de magnesio aleado han sido utilizados para la protección de estructuras marinas contra la corrosión, en ambientes con alta resistividad. Las características de los ánodos de magnesio aleado son:

- La eficiencia de estos ánodos es de alrededor de 50 %.
- Las áreas en la vecindad de los ánodos reciben sobreprotección.
- Su tiempo de vida es de 6 a 20 meses.

#### ***1.18.2 ÁNODOS DE ZINC ALEADO***

Estos ánodos se han utilizado para la protección de timones, hélices de barcos, etc, contra la corrosión. Las características de los ánodos de zinc aleados son:

- La eficiencia se encuentra alrededor del 95 %.
- Los ánodos son pesados.
- Es esencial que el zinc sea de alta pureza (99.99 %), para un desempeño confiable.<sup>(7)</sup>

### **1.18.3 ÁNODOS DE ALUMINIO ALEADO**

Los ánodos de sacrificio de aluminio aleado se han hecho populares con respecto a los ánodos aleados de zinc y magnesio, debido a su superioridad con respecto a su alta capacidad de energía, bajo costo, larga vida y ligereza de peso. Estos ánodos son usados en muchos sistemas de protección catódica, como barcos, buques, estructuras, plataformas marinas, etc.

La composición de las aleaciones de aluminio generalmente incluye de 2-5 % de zinc (Zn), con un elemento que puede ser estaño, mercurio o indio, como activador. Las aleaciones de aluminio se pueden dividir en 3 tipos dependiendo del activador: Estaño-activado, Bismuto-activado, e Indio-aluminio activado para ánodos aleados.<sup>(7)</sup>

### **1.19 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LAS ALEACIONES DE ALUMINIO PARA PROTECCIÓN CATÓDICA**

Los principales elementos activadores para las aleaciones de aluminio empleadas para la protección catódica que han sido probados son los siguientes: bismuto, estaño, indio y mercurio.<sup>(7,8)</sup>

- **Bismuto (Bi):** Ha sido demostrado que la adición de bismuto a la aleación Al-Zn y Al-Zn-Sn, hasta una concentración óptima, mejora las características del ánodo para la protección catódica. La adición de bismuto a otras aleaciones de aluminio mejora las características para el maquinado. Bismuto solo y en combinación con plomo a una concentración total del 2 %, mejoran la elongación y maquinabilidad de aleaciones coladas de Al-Si-Mn.
- **Estaño (Sn):** Es un elemento catódico con respecto al aluminio. Aleaciones de Al-Zn, con pequeñas adiciones de estaño son empleadas como ánodos de sacrificio en aguas marinas. En aleaciones Al-Cu al adicionar pequeñas cantidades de estaño (0.05 %), se incrementa la respuesta al tratamiento térmico y mejora la resistencia a la corrosión.<sup>(9)</sup>
- **Indio (In), Mercurio (Hg):** Al igual que el estaño, son elementos catódicos con respecto al aluminio. Como elemento aleante, tanto el indio como el mercurio separan localmente la película de óxido de la superficie del aluminio durante la

disolución del ánodo, activando al aluminio. El indio tiene un punto de fusión muy bajo con respecto al aluminio y esto hace que el indio precipite en zonas localizadas de la aleación, ya que no se logra una completa disolución de este elemento en la misma. El uso de Hg en ánodos galvánicos ha sido restringido debido a su carácter nocivo (contaminación).<sup>(9,10)</sup>

- **Magnesio (Mg):** La solubilidad de magnesio en aluminio es de alrededor del 1.5 %. El magnesio como aleante (para aleaciones ternarias) ha mostrado mejorar las características para protección catódica y por supuesto la concentración óptima es de gran importancia para alcanzar las propiedades requeridas, ya que un exceso de magnesio puede provocar la formación del intermetálico  $MgAl_2$ , el cual promueve la corrosión intergranular. Las aleaciones binarias de aluminio-magnesio son la base de una importante clase de aleaciones no tratadas térmicamente.<sup>(10)</sup>

Las aleaciones binarias no muestran características apreciables de endurecimiento por precipitación hasta una concentración del 7 %. Sin embargo, el magnesio proporciona un refuerzo substancial y características de alto trabajo de endurecimiento. La adición de magnesio al aluminio puro mejora la resistencia a la corrosión y da buena soldabilidad. La adición de más del 4 % de magnesio al aluminio puro resulta en una aleación susceptible a la corrosión bajo esfuerzo, ya que el magnesio precipita preferentemente en los bordes de grano como una fase altamente anódica ( $Mg_5Al_3$  ó  $Mg_5Al_8$ ); esto puede producir susceptibilidad a la fractura intergranular y a la corrosión bajo esfuerzo.

- **Zinc (Zn):** Como un elemento aleante, el zinc es esencialmente empleado junto con estaño (Sn), indio (In), mercurio (Hg), o bismuto (Bi), para fabricar ánodos de sacrificio de aluminio aleado. El zinc ayuda, junto con otros elementos aleantes, en desestabilizar la película de alúmina formada en el aluminio sin alear para un funcionamiento efectivo de la aleación como un ánodo de sacrificio. En realidad, la aleación binaria aluminio-zinc ha tenido buenas propiedades de protección catódica en comparación con aluminio sin alear. Aleaciones de aluminio-zinc, contienen elementos como magnesio o cobre que dan ventajas sobresalientes en sus propiedades mecánicas y mejor combinación de propiedades tensiles en aleaciones de aluminio.

- **Cadmio (Cd):** La adición de 1 a 2 % o más de cadmio al sistema aleado de Al-Cu, influye marcadamente en las características de envejecimiento artificial, con un resultado en el incremento en dureza y resistencia a la corrosión y corrosión bajo esfuerzo.<sup>(10)</sup>

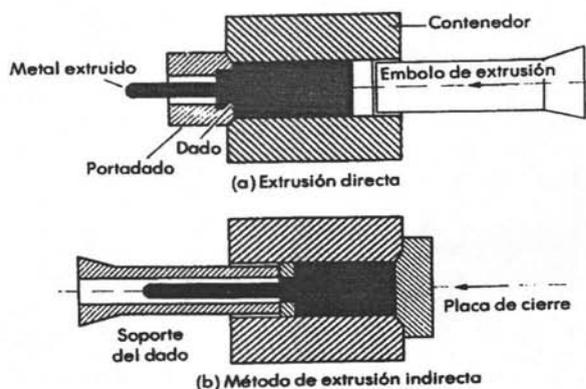
### 1.20 EXTRUSIÓN DE ALUMINIO

La tecnología fundamental de la extrusión en frío está basada en la aplicación de presión al tocho hasta que el material fluye llenando las cavidades.<sup>(11)</sup>

El trabajo en caliente de los metales toma lugar por encima de la recrystalización o rango de endurecimiento por trabajo. El trabajo en frío debe hacerse a temperaturas abajo del rango de recrystalización y frecuentemente es realizado a temperatura ambiente.

El metal extruido toma la forma del orificio del dado. El proceso puede llevarse a cabo por dos métodos llamados: extrusión directa, donde el émbolo está sobre el lingote en el lado opuesto al dado y el metal es empujado hacia el dado por el movimiento del émbolo Figura 6, o extrusión indirecta, en la cual el dado y el émbolo están del mismo lado del lingote y el dado es forzado dentro del lingote, por el movimiento del émbolo.

Figura 6. Métodos de Extrusión.<sup>(12)</sup>



La extrusión en frío ahorra materias primas caras, y mejora las propiedades del producto. Las piezas extruídas en frío tienen:

- Acabado superior.
- Consistencia desde la primera pieza hasta la última.
- Tasas aumentadas de producción.
- Muy poca o ninguna necesidad de operaciones de acabado.

# CAPÍTULO

2

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El presente trabajo fue dividido en dos partes; la primera consistió en realizar la evaluación de ánodos de aluminio extruido en frío de acuerdo a la norma "LABORATORY PROCEDURE FOR TESTING SACRIFICIAL ALUMINUM ANODES CURRENT CAPACITY" proporcionada por la empresa TIMMINCO con el fin de evaluar las eficiencias y la capacidad de drenaje de corriente (CDC). La segunda parte consistió en realizar pruebas electroquímicas como curvas de polarización y la técnica de extrapolación de Tafel, para poder determinar la densidad de corriente de corrosión,  $i_{\text{corrosión}}$ , en el potencial  $E = E_{\text{corrosión}}$ , predecir la velocidad de corrosión, además de que los productos de corrosión se analizaron por medio de rayos X.

### **2.1 PRIMERA PARTE**

#### **2.1.1 Construcción de la celda**

Fue necesario construir una celda en la cual se realizarían las pruebas de acuerdo a las especificaciones de la norma "Laboratory procedure for testing sacrificial aluminum anodes current capacity" proporcionada por la empresa TIMMINCO las cuales son:

- Caja de 46x 35x33 cm con tapa, fabricada en plexiglás con un espesor de 12mm.
- Tapa con 12 orificios de 1.6 cm de diámetro para introducir los ánodos a los cuales se les realizarán las pruebas.

Para unir las placas de plexiglás fue necesario utilizar cloroformo, ya que éste al entrar en contacto con el plexiglás lo derrite un poco y al endurecer forma una unión hermética entre las piezas, evitando de esta manera cualquier fuga de electrolito posible.

Para la unión entre los ánodos se utilizaron caimanes de diferentes calibres y cable del #10.

#### **2.1.2 Materiales**

Cloroformo

Pared

2 Placas de plexiglás (46 X 30 cm)

2 Placas de plexiglás (35 X 30 cm)

- Base
  - 1 Placa de plexiglás (46 X 35 cm)
- Tapa
  - 1 Placa de plexiglás (44 X 33 cm)
- Soportes
  - 4 Tiras de plexiglás (10 X 2.5 cm) soportes internos
  - 2 Tiras de plexiglás (50 X 2.5 cm) soportes externos
  - 2 Tiras de plexiglás (39 X 2.5 cm) soportes externos
  - 2 Tiras de plexiglás acanalada (30 X 2.5 cm) soporte para cátodo
  - 2 Placas de acero inoxidable 304 (30 X 23 cm) cátodo
  - 12 Caimanes medianos
  - 12 Caimanes pequeños
  - 12 Resistencias (2.2 K $\Omega$ )
  - Cable calibre 10
  - Fuente de poder
  - Nobreak
  - Graficador de corriente
  - 2 coulombímetro
  - Barniz
  - Electrolito (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 5 g/L)
  - Ánodos Aluminio extruidos (forma cilíndrica)
  - 2 Placas de acero inoxidable 304 (30.5 X 23 cm y espesor 0.16 cm)

### 2.1.3 Preparación de ánodos

Los ánodos con los que se trabajó fueron fabricados por extrusión de aluminio en frío. En general este tipo de ánodos presentan defectos debidos al manejo que le da la gente ya que el aluminio es un material muy suave, como pequeños rayones, los cuales se removieron con lijar ligeramente (con lija del # 600) tratando de dejar la superficie sin ningún tipo de marca la cual pudiera servir como núcleo para el inicio de la corrosión. Una vez que no presentaron defectos visibles, los ánodos fueron secados y pesados en una balanza analítica con sensibilidad de diezmilésimas de gramo, para tener un mejor registro del peso que perderán los ánodos. Posteriormente de ser pesados, se barnizó una punta del ánodo, la cual estaría en contacto con el electrolito, debido a que estos ánodos

tienen alma de acero para poder soldarlos a las tuercas que los sujetarán en su uso real. En caso de que no se hiciera este barnizado, lo que se leería serían potenciales mixtos del acero y el aluminio, lo cual es inadecuado para este estudio, dado que únicamente interesa analizar el comportamiento del aluminio.

#### **2.1.4 Preparación del electrolito**

El volumen total de la celda es de 50 litros, por lo tanto para preparar este volumen de la solución del electrolito se requieren:

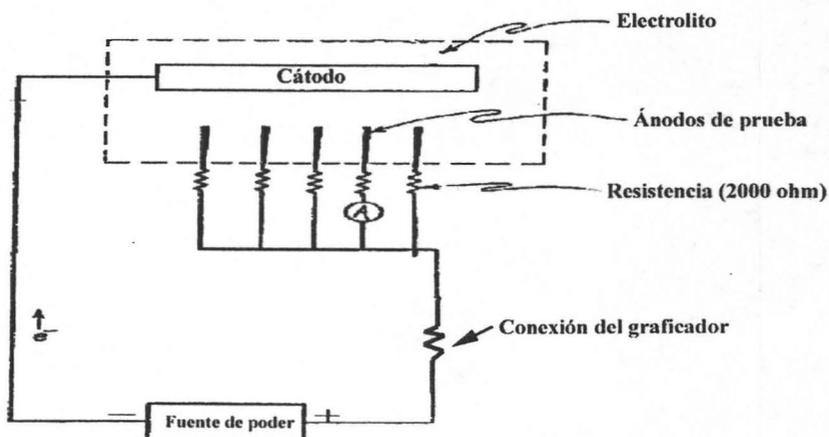
- 250 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 50 L de agua destilada.

#### **2.1.5 Montaje del equipo según especificaciones**

Una vez armada la caja se introducen los ánodos por la tapa 12.7 cm aproximadamente, sujetándolos por la parte superior con cinta de aislar y caimanes medianos, los cuales estaban conectados cada uno a una resistencia de  $2.2 \text{ K}\Omega$  y éstas a su vez a un caimán pequeño conectado a un cable con el cual se obtenía una conexión en paralelo de los ánodos.

Del polo positivo de la fuente de poder sale un cable el cual está conectado al graficador de corriente y éste a su vez a un coulombímetro. Del coulombímetro sigue la conexión hacia el cable que conecta con los ánodos. Para cerrar el circuito se conecta el polo negativo de la fuente de poder a un coulombímetro y de éste se conecta al cátodo el cual está formado por dos placas de acero inoxidable 304 conectadas en paralelo que se encuentran en la base de la caja sobre unos soportes de plexiglás, una vez que se agrega el electrolito se cierra el circuito.

**Figura 7. Diagrama del equipo montado según especificaciones de TIMMINCO**  
*Solución coulombimétrica*



235 g  $\text{CuSO}_4$   
 27 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 50 mL de Etanol  
 Agua c.b.p. 1 L

### 2.1.6 Período de prueba

Para poder llevar a cabo esta prueba es necesario conocer cuanta corriente se le va a hacer pasar al sistema, por lo que se realizaron los siguientes cálculos:

La densidad de corriente real para ánodos de aluminio es de  $36 \frac{\text{mA}}{\text{ft}^2}$  considerando que el área de exposición del ánodo es:

$$61.82\text{cm}^2 * \left(\frac{1\text{in}}{2.54\text{cm}}\right)^2 * \left(\frac{1\text{ft}}{12\text{in}}\right)^2 = 0.0665\text{ft}^2$$

Calculando la corriente necesaria por ánodo

$$36 \frac{\text{mA}}{\text{ft}^2} * 0.0665\text{ft}^2 = 2.3958\text{mA}$$

Para este trabajo solamente se contó con 4 ánodos por lo tanto la corriente total para el sistema es de 9.58 mA totales

El sistema se dejó montado de la forma descrita anteriormente durante 14 días, durante el periodo de prueba se realizaron mediciones diarias del potencial cada 24 hr exactas, así como también fue monitoreado el pH y la temperatura.

### 2.1.7 Limpieza posterior a la prueba

Al terminar la prueba, los ánodos fueron introducidos en una solución 2 %  $\text{CrO}_3$  y 5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hasta que no se observara ningún rastro de productos de corrosión, fueron secados y pesados. Con los resultados obtenidos en esta prueba se procedió a calcular los  $\frac{A-h}{Kg}$  (amperes-hora por kilo gramo) y las eficiencias respectivas.

*Solución para la limpieza de los ánodos*

2 %  $\text{CrO}_3$  + 5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$

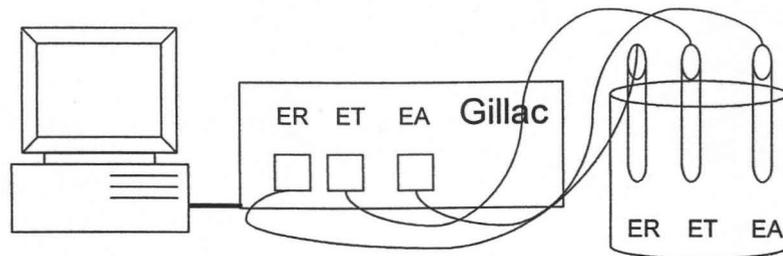
20 g  $\text{CrO}_3$

58 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$

742 mL  $\text{H}_2\text{O}$

## 2.2 SEGUNDA PARTE

Figura 8. Diagrama de la celda



### **Material**

- Ánodos de aluminio extruido
- Placas de acero inoxidable 304
- Electrodo de referencia de calomelanos
- Electrodo de grafito

- Electrolito  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Caimanes
- Gillac y su software correspondiente
- Computadora

### 2.2.1 Obtención de las curvas de polarización

Una vez montado el equipo se realizaron pruebas de polarización, desde -200 mV hasta 1500 mV a partir del potencial de reposo en tres diferentes velocidades, tratando de averiguar si la velocidad del barrido influye en la respuesta del material.

Las velocidades de barrido utilizadas fueron:

$$6 \frac{\text{mV}}{\text{min}}; 60 \frac{\text{mV}}{\text{min}}; 600 \frac{\text{mV}}{\text{min}}$$

Además de realizar esta prueba con el electrolito solicitado por la norma de TIMMINCO, también se efectuó con agua procedente del grifo de uso común.

### 2.2.2 Diagrama de Tafel

Se realizaron pruebas dejando inmerso el ánodo en el electrolito durante 7 días, haciendo diario un barrido de polarización de -300 mV hasta 300 mV con una velocidad de barrido de 60 mV/min para obtener las pendientes de Tafel, observar el comportamiento que éstas presentaban, además de la velocidad de corrosión del ánodo expuesto.

Posterior a estas pruebas se graficaron las pendientes anódicas en función del tiempo durante los 7 días.

### 2.2.3 Desprendimiento de $\text{H}_2$

Esta prueba consiste en polarizar potencioestáticamente hasta que el ánodo muestre un desprendimiento de  $\text{H}_2$  fuerte y constante durante 10 minutos. Posteriormente se desconecta el sistema y monitorea su respuesta de potencial en función del tiempo.

De igual forma, además de realizar esta prueba con el electrolito solicitado por la norma de TIMMINCO, también se realizó con agua procedente del grifo común.

Esta misma prueba se repitió pero con la variación de burbujear  $\text{N}_2$  durante 1 hora para eliminar el oxígeno del sistema y ver la respuesta del ánodo en ausencia de oxígeno. Ésta última parte fue únicamente realizada con electrolito ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5 g/L).

#### **2.2.4 Muestra expuesta en agua de la llave a 65°C**

Esta prueba se llevó a cabo para obtener el producto de corrosión, el cual fue analizado por rayos X.

#### **2.2.5 Análisis químico**

Para este análisis se utilizaron dos técnicas diferentes. Una de ellas fue "spectro analytical instruments" modelo spectrolab, el que dio un análisis general y para un análisis más específico se ocupó espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

# CAPÍTULO

3

## RESULTADOS

Figura 8. Sistema armado para realizar la prueba

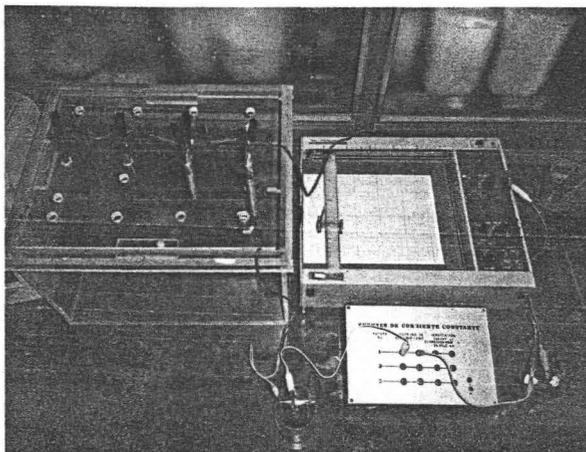
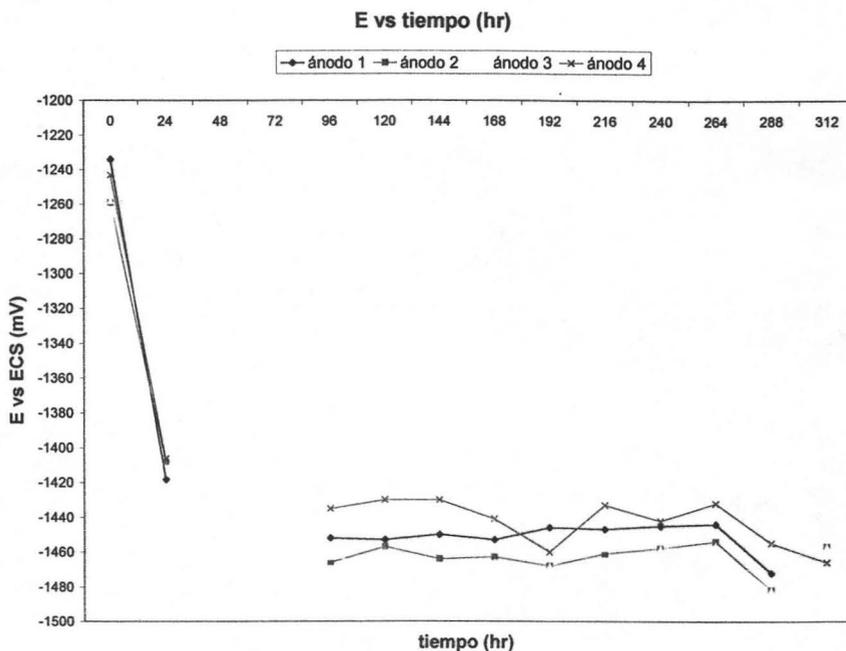


Tabla 3.1 Potenciales con respecto a electrodo de calomel saturado (ECS).  
Potenciales obtenidos a circuito cerrado y abierto

E vs ECS		hora 12:34pm			
		E circuito Abierto			
Fecha	ánodo 1	ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	Hrs
04/11/2004	-1381	-1377	-1374	-1374	
		E circuito cerrado			
04/11/2004	-1234	-1259	-1258	-1243	0
05/11/2004	-1418	-1408	-1436	-1406	24
06/11/2004					48
07/11/2004					72
08/11/2004	-1452	-1466	-1463	-1435	96
09/11/2004	-1453	-1457	-1467	-1430	120
10/11/2004	-1450	-1464	-1469	-1430	144
11/11/2004	-1453	-1463	-1466	-1441	168
12/11/2004	-1446	-1468	-1468	-1460	192
13/11/2004	-1447	-1461	-1458	-1433	216
14/11/2004	-1445	-1458	-1458	-1442	240
15/11/2004	-1444	-1454	-1456	-1432	264
16/11/2004	-1472	-1482	-1482	-1455	288
17/11/2004	-1480	-1457	-1457	-1466	312

Nota: Antes de hacer pasar la corriente se midieron los potenciales a circuito abierto.  
Durante la prueba se trato de que las mediciones siempre fueran a la misma hora.

**Figura 9. Potencial vs tiempo de los ánodos en CaSO<sub>4</sub>**



Nota: Potenciales medidos con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), obtenidos del 4-11-2004 a 17-11-2004, a temperatura ambiente. (18°C y pH=7). Los días 6 y 7 que corresponden a las horas 48 y 72 no se pudo medir el potencial, ya que no se tuvo acceso al laboratorio esos días.

**Tabla 3.2 Peso de los alambres de cobre de los coulombímetros antes y después de la prueba.**

Alambre de cobre de los coulombímetros	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso final - Peso inicial (g)	Peso promedio de los alambres (g)	Peso Promedio/4 (g)	A-h
1	0.5441	4.1061	3.5619	3.5614	0.8903	0.7508
2	0.5546	4.1154	3.5608			

Nota: Se colocaron dos coulombímetros uno a la entrada y uno a la salida del sistema por eso se promedian los pesos de los alambres, y se dividen entre 4 ya que la corriente suministrada fue para 4 ánodos. Para obtener los A-h se multiplica 0.8433 A-h/g Cu\*0.8903 g Cu, que posteriormente se ocupará para calcular las eficiencias.

$$A - h = 0.8433 \times 0.8903525$$

$$A - h = 0.7508$$

**Tabla 3.3 Peso de los ánodos antes y después de la prueba.**

No. De ánodo	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso inicial - Peso final (g)	A-h/Kg	Eficiencia
1	111.2430	110.5458	0.6972	1076.8789	36.1296
2	111.6881	111.0681	0.6199	1211.0263	40.6302
3	112.3281	111.6778	0.6502	1154.5840	38.7366
4	112.6903	112.0468	0.6434	1166.7896	39.1461

Nota: En esta tabla se muestran los A-h/Kg y las eficiencias las cuales fueron calculadas de la siguiente manera para cada ánodo. Para todo el sistema se aplicó una corriente de 9.58 mA que fue calculada para 4 ánodos, dejando esa corriente durante los 14 días de prueba.

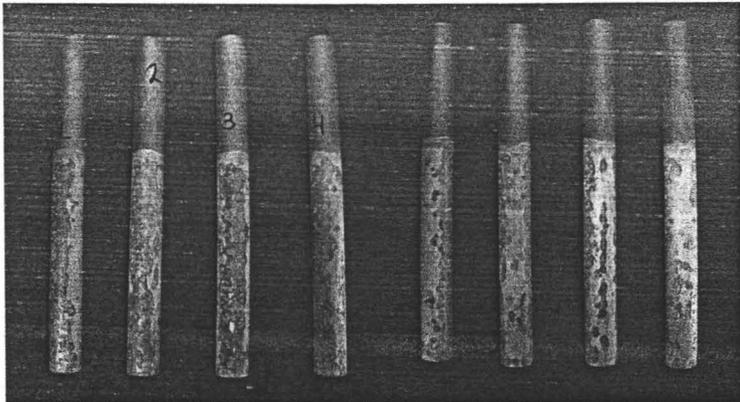
$$A - h / Kg = \frac{0.7508}{0.0006972}$$

$$A - h / Kg = 1076.8789 \text{ (CDC}_{\text{REAL}})$$

$$\frac{1 \text{ mol}}{26.98 \text{ g}} \times \frac{3 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ eq}} \times \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = 2980.60 \frac{A \cdot h}{Kg} \text{ CDC}_{\text{TEORICO}}$$

$$\text{EFICIENCIA} = \frac{\text{CDC}_{\text{REAL}}}{\text{CDC}_{\text{TEORICO}}} \times 100 = \frac{1076.8789}{2980.6} \times 100 = 36.12960$$

**Figura 10. Ánodos después de la prueba**



**Tabla 3.4 Resultados del análisis químico de los ánodos de aluminio obtenidos por espectro fotometría de chispa.**

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
Si	0.0502
Fe	0.0996
Cu	0.0025
Mn	0.0048
Mg	<0.0050
Zn	0.0054
Ni	0.0030
Cr	<0.0010
Pb	0.0021
Ti	0.0096
V	0.0033
Co	<0.0020
Sr	0.0002
Al	99.8000

Nota: Se realizó el análisis químico a un solo ánodo, se considera que como son de la misma colada tienen la misma composición química y por eso no es necesario analizar uno por uno.

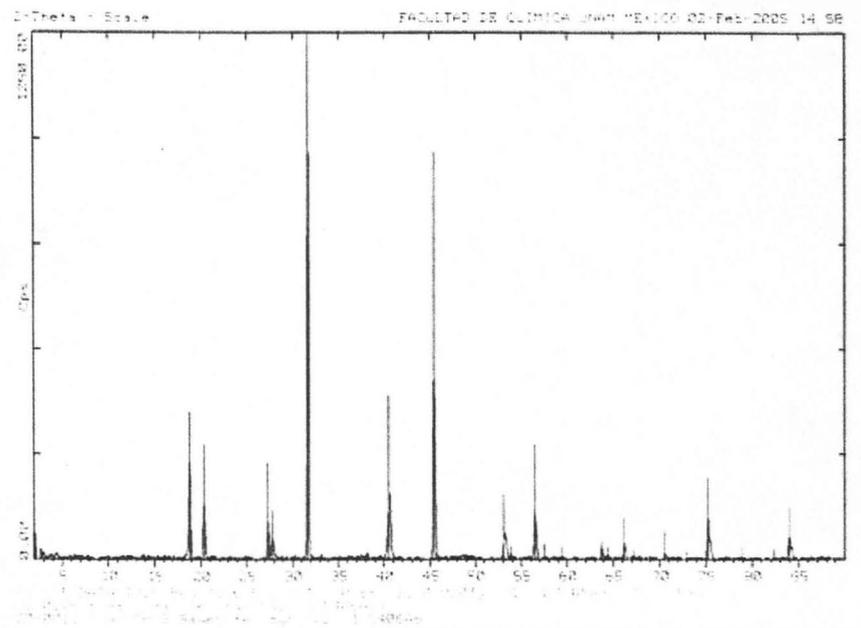
Para esta prueba se realizó un corte longitudinal al ánodo, retirando el alma de acero y comprimiendo el aluminio hasta obtener un área de 2 cm<sup>2</sup>

**Tabla 3.5 Resultados del análisis químico de los ánodos de aluminio obtenidos por espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).**

<b>Elemento</b>	<b>% peso</b>
Ag	0.0020
As	0.0010
Au	0.0000
Be	0.0000
Ca	0.0350
Cd	0.0000
Co	0.0000
Cr	0.0000
Cu	0.0060
Fe	0.1700
Ga	0.0000
Ge	0.0000
Hg	0.0000
In	0.0000
Li	0.0000
Mg	0.0340
Mn	0.0020
Mo	0.0000
Ni	0.0050
Pb	0.0000
Re	0.0000
Sb	0.0060
Se	0.0000
Sr	0.0000
Ti	0.0060
Tl	0.0000
V	0.0040
Zn	0.0180
Al	99.7110

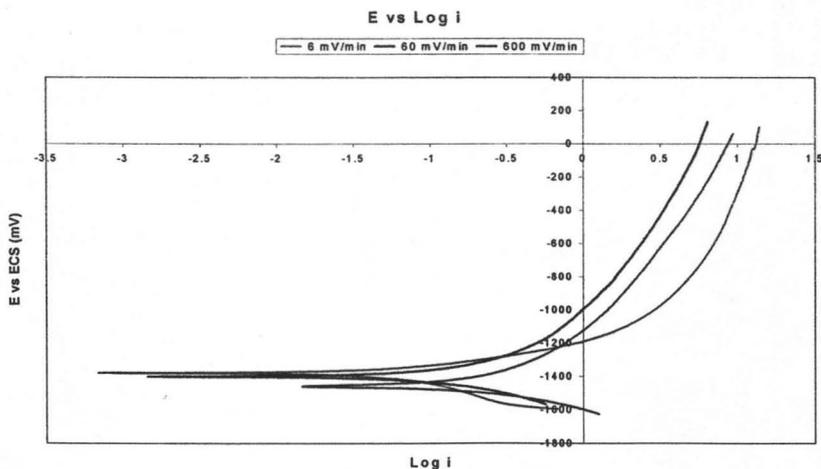
Nota: Se realizó el análisis químico a un solo ánodo, se considera que como son de la misma colada tienen la misma composición química y por eso no es necesario analizar uno por uno. Para esta prueba se le proporcionó al laboratorio 2 g de rebaba, se realizó esta prueba para ver los elementos minoritarios.

**Figura 11. Composición química de los productos de corrosión**



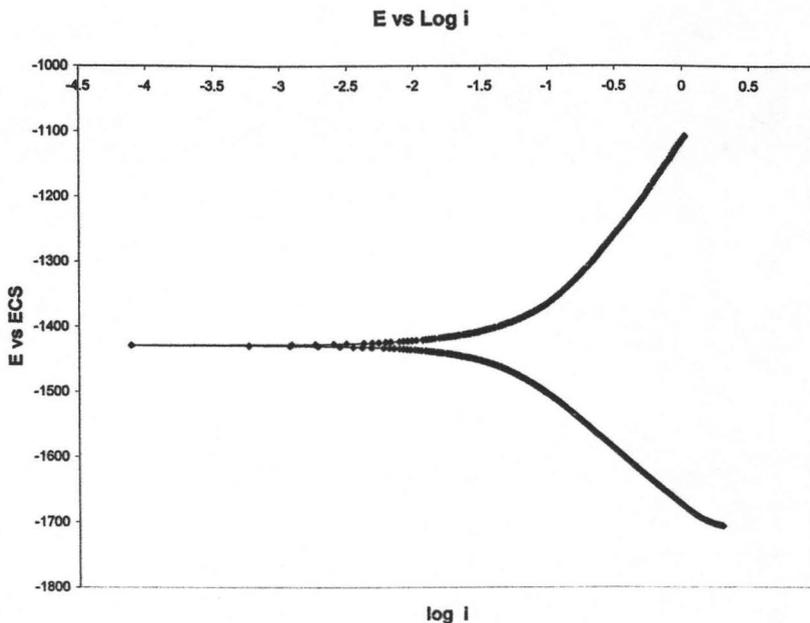
Nota: Resultados obtenidos por el laboratorio de rayos x (povos), realizados a una muestra de los productos de corrosión de un ánodo inmerso en NaCl al 3% durante 2 días (ver apéndice).

**Figura 12. Curva de polarización con distintas velocidades de barrido**



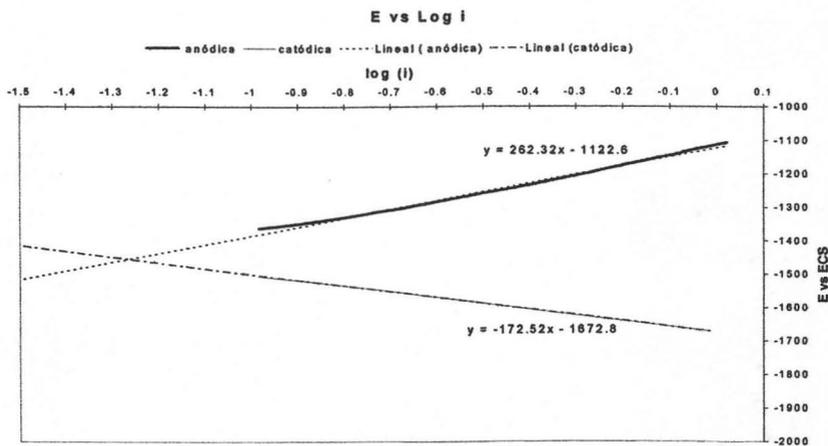
Nota: Curva de polarización de -200mv a 1500mv a partir del potencial de reposo. En  $\text{CaSO}_4$  con distintas velocidades de barrido

**Figura 13. Para realizar extrapolación de Tafel**



Nota: Gráfica para la extrapolación de Tafel de -300mV a 300mV a partir del potencial de reposo con una velocidad de barrido de 1mV/s, en CaSO4

**Figura 14. Obtención de log i**



Nota: Se obtuvieron las ecuaciones de las rectas en Excel, respetando el criterio los 120 mv en el potencial y de la década logarítmica para obtener la corriente por  $\text{cm}^2$ ,

Ecuación la recta anódica  $y = 262.32x - 1122.6$

Ecuación la recta catódica  $y = -172.52x - 1672.8$

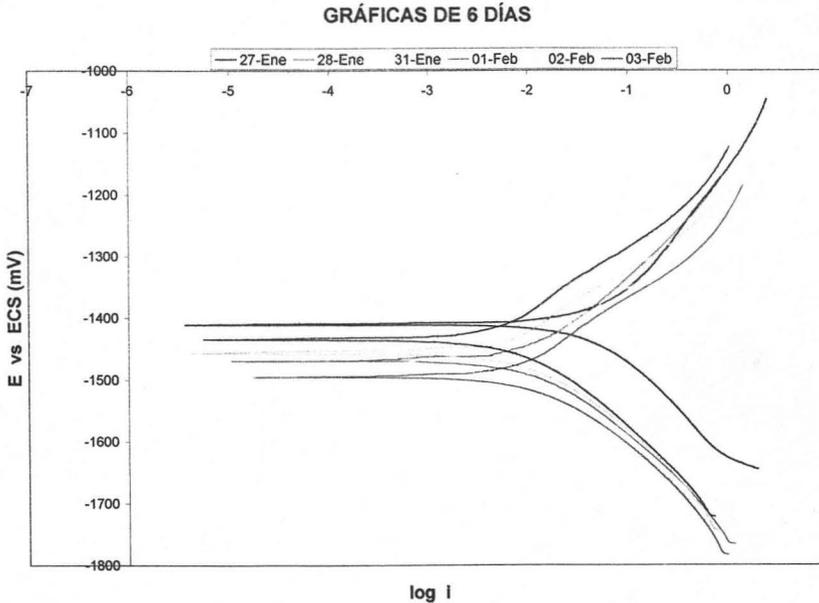
Para obtener el valor de “y” que es donde se intersectan las rectas, se igualan las ecuaciones y se resuelven obteniendo así el valor de log (i).

Log (i) = -1.2652 y sacando el antilogaritmo nos da el valor de  $5.428E-2 \frac{mA}{cm^2}$  que se

ocupa para calcular la velocidad de corrosión. Como se muestra a continuación.

$$5.428 E - 2 \frac{mA}{cm^2} \times \frac{1A}{10^3 mA} \times \frac{1C}{A - seg} \times \frac{1eq}{96500 C} \times \frac{1mol}{3eq} \times \frac{26.98 g}{1mol} \times \frac{1cm^3}{1g} \times \frac{1in}{2.54 cm} \\ \times \frac{10^3 mlin}{1in} \times \frac{3600 s}{1hr} \times \frac{24 hr}{1dia} \times \frac{365 dia}{1año} = 62.8067 mpy$$

Figura 15. Para obtener las pendientes anódicas



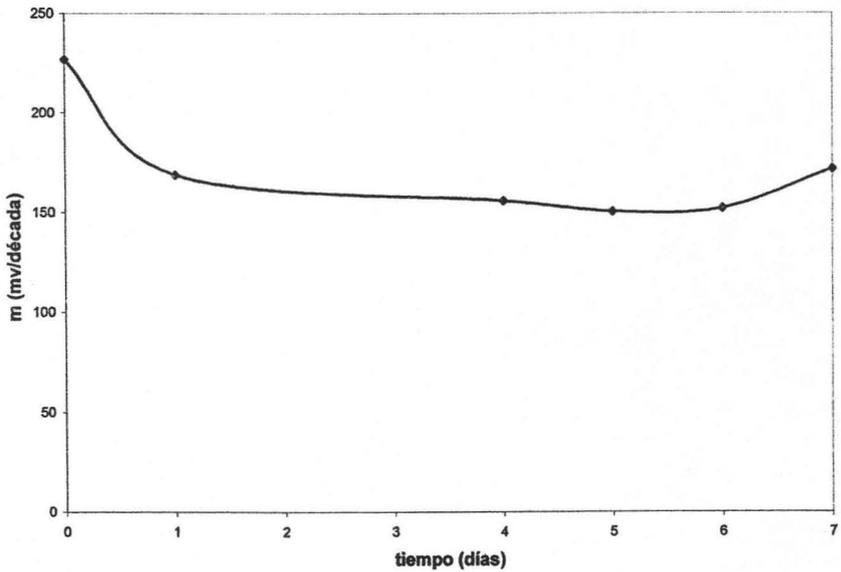
**Tabla 3.6 Pendientes anódicas**

Tiempo (días)	Pendientes anódicas ba	Ereposito
0	226.91	-1410
1	168.74	-1469
4	155.72	-1475
5	150.23	-1495
6	151.94	-1456
7	171.62	-1434

Nota: Las pendientes anódicas se obtuvieron de la figura 15 respetando el criterio de los 120 mv y el de la década logarítmica, las pruebas se realizaron hasta obtener un potencial estable.

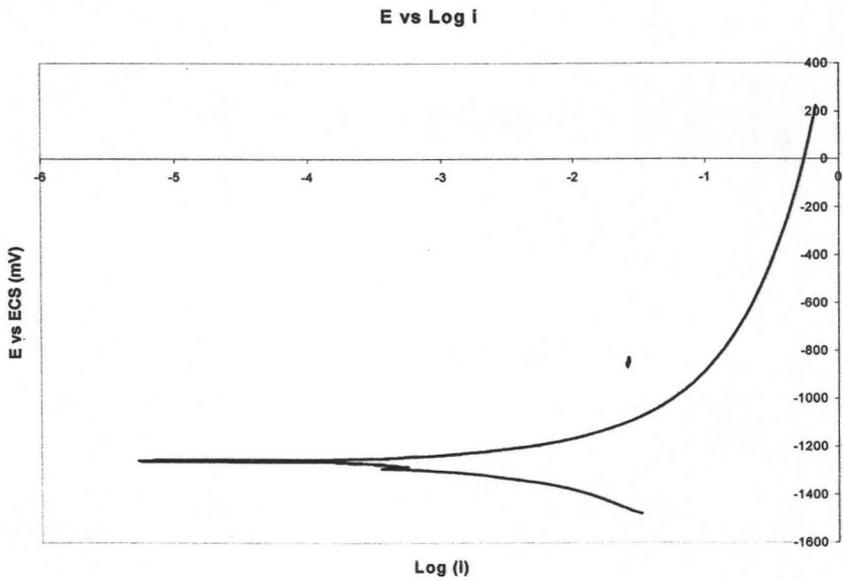
**Figura 16. Pendientes anódicas vs tiempo**

**m (mv/década) vs tiempo (días)**



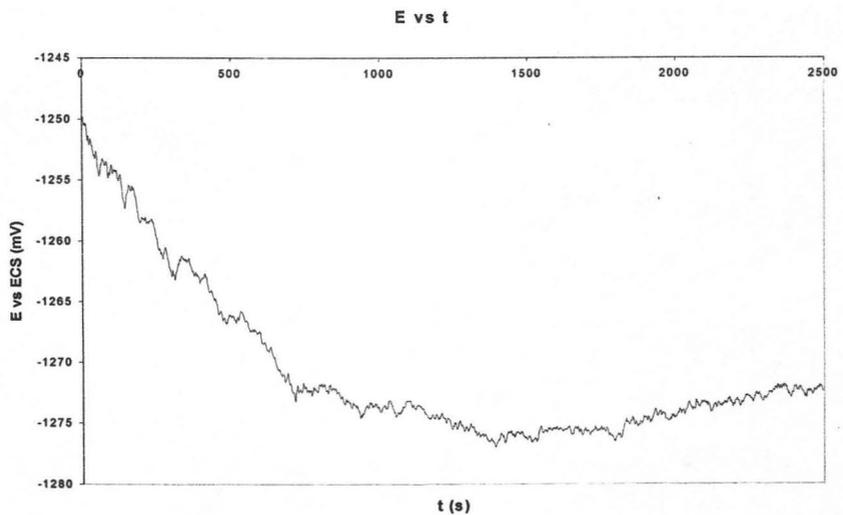


**Figura 19. Curva de polarización en agua del grifo**



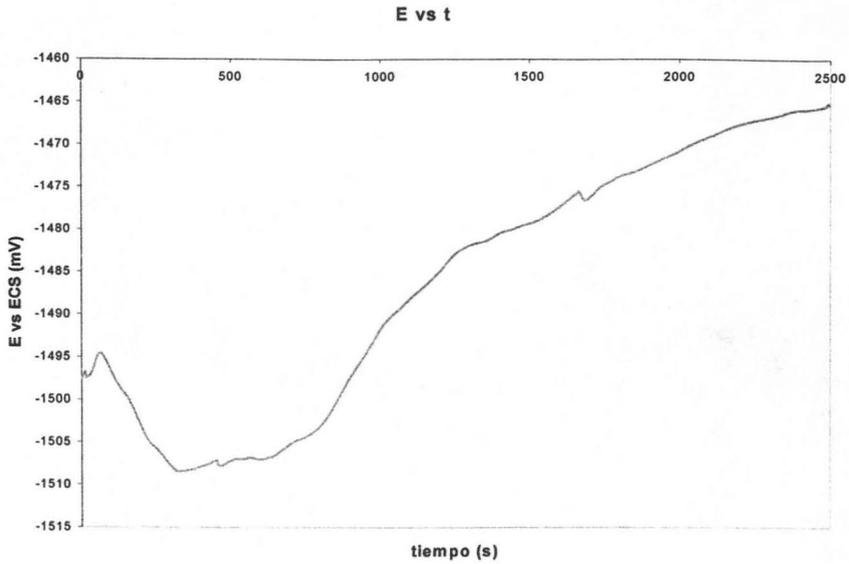
Nota: Esta curva de polarización de -200 hasta 1500 mv a partir del potencial de reposo, en agua de la llave

**Figura 20. Polarización en agua del grifo**



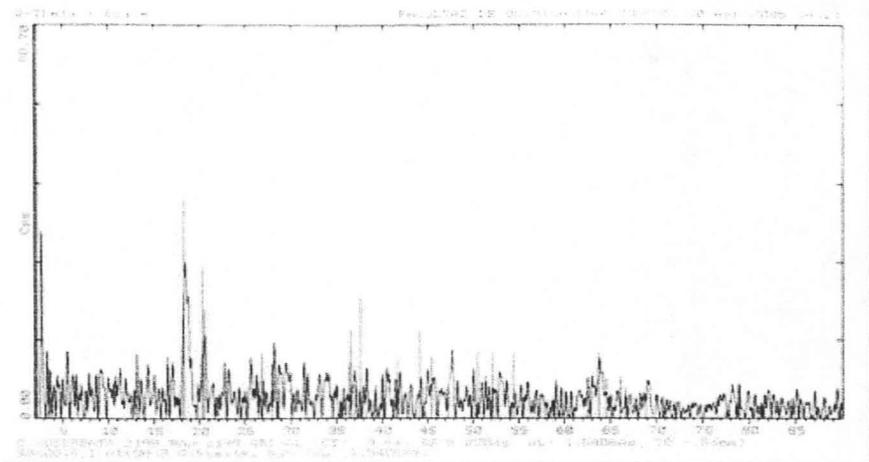
Nota: Para esta gráfica se polarizó hasta -3000 mv durante 10 minutos de manera que se observara desprendimiento de  $H_2$ , para después monitorear el potencial en función del tiempo.

**Figura 21. Burbujeo de nitrógeno**



Nota: En esta gráfica se burbujeó nitrógeno durante una hora, después de esto se polarizó hasta  $-3000$  mv, para obtener un desprendimiento de burbujas del ánodo durante 10 min, posteriormente monitoreando el potencial contra el tiempo.

**Figura 22. Composición química de los productos de corrosión**



Nota: Resultados obtenidos por el laboratorio de rayos x (polvos). A los productos de corrosión obtenidos de un ánodo inmerso en agua de la llave durante 2 días y manteniendo la temperatura en  $65^{\circ}\text{C}$

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

# CAPÍTULO

4

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente trabajo se dividió en dos partes, la primera consistió desde la preparación de la celda donde se realizarían las pruebas, de acuerdo a la norma proporcionada por la empresa TIMMINCO<sup>(13)</sup>, hasta su evaluación electroquímica.

Para montar el equipo de acuerdo a lo señalado por la norma "*Laboratory procedure for testing sacrificial aluminium anodes current capacity*," a este método sólo se le realizó una modificación, que fue el conectar un graficador de corriente que se puede observar en la figura 8 de lado derecho de la celda. Esto con la intención de monitorear si es que existieron cambios bruscos en la corriente durante la prueba o falta de ella. Por cuestiones del graficador, ya que no cuenta con un adaptador para colocarle un rollo de papel lo suficientemente largo pues la velocidad mínima a la cual el graficador funciona es de 1 mm/s, se tomaron mediciones diarias de esto.

El método está hecho para realizar la prueba a 12 ánodos, pero por cuestiones de material sólo se pudo realizar la prueba a 4 ánodos, lo cual no afecta de ninguna manera pues la corriente que se le hace pasar al sistema se calcula por ánodo, ya que están conectados en paralelo, a diferencia de algunas normas<sup>(14,15)</sup>, las cuales realizan pruebas para ánodos de aluminio, pero estas realizan sus conexiones en serie, y tienen esta limitante, por ejemplo la norma NACE<sup>(14)</sup> (National Association of Corrosion Engineers), establece que máximo se pueden poner a prueba 12 ánodos, a diferencia del método desarrollado en este trabajo, el cual sí cuenta con una fuente de poder lo suficientemente potente por lo que el número de ánodos a ensayar no es una limitante, obviamente modificando la celda a un tamaño apropiado para los ánodos que se quieren someter a prueba y claro sin olvidarse que la conexión es en paralelo.

En la tabla 3.1 se tienen los potenciales con respecto al electrodo de calomelanos, que se obtuvieron de los ánodos durante la prueba de 14 días. Lo primero que hace pensar el ver esta tabla es que posiblemente estén activados con indio ó mercurio, ya que los potenciales son muy estables y por arriba de -1.4 V y hay trabajos que reportan estos valores<sup>(16,17)</sup>. Se midieron los potenciales antes de hacer pasar la corriente y éstos ya son elevados para aluminio, al hacer pasar la corriente el potencial baja de forma drástica, pero para el día 1º, los potenciales se elevan otra vez y tienen una tendencia a estabilizarse, que aunque no se pudieron hacer mediciones dos días, la tendencia es a buscar su estabilidad, que de acuerdo a la figura 8 todos los potenciales se mantienen

dentro de un rango de aproximadamente 50 mV, por lo que se puede considerar que los potenciales son estables durante los 14 días de la prueba.

Recordando que el desempeño de un ánodo de sacrificio es evaluado mediante ensayos acelerados, que se busca evaluar el potencial a circuito cerrado y su eficiencia, para que un buen ánodo de aluminio se pueda considerar como tal, debe reunir las siguientes características:

- 1) Debe tener un potencial más negativo o igual a -1.1V
- 2) Debe tener una eficiencia electroquímica no menor al 96 %

En la tabla 3.1 así como en su gráfica correspondiente (Figura 9), se puede ver que el primer punto de un buen ánodo de sacrificio se cumple, pero en las tablas 3.2 y 3.3, se comprueba con que no es así, pues las eficiencias son muy bajas, incluso inferiores a la de los ánodos de magnesio que son los que presentan eficiencias más bajas, ya que los ánodos de aluminio que presentan eficiencias más bajas están alrededor de 60 %<sup>(18,19,20)</sup>. Éste es un indicio claro que estos ánodos no pueden ser usados como ánodos de sacrificio. La tabla 3.3 sirve para dar una idea del porqué se obtienen eficiencias tan bajas ya que el peso que pierden los ánodos es muy poco, como se muestra en la fotografía de los ánodos (Figura 10), y la eficiencia está relacionada con la pérdida de peso de los ánodos. Pero si se observa con un poco de cuidado la figura 10, se nota que los ánodos muestran dos caras. En la figura de la izquierda se observa que la parte frontal es opaca y se alcanzan a observar zonas en las que se corroyó el ánodo. Cabe mencionar que los ánodos se colocaron en medio de las placas de acero, las cuales sirvieron como cátodos, las partes que se ven corroídas estaban paralelas al cátodo; en la imagen del lado derecho se muestra la cara de los ánodos, la cual estaba de frente a los cátodos, se observa una capa blanca en la que no se ven indicios de corrosión. Esta capa blanca es posiblemente una capa pasiva propia del aluminio, la cual debería reducir el potencial de los ánodos.

Como los resultados obtenidos después de la prueba<sup>(13)</sup> de 14 días no eran buenos, había que encontrar una explicación, aquí es donde entra la segunda parte del trabajo.

Primero se realizaron pruebas de composición química, para saber si se tenía algún ánodo activado por algún elemento aleante, para con esto tratar de explicar el porqué de los potenciales tan negativos. En los análisis químicos se encontró que se estaba trabajando con un aluminio de alta pureza y no contenía ni un elemento que lo activara, ésto no es usual ya que por la naturaleza misma del aluminio, tiende a formar una capa pasiva de  $Al_2O_3$  (se entiende por pasivación, cuando el metal posee películas oxidadas o

de hidróxidos sobre la superficie las cuales inhiben la corrosión), es por esto que se realizaron análisis de composición química a los productos de corrosión obtenidos de un ánodo inmerso en NaCl.

Por el medio en el que se obtuvieron los productos de corrosión se esperaba encontrar algún complejo de aluminio con cloro. En la figura 11 se observa que esto no fue así ya que de acuerdo al estudio por rayos X en polvos, lo que se obtuvo fue un hidróxido de aluminio, lo que dió pie a buscar si es que el ánodo se pasivaba.

En la gráfica de la figura 12 se ven las curvas de polarización obtenidas del ánodo inmerso en  $\text{CaSO}_4$ , obteniendo estas curvas en un amplio rango de potencial de -200 hasta 1500 mV a partir del potencial de reposo, esto con la finalidad de poder ver si se presenta pasivación, esto lo veríamos en la rama anódica de la curva (la parte superior de la gráfica) como un regreso hacia los valores de  $\log i$  más negativos y luego cuando esta capa se rompiera, la gráfica seguiría avanzando hacia la derecha. A pesar de que fueron realizadas en 3 velocidades distintas, una muy lenta, otra media y otra muy rápida, en ninguna de las tres se observa que se pasive el material, por lo que la velocidad a la que se realizaron las pruebas no fue un factor de variación.

Al cambiar el electrolito se podría esperar que cambiaran los productos de corrosión, pero como se muestra en la gráfica de la figura 17, esto no es así, ya que se obtuvo otra vez hidróxido de aluminio.

La gráfica de la figura 13 se utilizó para obtener la pendiente anódica. Ésta se obtuvo en  $\text{CaSO}_4$ , con una velocidad de 60 mV/s, desde -300 hasta 300 mV a partir del potencial de reposo sin presentar ningún cambio, con respecto al comportamiento que presentó en las gráficas anteriores. Se obtuvieron las ecuaciones de las rectas, tanto la anódica como la catódica, con ayuda de un programa (Excel), respetando los criterios que requiere el método, como el de zona tafeliana (120 mV), y el de la década logarítmica.

Teniendo las rectas y extrapolándolas, se puede conocer los  $\text{mA/cm}^2$  que proporciona el material y con este dato se puede conocer la velocidad de corrosión, la cual es de 62.8067 mpy.

En la gráfica de la figura 15 se observan seis gráficas las cuales se obtuvieron de la misma forma descrita en el párrafo anterior, con la modificación de que en este caso nunca se sacó el material del electrolito durante los 6 días en los que se realizaron las pruebas, esto para ver si de alguna forma variaba el comportamiento de los ánodos, pero claramente, de acuerdo a las gráficas de la figuras 15,16,17 y la tabla 3.6, esto no fue así, pues se sigue presentado el mismo comportamiento de potenciales extremadamente

negativos para unos ánodos de aluminio. El comportamiento que se presenta en las ramas anódicas y catódicas es prácticamente el mismo, así como el de las pendientes anódicas, que a excepción del primer día, todos los valores son muy similares. El hecho de que el primer día el potencial sea muy distinto de los demás se puede explicar ya que la primera medición que se le hace al sistema, el ánodo tiene poco tiempo de estar en contacto con el electrolito y no se encuentra estable; sin embargo en ese momento, la primera prueba se empezó a realizar hasta que se presentó un potencial estable, esto monitoreándolo con el equipo (GillAC), y conforme pasaron los días se fueron teniendo valores más estables de los potenciales, sin olvidar que en cada prueba se sacaba del equilibrio en el que se encontraba. Para confirmar que seguía con el mismo comportamiento, se realizó el correspondiente análisis químico a los productos de corrosión obtenidos durante el periodo de prueba. Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 17, la cual confirma que se sigue formando hidróxido de aluminio. La gráfica de la figura 18 muestra claramente que el ánodo busca su estabilidad. Esta prueba constó en sacar al material de su equilibrio utilizando un sobrepotencial muy grande, de -3000 mV durante 10 minutos. Durante la realización de esta prueba se observó desprendimiento de  $H_2$ , al quitar el sobrepotencial que se aplicó, se monitoreó el potencial vs tiempo. En la gráfica de la figura 18 se puede apreciar como el material busca regresar a su potencial estable, el cual se presenta en la gráfica cómo una línea horizontal por debajo de los -1350 mV.

Dado que estos ánodos están destinados a trabajar dentro de los calentadores de agua mejor conocidos como "boilers", se tienen que probar en lo que sería su electrolito normal, que es el agua corriente del grifo. Para esto se realizaron 3 pruebas electroquímicas: una curva de polarización (figura 19), se polarizó hasta -3000 mV (figura 20) y de la misma forma en  $CaSO_4$ . Viendo la gráfica de la figura 19 uno se percató de que el potencial disminuye considerablemente hasta -1277 mV, que aun así es un potencial muy negativo para un ánodo de aluminio. En la gráfica de la figura 20, se puede ver que el ánodo sigue el mismo comportamiento que presentó durante todas las pruebas, un potencial muy negativo y la búsqueda de un valor estable, debido a esto se decidió realizar una última prueba para estudiar el efecto de la falta de oxígeno para observar la respuesta del material. Para conseguir eliminar todo el oxígeno del sistema se burbujeó nitrógeno durante una hora, esta prueba se realizó en un frasco de 5 bocas para asegurar que todo el oxígeno fuera eliminado del sistema; se polarizó hasta -3000 mV teniendo un desprendimiento de  $H_2$  considerable al igual que en las otras pruebas

donde la polarización fue hasta -3000 mV. Lo que se obtuvo fue que el ánodo se comportara de la misma manera, siempre buscando su estabilidad. También se efectuó una prueba a 65°C para obtener los productos de corrosión; a esta temperatura y siendo el electrolito agua corriente, se obtuvieron potenciales de -1265 y de -1270mV, lo que nos confirma aun más que el comportamiento de los ánodos es muy estable. Incluso en la gráfica de la figura 22 donde se muestra el resultado del análisis químico de los productos de corrosión, que corresponde de nuevo con el hidróxido de aluminio, que es el responsable de tener esos potenciales tan negativos, fuera de lo normal para un ánodo de aluminio que no se encuentra activado con Sn o Hg, que son los que se encuentran más cerca de los potenciales obtenidos.<sup>(17)</sup>

# CAPÍTULO

5

## CONCLUSIONES

- El método "LABORATORY PROCEDURE FOR TESTING SACRIFICIAL ALUMINUM ANODES CURRENT CAPACITY". es de fácil aplicación, aunque un poco costoso.
- Permite evaluar un gran número de ánodos si se cuenta con una fuente de poder lo suficientemente potente.
- Los productos de corrosión obtenidos fueron hidróxido de aluminio para los diferentes electrolitos con los que se tuvieron en contacto a los ánodos de aluminio extruidos.
- Los ánodos de aluminio extruidos presentan un comportamiento muy estable.
- A pesar de su comportamiento estable, debido a las eficiencias bajas que presentan los ánodos de aluminio extruidos, no son factibles para su uso comercial.

# CAPÍTULO

6

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. J. Ávila, J. Genescá: "Mas allá de la herrumbre II".  
La ciencia desde México, #79. Fondo de cultura económica.  
México D.F. 1989
2. J. Ávila, J. Genescá: "Mas allá de la herrumbre I".  
La ciencia desde México, #9. Fondo de cultura económica.  
México D.F. 1986
3. S. Feliu y M.C. Andrade. "Corrosión y protección metálicas".  
Consejo superior de investigaciones científicas;  
Madrid, 1991, vol. 1; pp.25-52.
4. S. Feliu y M.C. Andrade. "Corrosión y protección metálicas".  
Consejo superior de investigaciones científicas;  
Madrid, 1991, vol. 2; pp107-152.
5. R.C. Vazquez, F.J. Rodríguez, y J. Genescá. "Ensayos electroquímicos de  
ánodos galvánicos de Aluminio".  
Rev. Iber. Corrosión y protección. 1991; pp. 52-56.
6. Y.Meas, J. Uruchurtu, F.J. Rodríguez. "Técnicas electroquímicas para el control  
y estudio de la corrosión". ed. J.Genescá. Diciembre 2002. pp9-52.
7. H.H. Uhlig "Corrosión handbook".  
John Wiley & sons.  
Inc. 1976; pp. 953-959.
8. I. Gurrapa. "Aluminum alloys for cathodic protection".  
Corrosion prevention and control. 1997; pp.69-80.
9. D.R. Salinas, S.G. García and J.B. Bessone. "influence of alloying elements and  
microstructure on aluminum sacrificial anode performance: case of Al-Zn".  
Journal of applied electrochemistry, vol.29, 1999;pp1063-1071.
10. "ASM, Handbook corrosion", 9<sup>th</sup>.ed.Vol.13,1994; pp.1
11. F.R Morral, E.Jimeno "Metalurgia General"  
Ed. Reverté, 1985, pp.948-950
12. A.Ll. Cottrel "An introduction to Metallurgy" Christi's college, Cambridge.  
Edward Arnold, London 1967.
13. Laboratory procedure for testing sacrificial aluminum anodes current capacity.  
TIMMINCO.
- 14 National Association of Corrosion Engineers "Impress current test method  
for laboratory testing of aluminum anodes"1990

15. Subcomité técnico de normalización de PEMEX exploración y producción. proy-nrf-126-pemex-2004. Ánodos de aluminio.
16. A.R. Despic' "Electrochemical properties of aluminum alloys containig indium, gallium and thallium". Journal of applied electrochemistry. 6, (1976) 527-542
- 17 M.C. Reboul. PH. Gimemez "A proposed activation mechanism for Al anodes." Corrosion. NACE 1984
- 18 R. Orozco, J. Genescá. "Comportamiento electroquimico de aleaciones Al-Zn-Mg ". Memorias del XIX congreso nacional de la SMEO. 2004. CORR.11(1-9)
19. M.A. Talavera, S. Valdez "Development and testing of aluminum sacrificial anodes In/Hg free". Corrosion 2001. paper No 01508.
20. R. Orozco. C. Canto. "Electrochemical Characteristics of Al-Zn-Mg alloys as sacrificial anodes in sea water ". Corrosion 2005. paper 05081.
21. Jensen. "Testing of sacrificial anodes – necessity and experience". Trans I vol 91. Mar 1979. Conference 1, pp. 86- 100.
- 22 J. Uruchurtu Chavarin. "Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum". Corrosion, Vol.47, 1991, pp. 472-479.
- 23 Liou, S.C Chung, W J Tsai, and H C Shih. "Current efficiency distribution in aluminium anode metallurgical and electrochemical studies". Corrosion prevention & control, June 2000, pp.57-62
- 24 Norma Oficial Mexicana NOM-027-SCFI-1993 "Calentadores para agua tipo almacenamiento a base de gases licuados de petróleo o gas natural". Diario Oficial. 15-octubre-1993.
- 25 The Water Heater Workbook: A Hands-on Guide to Water Heaters, published by Elemental Enterprises, P.O. Box 928, Monterey, CA 93942, 1992.
- 26 L.Fedrizzi, F.Deflorian,study of the corrosion behaviour of phosphatized and painted industrial water heaters." Progress in organic coating. Vol 42 2001, pp. 65-74.

## Laboratory Procedure For Testing Sacrificial Aluminum Anodes Current Capacity

### General Test Procedure

The general test procedure is to use a reliable power supply to impress a known direct current through a test cell. Anodes of the test cell constitute the material to be evaluated. The particular test procedure to be described utilizes parallel circuitry in that test are conducted by immersing extruded anodes in a common electrolyte. Stainless steel plates constitute the common cathode of the electrolytic cell. During the 14 day exposure, periodic measurements are made of the anode solution potential (voltage). Ampere-hours passed through each anode during the test are measured. At the conclusion of the test, the weight loss of the anode is determined and the ampere-hours per pound of anode consumed are calculated.

#### A. Anode Preparation

The test sample may take a variety of forms. The procedure described herein considers an extruded specimen of approximately 0.75 inches diameter and seven inches long.

The extruded aluminum sample is tested in the "as extruded" surface with the exception of obvious surface defects, which can be removed by very light sanding. The dried sample is weighted to the nearest milligram. After weighing, the anode is masked with electroplaters tape along its length where it would be approximately 5 inches from the lower end of the sample. If the sample has a steel core wire this can be masked off using "Plasti Dip" which is a multi-purpose rubber coating. The area to be exposed to the electrolyte will be 5 inches, which has no electroplaters tape.

( Figure 1 )

Insert the sample into one of the drilled holes in the Plexiglas container top. Surface area must be known for a given anode in order that the current density can be established.

An alligator clip makes the anode contact to the exposed end above the Plexiglas lid.

#### B. Test Assembly

##### 1. Test Cell Arrangement

The test cell is constructed of plastic (Plexiglas) and may vary in size. A convenient size will accommodate 12 samples. Cathode pieces may be located on supports near the cell bottom. Wire connections to the cathode plates should be coated with an insulation material to prevent copper corrosion during periods of cell inactivity.

( 2 )

Anode assemblies are fitted into holes in a movable plastic plate, which fits onto the top of the cell proper. This plate is also fitted with accessory holes, which provide for insertion of a portable reference electrode. A sketch of the test cell is shown in Figure 2.

The anode assemble plate is placed in location and the cell is filled with electrolyte to a level well up on the tape covered section of the anode.

If possible one or more control specimens with known current capacities and voltage should be included in the test.

## 2. Electrolyte

Saturated Calcium Sulfate ( 5 grams  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  per 1 liter of distilled water)

## 3. Circuitry

Figure 3 shows a schematic circuit for testing aluminum sacrificial anode materials. The circuit contains a variable voltage power supply, which impresses the desired current through the circuit; a millimeter ; and the test anodes.

The resistors in each leg of the anode portion of the circuit are of equal magnitude, close tolerance (  $\pm 1\%$  ), and of sufficient resistance (1000 ohms or greater ) to be the controlling factor equalizing current to each anode. Each day a voltage drop across each resistor should be recorded in order to calculate the total ampere-hours passed in each leg during the test period. A copper coulometer can be used in one leg of the circuit as an option to check the ampere-hours passed. Care must be exercised in the selection of a current controller to assure that it is ripple free, drift free, and has the capacity to handle the maximum number of anodes that will be on test of the desired current density.

## C. Testing Period

The circuit current must be set as required. A realistic operating anode current density is  $36 \text{ ma/ft}^2$ . The previous discussion considered an anode testing area 5 inches long with a diameter of 0.75 inches; which would have an area of 11.78 square inches exposed. So at a current density of  $36 \text{ ma/ft}^2$  each leg would require 2.95 ma current. If the resistors in the circuitry were 2000 ohm then applying ohms law of  $I = E / R$ , we calculate that in each leg of the circuit we will require a voltage drop of 5.89 volts. This voltage drop should be maintained during the duration of the testing period, which is usually 14 days.

Records must be made of the starting time, and initial weights of the anodes.

Measurements of the closed circuit solution potentials at one day and at least weekly thereafter through the close of the test is a necessary part of the test procedure.

On day 14 following the final closed circuit potential reading, the power is turned off and the exact time recorded.

D. Anode Evaluation

1. Clean, Wash, Dry, and Weigh

After test, all anodes are removed from the holder assembly and the tape is removed. The anodes are then immersed in either concentrated nitric acid \*(reagent grade) or a solution of 2 %  $\text{CrO}_3$  + 5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  until clean. The anodes are next removed from the cleaning bath and rinsed in deionized water. Anodes should then be dried in a drying oven to insure complete removal of moisture from the metal.

Upon cooling to room temperature, the anodes are reweighed.

An unused, clean anode of the same composition can be included in the cleaning operation to obtain a blank weigh loss correction.

\* Diluted nitric acid will attack aluminum.

2. Calculate and Record

Calculate the ampere-hours passed through each leg from the voltage drop readings (should be taken about the same time each day) each day multiplied by the exact duration of the test in hours.

Calculate the anode current capacity by dividing the ampere-hours passed through the circuit by the weigh loss of the specimen. The anode current efficiency can also be calculated. It is the calculated current capacity divided by the theoretical current capacity. For aluminum, the theoretical current capacity is 1352 ampere-hours per pound. For instance, if the calculated current capacity were 850 ampere-hours the anode current efficiency would be  $850 / 1352$  or 63 %.

E. Equipment Required

1. Figure 1 shows details of the individual anode assembly.
  - a. In general the larger the area exposed the more reliable the data.

2. Figure 2 shows details of a test cell with fabrication materials listed.
  - a. Any diameter and length ( 10"-11" max.) of anode sample can be accommodated.
  - b. The removable top anode support plate can be drilled with hole sizes as to accommodate the largest diameter that will be tested.
3. Figure 3 shows the schematic of the parallel test circuit.

Figure 1  
Individual Anode Assembly

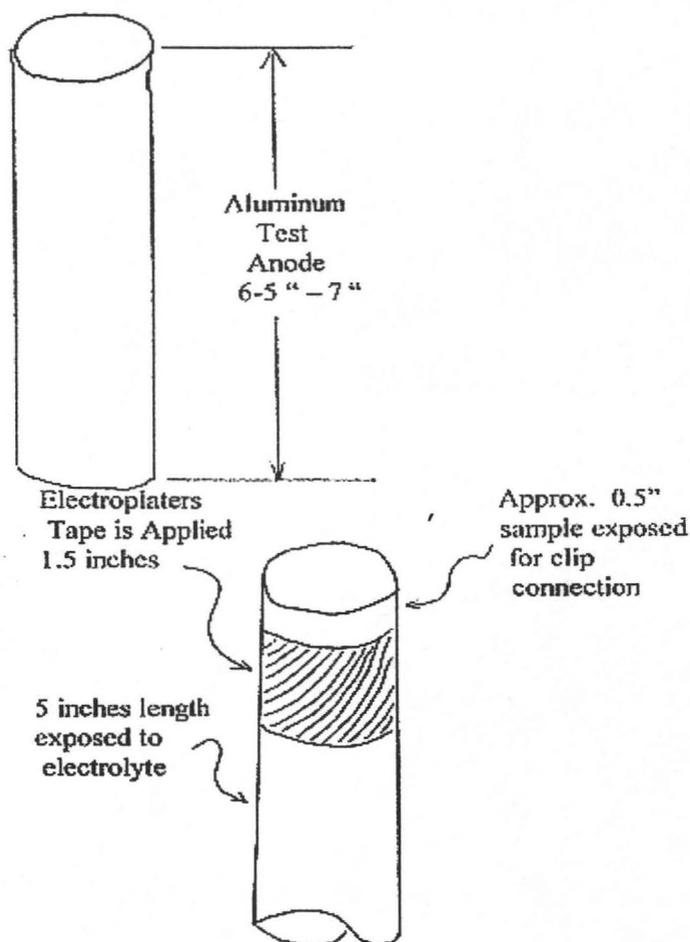
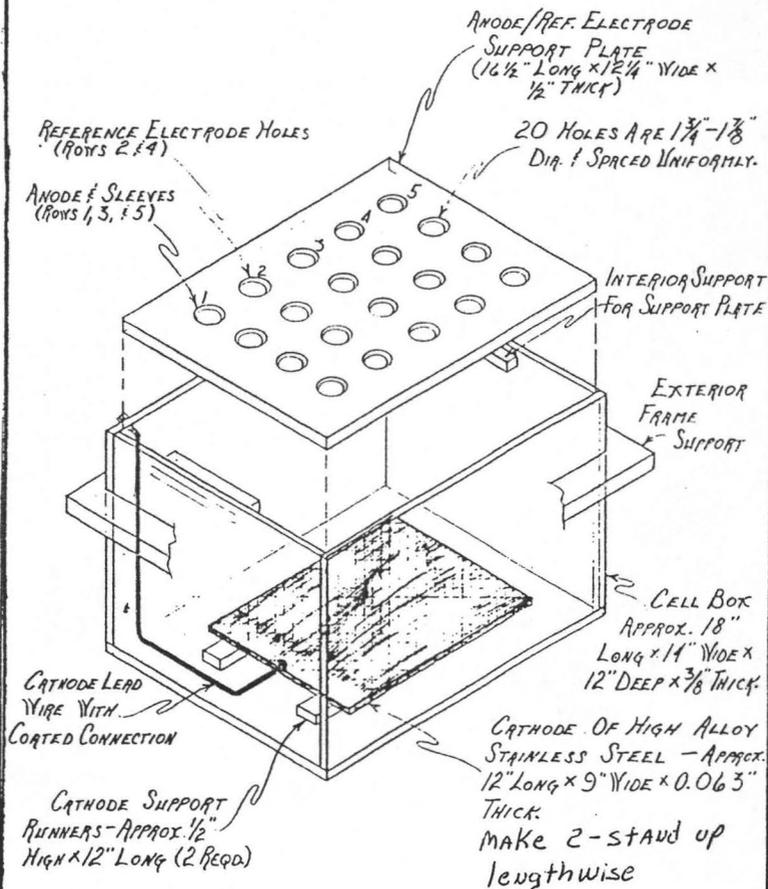


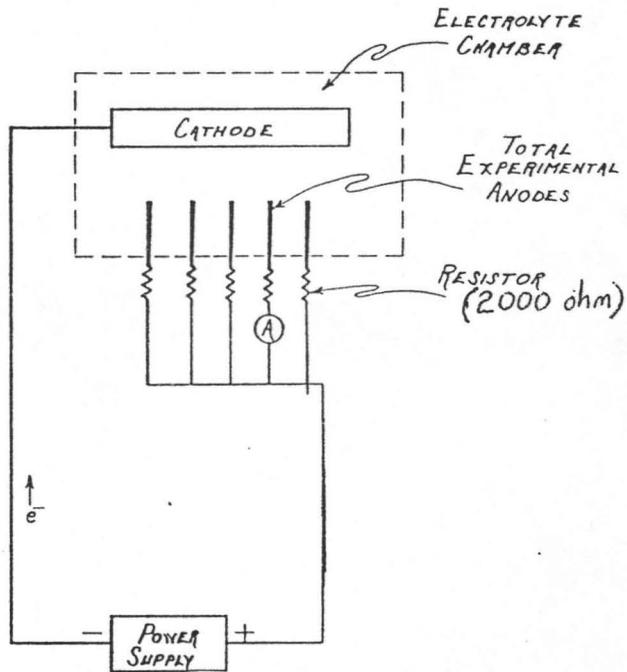
FIGURE 2  
TEST CELL FABRICATION  
 (12 ANODES)



NOTE:

SUPPORT PLATE AND CELL  
 BOX ARE CONSTRUCTED OF  
 PLEXIGLASS.

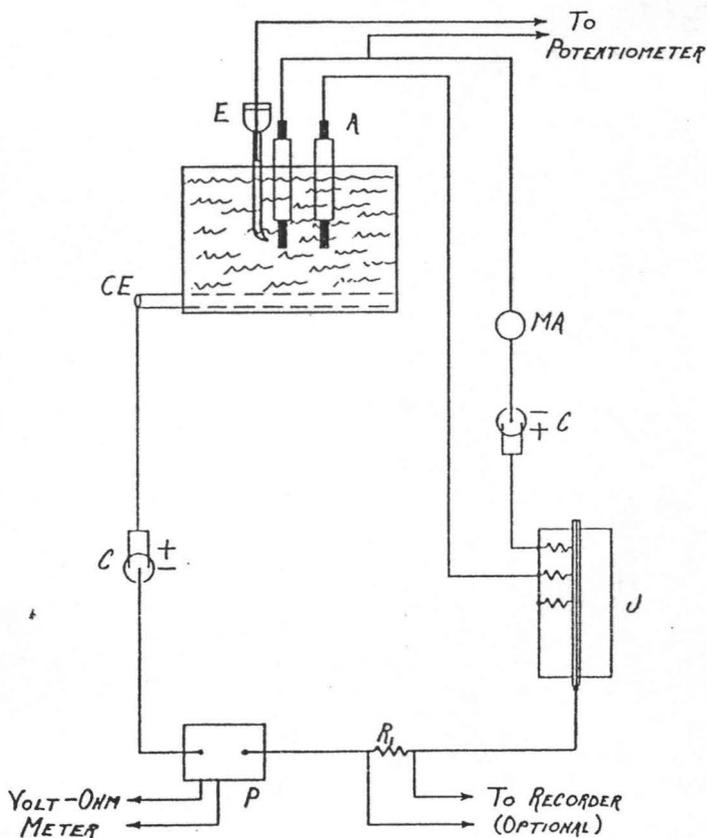
FIGURE 3  
SCHEMATIC OF PARALLEL TEST  
CIRCUIT



Ⓐ - MILLIAMMETER

DRG. NOT TO SCALE

FIGURE 4  
EXPERIMENTAL TEST CELL  
EQUIPMENT



- P = VOLTAGE REGULATED DC POWER SUPPLY
- C = Cu-CuSO4 COLUMETER (OPTIONAL)
- MA = MILLIAMMETER
- R<sub>1</sub> = FIXED RESISTANCE
- J = 2000 ohm RESISTANCE JUNCTION BOARD
- A = ALUMINUM ANODES
- CE = COMMON CATHODIC ELECTRODE
- E = PORTABLE SATD. CALOMEL REF. ELECTRODE & SALT BRIDGE

DVG. NOT TO SCALE

Figure 5 A  
(Complete Setup)

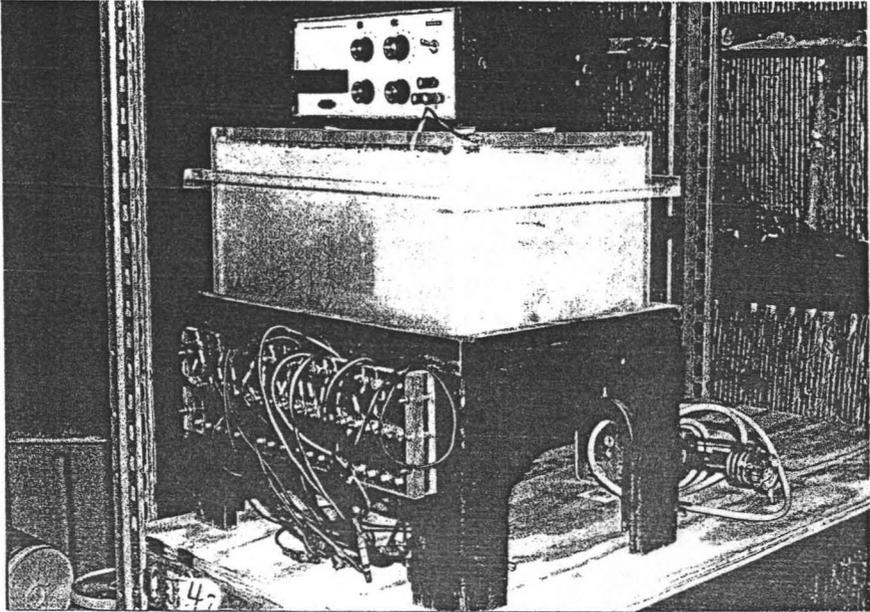


Figure 5 B  
(Plexiglas Box - Showing Hole Arrangement)

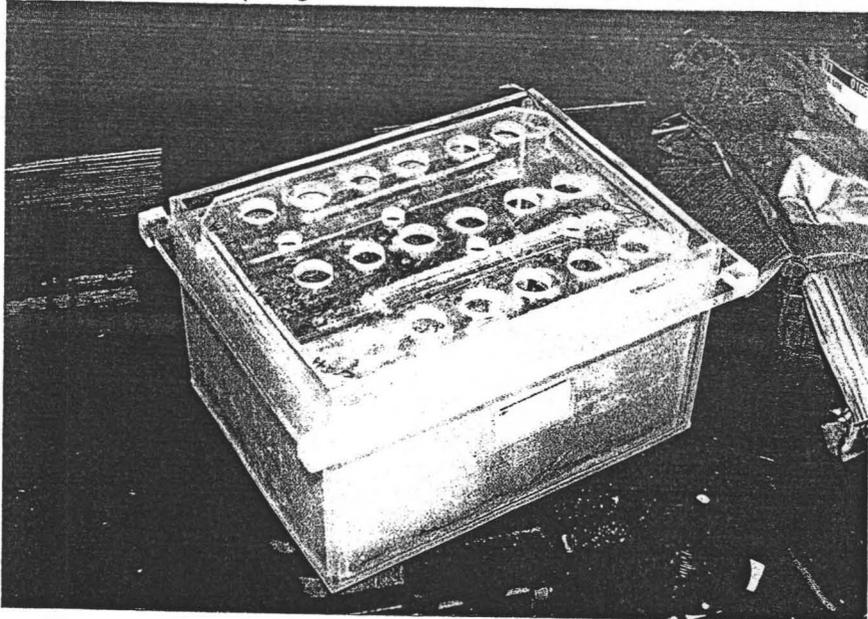


Figure 5 C  
(Plexiglas Box Showing Cathode Arrangement)

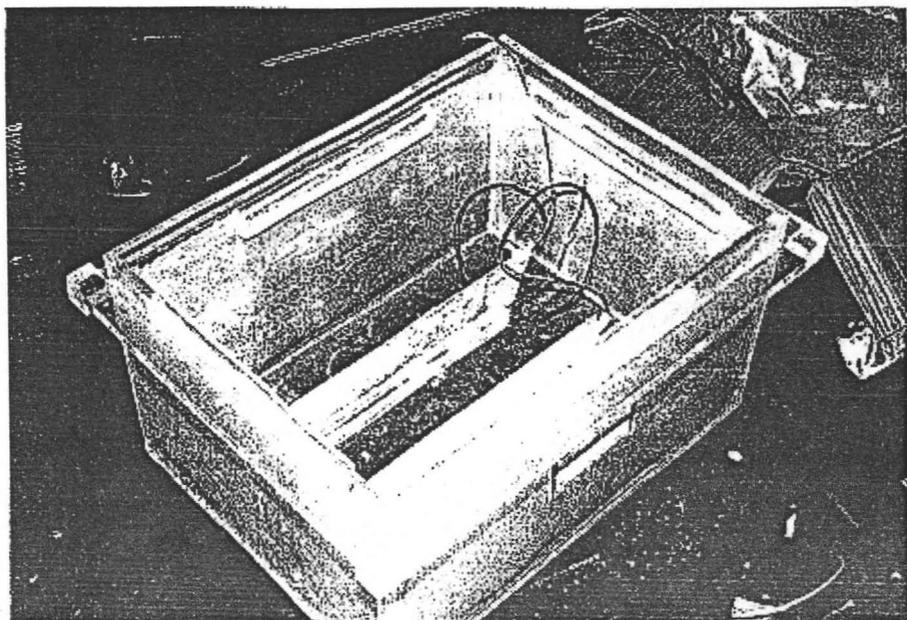


Figura 11. Composición química de los productos de corrosión

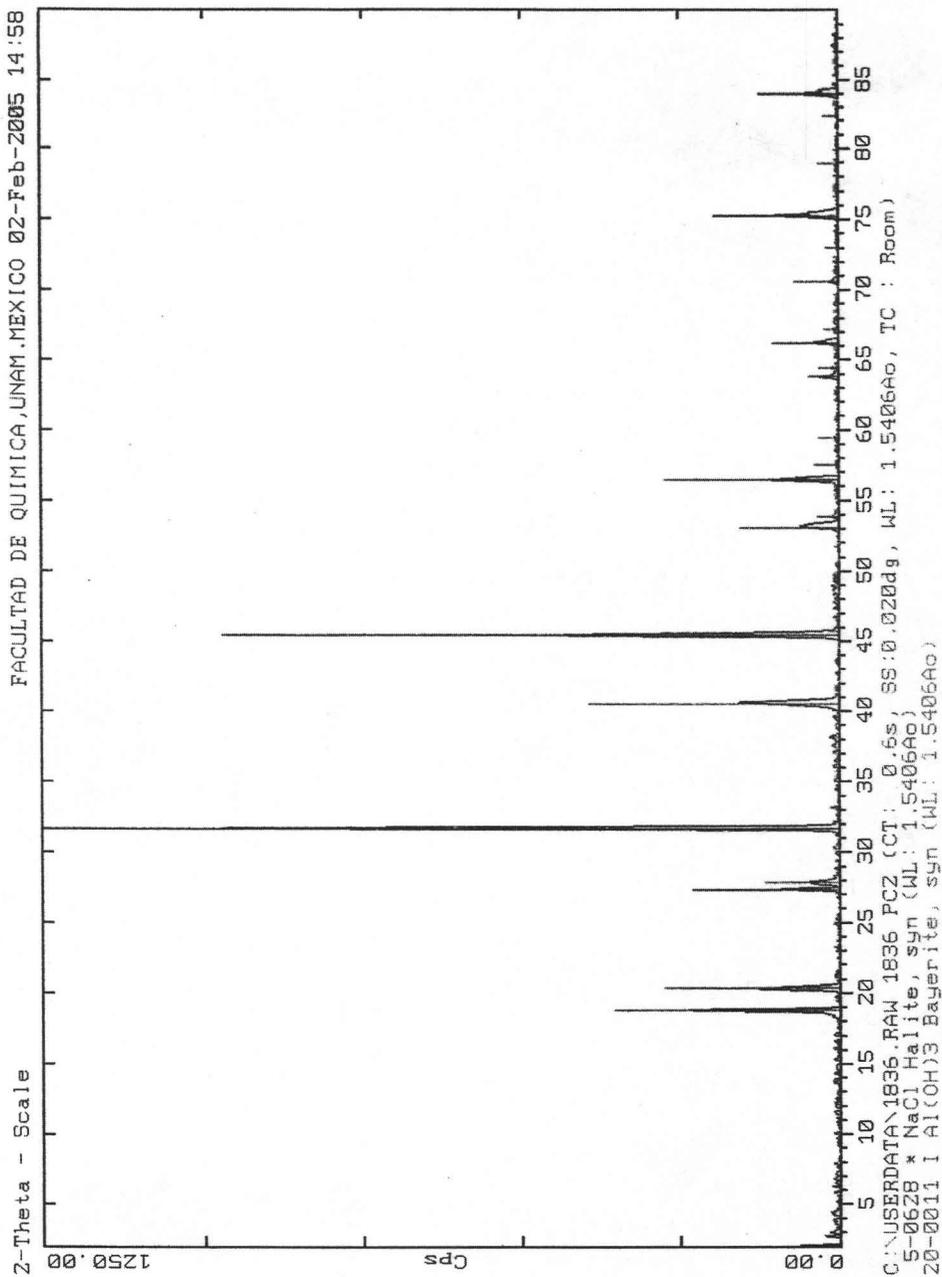


Figura 17. Composición química de los productos de corrosión

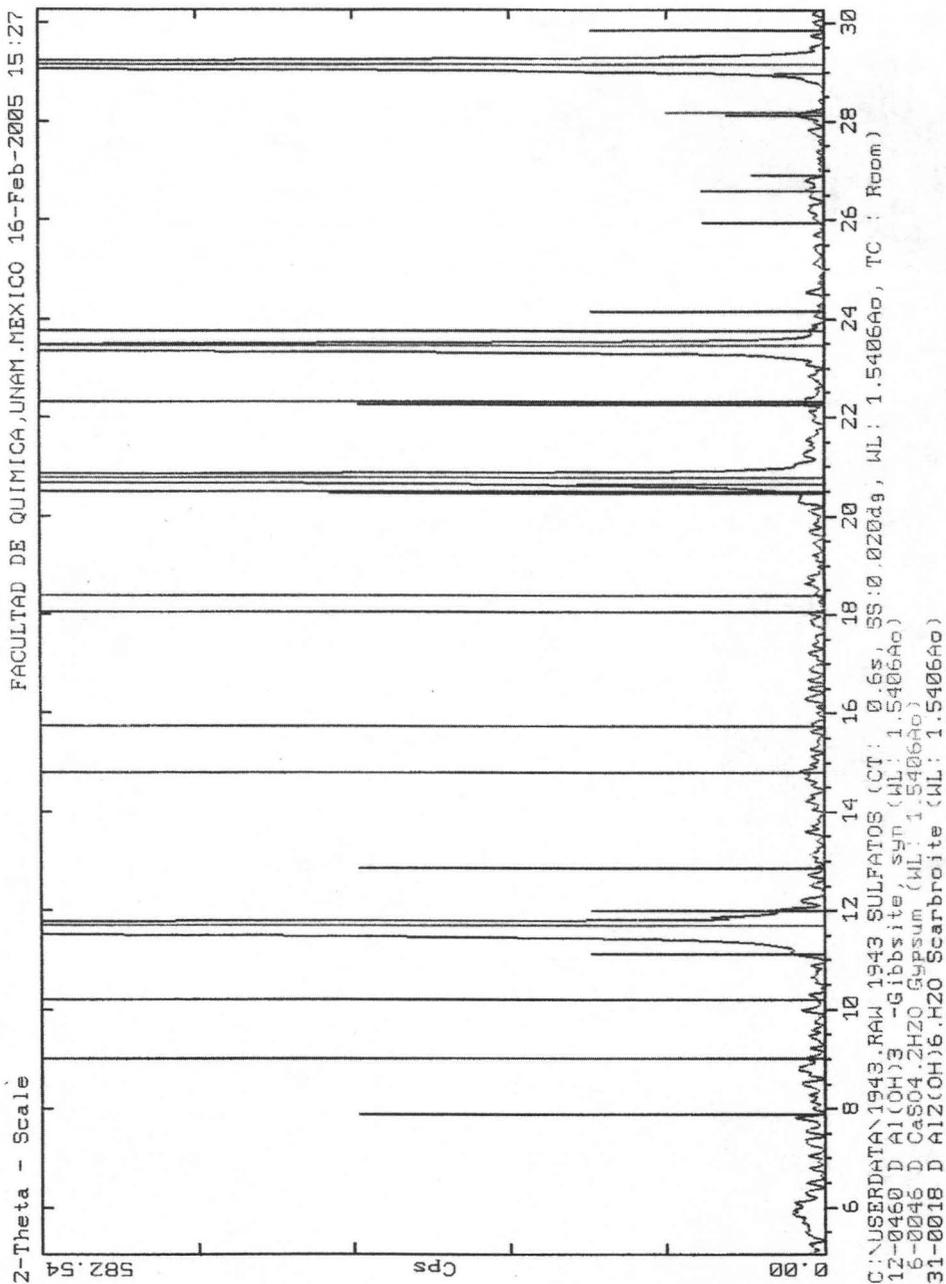


Figura 22. Composición química de los productos de corrosión

