



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
UNA ALEACIÓN DE
Al-5.5% at. Zn-6.5 % at. Mg EN SOLUCIÓN
ACUOSA DE NaCl”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA-CORROSIÓN

PRESENTA:



I.Q. MARCELA CITLALIM QUEVEDO REYES

ASESOR: Dr. JOAN GENESCÁ LLONGERAS

MÈXICO D.F.

2007



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. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal	Dr. Julio Alberto Juárez Islas
Secretario	M. en C. Vianey Torres Mendoza
Primer suplente	Dr. Ricardo Orozco Cruz.
Segundo suplente	Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

Lugar donde se desarrollo el trabajo de tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, edificio D,
Departamento de Metalurgia, Laboratorio 211 de Corrosión, Ciudad Universitaria.

Dr. Joan Genescá Llongueras
Asesor

I.Q. Marcela Citlalim Quevedo Reyes
Sustentante

AGRADECIMIENTOS.

A MI ASESOR EL Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS POR ACEPTARME EN SU GRUPO DE INVESTACIÓN, POR SU TODO APOYO ACADEMICO QUE ES PARA MI INVALUABLE Y POR PERMITIRME CONOCER SU CALIDAD HUMANA.

A MIS SINODALES AL Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ, AL Dr RICARDO OROZCO CRUZ, A LA M en C VIANEY TORRES MENDOZA Y AL DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS. POR SUS CRITICAS CONSTRUCTIVAS ACERCA DE ESTE TRABAJO Y SU APOYO EN LA REVISIÓN DEL MISMO.

AL I.Q.M SERGIO GARCÍA CONTRERAS POR TODOS SUS COMENTARIOS ACERCA DE LA MICROESTRUCTURA. POR SUS RECOMENDACIONES Y COMENTARIOS REFERENTES A LAS METALOGRAFIAS , POR SU AYUDA EN LA PARTE DE FUNDICIÓN. POR TODO SU APOYO PARA QUE FUERA POSIBLE CULMINAR ESTE TRABAJO.

A LA M en C GUILLERMINA GONZÁLEZ MANCERA POR SU APOYO PARA OBTENER LAS MCROGRAFIAS EN EL MICROSCOPIO ELETRONICO DE BARRIDO.

AL I.Q.M. MANUEL ORTEGA MENDOZA POR SU APOYO.

AL ING. DAVID ORTEGA VARELA POR SU APOYO EN EL FORMATO Y LA IMPRESIÓN .

DEDICATORIA

DEDICO ESTE TRABAJO A MI MADRE BERNARDINA REYES GARCIA Y A MI HERMANA TERE BARRA REYES.

A MI MADRE POR TODO SU APOYO INCONDICIONAL, SU CONFIANZA, SU CARIÑO, PERO SOBRE TODO POR SU AMOR (QUE ME HACE MUY FELIZ).

A TERE POR SU CARIÑO, AYUDA Y AMOR A LO LARGO DE TODA MI VIDA, SU COMPAÑÍA QUE HA SIDO IMPRESCIDIBLE EN MI VIDA, POR SER MI AMIGA, POR HABER SIDO UNA MAMÁ MUY JOVEN PARA MI.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	
RESUMEN	I
OBJETIVO	II
INTRODUCCIÓN	III
1. ANTECEDENTES	1
1.1. CORROSIÓN	2
1.2. PROTECCIÓN CATÓDICA	5
1.3. TIPOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA	9
1.4. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	15
2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	33
2.1. CELDA EXPERIMENTAL	34
2.2. EQUIPO	34
2.3. REACTIVOS	35
2.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	37
2.5. CARACTERÍSTICAS DE LA ALEACIÓN	
Al-5.5. % at. Zn-6.5 % at. Mg.	43
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	44
3.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ÁNODO	45
3.2. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA BAJO NORMA	
DNV RPB401	50
3.3. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA BAJO	
NORMA NACE TM0190-98	56
3.4. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA	
EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA	61
3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	67
3.6. MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN	
Al-5.5 % at.- 6.5 % at. Mg EVALUADA POR MICROSCOPIA	
ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	69
CONCLUSIONES	89
REFERENCIAS	90

RESUMEN

Los ánodos de aluminio se utilizan para la protección catódica especialmente en estructuras sumergidas en agua de mar. En este trabajo se investigò el comportamiento electroquímico de la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg utilizando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica. Por otro lado se evaluò la eficiencia electroquímica bajo la norma DNV RPB401 y NACE TM 190-98, así como también su capacidad de drenaje de corriente límite. Finalmente, se utilizò la técnica de MEB para evaluar la microestructura. Se encontró que la aleación tenía un alto grado de heterogeneidad y la corrosión se presentaba específicamente en los límites de grano.

OBJETIVOS

- Evaluar la microestructura y el comportamiento electroquímico de la aleación Al-5.5Zn-6.5Mg, para condiciones estáticas.
- Asignar un circuito equivalente a cada espectro de EIS obtenido, mediante simulaciones, con el fin de poder conocer el mecanismo de corrosión de la aleación.
- Evaluar la eficiencia electroquímica de la aleación como función de la densidad de corriente aplicada, para conocer su límite de capacidad de drenaje.
- Estudiar la naturaleza de la película de los productos de corrosión formados en condiciones estáticas.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el deterioro del metal en sus propiedades físicas y químicas. La característica principal de la corrosión electroquímica es que solo ocurre en presencia de un electrolito. En términos simplificados, la corrosión ha sido definida como la destrucción de un metal por la acción química y electroquímica en el medio ambiente que lo rodea y representa la diferencia entre un funcionamiento libre de problemas o con gastos de operación muy elevados.

La persona que trabaja con problemas de corrosión necesita tener un conocimiento básico para reconocer la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de material y aplicar la información al problema de corrosión.

Todos los metales y sus aleaciones son susceptibles a sufrir corrosión, no habiendo un material útil para todas las formas con que se presenta. Por ejemplo, el oro, conocido por su resistencia en la atmósfera, se corroe si se pone en contacto con mercurio a temperatura ambiente. Por otro lado, el acero no se corroe si se pone en contacto con el mercurio, pero se oxida rápidamente si se expone a la atmósfera. Afortunadamente se tienen bastantes metales que se pueden comportar satisfactoriamente en medios específicos y también se tienen métodos para el control de la corrosión que reducen el problema.

La protección catódica es un método electroquímico cada vez más utilizado hoy en día para la problemática de la corrosión, la cual aprovecha el mismo principio electroquímico de la corrosión, transformando en un cátodo a una estructura metálica, ya sea que se encuentre enterrada o sumergida. Para este fin será necesario la utilización de fuentes de energía externa mediante el empleo de ánodos de sacrificio o bien corriente impresa, que difunden la corriente suministrada por un transformador-rectificador de corriente.

Las aleaciones de aluminio son apropiadas para protección catódica. Estas aleaciones han sido desarrolladas en años recientes, y se ha estudiado la influencia de los elementos aleantes tales como zinc, titanio, mercurio, indio etc. Siendo objetivo de trabajo de investigadores [1,2]. Estos trabajos indican la adición de Hg, In, Ga, Sn y Zn a la aleación de aluminio. Para cada uno de estos elementos se ha demostrado una mejor activación de la aleación de aluminio en solución acuosa de NaCl. El uso de estos elementos puede ser peligrosa durante la manufactura de los ánodos de sacrificio y también es contaminante para la vida marina[3].

INTRODUCCIÓN

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación que ha desarrollado una alternativa al problema de aleaciones de aluminio con elementos contaminantes, proponiendo el desarrollo de nuevas aleaciones de Al-Zn-Mg como ánodos de sacrificio en protección catódica especialmente para estructuras sumergidas en agua de mar.

Se estudió el comportamiento de la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg, en lo que se refiere a su microestructura, composición, proceso de corrosión (en condiciones estáticas), su eficiencia ante una determinada densidad de corriente aplicada y por último se analizaron los productos de corrosión formados.

Esta aleación fue seleccionada por recomendación del tutor ya que pese a que se había estudiado con anterioridad se consideró necesario repetir y confirmar algunos de los resultados obtenidos, en vista a su publicación. En ciertos aspectos se trata de una tesis confirmatoria. Las aportaciones nuevas a este trabajo son el estudio de la capacidad límite de drenaje de corriente, el seguimiento de la corrosión en la microestructura.

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes de este trabajo, dando una breve reseña del problema de corrosión, protección catódica y ánodos galvánicos como alternativa a la problemática de la corrosión. Presentando en este mismo capítulo los fundamentos de las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo.

En el capítulo 2 se explica la técnica experimental de este trabajo, dando una reseña de la celda experimental, equipo, reactivos, técnicas electroquímicas y características del ánodo de Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales, obtenidos a partir de la caracterización electroquímica de la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg, la determinación de la eficiencia, bajo norma DNV RPB401 [4] y NACE TM0190-98[5], el efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia electroquímica, por último, el análisis de los productos de corrosión y el efecto de la corrosión en la microestructura.

Por último se exponen las conclusiones.

1.1. CORROSIÓN.

El fenómeno de la corrosión no siempre involucra un deterioro visible, aunque en todos los casos el metal sufre un cambio de sus propiedades, disminuyendo su resistencia. Para el caso de las aleaciones metálicas y particularmente del acero, la corrosión se comprende o detalla con más precisión basándose en la estructura atómica de la materia.

El átomo del metal está formado por un equilibrio de cargas positivas llamadas protones y de cargas negativas llamada electrones; el material pierde electrones, formando un ión positivo, el cual se separa del metal perdiendo masa. Esto sucede cuando un metal entra en contacto con un electrolito. Dicho electrolito es el medio conductor de corriente dando lugar a reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. En ese momento ha comenzado el proceso de corrosión en medio húmedo con la circulación simultánea de corriente eléctrica.

El fenómeno de la corrosión se ha clasificado en dos formas:

a) Corrosión química o corrosión seca. Es la reacción directa de los metales con el oxígeno u otros gases, sin presencia de humedad.

b) Corrosión electroquímica o corrosión húmeda. La corrosión electroquímica ocurre en la presencia de agua, ésta puede estar en el ambiente o provenir de disoluciones acuosas de ácidos, bases o sales. El agua en pequeñas o grandes cantidades siempre será necesaria para el proceso de corrosión húmeda. A causa de lo anterior, la corrosión en presencia de agua es un proceso electroquímico, lo cual quiere decir que hay flujo de corriente eléctrica en el proceso de corrosión y para que ésta fluya tiene que existir una fuerza impulsora (diferencia de potencial), la cual actúa como una fuente potencial y con esto se completa el circuito eléctrico. Según el metal es la cantidad de energía en su refinación y por eso tendrá diferente tendencia a corroerse.

La corrosión electroquímica o húmeda resulta de la formación de una o varias pilas galvánicas, es decir de la formación de ánodos y cátodos sobre la superficie del metal. Se entiende como ánodo a aquella porción de la superficie del metal donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (es la porción donde hay corrosión). Es el lugar donde el metal se disuelve y pasa a la solución; al momento de ocurrir esto los átomos metálicos pierden electrones y pasan a la solución como iones. Los átomos contienen la misma cantidad de protones y electrones y al ocurrir una pérdida de electrones ocurre un exceso de carga positiva lo que resulta en un ión positivo.

Un cátodo es el lugar de la superficie metálica que no se disuelve y es el sitio de otra reacción química (reacción de reducción) necesaria para que ocurra el proceso de corrosión. Los electrones se liberan en el ánodo y viajan hasta la zona catódica en donde se consumen por la reacción de un agente oxidante presente en el agua. El consumo de electrones se llama reacción catódica.

Las siguientes reacciones tienen lugar en el proceso de corrosión,

Ánodo: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$, oxidación.

Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$, reducción, medio ácido ($pH < 4$).

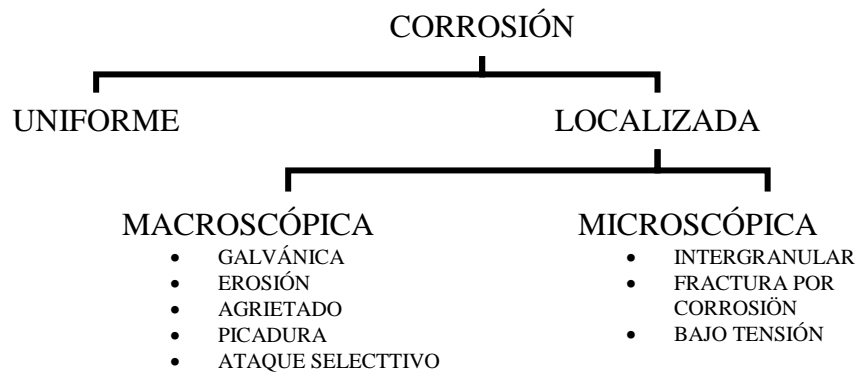
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, reducción, medio ácido ($pH < 4$).

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$, reducción, medio neutro y alcalino ($pH > 4$).

$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$, reducción, medio neutro y alcalino ($pH > 4$).

Es muy importante una inspección visual en el material corroído ya que desde este punto se puede definir si es corrosión uniforme, en donde todo el material se corroe a la misma velocidad o bien corrosión localizada, en cuyo caso solo determinadas áreas resultan afectadas. La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para la discusión preliminar, en caso de requerirse una investigación completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local. En el ataque microscópico, la cantidad del metal disuelto es mínimo y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible. Los diferentes tipos de corrosión se presentan en la tabla 1.1.1

Tabla 1.1.1: Tipos de corrosión.



CORROSIÓN GALVÁNICA [6].

El ataque sobre las grandes áreas de una superficie metálica es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, electroquímica o química, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección. La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso existe una diferencia de potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de corriente eléctrica a través del agente corrosivo.

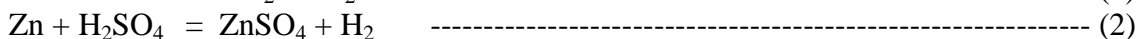
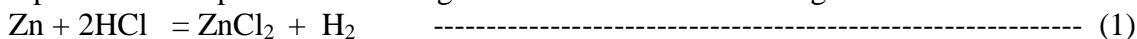
Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la posibilidad que se presente corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal casi no sufre daño. El metal que se corroe es el más activo y el metal que se conserva es menos activo o más noble.

La relación de áreas entre los metales es muy importante. Si el metal noble tiene un área muy grande comparada con el metal activo, se acelera la corrosión de este último y por el contrario, si el metal activo tiene un área grande comparada con el metal noble, disminuye el ataque al primero.

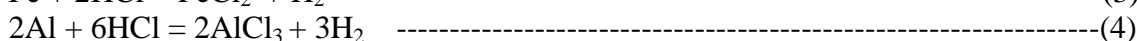
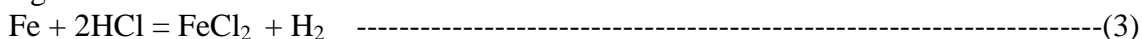
La corrosión galvánica muy frecuentemente puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión de los metales. Esta característica ayuda al control del fenómeno, restringiendo el uso de metales que juntos forman diferencias de potencial muy grandes en el medio ambiente en que se encuentren. La diferencia de potencial se puede calcular utilizando la serie galvánica de los metales.

CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS [7]

Es bien conocido que una forma de obtener hidrógeno en el laboratorio es depositando una porción de zinc metálico en un ácido diluido. Este ácido puede ser clorhídrico o sulfúrico. Al depositarse el zinc en la solución ácida, el zinc se oxida rápidamente desprendiendo hidrógeno como se indica en las siguientes reacciones.

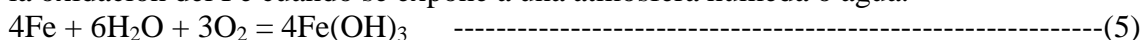


Otros metales también pueden ser atacados por medios ácidos como se indica en las siguientes reacciones.

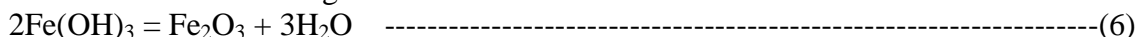


CORROSIÓN EN SOLUCIONES ALCALINAS Y NEUTRAS. [7]

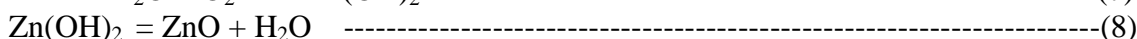
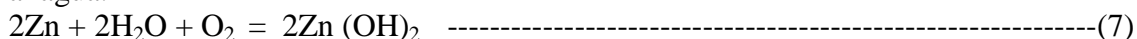
La corrosión de los metales también se presenta en aguas dulces, agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión solamente ocurre cuando éstas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas disuelven rápidamente oxígeno del aire, siendo éste la fuente de agente oxidante requerida para los procesos corrosivos. La corrosión de este tipo más común es la oxidación del Fe cuando se expone a una atmósfera húmeda o agua.



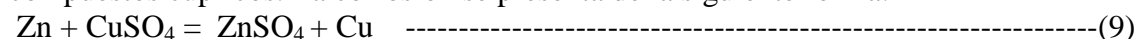
Esta reacción muestra que el Fe se combina con el agua y el oxígeno para dar la sustancia insoluble de color café rojizo que es el hidróxido férrico. En la oxidación en la atmósfera, este hidróxido puede deshidratarse y finalmente formar un óxido de hierro como se muestra en la siguiente reacción.



En el zinc ocurren reacciones similares cuando se exponen a la atmósfera húmeda o al agua.



La corrosión de los metales también existe en otras soluciones que no contienen oxígeno o ácidos. Estas soluciones son llamadas oxidantes, por ejemplo sales férricas y compuestos cúpricos. La corrosión se presenta de la siguiente forma:



En la reacción 9 el zinc reacciona con el sulfato de cobre, además de formarse un compuesto esponjoso de cobre metálico sobre la superficie de zinc. Las reacciones similares a ésta reciben el nombre de reacciones de sustitución metálica o de cementación.

1.2. PROTECCIÓN CATÓDICA.

La protección catódica impone corriente de una fuente externa sobre toda la estructura a proteger. Mientras que la cantidad de corriente que fluye sea ajustada apropiadamente venciendo la corriente de corrosión y descargando desde todas las áreas anódicas, existirá un flujo neto de corriente sobre la superficie, llegando a ser toda la superficie un cátodo.

Para que la corriente sea impuesta en la estructura, la diferencia del potencial del sistema aplicado debe ser mayor que la diferencia de potencial de las microceldas de corrosión. El mecanismo de la protección catódica consiste en polarizar el metal o estructura llevándolo mediante el empleo de una corriente externa, a un potencial más negativo que el de corrosión.

Esto se puede explicar de una mejor manera mediante el diagrama termodinámico potencial pH para el caso del hierro (Fe). Para que una estructura esté protegida catódicamente, se debe llevar el potencial de corrosión a un valor de potencial dentro de la zona de inmunidad. En la figura 1.2.1, se puede observar el diagrama antes mencionado en -0.62V con relación al electrodo normal de hidrógeno, en -0.85V con relación al electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 , en -0.80V con relación al electrodo de referencia de Ag/AgCl y por último en 0.25V con relación al electrodo de Zn .

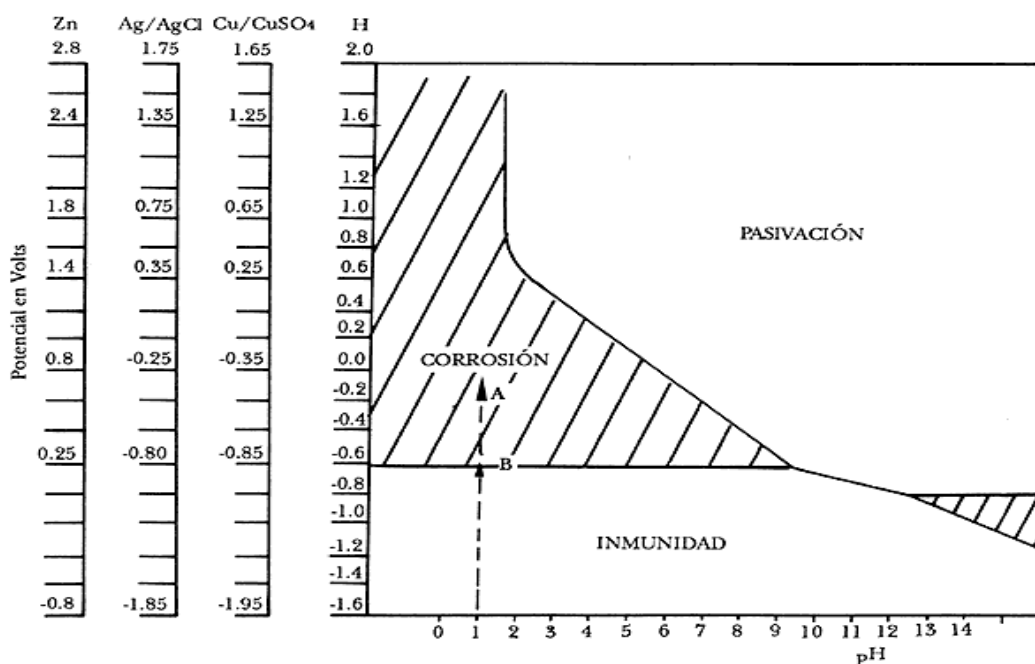


Figura 1.2.1: Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$.

Cuando se aplica la protección catódica a una estructura es extremadamente importante saber si ésta estará realmente protegida contra la corrosión. Varios criterios pueden ser tomados en cuenta para comprobar que la estructura está exenta de corrosión: en función de la densidad de corriente aplicada y otro en función de la protección obtenida. No obstante, el criterio más apto y universalmente aceptado es el del potencial mínimo que debe existir en la estructura. Este potencial debe ser medido

con un electrodo de referencia. El criterio de potencial mínimo se basa en los estudios realizados por el Profesor Marcel Pourbaix, en 1939, quien estableció a través de un diagrama de potencial de electrodo vs pH del medio equivalente a -850mV con relación al electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre, observando una zona de inmunidad definida para el acero. El criterio de potencial mínimo de protección que se utiliza es de -850mV respecto al electrodo de referencia de Cu/SO₄Cu como mínimo y permitiendo recomendar, un máximo de potencial entre los -1200 y -1300mV sin permitir valores más negativos [8], ya que se tiene el riesgo de sobreproteger la estructura y esto afecta de manera contundente al material a proteger y a la pintura. Cuando hay sobreprotección existe una reacción catódica de reducción de hidrógeno que se manifiesta como delaminación catódica, así como también fragilización en el material inducido por hidrógeno [9].

Cuando dos metales diferentes A y B (cátodo y ánodo)[10] se conectan y se sumergen en un electrolito, se desarrolla un flujo de corriente a través del electrolito; de tal manera que los aniones entran en el seno de la solución en el ánodo y mismo tiempo los electrones se mueven de este electrodo hacia el cátodo a través del conductor metálico. La velocidad o rapidez de la corrosión depende de: la cantidad de corriente que fluye, la fuerza electromotriz total, las resistencias óhmicas y no óhmicas del circuito.

Existen mecanismos mediante los cuales se retarda la corrosión al aplicar la protección catódica:

Reducción del potencial de la reacción del metal, de tal manera que el proceso catódico se desarrolla en todas las áreas del mismo, así que se evita la reacción[11]:



El electrolito adyacente a la superficie del cátodo es más alcalino debido a las reacciones de reducción del oxígeno y a los iones hidrógeno.

El incremento del pH cerca del cátodo producirá la precipitación de algunas sales insolubles, tales, como CaCO₃ y Mg(OH)₂ que se depositan en el metal produciendo una incrustación calcárea que lo protege.

Los principios de la protección catódica se ilustran mediante el uso de los circuitos equivalentes y son útiles para la demostración de ciertos aspectos teóricos.

En la interfase metal-electrolito existe una fuerza electromotriz o voltaje. Cuando la corriente fluye aquella cambia de tal manera que, con bastante aproximación se puede representar al metal y al electrolito como una resistencia en serie con una fuente de fuerza electromotriz.

Una celda de corrosión se representa también por un circuito equivalente como se muestra en la figura 1.2.2, donde E_a y E_c son los potenciales asociados con el ánodo y cátodo respectivamente. El metal tiene una resistencia R_m, R_a es la resistencia de ánodo y R_c la resistencia del cátodo. Por ley de Ohm, la corriente que fluye en la celda sería:

$$\frac{E_a - E_c}{R_m + R_a + R_c}$$

La corriente que fluye en la celda es la causa de la corrosión del ánodo y dicha corriente sería proporcional a la velocidad de corrosión [12].

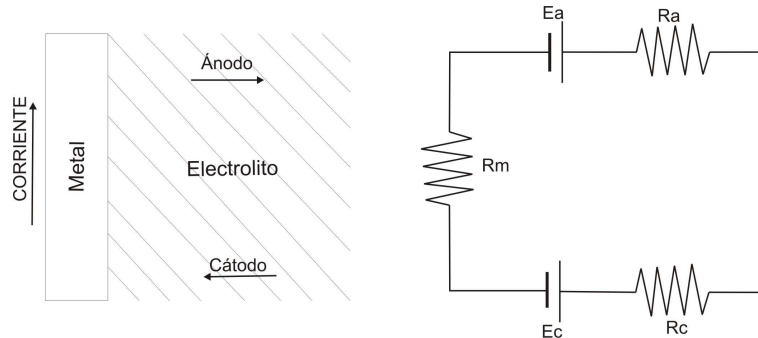


Figura 1.2.2: Circuito equivalente que representa una celda de corrosión.

La figura 1.2.3 muestra el circuito equivalente eléctrico para una celda simple de corrosión (figura 1.2.2) reconfigurado con $R_m=0$, más un circuito eléctrico adherido. Este circuito consiste de una fuente de corriente directa, donde el potencial del circuito adherido es E_x y la resistencia es R_x , las corrientes que fluyen en el circuito son; i_a corriente anódica, i_c corriente catódica y i_x la corriente del circuito externo. Por ley de Kirchoff,

$$i_a + i_x = i_c$$

y

$$E_a = i_a R_a + E_c + i_c R_c .$$

Sustituyendo i_c .

$$E_a = i_a R_a + E_c + R_c(i_x + i_a) .$$

Para prevenir la corrosión no debe existir reacciones anódicas, por tanto i_a debe ser cero o negativo. $i_a=0$

$$E_a = E_c + R_c i_x$$

Así en una celda de corrosión es posible evitar la corrosión que ocurre en el ánodo por medio de una corriente externa impuesta, este método de prevención de la corrosión es llamada protección catódica.

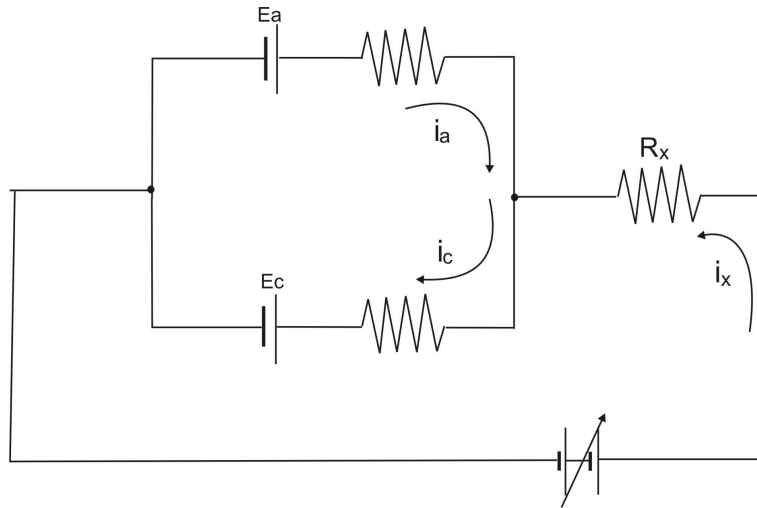


Figura 1.2.3: Circuito equivalente que representa una celda de corrosión con protección catódica.

La figura 1.2.4, presenta los mismos efectos pero desde el concepto de la polarización y tanto E_c como E_a representan los potenciales de equilibrio de las medias celdas anódica y catódica que constituyen la reacción de corrosión. La intersección de E_c/I y E_a , en el punto P, es el potencial de corrosión, que corresponde con I_{corr} , que es la velocidad de corrosión. La reducción en el potencial producida por la corriente catódica de magnitud C^* , incrementará la velocidad de los procesos catódicos hasta I_c y reducirá la velocidad del proceso anódico hasta I_a . La reducción del potencial del ánodo hasta C'' requiere una corriente catódica de magnitud C^* y aquí se observa que C'' corresponde con E_a , el potencial de equilibrio del ánodo. Las corrientes superiores de magnitud C^* provocarán una reacción catódica en las áreas del metal que originalmente fueron anódicas, E_a y K[13].

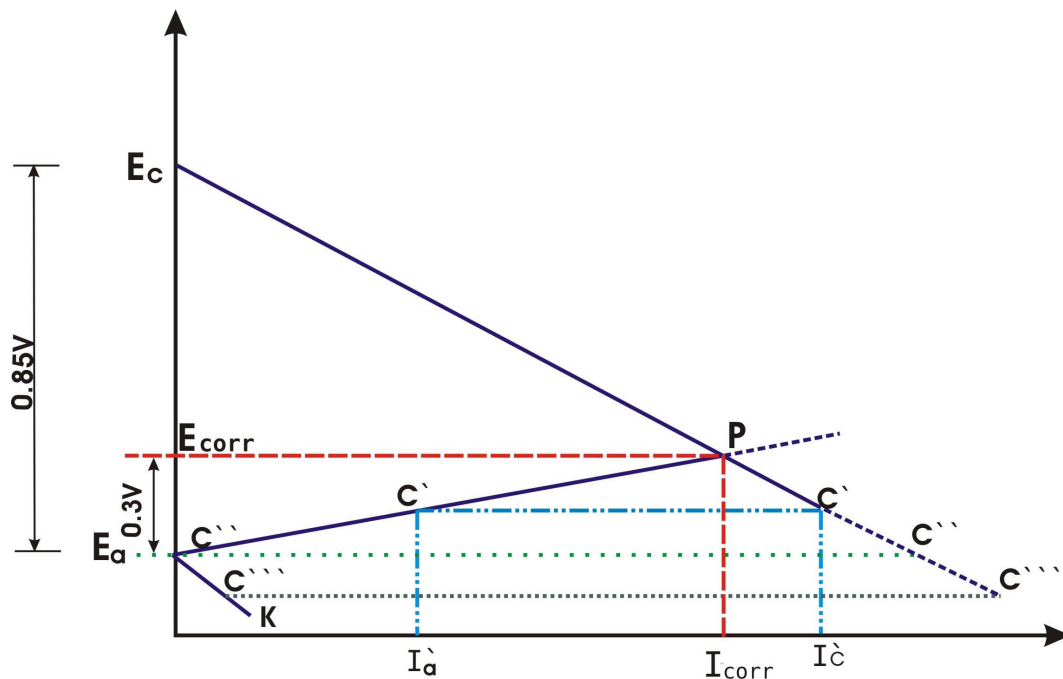


Figura 1.2.4: Sistema de protección catódica.

El potencial del metal corroyble se disminuye mediante el uso de una fuente externa y un ánodo no reactivo o bien, mediante un metal más básico, el cual, debido a su baja afinidad electrónica, origina un paso de corriente hacia el metal que se trata de proteger.

1.3. TIPOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

1.3.1. ÁNODOS GALVÁNICOS O DE SACRIFICIO.

Se fundamenta el principio de la corrosión galvánica en donde un metal más activo es anódico con respecto a otro más noble, disolviéndose el metal anódico y conservándose el catódico (ver figura 1.3.1).

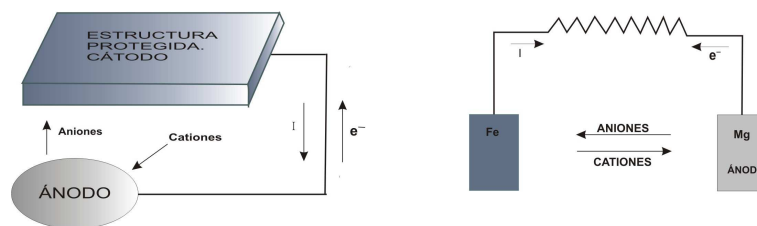


Figura 1.3.1: Sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio [10,14]

En la protección catódica por ánodos de sacrificio se utilizan metales anódicos conectados al metal a proteger. La diferencia de potencial existente entre el metal anódico y el metal a proteger es de bajo valor por que este sistema se utiliza en pequeños requerimientos de corriente y medios de baja resistividad.

1.3.1.1. CARACTERÍSTICAS DE UN ÁNODO DE SACRIFICIO.

- Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura a proteger. Normalmente se desea proteger acero. Sin embargo el potencial no debe ser excesivamente negativo, ya que esto causará un gasto superior, también puede causar al material a proteger fragilización por hidrógeno y desprendimiento del recubrimiento, si es que la estructura está recubierta. El potencial práctico de disolución está comprendido entre -0.95V y -1.7V .
- Capacidad de drenaje de corriente suficientemente elevada (A-h/ Kg).
- Buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo.
- Bajo costo.

El ánodo deberá ocupar una posición más elevada en la tabla de potenciales en la serie electroquímica, tabla 1.3.1. Los metales que tienen potenciales negativos se comportan como ánodos con el electrodo de hidrógeno y tienen tendencia a entrar en la solución en forma de iones, los metales que tienen potenciales positivos se comportan como cátodos con el electrodo de hidrógeno y tienen tendencia a salir de la solución. Los metales que están arriba en la serie electroquímica reaccionan fácilmente y son poco resistentes a la corrosión. Por ejemplo: el hierro reemplazará al cobre en una solución de cobre, en otras palabras, el sulfato de cobre oxidará el hierro. La serie dice

si un metal será atacado por un ácido en forma espontánea, es decir, sin suministrar energía. Los metales que están arriba del hidrógeno, son atacados por los ácidos debido a que desplazan al hidrógeno. Existen excepciones, por ejemplo: el cobre no reacciona espontáneamente con los ácidos de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$. Debido a que esta reacción es endotérmica; pero si existe oxígeno presente, la reacción será exotérmica, por lo tanto espontánea: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. La magnitud del potencial generado cuando dos metales forman una celda galvánica. Por ejemplo el cobre y el aluminio forman una celda con una diferencia de potencial grande: $(-0.345 - 1.67) = - 2.015$ Volts Cu Al. El aluminio y el magnesio tienen una celda débil $(2.34 - 1.67) = 0.57$ Volts Mg Al.[13].

Existen varias excepciones en la información que proporciona la serie electroquímica de los metales debidas al fenómeno de pasivación de los metales. Algunos metales no se comportan como lo indica la serie electroquímica, por ejemplo, el cromo y el acero inoxidable se vuelven pasivos o exhiben pasividad debido a la formación de una película protectora de su superficie. Esta película puede ser de óxido o de oxígeno absorbido. El aluminio se encuentra en la serie cerca de extremo activo, pero en su superficie puede formarse una película de óxido de aluminio que lo vuelve pasivo. El plomo que está arriba del hidrógeno en la serie resiste el ácido sulfúrico menos de 90 % debido a que se forma una película protectora de sulfato de plomo, pero si la concentración es mayor a 90%, la película se disuelve y el plomo pierde su pasividad volviéndose activo. El titanio y las fundiciones de hierro con alto contenido de silicio, forman una película de sílice. Debe enfatizarse que un metal pasivo puede convertirse en activo si las condiciones del medio ambiente cambian; en otras palabras, un metal o una aleación se comportan como activo o como pasivo en relación con algún medio ambiente particular.

Tabla 1.3.1: Serie electroquímica de los metales.

	<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>		<i>Potencial E°</i> , <i>VA 25°C</i>		
NEGATIVO	Li + / Li	Li + 1e ⁻	⇌	Li	-3.045	ACTIVO
	K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻	⇌	K	-2.925	
	Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻	⇌	Cs	-2.923	
	Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Ba	-2.90	
	Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Sr	-2.89	
	Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Ca	-2.87	
	Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻	⇌	Na	-2.714	
	Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Mg	-2.37	
	Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻	⇌	Al	-1.66	
	Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Mn	-1.18	
	Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Cr	-0.913	
	V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻	⇌	V	-0.876	
	Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Zn	-0.762	
	Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻	⇌	Cr	-0.74	
	Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Fe	-0.44	
	Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Cd	-0.402	
	In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻	⇌	In	-0.342	
	Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Co	-0.277	
	Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Ni	-0.250	
	Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Sn	-0.136	
	Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Pb	-0.126	
	Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻	⇌	Fe	-0.036	
	H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻	⇌	H ₂	0.000	
	Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Cu	0.337	
	Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Hg	0.789	
	Ag ²⁺ / Ag	Ag ²⁺ + 1e ⁻	⇌	Ag	0.799	
	Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Hg	0.857	
	Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Pd	0.987	
	Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻	⇌	Pt	1.19	
POSITIVO	Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻	⇌	Au	1.50	NOBLE

Los materiales utilizados como ánodos galvánicos en la protección catódica con mayor frecuencia por su buen funcionamiento y su bajo costo son: Aluminio, Zinc y Magnesio.

1.3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ÁNODOS DE ALUMINIO, ZINC Y MAGNESIO.[15] .

Magnesio: Los ánodos de magnesio tienen un alto potencial con respecto al hierro y están libres de pasivarse. Están diseñados para obtener el máximo rendimiento posible, en su función de protección catódica. Los ánodos de magnesio son apropiados para oleoductos, pozos, tanques de almacenamiento de agua, incluso cualquier estructura que requiera protección catódica temporal. Se utilizan en estructuras metálicas enterradas en suelos de baja resistividad hasta 3000 Ω -cm (ver tabla 1.3.2).

Zinc: Estos ánodos se utilizan para proteger estructuras en agua de mar o en suelos de resistividad eléctrica de hasta 1000 Ω -cm. En la figura 1.3.2 se observan ánodos de Zn cilíndricos.



Figura 1.3.2: Ánodos de Zinc cilíndricos.

Aluminio: Este tipo de ánodos se utiliza para proteger estructuras inmersas en agua de mar. Sus ventajas están relacionadas a su mayor capacidad de drenaje de corriente (2965 A-h/kg. Ver tabla 1.3.2). Debido a estas características un ánodo de aluminio de igual volumen que uno de zinc otorga una similar protección y vida útil que aquel. Como el peso específico del aluminio es aproximadamente un tercio del zinc, un kilo de aluminio equivale en protección y vida útil a casi 3 kilogramos de zinc, con lo que el costo de la protección es mas bajo, aun cuando el valor del aluminio por kilogramo es más caro. En la figura 1.3.3 se observan dos tipos de ánodos de aluminio.

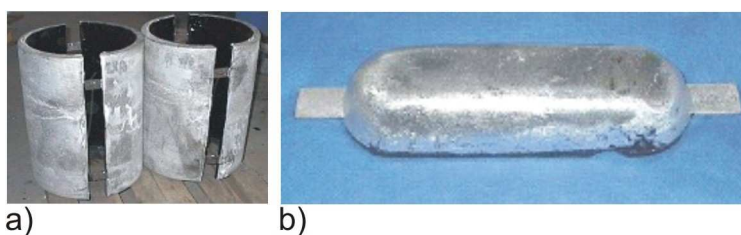


Figura 1.3.3. Ánodos de sacrificio de aluminio, a) ánodos tipo brazaletes y b) tipo trapezoide.

Tabla 1.3.2: Propiedades de los ánodos de Aluminio, Zinc y Magnesio.

	ÁNODO ZINC	ÁNODO MAGNESIO	ÁNODO ALUMINIO
EFICIENCIA	95%	50%	95%
RENDIMIENTO A-h/Kg	778	1102	2817
CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE A-h/Kg	820	2204	2965
POTENCIAL DE TRABAJO (VOLTIO) RESPECTO AL POTENCIAL DE H	-1.10	-1.45 A -1.70	-1.10
PESO ATÓMICO (g)	65.38	24.32	26.97
VALENCIA	2	2	3
PESO ESPECÍFICO A 20 °C, g/cm³	7.14	1.74	2.7
RELLENO	50%YESO;5 0%Bentonita	75%Yeso;20%Bentonita; 5% Na ₂ SO ₄	
RESISTIVIDAD DEL MEDIO Ω-cm	20-1000	800-3000	20-400
DESCRIPCIÓN DEL MEDIO.	MAR Y PANTANOS	SUELOS AGRESIVOS	MAR, PANTANOS Y LECHOS MARINOS

Una forma de mejorar el funcionamiento de los ánodos enterrados es utilizando un relleno llamado “*Bakckfill*”. Este rodea completamente al ánodo produciendo mayor eficiencia, desgaste homogéneo del ánodo, absorbe humedad del suelo manteniendo dicha humedad permanente y evita efectos negativos de los elementos del suelo sobre el ánodo. La composición típica del “*Backfill*” es yeso (CaSO₄), bentonita, sulfato de sodio y la resistividad de esta mezcla varía de 50 a 250 Ω-cm.

1.3.2. CORRIENTE IMPRESA.[10,15]

En este sistema se mantiene el mismo principio fundamental, pero tomando en cuenta las limitaciones del material, costo y diferencia de potencial con los ánodos de sacrificio, se ha ideado este sistema mediante el cual, el flujo de corriente requerido, se origina de una fuente generadora continua regulable o simplemente se hace uso de rectificadores, que alimentados por corriente alterna ofrecen una corriente eléctrica continua apta para la protección de la estructura. El terminal positivo de la fuente debe siempre estar conectado a la cama de ánodos, a fin de forzar la descarga de corriente de protección para la estructura. Este tipo de sistema trae consigo el beneficio de que los materiales a usar en la cama de ánodos se consumen a velocidades menores, pudiendo descargar mayores cantidades de corriente y mantener una vida más amplia.

Todo elemento metálico conectado o en contacto con la terminal positiva de la fuente de poder e inmerso en el electrolito es un punto de drenaje de corriente forzada y por lo tanto de corrosión (ver figura 1.3.4).

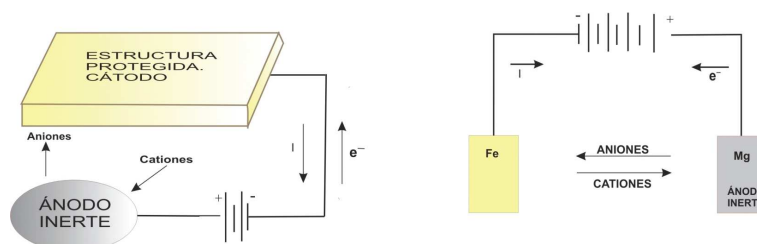


Figura 1.3.4: Sistema de protección catódica por corriente impresa.

Un rectificador es un mecanismo de transformación de corriente alterna a corriente continua, de bajo voltaje, mediante la ayuda de diodos de rectificación, comúnmente de selenio o silicio y sistemas de adecuación regulable manual o automática, a fin de regular las características de la corriente, según las necesidades del sistema a proteger.

1.3.2.1. TIPOS DE ÁNODOS EN CORRIENTE IMPRESA.

FERROSILICIO: Este ánodo es apto para terrenos de media y baja resistividad. Se coloca en el suelo relleno de carbón de coque. A intensidades de corriente baja (1 Amp) su vida útil es prácticamente ilimitada. Su consumo oscila a intensidades de corriente altas entre 0.5 y 0.9 Kg/A-Año.



Figura 1.3.5: Ánodos de ferrósilicio.

CHATARRA DE HIERRO: Es tipo de ánodo es aconsejable en terrenos de resistividad elevada. Para un mejor funcionamiento se debe rodear de un relleno artificial de carbón de coque. Su consumo promedio es de 9 Kg/A-Año.

TITANIO PLATINADO: Este ánodo es apto para estructuras inmersas en agua de mar aunque también es aconsejable para agua dulce y suelos. La característica principal de este material es que a pequeños voltajes (12 VCD), se pueden obtener intensidades de corriente altas, siendo su desgaste perceptible. En agua de mar tiene limitaciones, la tensión nunca debe pasar de 12 VCD, ya que a tensiones más elevadas podrían ocasionar el desprendimiento de la capa de óxido de titanio y como consecuencia el deterioro del ánodo. En aguas dulces que no contengan cloruros, este ánodo puede ser utilizado a tensiones de 40-50 VCD.

Es posible que habiendo decidido utilizar el sistema de corriente impresa, no se disponga en la zona líneas de corriente eléctrica. Se pueden utilizar otras fuentes de corriente tales como baterías, motores generadores o generadores fotoeléctricos.

1.4. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

1.4.1. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

La técnica de extrapolación de Tafel, está basada en la aproximación de alto campo de la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación se aplica a las reacciones electroquímicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. A este fenómeno se le conoce como control activacional y al potencial correspondiente como potencial de activación.

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right] \quad (1.4.1)$$

Donde β es el factor de simetría, T la temperatura del sistema, R la constante de gases ideales, F la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados en el proceso, η el sobrepotencial aplicado, i_0 la densidad de corriente de corrosión y i_t la corriente total.

El valor de los coeficientes de Tafel depende del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La ecuación de Butler-Volmer describe la cinética del proceso de transferencia de carga de una manera global, independientemente del mecanismo, a partir de tres magnitudes: densidad de corriente de corrosión, coeficiente anódico y coeficiente catódico.

La figura 1.4.1 es la representación gráfica en la que la densidad de corriente está en escala logarítmica como función del potencial.

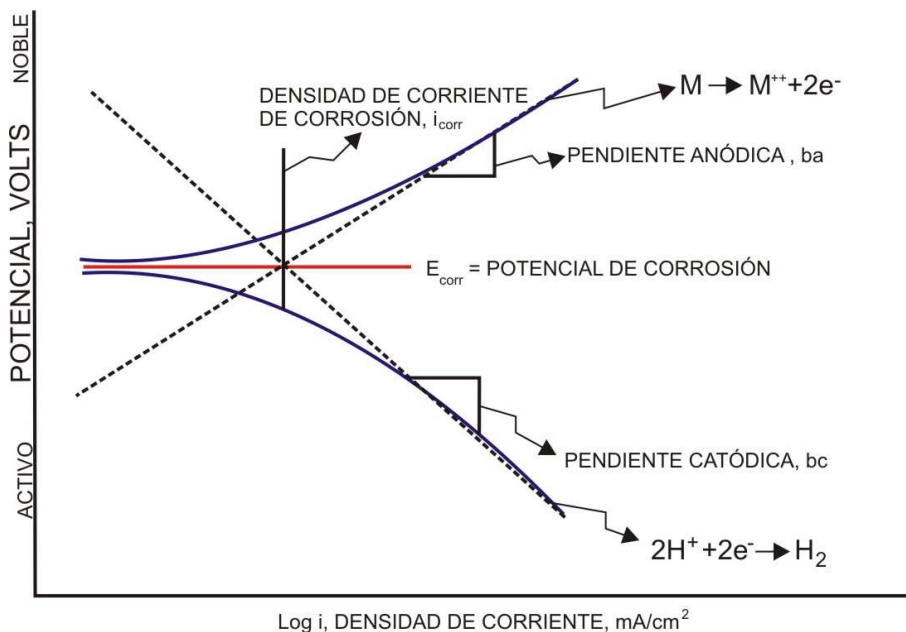


Figura 1.4.1: Diagrama de polarización catódica y anódica[13].

Cuando el sobre potencial anódico, $\eta_a \gg 100-200$ mV, el termino catódico en la ecuación 1.4.1 es despreciable matemáticamente, por lo que prevalece únicamente la parte anódica. Esta región de la curva es llamada región anódica o zona tafeliana y se describe como,

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right]. \quad (1.4.2)$$

Tomando los logaritmos,

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \frac{i_a}{i_0}. \quad (1.4.3)$$

Al convertir a logaritmo base 10 se obtiene la recta de Tafel anódica y también se definen las constantes de Tafel,

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_a - 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_0, \quad (1.4.4)$$

$$\eta = (\log i_a), \quad (1.4.5)$$

$$\eta = a + b_a \log i. \quad (1.4.6)$$

De la misma forma para la rama catódica, cuando el sobre potencial tiende a valores muy negativo, $\eta_c \gg 100-200$ mV, se describe,

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right], \quad (1.4.7)$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{i_a}{i_0}. \quad (1.4.8)$$

La recta de Tafel catódica es,

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \log i_c - 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \log i_0. \quad (1.4.10)$$

Cuando se obtiene la curva de polarización como se muestra en la figura 1.4.1, se obtienen las rectas, el inverso de las pendientes de estas, es el de los coeficientes de Tafel.

Para polarizaciones pequeñas las curvas de polarización se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Para $\eta=0$,

$$i_a = i_c = i_{corr}. \quad (1.4.11)$$

1.4.2. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p .

Los investigadores Stern y Geary [16] desarrollaron la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}. \quad (1.4.12)$$

$$B = \frac{(ba)(bc)}{2.303(ba + bc)}, \quad (1.4.13)$$

donde ba y bc son las pendiente de Tafel anódica y catódica respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ecuación 1.4.12) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización (R_p). Esta ecuación describe la ya conocida ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (1.4.13) presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Es necesario que exista un comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable [16].

La técnica de Resistencia a la Polarización de una manera directa no proporciona un valor de la velocidad de corrosión inmediata. Una forma de obtener la velocidad de corrosión es, realizando la técnica de Extrapolación de Tafel para obtener los valores de las pendientes anódicas y catódicas. Así que con el valor de las pendientes y valor de R_p se podrá obtener el valor de la velocidad de corrosión.

Por otro lado, algunos autores afirman [16] que el valor de las pendientes de Tafel oscilan entre 60 y 120 mV/década y han optado por tomar el segundo valor, así que se obtiene un valor de $B=26$. Este valor de B se tiene que tomar con reserva ya que el valor de las pendientes no siempre es el mismo [17].

En muchos casos se desea obtener el comportamiento de la velocidad de corrosión como función del tiempo. Si se obtienen valores de R_p como función del tiempo, como

R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, entonces se podrá observar un comportamiento aproximado de la velocidad de corrosión con solo saber los valores de R_p , sin conocer el valor de las pendientes de Tafel.

La técnica de R_p es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler- Volmer y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Al emplear la técnica de R_p , el material a evaluar debe estar inmerso en un electrolito de baja resistividad y no debe tener alguna película muy resistiva. Dicha técnica toma en cuenta todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica diferencia entre dos exponenciales (ec. Butler-Volmer), del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. En la realidad esta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que cabe recordar que la R_p también se define como:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0}, \quad (1.4.14)$$

o bien

$$\left(\frac{1}{R_p} \right) = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (1.4.15)$$

DIFUSIÓN.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). En estas condiciones es recomendable no utilizar esta técnica. Como una alternativa a este problema se ha realizado una aproximación y se muestra a continuación.

Cuando hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite con una pendiente de Tafel que tiende al infinito. La ecuación de Stern- Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{ba}{2.303R_p}. \quad (1.4.16)$$

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE R_p .

- Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.

- Aplicar un potencial 10-30 mV más negativo que el potencial de corrosión.
- Un minuto después de haber aplicado el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6 V/h (10mV/min.), registrando el potencial y la corriente continuamente.
- Terminar el barrido cuando se alcanza un valor de 10-30 mV más positivo que el potencial de corrosión.
- Graficar la curva de polarización.
- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la grafica ($\Delta E=0$).

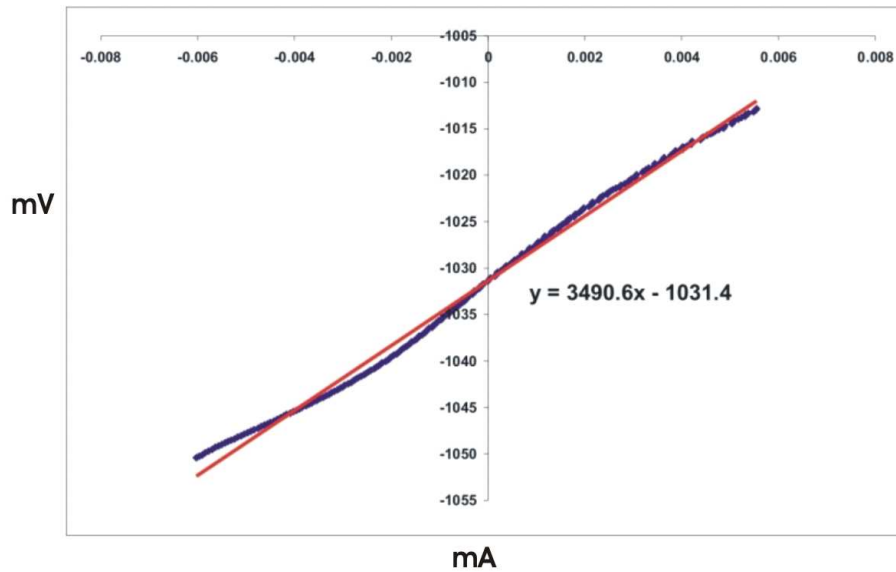


Figura 1.4.2. Representación de una curva experimental de R_p

VELOCIDAD DE BARRIDO CORRECTA.

Mansfeld y Kendig [18] han discutido sobre la importancia de escoger una correcta velocidad de barrido en la medidas potenciodinámicas de la resistencia a la polarización, R_p , la cual es determinada como la pendiente a la curva de polarización en el valor del potencial corrosión.

Un límite para la velocidad de barrido, s_{\max} , es dado como:

$$s_{\max} \leq \frac{\pi \Delta E f_2}{10}, \quad (1.4.17)$$

donde ΔE es la amplitud del barrido (frecuentemente 10 mV) y f_2 es una función de una frecuencia característica correspondiente con el “break point” en baja frecuencia en un diagrama de Bode [19]. El valor de f_2 es dado como:

$$f_2 = \frac{1}{4\pi R_{\Omega} C_{dl}} \left(1 - \frac{1}{R_p} \sqrt{R_p^2 - 4R_{\Omega} R_p - 4R_{\Omega}^2} \right), \quad (1.4.18)$$

donde, R_{Ω} es la resistencia de la solución y C_{dl} es la capacitancia del electrodo.

Otro factor que debe ser tomado en cuenta es la estabilidad del potencial de corrosión durante el barrido.

CAÍDA ÓHMICA.

Para una correcta aplicación de la técnica de resistencia a la polarización es necesario tomar en cuenta la resistencia ohmica.

El valor correcto de R_p medido es R_p^1 que es la suma del valor correcto obtenido por medio de esta técnica, R_p^0 , y la resistencia ohmica R_Ω , que es esencialmente la resistencia del electrolito, pero también puede contener la resistencia de la película del metal. R_p^1 se describe como :

$$R_p^1 = R_p^0 + R_\Omega, \quad (1.4.19)$$

el error experimental relativo, ϵ , es:

$$\epsilon = \frac{R_p^1 - R_p^0}{R_p^0} = \frac{R_\Omega}{R_p^0}. \quad (1.4.20)$$

1.4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA[20].

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica transitoria o pseudoestacionaria. Las medidas de impedancia se han utilizado desde hace mucho tiempo en las investigaciones de electroquímica fundamental. Dos factores han influido en que esta técnica haya tenido una aplicación muy limitada en los estudios de corrosión. Por una parte se requerían equipos electrónicos muy perfeccionados, costosos y al mismo tiempo la interpretación de los datos presentaba cierta dificultad.

Actualmente existe una variedad de equipos electrónicos al alcance de la ingeniería en corrosión. Para el segundo inconveniente, Senda y Delahay [21] propusieron modelos matemáticos para la interpretación de la impedancia faradaica. En los últimos años esta técnica ha tenido un desarrollo extraordinario. La técnica de impedancia ha demostrado ser la más prometedora para separar los distintos fenómenos elementales que tiene lugar sobre el metal que se corroe.

En principio, un proceso electroquímico puede ser modelado por un circuito eléctrico con elementos tales como resistores, capacitores e inductores. Por ejemplo, la reacción de corrosión a menudo puede ser modelada por uno o más resistores. La habilidad para modelar un proceso de corrosión de esta manera se obtiene con el uso práctico de la técnica de impedancia CA. La ingeniería de corrosión puede hacer uso de circuitos CA teóricos establecidos para la caracterización de los procesos electroquímicos de corrosión. Tal caracterización puede facilitar el entendimiento y guiar para una predicción correcta de la velocidad de corrosión y el comportamiento global de corrosión.

Antes de elegir entre algunos de los modelos ya establecidos es necesaria una apreciación global y breve en el proceso de corrosión. El propósito es introducir el significado físico y el uso de los números complejos, los cuales son muy importantes para la interpretación de los datos y la creación de modelos para la técnica de impedancia CA. La corriente directa puede ser vista como corriente alterna en el límite de la frecuencia cero. Bajo condiciones de corriente directa, frecuencia cero, la ley de Ohm puede describirse como:

$$E = i * R. \quad (1.4.21)$$

En este caso, la resistencia está compuesta de una sola o más resistencias reales. Cuando la frecuencia no es cero, como podría ocurrir de la imposición de una corriente alterna la ley de Ohm es:

$$E = IZ. \quad (1.4.22.)$$

Donde Z es la impedancia faradaica. Bajo estas condiciones, la resistencia es causa de todos los elementos del circuito que puedan impedir el flujo de corriente, resistores, capacitores e inductores. El valor de la resistencia creada por capacitores e inductores depende de la frecuencia. El valor de la resistencia creada por un resistor es independiente de la frecuencia. Cuando un voltaje CA (corriente alterna), de función seno o coseno es aplicada a través de un circuito compuesto solo de un resistor, la corriente resultante también es de señal seno o coseno con la misma frecuencia, sin

desfasamiento en el tiempo (sin cambio de fase), pero con diferente amplitud (Ver figura 1.4.3 a). Si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente resultante también será diferente en amplitud y estará desfasada en el tiempo (Ver Fig. 1.4.3 b).

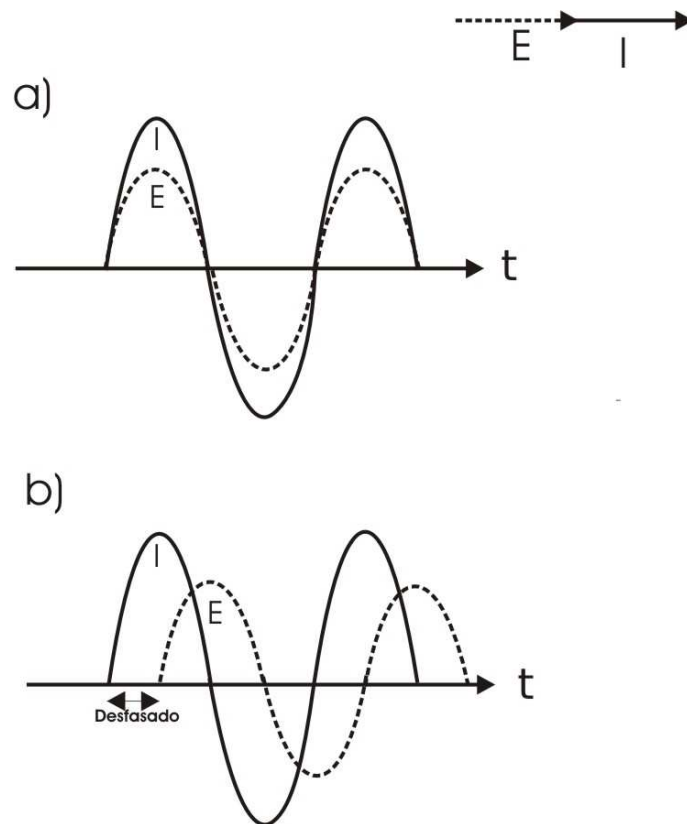


Figura 1.4.3: a) Señal de voltaje y corriente fasados en el tiempo. b) Señal de voltaje y corriente desfasados en el tiempo.

El uso de senos y cosenos matemáticamente es incómodo. Sin embargo, un análisis vectorial puede proporcionar un método conveniente para describir la analogía del circuito en términos matemáticos. La relación entre tal análisis vectorial y los números complejos, proporciona las bases para el análisis de impedancia. Una corriente o voltaje de señal sinusoidal se puede graficar en términos de fasores como se muestra en la figura 1.4.4. En esta figura, la densidad de corriente es una constante de la frecuencia angular, f (hertz) o ω (radianes- $s^{-1}=2\pi f$). En la figura 1.4.4, la componente x está definida como la corriente. Por lo tanto, esta será la componente real del fasor. Por consiguiente, y , es la componente imaginaria. La descripción matemática de las componentes x , y , es:

$$I, \text{real} = I_x = |I| \cos(\omega t). \quad (1.4.23)$$

$$I, \text{imaginaria} = I_y = |I| \sin(\omega t). \quad (1.4.24)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2$$

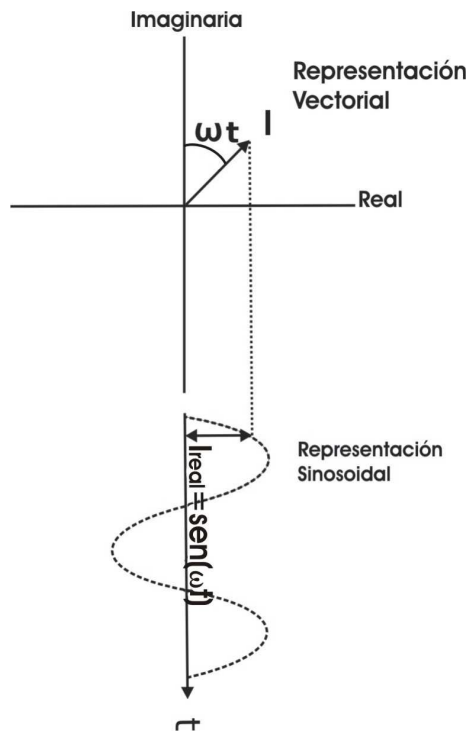


Figura 1.4.4: Relación entre la señal sinusoidal de corriente alterna y su representación como fasor.

El voltaje, E , también se puede graficar como un fasor (magnitud vectorial) con una amplitud propia. La figura 1.4.5 a, corresponde a una señal de corriente y voltaje con la misma amplitud, los dos vectores coinciden con la misma rotación. Esta es una característica de un circuito puramente resistivo [20].

Cuando la señal de corriente y voltaje no tienen la misma amplitud, pero si la misma frecuencia, los dos vectores no coinciden como se observa en la figura, 1.4.5 b. Esto se puede observar cuando se tiene un circuito, en donde la resistencia depende de los capacitores e inductores.

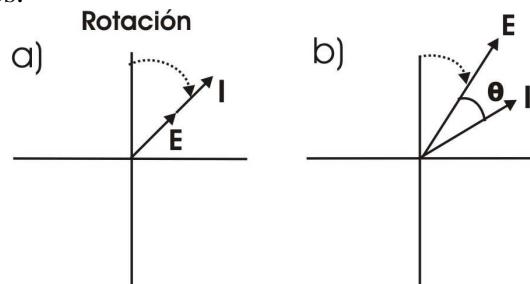


Figura 1.4.5: a) Representación vectorial donde I y E están fasados en el tiempo. b) Representación vectorial donde I y E están desfasados en el tiempo.

En dichas figuras la posición del vector depende de ωt . Además que ambos vectores, corriente y voltaje, están en el mismo punto de referencia. El vector voltaje, E , es dividido entre el vector corriente, I , para obtener resultados en términos de impedancia, como se observa en la figura 1.4.6.

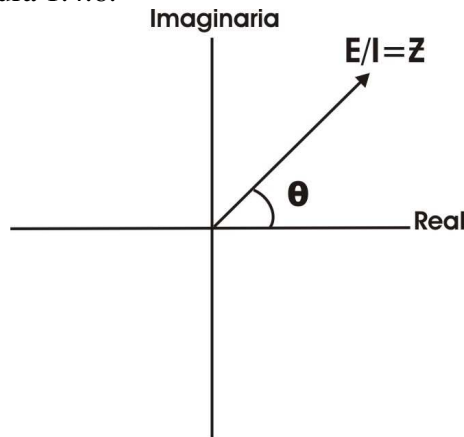


Figura 1.4.6: Vector impedancia.

La convención matemática para separar las componentes, real (x) e imaginaria (y), se obtiene multiplicando la magnitud de la contribución imaginaria por j y reportando los valores real e imaginaria por separado. La ecuación de impedancia es:

$$E = E_{real} + E_{imaginaria} = E' + jE'' \quad (1.4.26)$$

$$I = I_{real} + I_{imaginaria} = I' + jI'' \quad (1.4.27)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (1.4.28)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (1.4.29)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (1.4.30)$$

El objetivo de la técnica de impedancia AC, es tener valores de Z , Z' , Z'' y entonces hacer uso de las analogías de un circuito simple con el modelo de respuesta. Si la amplitud del voltaje inducida al sistema se mantiene en valores bajos (10 mV o menor), la medida de respuesta a menudo esta compuesta de una serie de resistores capacitores e inductores. Entonces, el electrodo se modela en términos de series, como resistores, capacitores, etc. Los tres elementos básicos de un circuito son escritos como se muestra en la tabla 1.4.1.

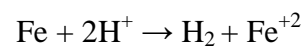
En la tabla 1.4.1 se muestra que la resistencia solo tiene contribución real. Es decir la respuesta de una resistencia sería paralela al eje real de la x , independientemente de la frecuencia. El capacitor y el inductor, ambos tienen contribuciones completamente imaginaria. Sus contribuciones serían paralelas al eje imaginario. El objetivo de la técnica de impedancia es tener el modelo del proceso de corrosión en términos de los elementos del circuito, tales como se han mostrado en la tabla 1.4.1 y de este modelo ser capaz de sacar conclusiones acerca de la característica del proceso de corrosión.

Tabla 1.4.1: Elementos básicos de un circuito equivalente.

Elemento	Impedancia	
Resistor (— — — — — —)	$Z=R$	
Capacitor (— — — — — —)	$Z=-1/j\omega C$	$\omega=2\pi f$
Inductor (— — — — — —)	$L=j\omega L$	$\omega=2\pi f$

PROCESO DE CORROSIÓN SIMPLE.

El tipo de proceso de corrosión más simple sería el de la combinación de una reacción de corrosión y una doble capa. Un ejemplo de este tipo de proceso de corrosión uniforme es el que presenta una reacción química. Por ejemplo, la corrosión de acero al carbón en ácido sulfúrico 1 molar. La reacción de corrosión es:



Esta reacción puede ser representada por un simple resistor. La doble capa es creada en el metal que está en contacto con algún agente oxidante, como agua u oxígeno. El último componente tendería a ionizarse en agua, de tal forma que la superficie se carga. Los iones estarán presentes en la capa del líquido adyacente a la superficie del metal para balancear la carga de la superficie. Este modelo responde a una señal de voltaje de una manera análoga al de un capacitor. Si la componente real Z' y la componente negativa, imaginaria, $-Z''$, son medidas como función de la frecuencia y se grafican una contra otra para representar un proceso de corrosión simple. La grafica aparecería como se muestra en la figura 1.4.7 y es llamada diagrama de Nyquist.

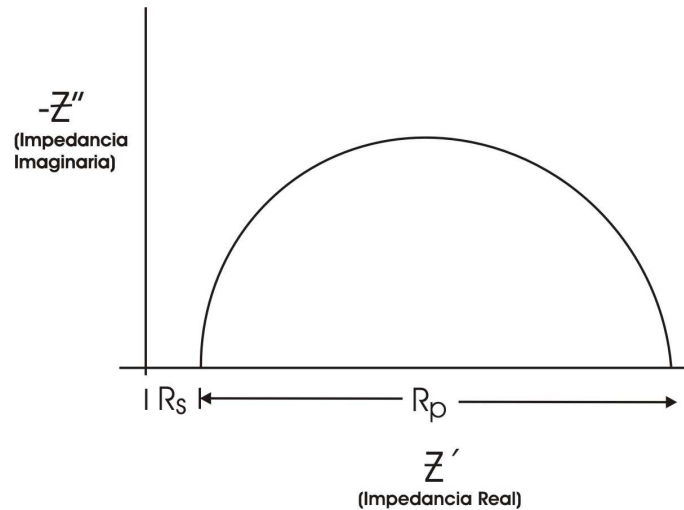


Figura 1.4.7: Diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple por transferencia de carga.

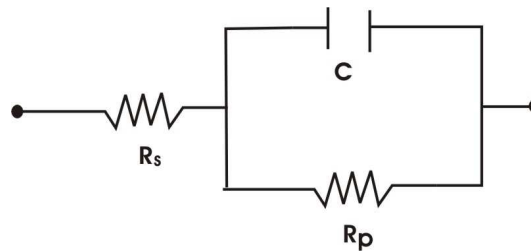


Figura 1.4.8: Circuito equivalente que modela el proceso de corrosión del diagrama 1.4.7.

Para este proceso de corrosión, el circuito eléctrico correspondiente es el mostrado en la figura 1.4.8. En el circuito está una resistencia, R_p , que está en paralelo a un capacitor, C . El circuito eléctrico completo está en serie con otra resistencia, R_s . Para la técnica de impedancia AC, R_s corresponde a la resistencia de la solución. R_p , es la resistencia a la polarización y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión puede ser estimada utilizando las pendientes de Tafel correspondientes.

En la figura 1.4.8 se describe el proceso de corrosión, la grafica mostrada en la figura 1.4.7 puede ser descrita por la ecuación:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} + \frac{j\omega R_p^2 C}{1 + \omega R_p^2 C^2}. \quad (1.4.31)$$

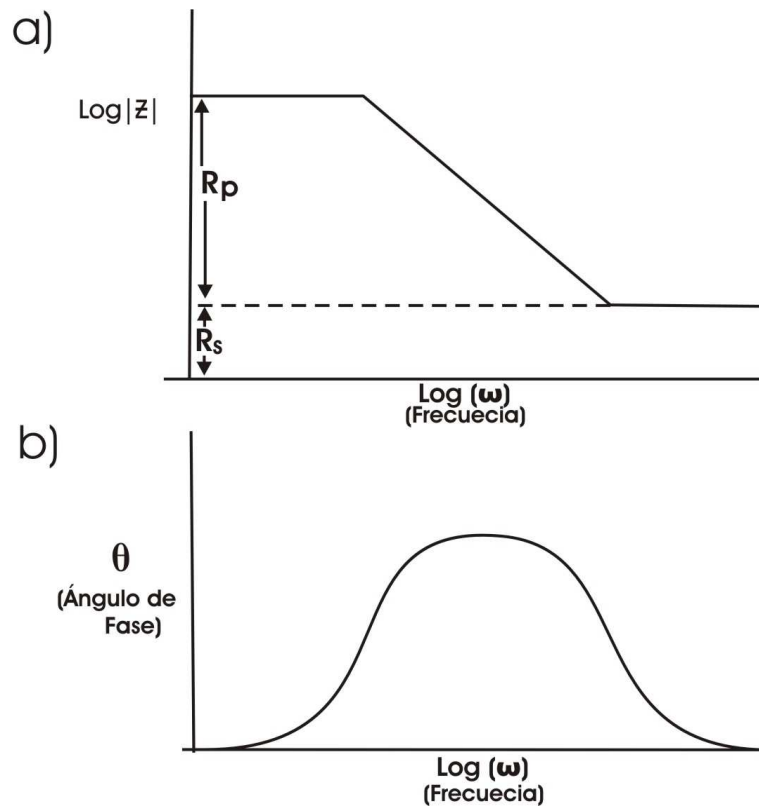


Figura 1.4.9: Diagramas de Bode.

Al examinar la impedancia en los límites de frecuencia adecuados, se puede obtener los valores de R_s (resistencia del electrolito), R_p (resistencia a la polarización) y C (capacitancia) correctamente.

Los diagramas de Bode son una alternativa al uso del circuito mostrado en la figura 1.4.8. Dichos diagramas se presentan en las figuras 1.4.9 a y 1.4.9 b. Estos diagramas proporcionan más información que el diagrama utilizado en la figura 1.4.7, por que la frecuencia está explícita en los diagramas de la figura 1.4.9, pero implícita en la figura 1.4.7. Ciertas características de estos diagramas pueden ser usados para obtener los elementos del circuito, R_s , R_p y C . Por ejemplo, R_s tiene límites en valores de alta frecuencia de Z . R_p es la diferencia entre el límite a bajas frecuencias y el límite a altas frecuencias. La capacitancia de la doble capa puede ser evaluada del pico de los valores del ángulo de fase graficada de acuerdo a:

$$\omega^{\theta \max} = \frac{1}{CR_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_s}}. \quad (1.4.32)$$

Donde $\omega^{\theta \max} = 2\pi f_{\max}$. Desafortunadamente, un gran número de procesos de corrosión no son simples, como el caso de una reacción dominante en el proceso de corrosión representado en el circuito en la figura 1.4.8.

CONTROL DIFUSIONAL.

La velocidad de una reacción química puede ser influenciada por la difusión de uno o más reactantes. Estos en algunos casos son productos que se encuentran en la superficie del metal o están presentes en la solución en la cual está inmerso el metal. Esta situación se presenta cuando la difusión a través de algún tipo de película formada sobre la superficie es el proceso dominante. Generalmente es un gas, para el caso de corrosión en agua de mar el elemento difusivo es O_2 y llega a ser un proceso dominante. Este proceso resulta en que la superficie que generalmente esta cubierta con productos de corrosión o adsorber componentes de la solución.

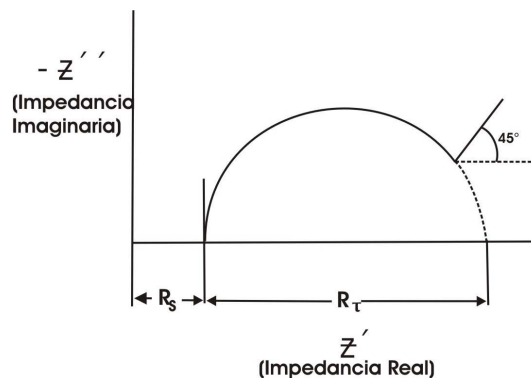


Figura 1.4.10: Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en presencia de difusión.

La impedancia AC responde para un proceso de corrosión, dominado frecuentemente por control de difusión. Este tiene una característica llamada impedancia de Warburg. La grafica de Nyquist (Figura 1.4.8) es creada por este fenómeno. En el límite de baja frecuencia, la corriente es una constante, la cual está desfasada 45° con la señal de potencial que se le ha impuesto al sistema. Al final, la señal de impedancia de respuesta se desvía en muy bajas frecuencias [22]. El sentido práctico de este resultado es que si el control de difusión está en una fase fluida, el proceso de corrosión sería susceptible a algún flujo.

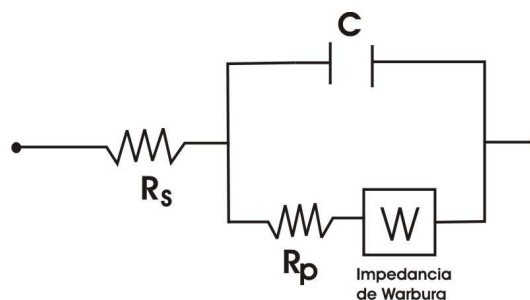


Figura 1.4.11: Circuito equivalente que modela la impedancia de la figura 1.4.10

En el circuito equivalente mostrado en la figura 1.4.11, el término W es la impedancia de Warburg. Crea las condiciones para que las componentes reales e imaginarias de la impedancia sean iguales a bajas frecuencias. El valor de Z para un

sistema controlado por difusión, varía inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia. Los valores de los elementos del circuito pueden ser evaluados por una manipulación apropiada de los datos de la figura 1.4.10. Por ejemplo, para una reacción reversible bajo un control de difusión, la impedancia de Warburg es dada por:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}. \quad (1.4.33)$$

El coeficiente de Warburg, σ , se utiliza para calcular el coeficiente de difusión. Se indica la extrapolación del semicírculo en altas frecuencias en la figura 1.4.10.

INDUCTANCIA.

El diagrama de Nyquist frecuentemente tiene a bajas frecuencias una parte por debajo del eje real. Este comportamiento parece surgir de alguna o varias causas [23, 24], por ejemplo, algún tipo de proceso de adsorción. No existe un acuerdo establecido de la causa del comportamiento inductivo. De hecho se le denomina pseudo-inductivo ya que no es igual a un inductor real [25], pero tiene cierto comportamiento y características muy similares a un inductor. Un ejemplo de un diagrama de impedancia en presencia de inductancia se muestra en la figura 1.4.12.

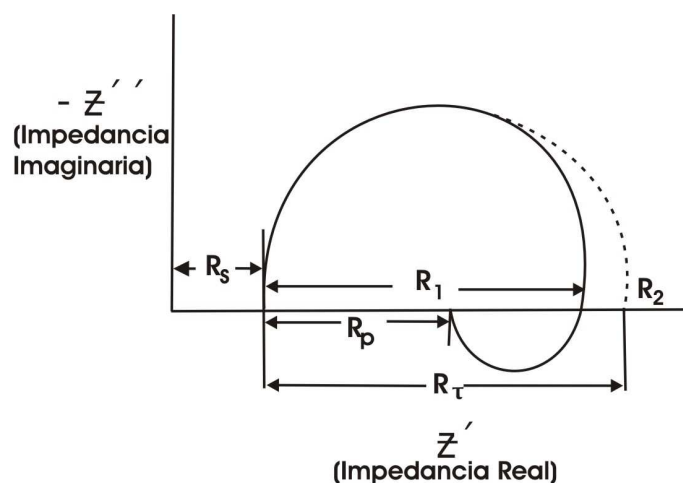


Figura 1.4.12: Diagrama de Nyquist de un proceso de corrosión simple por transferencia de carga en presencia de una pseudo-inductancia.

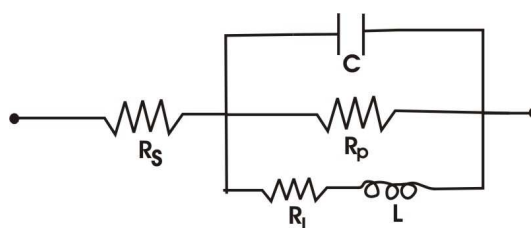


Figura 1.4.13: Circuito equivalente que modela el diagrama de la figura 1.4.12

La resistencia a la polarización, R_p , se define como $R_1 - R_s$ (ver figura 1.4.12), cuando la resistencia a la transferencia de carga, R_t , la cual se define como $R_2 - R_s$ (ver

figura 1.4.12). Usualmente, $R_1 - R_s$ se utiliza para calcular la velocidad de corrosión. Bajo algunas circunstancias $R_2 - R_s$, parece ser más apropiado [23], aunque este caso puede ser único [26]. En cualquier caso, la evaluación de R_s , R_p , y R_t son importantes por que alguno o ambos R_p y R_t se relacionan relacionados con la velocidad de corrosión o con el proceso de corrosión.

Si hay una constante de tiempo, el diagrama de impedancia mostrado en la figura 1.4.12, se modela con el circuito mostrado en la figura 1.4.13. La precisión de los valores de R_p y R_L calculados se determina por comparación de los valores obtenidos de los diagramas de Nyquist y Bode. Así la velocidad de corrosión puede ser estimada en presencia de inductancia.

DEPRESIÓN DEL SEMICIRCULO EN UN DIAGRAMA DE NYQUIST.

En un sistema real, los semicírculos de los diagramas de Niquist en un proceso de corrosión exhiben frecuentemente algún tipo de depresión. Se observan algo aplastados en el eje real. Un ejemplo se observa en la figura 1.4.14. Cole y Cole [27,28] encontraron que este efecto podría describirse aceptando que la constante de tiempo del sistema electrónico, no es constante (su valor depende de la frecuencia), sino que se encuentra entorno a un valor central.

En el caso de la interfase electrónica, esto podría implicar una dispersión de la constante de tiempo a altas frecuencias. Esta dispersión es probable que ocurra en muchos electrodos, debido a que en la práctica la superficie del metal es raramente homogénea. O bien la superficie no es homogénea y la densidad de corriente no es uniforme en la geometría de la superficie.

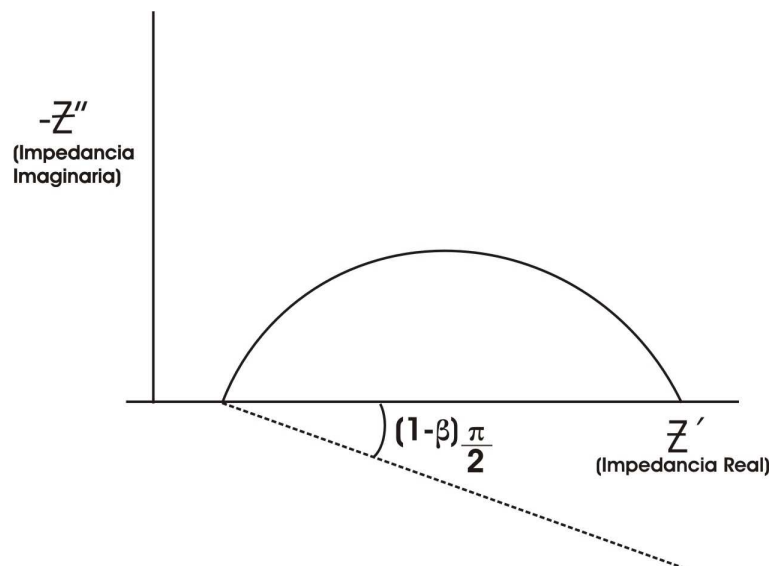


Figura 1.4.14: Diagrama de Nyquist que muestra la depresión del semicírculo.

Así la habilidad para obtener la resistencia a la polarización de este tipo de diagramas es importante, si los datos de la técnica de impedancia serán usados para estimar la velocidad de corrosión. El diagrama creado con tal depresión es mejor descrito por:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (1.4.34)$$

En la ecuación (1.4.34), el término $(j\omega\tau)^\beta$ reemplaza al término $j\omega R_p C$ para el caso cuando $\beta < 1$. En la figura 1.4.7, $\beta = 1$, se ha encontrado que la depresión es consistente con el centro de la circunferencia, como si estuviera situado debajo del eje real. Siendo el ángulo que forma el centro de la semicircunferencia y el eje real. Así que, la velocidad de corrosión se estima, aun en la presencia de tal depresión.

FENÓMENOS MÁS COMPLEJOS.

Cuando un metal está recubierto con una película porosa no conductora, el circuito equivalente debe tomar en cuenta, simultáneamente, la resistencia a la polarización causada por el proceso de corrosión (R_p) y la resistencia del poro (R'_τ). El circuito aparece como se muestra en la figura 1.4.15 [29]. En dicha figura se asume que la corrosión ocurre solo debajo de la película. El circuito puede ser analizado matemáticamente para obtener los valores de los elementos del circuito [30]. En la figura 1.4.15, puede también representar simultáneamente picadura o “*crevice*”. Algunas veces, dos o más constantes de tiempo pueden originarse por un proceso de corrosión.

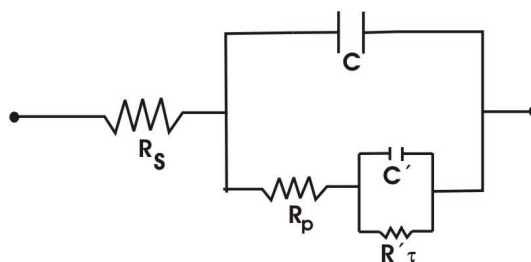


Figura 1.4.15: Circuito equivalente que modela un metal con recubrimiento.

1.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) [31].

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad del campo y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido esta equipado con diversos detectores tales como: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electrón Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colocar los Rayos X generados por la muestra y

realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en superficies pulidas[32].

La forma en que funciona un microscopio electrónico de barrido es la siguiente: se hace que un haz de diámetro pequeño de electrones trace (barra) una región cuadrada (un patrón de rastreo) sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo en sincronía sobre el tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad en función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados desde la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la topografía de la superficie sobre el TRC conforme se traza el patrón de rastreo y esta imagen puede ser vista y fotografiada. Mientras que el MET (microscopio electrónico de transmisión) produce una imagen directa de la muestra, en un MEB se ve la imagen indirecta. El poder de resolución de MEB se determina por medio del tamaño del haz de electrones sobre la superficie del espécimen. La distancia resoluble mínima es casi igual al tamaño del haz en la superficie, por lo cual es de desear el tamaño más pequeño posible del haz. El cañón de electrones actúa como una lente electrostática formando una imagen en el filamento de casi $60\ \mu\text{m}$ de diámetro. Esta imagen actúa como el objeto de la primer lente condensadora y las tres lentes en el MEB tienen la función de reducir el tamaño del haz. También, es función de la tercera lente, L3, enfocar el haz sobre la superficie del espécimen y en ese punto, el diámetro del haz ha sido disminuido por tres lentes a tamaños pequeños como $10\ \text{nm}$ ($100\ \text{Å}$). El haz se muestra en la figura 1.4.16 como una línea segmentada.

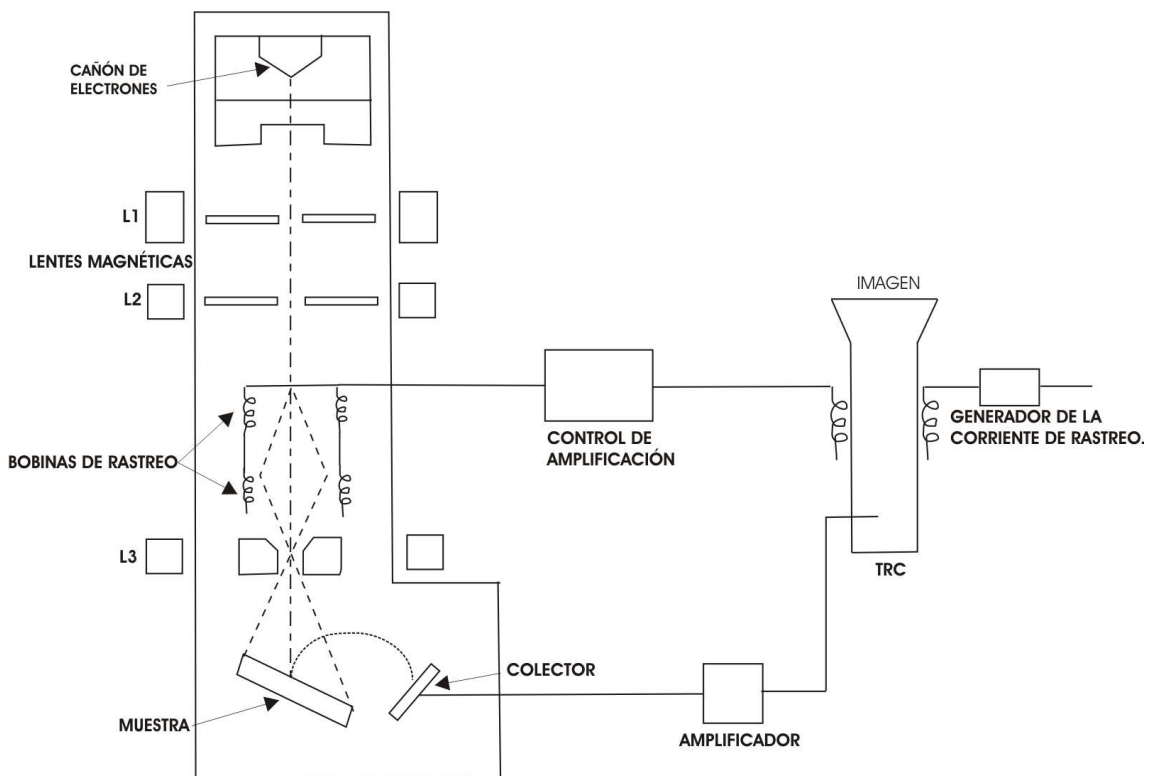


Figura 1.4.16: Descripción esquemática de un MEB.

2.1 CELDA ELECTROQUÍMICA.

Para caracterizar electroquímicamente la aleación de Al-5.5 % at. -Zn 6.5 % at. Mg, bajo condiciones estáticas, se utilizó una celda de acrílico de forma rectangular, con una capacidad de aproximadamente 300 ml. Por la parte superior se le introduce el electrodo de referencia (calomel saturado) y el contraelectrodo (grafito). Por uno de sus lados tiene un orificio circular con un diámetro de 1 cm, éste también cuenta con un empaque y un tornillo, con los cuales se le permite a la probeta tener contacto con el electrolito. Esta celda se esquematiza en la figura 2.1.1

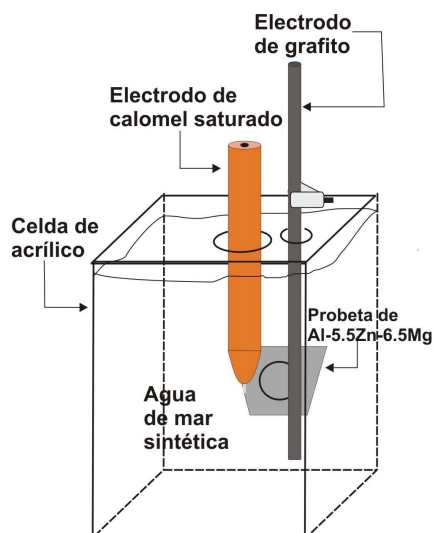
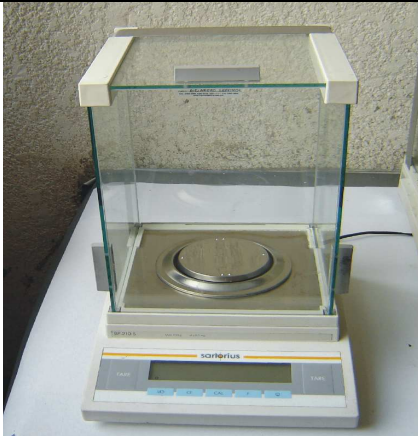





Figura 2.1.1: Representación de la celda de acrílico rectangular.

2.2. EQUIPO.

<p>Potenciostato, Gill A.C. Se utilizó para llevar a cabo las técnicas electroquímicas de EIS, Rp y extrapolación de Tafel.</p>	
<p>Electrodo de referencia de calomel saturado.</p>	

Balanza analítica.	
Sensor de pH.	
Fuente de poder.	
Microscopio electrónico de barrido.	

2.3. REACTIVOS.

Agua de mar sintética, pH 8.2 (Norma ASTM D1141) [33],

Tabla 2.3.1: Reactivos para el agua de mar sintética

10 litros de agua destilada.	
<i>REACTIVO</i>	<i>GRAMOS</i>
NaCl	245.3
MgCl \cdot 6H $_2$ O	52.0
Na $_2$ SO $_4$	40.9
CaCl $_2$	11.6
KCl	6.95

NaHCO ₃	2.01
KBr	1.01
H ₃ BO ₃	0.27
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0.25
NaF	0.03

Los siguientes reactivos están estipulados en la norma NACE TMO190-98 [5].

Solución prelimpieza (solución decapado).

Tabla 2.3.2

50 gramos de NaOH
1000 ml de H ₂ O destilada
HNO ₃ concentrado

La norma NACE TMO190-98 estipula un tiempo de 5 minutos a 82 °C. En la practica se observo que el tiempo estipulado ocasionaba picaduras muy profunda. El mejor tiempo de decapado fue 40 segundos. El mejor tiempo observado en la practica para quitar los residuos negros en el ánodo con HNO₃ concentrado fue de 3 segundos a 120 °C.

Solución postlimpieza,

Tabla 2.3.3

28 gramos de CrO ₃
41 ml de H ₂ PO ₄
1400 ml de agua destilada

Durante 10 minutos a 82 °C.

Solución para el decapado de la malla de acero galvanizado,

Tabla 2.3.4

90 partes de H ₂ O
10 partes de HNO ₃

Sumergir la malla de acero galvanizado en la solución hasta que se observe que todo el galvanizado se ha removido a una temperatura de 49 – 66 °C.

Solución del coulombímetro,

Tabla 2.3.5

100 gramos de CuSO ₄ · 5H ₂ O
27 ml de H ₂ SO ₄
62 ml de etanol
1000 ml de agua destilada

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Para evaluar electroquímicamente la aleación de Al 5.5 % at Zn 6.5 % at. Mg, se utilizó agua de mar sintética como electrolito. También se utilizó el arreglo correspondiente entre el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia de calomel saturado, el contraelectrodo (en este caso fue de grafito) y la celda experimental (ver figura 2.4.1). Los tres electrodos estuvieron lo más cerca posible (3 mm aproximadamente), con el fin de suprimir la caída ohmica y el contraelectrodo estuvo sumergido en el electrolito la mayor área posible. Para todas las pruebas se utilizó un equipo Gill A.C. Las probetas de experimentación fueron desbastadas con papel lija 240, 320, 400 y 600. Al terminar cada desbaste la probeta se giraba 90° con el fin de eliminar las marcas de cada desbaste, después se pulieron en una pulidora (metalserv) y un paño con alúmina de 1.0 y 0.3 μ . Se les hizo limpieza por ultrasonido con agua destilada y al final se secaron con acetona. Todas las pruebas electroquímicas se hicieron en principio por duplicado y en caso que hubiera discrepancias, se procedería a realizar una tercer prueba.

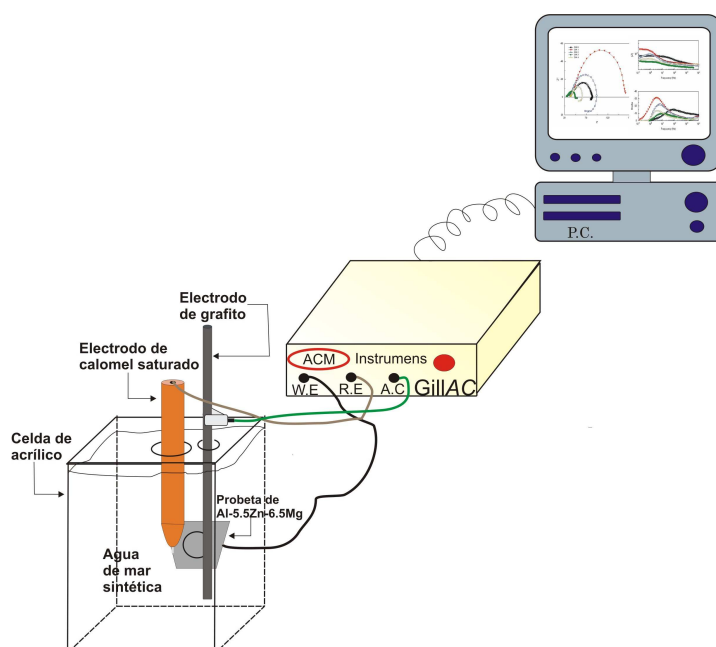


Figura 2.4.1: Celda experimental y arreglo entre el electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contra electrodo, para la caracterización electroquímica del Ánodo de Al-5.5 at.%Zn-6.5 at. %Mg.

2.4.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p .

La técnica de R_p se llevó a cabo para 17 horas midiendo el valor de R_p cada hora. Se hizo otro seguimiento para 18 días midiendo la R_p cada 24 horas. Las pruebas de 17 horas y 18 días se hicieron para condiciones estáticas en una probeta de la aleación de colada. Para aplicar esta técnica se utilizó el equipo Gill A.C. La velocidad de barrido fue 10 mV/min, se aplicó un sobrepotencial de 20 mV en sentido anódico y catódico. Para medir el potencial de corrosión se esperó 40 minutos, tiempo necesario para obtener un estado estacionario.

2.4.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Para llevar a cabo la técnica de extrapolación de Tafel se utilizó una velocidad de barrido de 60 mV/min, con un sobrepotencial de 300 mV en sentido anódico y catódico. Para hacer esta prueba se monitoreo el potencial hasta encontrar un potencial estable (aproximadamente 35 minutos) y así poder empezar los ensayos. Esta técnica se aplico en una probeta de la aleación de colada sin hacerle otra prueba a esta misma probeta.

Para obtener la velocidad de corrosión en mpy (milipulgadas por año) se utilizò las leyes de Faraday.

$$mpy = \frac{1A}{cm^2} \times \frac{1C}{1A \cdot S} \times \frac{1eq.}{96500C} \times \frac{1molFe}{2eq.} \times \frac{56gr}{1molFe} \times \frac{cm^3}{7.8gr} \times \frac{lin}{2.54cm} \times \frac{1000milipulg.}{1pulg} \times \frac{3600s}{1hr} \times \frac{24hr}{1dia} \times \frac{365dias}{1año}$$

2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIS.

Esta técnica se llevó a cabo al mismo tiempo que el ensayo NACE y DNV RPB401. El primer ensayo para 14 días realizando esta técnica cada 24 horas y el segundo ensayo para 4 días, aplicando EIS cada 24 horas. Para aplicar impedancia electroquímica se utilizó un barrido de frecuencia de 10 KHz a 0.1 Hz, se tomaron 60 lecturas por prueba, imponiendo una señal de 10 mV. Para cada prueba electroquímica se utilizaron diferentes secciones de un lingote de colada.

2.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Esta técnica se utilizó para identificar cada fase dentro de la aleación y determinar un análisis de composición puntual. El MEB que se utilizo JEOL JSM 5900LV.

Las probetas se pulieron de la siguiente forma: se desbastaron con papel lija 240, 320, 400 y 600. Al terminar cada desbaste la probeta se giraba 90° con el fin de eliminar las marcas de cada desbaste, después se pulieron en una pulidora y un paño con polvo de alúmina 1.0 y 0.3µm. Para eliminar algún sedimento se procedió a enjuagar y lavar por ultrasonido y finalmente se seco con acetona.

Se atacaron en una solución de 10g de Ano y 90 partes de H₂O durante 2.10 min. (sumergidos) a 60-70 °C. Inmediatamente después se limpiaron con suficiente agua destilada. Finalmente se introdujeron en 50% HNO₃ por dos segundos. Nuevamente se limpiaron con agua destilada y se secaron con acetona [34,35]. Este ataque fue el que dio mejores resultados después de probar con otras soluciones.

2.5 OBTENCIÓN DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA DEL ÁNODO ENSAYO NACE TM0190-98.

PROBETAS

Las probetas que se utilizaron para la obtención la eficiencia bajo norma NACE TM1090-98 fueron de forma cúbica con un orificio en una de sus áreas de modo que se sujetara de un vástago de acero inoxidable recubierto con un barniz aislante. El cubo tenía un volumen de 8 cm^3 . Todas las áreas del cubo se pulieron primeramente con lija No.240, 320, 400 y 600, después con paño y polvo de alúmina 1.0 y $0.3\mu\text{m}$, finalmente se limpio por ultrasonido y se secaron con acetona.

Las probetas de experimentación se montaron por duplicado, una vez perfectamente limpias y libres de grasa, se introdujeron por cinco minutos en la solución prelimpieza (tabla 2.3.2), inmediatamente después se limpiaron con suficiente agua destilada y se seco con acetona. Posteriormente se sumergieron en HNO_3 concentrado durante unos segundos, hasta que los productos negros formados desaparecieran, nuevamente se lavaron con agua destilada y se secaron en una mufla a 120°C durante 15 minutos. Las muestras se depositaron en un desecador, hasta alcanzar la temperatura ambiente y posteriormente y se pesaron por triplicado para proceder a montarse como lo indica el diagrama 2.4.5.

CELDA DE ENSAYO.

Para el cálculo de la eficiencia electroquímica bajo norma NACE se utilizó una celda de acrílico circular de 20 cm de largo y 15 de diámetro, con una capacidad de volumen de aproximadamente 1.5 litros. Esta celda tiene un orificio por la parte inferior, el cual permite introducir un vástago en el que esta sujeto el ánodo. En esta celda se obtiene una distancia de 5.5 cm desde el ánodo que está sujeto del vástago hasta el cátodo (malla de acero galvanizado). Ver figura 2.4.2.

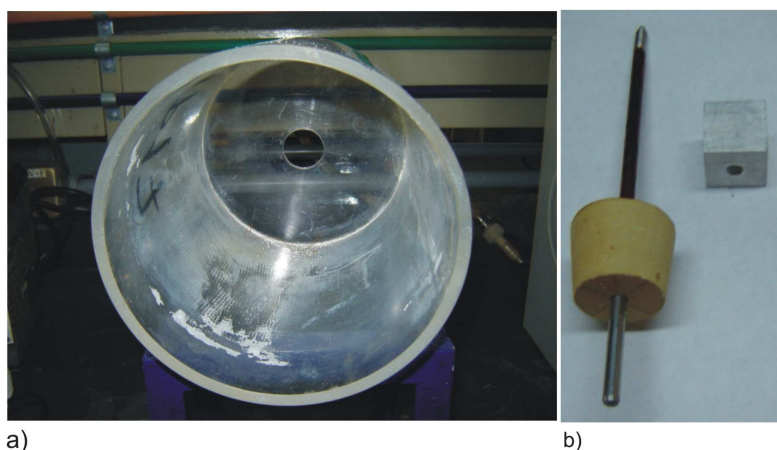


Figura 2.4.2. La figura a) corresponde a la celda de acrílico circular para el calculo de la eficiencia bajo norma NACE. En la figura b) se observa el vástago y el ánodo.

CÁTODO

Por otro lado como cátodo se utilizó una malla de acero galvanizado. Para remover el galvanizado de la malla, se sumergió en una solución de noventa partes de agua destilada y diez partes de HNO_3 a 55°C hasta observar que todo el galvanizado se ha

consumido. La superficie de cátodo debe tener un mínimo de 20 veces la superficie del ánodo como lo estipula la norma NACE TM1090-98.

COULOMBÍMETRO DE COBRE.

El coulombímetro, consta de dos placas (ver figura 2.4.3) de cobre lijadas y limpias, un alambre perfectamente lijado y limpio. Este alambre se secó en la mufla a 120 °C , después de llegar a su temperatura ambiente en un desecador, se peso por triplicado y se obtuvo el promedio. La solución del coulombímetro de cobre se señala en la tabla 2.3.5. Las placas de cobre, el alambre de cobre y la solución del coulombímetro se depositan en el recipiente de acrílico de aproximadamente 10 cm de largo y 7 cm de diámetro (ver figura 2.4.4). El espacio de separación entre las placas y el alambre es de 1.5 cm aproximadamente.

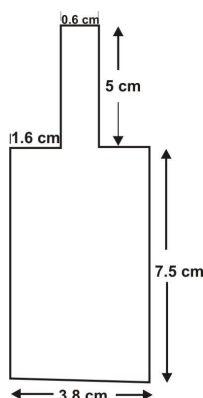


Figura 2.4.3. Tamaño de las placas de cobre.

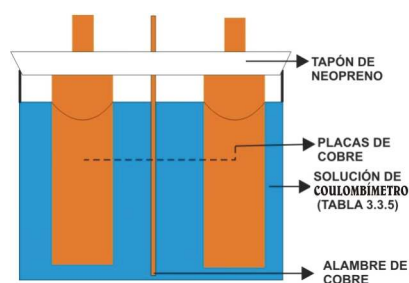


Figura 2.4.4. Esquema de coulombímetro de cobre.

Antes de empezar a montar el sistema se debe asegurar que los pesos de los especímenes y el alambre de cobre estén correctos. Es también importante utilizar guantes de látex del tal forma que los elementos para prueba no tengan algún sedimento, especialmente de grasa.

El coulombímetro se utiliza con el fin de medir la energía ganada en el cátodo que es igual a la masa ganada en el alambre de cobre del coulombímetro.

FUENTE DE PODER

Fuente de corriente constante de 1 a 100 mA, modelo FCC-05, de la marca VIMAR.

La corriente impresa requerida en este ensayo fue de 4 mA/in^2 . Una vez que se han completado todos los elementos se procedió a la instalación como se indica en el diagrama de la figura 2.4.5.

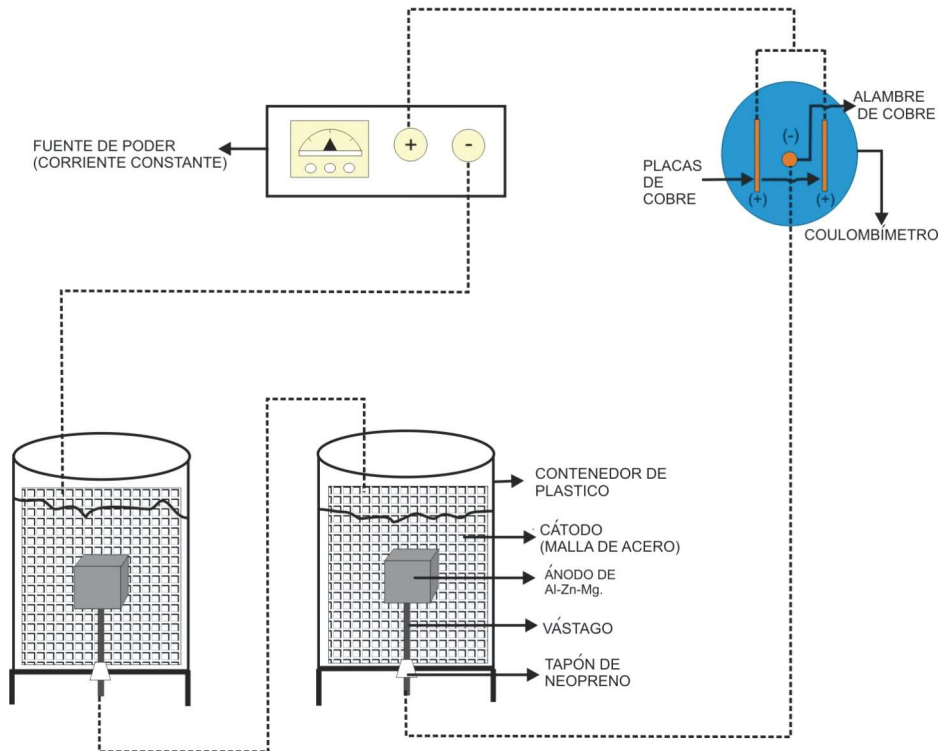


Figura 2.4.5. Diagrama de conexión para el ensayo NACE TM0190-98.

En este trabajo se estudió el efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia, así que se hizo un primer ensayo NACE con la corriente requerida de 4 mA/in^2 o 0.61 mA/cm^2 . El segundo ensayo NACE con el doble de corriente, 8 mA/in^2 . El tercer ensayo NACE con el cuádruple 16 mA/in^2 .

CÁLCULO DE LA EFICIENCIA

$$A \cdot \text{hr/Kg} = (C/w) \cdot 1000$$

Donde,

$$C = 0.8433 \cdot W_{\text{cu}}$$

Donde,

W_{cu} = La masa ganada en el cátodo que es igual a la masa ganada en el alambre de cobre en gramos.

2.6 OBTENCIÓN DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA DEL ÁNODO ENSAYO DNV RPB401[4].

Este ensayo requiere probetas de forma cilíndrica con un diámetro de 10 ± 1 mm y 50 ± 5 mm. La cantidad de material con el que se contaba en este trabajo era insuficiente así que para este ensayo se utilizaron placas de 4 cm^2 , que adaptaron a la celda rectangular (ver figura 2.1.1). En dicha celda se hizo el arreglo cátodo-ánodo, electrodo de referencia (calomel saturado) y contraelectrodo (grafito).

Las probetas de experimentación fueron desbastadas con papel lija No. 240, 320, 400 y 600. Al terminar cada desbaste la probeta se giraba 90° con el fin de eliminar las marcas de cada desbaste, después se pulieron en una pulidora y un paño con polvo de alúmina de 1.0 y $0.3 \mu\text{m}$. Para eliminar algún sedimento se limpió por ultrasonido y finalmente se seco con acetona.

El coulombímetro que se utilizó es de la misma manera que en el ensayo NACE TM0190-98. El cátodo utilizado fue una malla de acero galvanizado a la cual se le quitó el galvanizado como se explicó en el ensayo NACE. El electrolito fue agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D1141.

En la figura 2.4.5 se observa el diagrama de las conexiones para el ensayo DNV RPB401 que es de la misma forma que el ensayo NACE.

Este ensayo tiene una duración de 96 horas. La corriente requerida durante este ensayo es la siguiente:

DÍA	mA/cm ²
1	1.5
2	0.4
3	4.0
4	1.5

2.7. CARACTERÍSTICAS DE LA ALEACIÓN DE Al-5.5 at. %Zn-6.5 at. %Mg.

Las probetas de experimentación fueron desbastadas con papel lija No. 240, 320, 400 y 600. Al terminar cada desbaste la probeta se giraba 90° con el fin de eliminar las marcas de cada desbaste, después se pulieron en una pulidora y un paño con polvo de alúmina de 1.0 y 0.3µm. Se limpiaron por ultrasonido y se secaron con acetona. Se limpió con la solución prelimpieza mencionada anteriormente, finalmente se obtuvo la microestructura (ver figura 2.5.1) por MEB. De acuerdo con los autores [3, 36, 37, 38,39] en la microestructura se observa un patrón dendrítico con una matriz compuesta por α -Al. En el espacio interdendrítico está un eutéctico formado por α -Al+ τ . En donde τ está compuesto por el intermetálico $Al_2Mg_3Zn_3$.

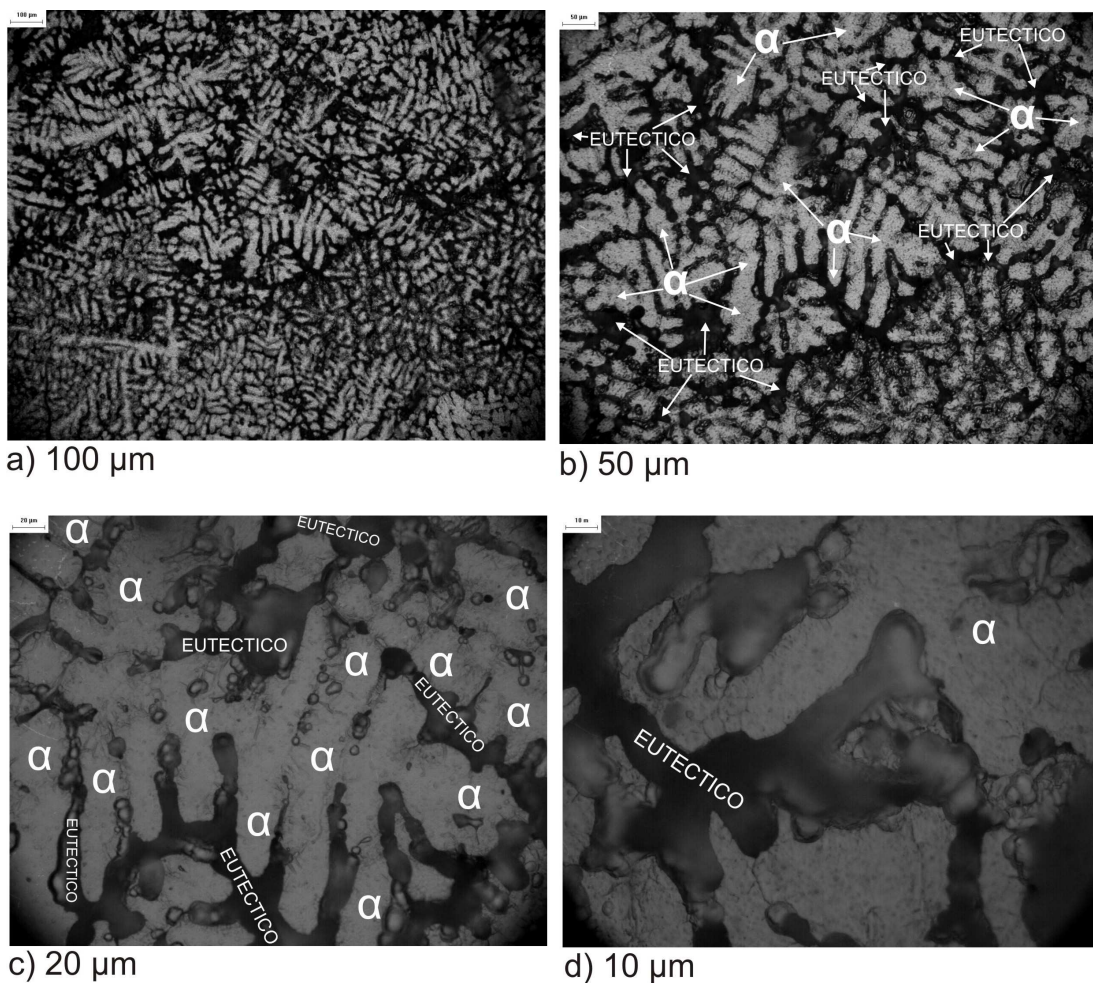


Figura 2.5.1: Microestructura de la aleación de Al-5.5% at. Zn-6.5% at. Mg. La microestructura presentada es originaria de este trabajo obtenida a partir de la aleación estudiada.

La aleación utilizada en este trabajo fue fabricada y proporcionada por el Dr. Ricardo Orozco Cruz la cual tienen la siguiente composición[40].

ALEACIÓN	Zn	Mg	Si	Cu	Al
6.5 Mg	5.33 at.	6.61 at.	0.0797 wt	0.0093 wt	Bal.

3.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN DE Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg.

La evaluación electroquímica de las probetas de Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg se llevo a cabo en agua de mar sintética con un pH de 8.2 aproximadamente. El pH se controló durante todos los períodos de tiempo. El electrolito, ya mencionado, fue preparado conforme la norma ASTM D1141[33]. Todas las pruebas electroquímicas fueron hechas en diferentes probetas de una misma colada. Las probetas fueron pulidas a espejo, se le hizo un baño por ultrasonido con agua destilada y finalmente se secaron a 35 °C

Al hacer un seguimiento del potencial de corrosión durante una hora como se muestra en la figura 3.1.1, se puede observar como la aleación presenta tendencia hacia al estado estacionario. Este potencial se obtuvo con un potenciostato Gill A.C.

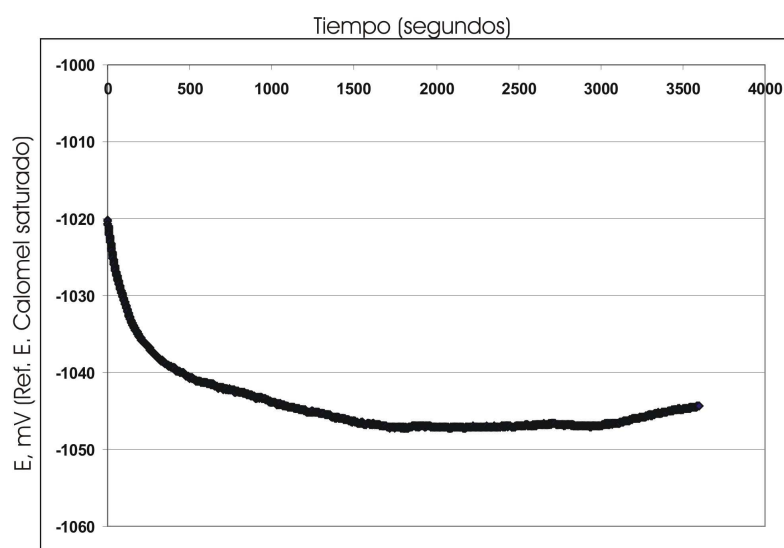


Figura 3.1.1: Variación del potencial de corrosión durante una hora.

La figura 3.1.2 presenta un monitoreo del potencial de corrosión durante dieciséis horas. En dicha figura se observa inicialmente un proceso de activación durante la primera hora, que se manifiesta con un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos. Durante la segunda hora el potencial se mantiene sensiblemente constante (-1040 a -1045 mV), si acaso con una ligera tendencia hacia valores más anódicos. Este comportamiento se mantiene durante la tercera hora. En función del tiempo, el potencial de corrosión presenta valores cada vez más positivos.

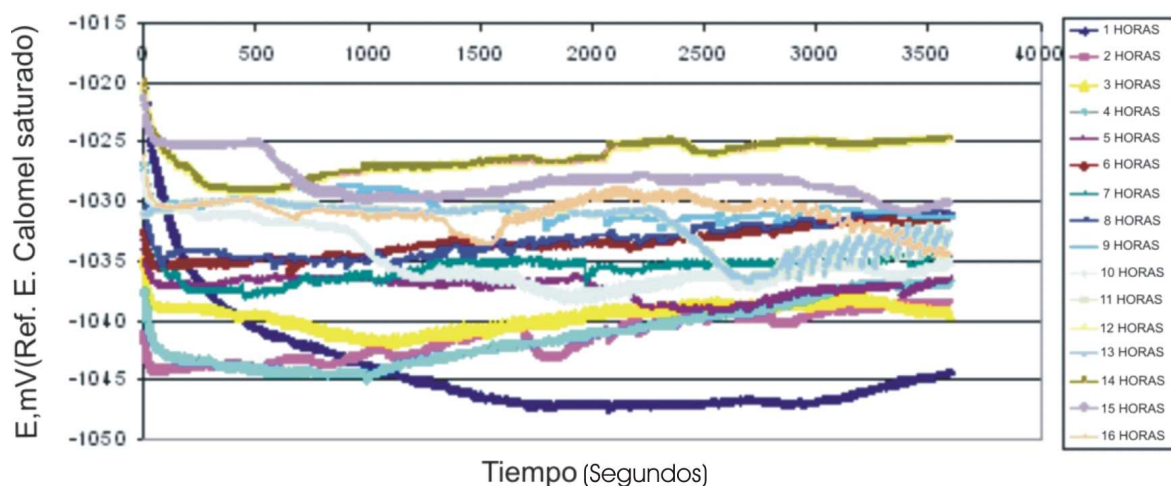


Figura 3.1.2: Variación del potencial de corrosión durante 16 horas.

En la figura 3.1.3 se muestra el seguimiento del potencial de corrosión durante 18 días. Durante este seguimiento se observa una primera activación hasta el cuarto día y después la probeta marca una clara tendencia hacia valores más positivos, estabilizándose el valor de potencial alrededor de -1000 mV. Finalmente, a partir del día quince el potencial vuelve a desplazarse hacia valores negativos. Para medir el potencial durante 18 días se utilizó una probeta no utilizada anteriormente en donde se mide el potencial cada 24 horas. Esta probeta únicamente se sometió a corrosión libre en agua de mar sintética.

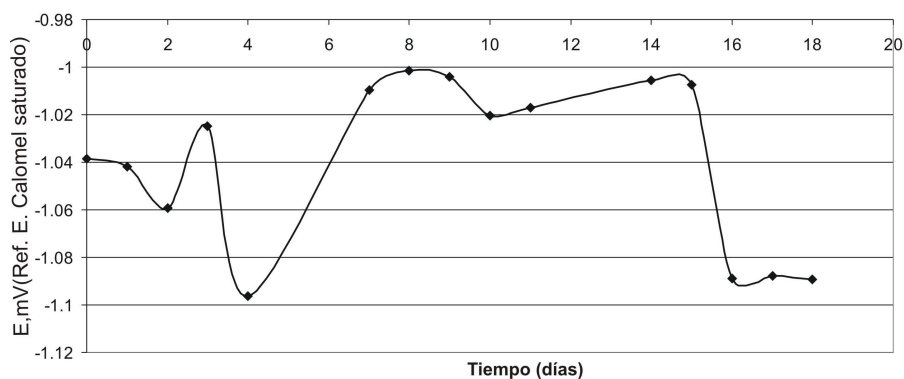


Figura 3.1.3: Potencial de corrosión como función del tiempo (días). El potencial se midió durante 18 días en una probeta expuesta en agua de mar sintética.

Puede observarse en la figura 3.1.4, que durante las diez primeras horas, la R_p expresada en $\Omega\text{-cm}^2$, se mantiene sensiblemente constante y a partir de estas diez horas hay un incremento y una posterior disminución de este valor de R_p , hasta alcanzar el valor de $3000 \Omega\text{-cm}^2$ aproximadamente. Para medir la R_p durante 17 horas se utilizó una probeta de la aleación de colada. Esta probeta no fue utilizada anteriormente para otras pruebas electroquímicas. Para medir la R_p cada 17 horas se utilizó un potenciostato Gill A.C.

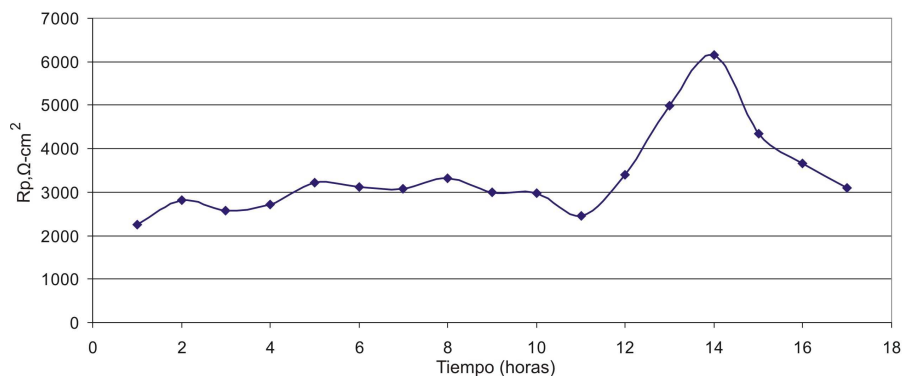


Figura 3.1.4: Variación de R_p ($\Omega\text{-cm}^2$) como función del tiempo (horas) de inmersión. Para 17 horas midiendo el valor de R_p cada hora. Este ensayo fue hecho bajo condiciones de corrosión libre en agua de mar sintética.

Para períodos de tiempos mayores, de hasta 18 días, como se muestra en la figura 3.1.5, la R_p presenta oscilaciones en sus valores en un intervalo comprendido en 2000 y 8000 $\Omega\text{-cm}^2$. La R_p se mide de una probeta de la aleación de colada, dicha probeta no fue utilizada anteriormente en otra prueba electroquímica.

Estos mismos valores, pero en forma de velocidad de corrosión (mpy), indican que ésta se mantiene sensiblemente constante durante las primeras horas, presentando una disminución a partir de la décima hora, ver figura 3.1.6 estos valores fueron obtenidos de la grafica 3.1.4. Lo anterior se refrenda para mayores tiempos de inmersión (figura 3.1.7.), donde prácticamente hasta el día catorce la velocidad de corrosión se mantiene sensiblemente constante en un valor aproximado de 5 mpy, para posteriormente incrementarse sustancialmente, alcanzando valores máximos del orden de 45 mpy. Los valores de la figura 3.1.7. fueron obtenidos a partir de la figura 3.1.5.

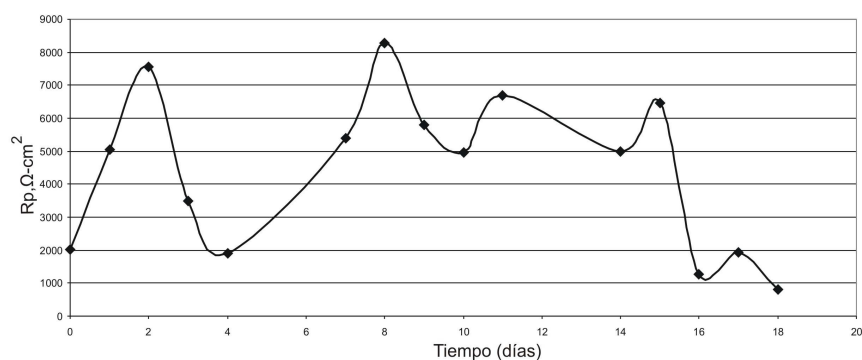


Figura 3.1.5: Variación de R_p ($\Omega\text{-cm}^2$) como función del tiempo (días) de inmersión. La R_p se midió cada 24 horas durante 18 días. Este ensayo fue hecho bajo condiciones de corrosión libre en agua de mar sintética.

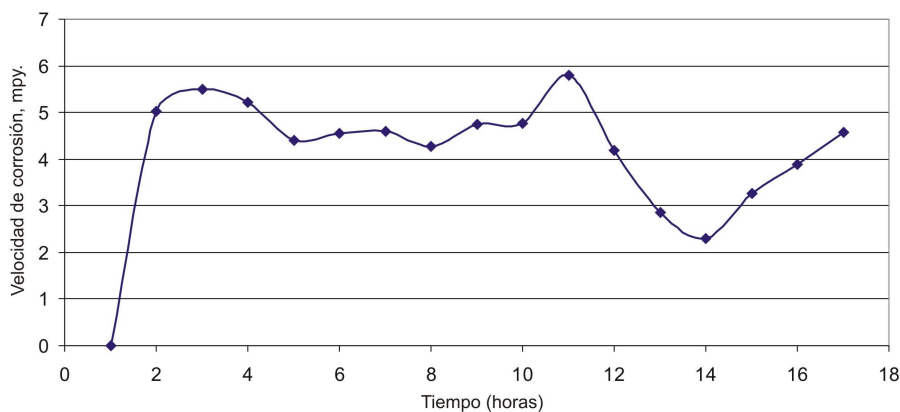


Figura 3.1.6: Comportamiento de la velocidad de corrosión (mpy) como función del tiempo (horas) de inmersión para 17 horas. La velocidad de corrosión presentada en esta grafica se obtuvo a partir de la medida de Rp (ver Fig. 3.1.4)

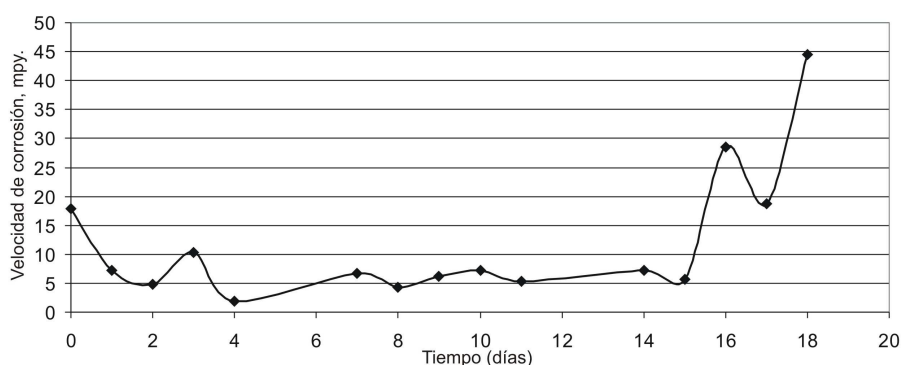
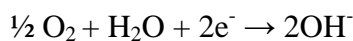


Figura 3.1.7: Velocidad de corrosión (mpy) como función del tiempo (días) de inmersión.

En la figura 3.1.8 se presenta la curva de polarización potenciodinámica de la aleación de aluminio estudiada. Dicha curva se obtuvo después de cuarenta minutos, tiempo en el cual el potencial se estabiliza. Partiendo de un potencial de corrosión de -1100 mV con respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, la curva anódica presenta tres zonas diferenciadas. La primera zona, de comportamiento prácticamente lineal en el potencial y corriente (-1100 y -950 mV). Al aumentar el potencial sigue aumentando la corriente aunque con una pendiente menor (-950 mV hasta -900 mV). Finalmente a potenciales muy anódicos la corriente aumenta. Por lo que se refiere a la rama catódica, el comportamiento es típicamente mixto activación-difusión, el cual debe corresponder a la reacción de reducción de oxígeno;



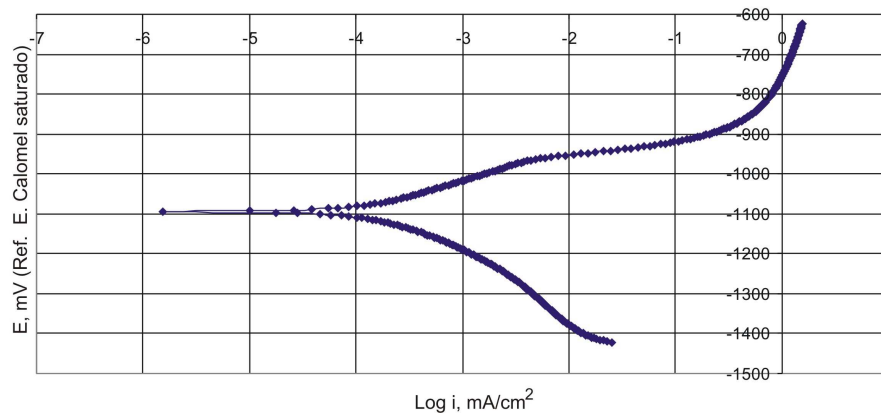


Figura 3.1.8: Curva de polarización potenciodinámica de la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg en la inmersión de agua de mar sintética.

3.2. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA BAJO NORMA DNV RPB401.

Al evaluar la eficiencia electroquímica de la aleación de Al-5.5 at. % Zn-6.5 at. %Mg, con la norma DNV RPB401 [4], se obtuvo una eficiencia de 47.58% a la cual corresponde una capacidad de drenaje de corriente de aproximadamente 1,418.053 A-h/Kg. Adicionalmente a la obtención de la eficiencia se realizaron mediciones de potencial y se obtuvieron espectros de impedancia para cada una de las densidades de corriente señaladas en dicha norma.

En la figura 3.2.1, se presentan los valores de potencial de corrosión obtenidos para los diferentes valores de densidad de corriente, según el programa de variación de la densidad de corriente durante períodos de veinticuatro horas presentado en la figura 3.2.2.

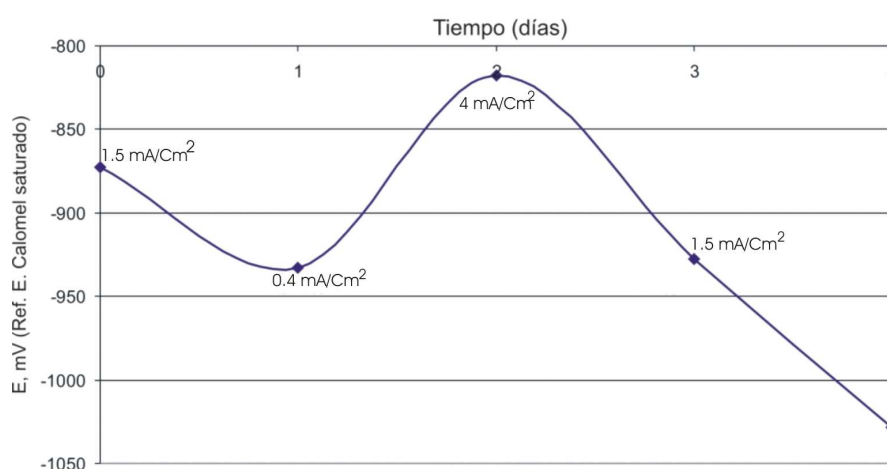


Figura 3.2.1: Potencial de corrosión en función de la densidad de corriente aplicada e indicada en la norma DNV RPB401.

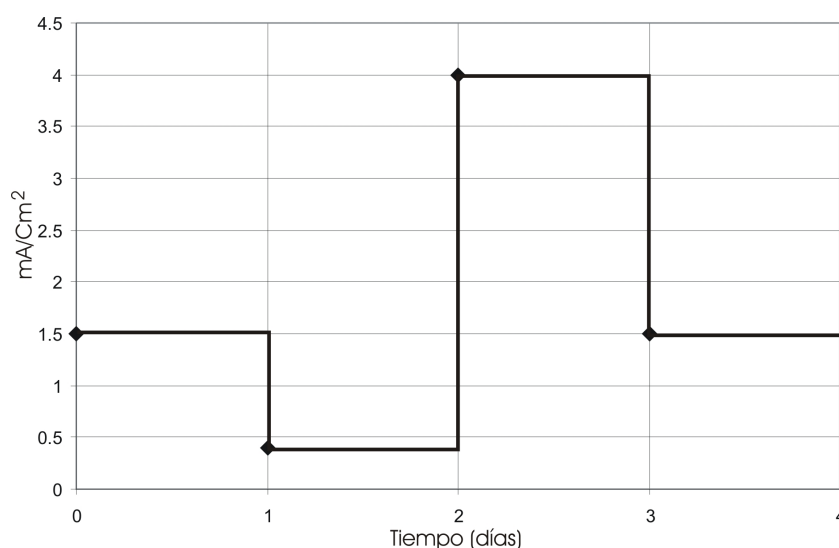


Figura 3.2.2: Densidad de corriente aplicada por cada periodo de tiempo (24 hrs.), como lo indica la norma DNV RPB401.

En la figura 3.2.1, se puede observar que al disminuir la corriente aplicada al sistema de 1.5 a 0.4 mA/cm², el potencial se desplaza en dirección catódica desde un valor aproximado de -870 mV hasta -930 mV, después el incremento de la densidad de corriente hasta 4mA/cm² produce un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más anódicos, -830mV aproximadamente. Aunque la corriente vuelve a disminuir hasta el valor inicial (1.5 mA/cm²), el potencial sigue desplazándose hasta valores negativos obteniéndose valores aproximados de -1030 mV, respecto al electrodo de referencia de calomel saturado.

En la figura 3.2.3, se presentan los diagramas de impedancia obtenidos para las diferentes densidades de corriente estudiadas. En los diagramas de Bode se observa que el sistema pasa de un sistema resistivo-capacitivo a un sistema resistivo. Para los días 2 y 4 se aprecia en los diagramas de Nyquist un comportamiento inductivo el cual se le atribuye a la adsorción de productos de corrosión o bien a la formación de una película de productos de corrosión [41]. Por otro lado se aprecia en los diagramas de Nyquist que la Rp disminuye en función de la corriente aplicada, esto es que la velocidad de corrosión aumenta. La simulación de los diagramas (Ver figuras 3.2.4 y 3.2.5), fue realizada con ayuda del software Zview que permitió proponer el circuito mostrado en la figura 3.2.6.

El circuito eléctrico equivalente propuesto puede interpretarse físicamente de la siguiente manera: La resistencia R₁ corresponde a la resistencia del electrolito. La combinación R₂-CPE1 debe corresponder, bien a la formación de una película de productos de corrosión, o bien al proceso de activación en la superficie del ánodo. Para comprobar cual de las dos posibilidades es la que corresponde a los datos experimentales, se presenta en las figuras 3.2.7, 3.2.8, y 3.2.9 la variación de los valores de los elementos eléctricos presentes en el circuito eléctrico.

El CPE es un elemento de fase constante utilizado para describir la distribución de los procesos de relajación, resultado de las inhomogeneidades presentes en la interfase metal/electrolito. A nivel microscópico puede definirse como una función empírica de la impedancia como[42]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (3.2.1)$$

Donde la constante Q corresponde a una combinación de propiedades relacionadas en la superficie y especies electroactivas. $j\omega$ es la variable compleja para perturbaciones sinusoidales con $\omega=2\pi f$, n es el exponente de CPE, que toma valores entre 1 y -1.

El valor de n= -1 es característico de una inductancia.

El valor de n=1 es corresponde a un capacitor.

El valor de n= 0 corresponde a una resistencia.

El valor de n=0.5 puede asignarse a un proceso de difusión.

Para n=1 y n=-1, la anterior ecuación se describe en;

$$n=1 \quad Z_C = (Cj\omega)^{-1}$$

$$n=-1 \quad Z_L = (Lj\omega)$$

Donde C es la capacitancia y L la inductancia.

Como se puede observar en la figura 3.2.9 el valor del exponente n del elemento de fase constante oscila entre valores de 0.73 y 0.98, mostrando una desviación del comportamiento

capacitivo ideal ($n=1$) lo cual puede ser atribuido a la formación de una película de óxido o de productos de corrosión de naturaleza heterogénea por lo tanto el sistema es de tipo pseudocapacitivo.

Los valores de la capacitancia pueden calcularse para una constante de tiempo, τ , a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\tau = (QxR_2)^{1/n} \quad (3.2.2)$$

$$C = Qx\tau^{(1-n)} \quad (3.2.3)$$

Tabla 3.2.1 valores obtenidos de la simulación.

DIA	mA/Cm^2	CPEI-T ó $Q (F/Cm^2)$	R_p ó R_2	CPEI-P ó n	$\tau (seg)$	$C (F/Cm^2)$
1	1.5	0.00095575	121.4	0.89611	0.0903886	0.000744552
2	0.4	0.00089175	59.5	0.89055	0.03698547	0.000621604
3	4	0.0024953	18.91	0.73315	0.0155279	0.000821148
4	1.5	0.0019486	24.1	0.97133	0.04290763	0.001780399

Los valores obtenidos, tabla 3.2.1, fueron del orden de las centenas de $\mu F/cm^2$, los cuales son comparables con valores previamente reportados para capacitancias de películas de óxido formadas sobre aluminio [42]. A partir del día 2, figura 3.2.3a, los diagramas de Nyquist presentan la forma de un semicírculo deprimido seguido por un “loop” inductivo a más bajas frecuencias. De acuerdo con esto, el correspondiente diagrama de Bode, figura 3.2.3c, de ángulo de fase presenta una sola constante de tiempo. Para tomar en cuenta este comportamiento, en el circuito eléctrico equivalente se puede incorporar en serie con la resistencia R_2 un circuito en paralelo RL. El significado físico de este circuito puede ser el siguiente:

R_1 corresponde a la resistencia del electrolito.

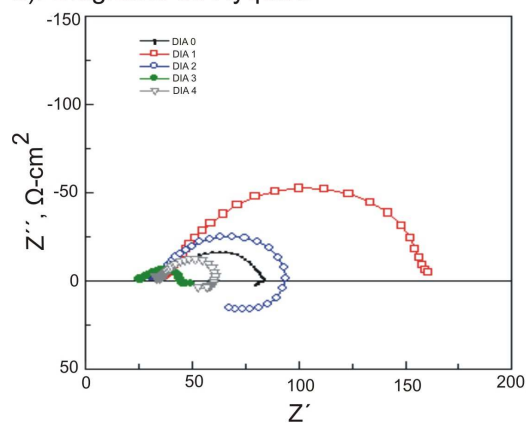
Q corresponde a las propiedades eléctricas de la película de óxido o de productos de corrosión formados.

R_2 correspondería a la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del metal en las áreas donde exista porosidad, y L correspondería al proceso de adsorción de los iones cloruros, probablemente en las zonas porosas de la película. Ver figura 3.2.6.

En la norma NACE a diferencia de la DNV B401, la densidad de corriente se mantiene constante a lo largo de los 14 días de duración de la prueba, lo cual se manifiesta en que el potencial de la muestra de ánodo de Al se mantiene sensiblemente constante a partir del primer día de experimentación, figura 3.3.1, a diferencia de lo que sucedía con la norma DNV B401, figura 3.2.1. En este caso y a partir del día 1 de experimentación el diagrama de Nyquist presenta dos semicírculos capacitivos y a más baja frecuencia un “loop” inductivo.

El circuito eléctrico más congruente con los diagramas obtenidos es el que se presenta en la figura 3.2.6. En ésta los dos semicírculos capacitivos podrían estar relacionados con la formación de dos tipos diferentes de películas de productos de corrosión u óxidos formadas sobre la superficie de la aleación: una película sería de naturaleza más porosa que la otra, debido a la posible presencia de iones cloruro. El “loop” inductivo se propone interpretarlo para tomar en cuenta la adsorción de las especies, principalmente cloruros, en las regiones de la superficie de mayor porosidad.

a). Diagrama de Nyquist.



b). Diagramas de Bode

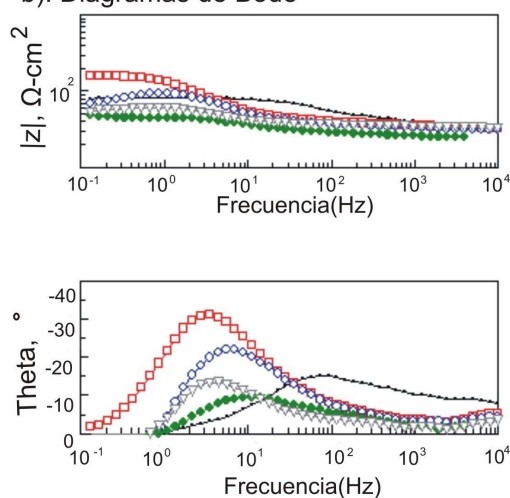


Figura 3.2.3: Espectros de impedancia obtenidos para cada período de tiempo y densidades de corriente aplicadas, como está estipulado en la norma DNV RPB401.

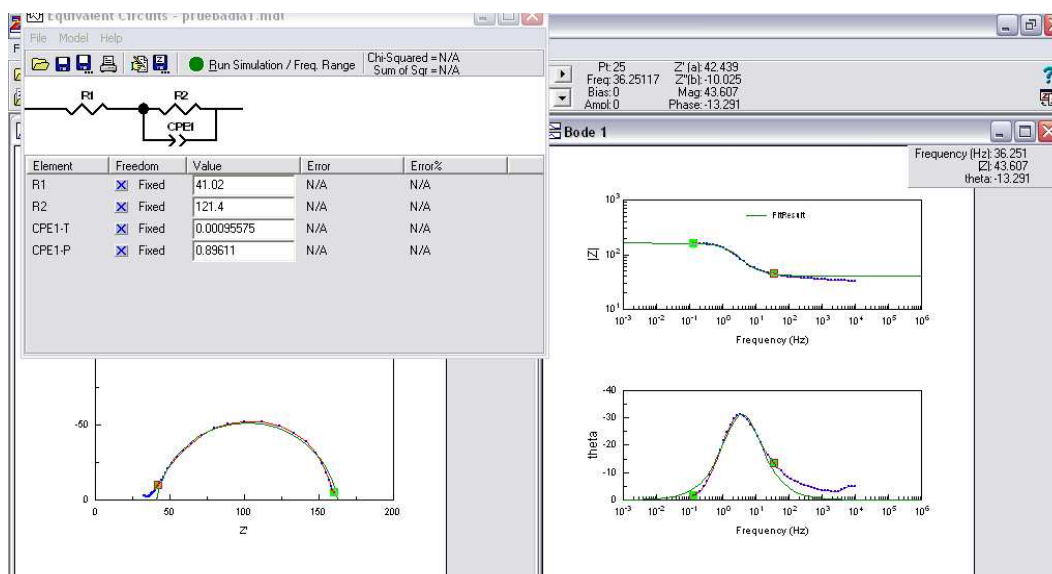


Figura 3.2.4: Simulación del espectro de impedancia, hecho en el software ZView, para el día 1 con una densidad de corriente de 1.5 mA/cm^2 .

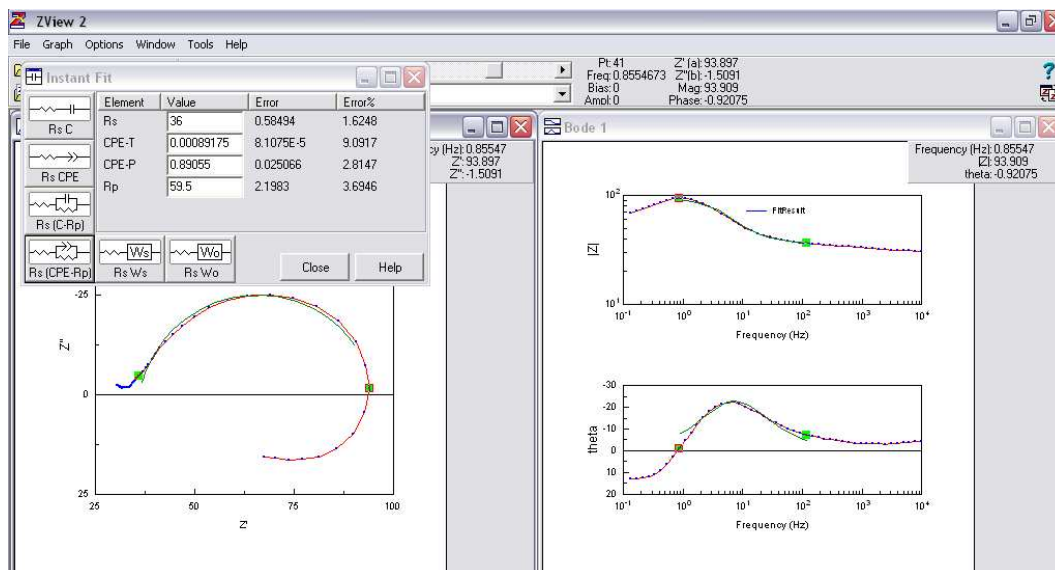


Figura 3.2.5: Simulación del espectro de impedancia, hecho en el software ZView, para el día 2 con una densidad de corriente de 0.4 mA/cm^2 .

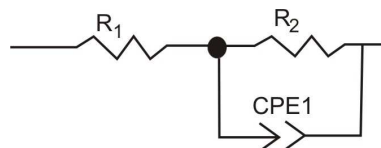


Figura 3.2.6: Circuito equivalente propuesto en la simulación en todos los diagramas de impedancia obtenidos en la evaluación de la norma DNV RP401.

En la figura 3.2.7, se puede observar claramente que R_2 disminuye al aumentar la densidad de corriente. En cuanto al valor del pseudo-capacitor (CPE1-T) figura 3.2.8, aumenta al aumentar la densidad de corriente aplicada. Se presume que se trata de un capacitor porque como se observa en la figura 3.2.9, el valor del exponente presenta una clara tendencia a aumentar acercándose a valores de 0.9.

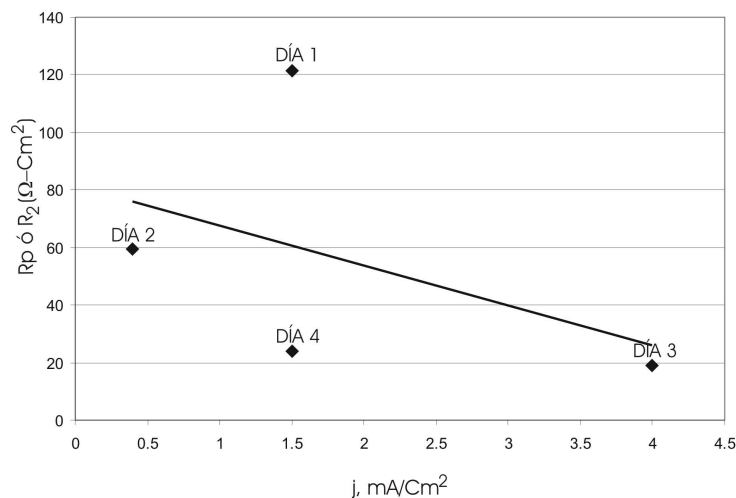


Figura 3.2.7: Valor de R_2 como función de la densidad de corriente (mA/cm^2) aplicada al sistema para cada período de tiempo, como lo indica la norma DNV RPB401.

El comportamiento de R_2 y CPE1-T parece corresponder al de una película de productos de corrosión cuyo espesor disminuirá al aumentar la densidad de corriente, esto puede explicarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones. La resistencia de una película de productos de corrosión se puede expresar como,

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (3.2.4)$$

y por lo que respecta a la capacitancia se puede utilizar la siguiente expresión,

$$\frac{C}{A} = \epsilon \epsilon^* \frac{1}{d}. \quad (3.2.5)$$

Donde;

L= Longitud del conductor.

A= Área de la sección transversal.

R= Resistencia.

ρ = Resistividad.

ϵ = Constante dieléctrica.

ϵ^* = Permeabilidad eléctrica.

C= Capacitancia.

d= Espesor del capacitor o espesor entre las placas.

De la ecuación 3.2.5 al aumentar la capacitancia disminuye el espesor. Se observa en la figura 3.2.8 que la capacitancia aumenta al aumentar la densidad de corriente, no se sabe si en realidad el espesor de la película de los productos de corrosión aumenta. Para este trabajo es de mayor relevancia tomar en cuenta la porosidad de la película de los productos de corrosión que depende indirectamente de ϵ^* . La porosidad de la película favorece la llegada de los elementos oxidantes (O_2 , Cl^-) hasta la superficie del ánodo.

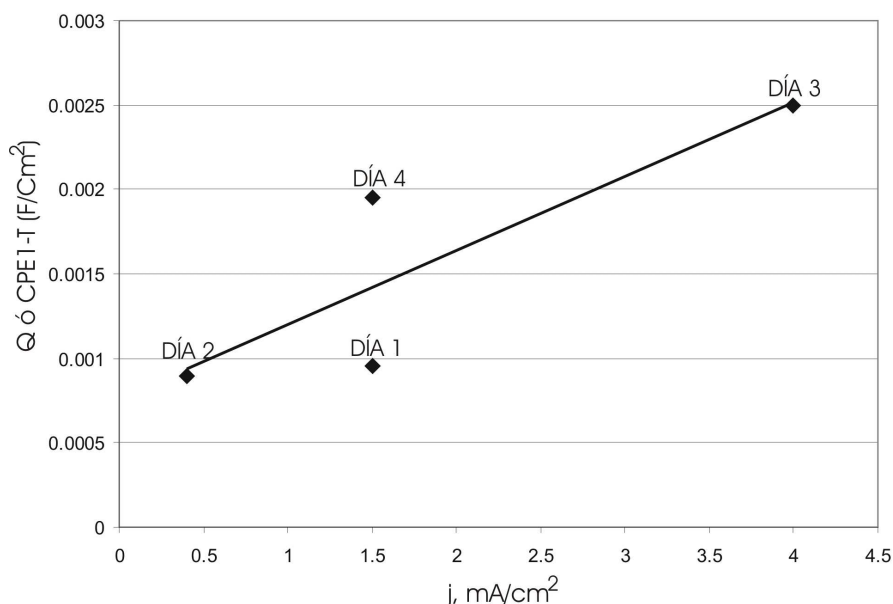


Figura 3.2.8: Valor de CPE1-T como función de la densidad de corriente (mA/cm²), aplicada al sistema para cada período de tiempo, como lo indica la norma DNV RPB401.

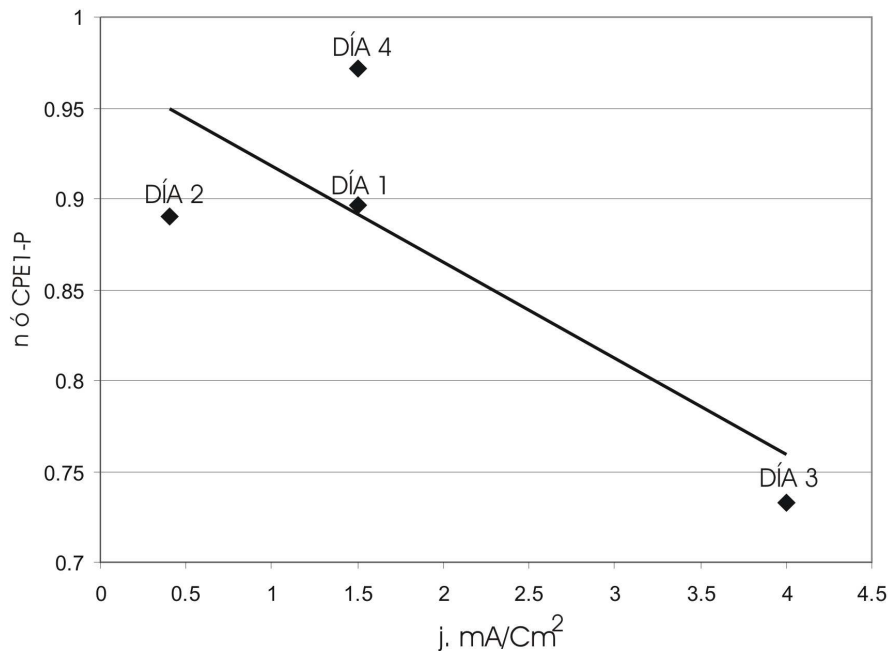


Figura 3.2.9: Valor de CPE1-P como función de la densidad de corriente (mA/cm²) aplicada al sistema para cada periodo de tiempo, como lo indica la norma DNV RPB401.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA BAJO NORMA NACE TM 190-98. [5]

Al evaluar la eficiencia electroquímica de la aleación de Al-5.5 at. % Zn-6.5 at. % Mg bajo la norma NACETM0190-98 se obtuvo una eficiencia de 56.54 % que corresponde a una capacidad de drenaje de corriente de 1,896.9 A-h/Kg aproximadamente.

En la figura 3.3.1 se presenta la variación del potencial para los catorce días de duración del ensayo NACE. Como se puede observar, en el primer día de inmersión tiene lugar un desplazamiento de potencial en dirección anódica, pasando éste de valores de -1000 mV hasta -915 mV con respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, manteniéndose este potencial prácticamente sin variaciones durante el período de tiempo estudiado. Cabe señalar que a partir del día nueve y especialmente el día diez tiene lugar una activación del ánodo desplazándose el potencial hasta valores de -980 mV. El comportamiento eléctrico del ánodo durante el período de ensayo se ha analizado mediante la técnica de impedancia, figura 3.3.2.

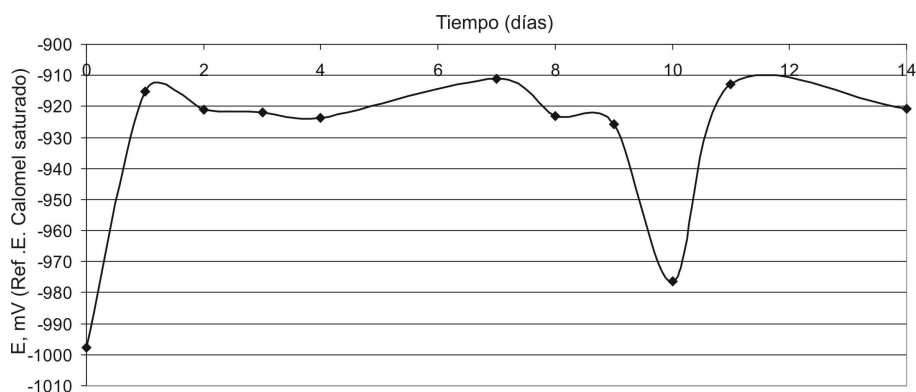


Figura 3.3.1: Potencial de corrosión (mV) como función del tiempo (días) en el ensayo NACE.

Todos los diagramas de impedancia obtenidos se han simulados (ver figura 3.3.3), con un mismo circuito eléctrico, como se muestra en la figura 3.3.4. En comparación con el ensayo DNV RPB401, el circuito eléctrico presenta la adición de una impedancia de Warburg (W_s), en serie con el arreglo RC. En este caso la interpretación física puede atribuirse a un modelo en el cual la resistencia del electrolito corresponde a R_1 , mientras que R_2 y $C1$ corresponderían a la resistencia y capacitancia de la película de los productos de corrosión. Aun cuando es el mismo material se obtuvo otro circuito eléctrico equivalente esto se debe a que hay una mayor disolución y el mecanismo de corrosión no es el mismo, en este ensayo no se da tiempo a que el ánodo se active no se llega a formar evidentes productos de corrosión y por ello no se pone una capacitancia.

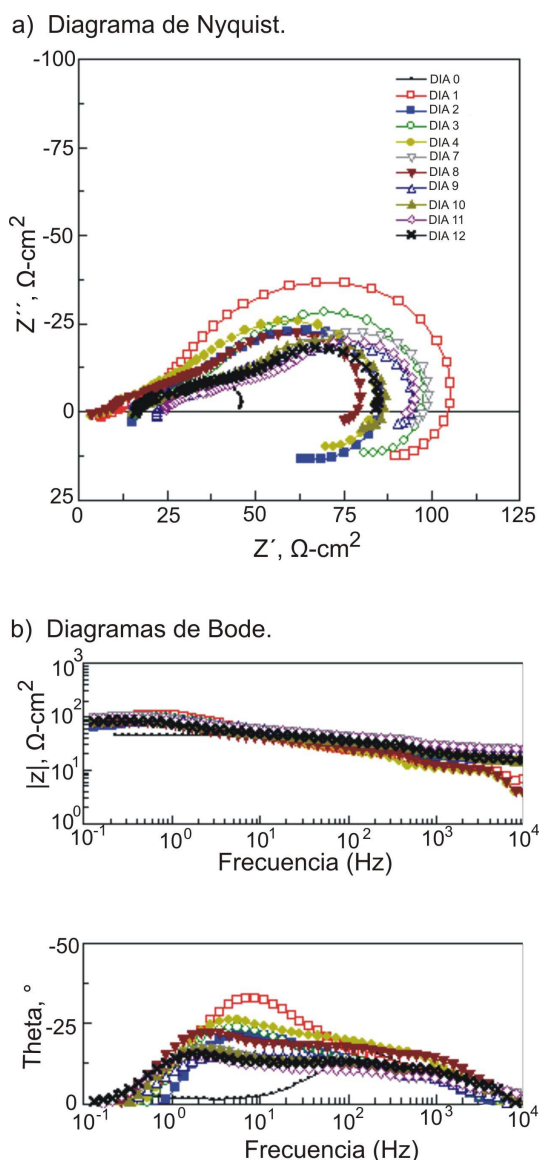


Figura 3.3.2: Espectros de impedancia obtenidos para los catorce días de duración de el ensayo NACE.

El circuito eléctrico propuesto es semejante al postulado para el caso del ensayo DNV RPB401. La adición del elemento W_s propuesto por el software Zview para lograr una buena simulación a los datos obtenidos experimentalmente, refuerza la hipótesis previamente manejada de que la porosidad de la película de los productos de corrosión sería el medio por el cual el oxígeno disuelto llegaría a la superficie del electrodo. En las figuras 3.3.5 y 3.3.6,

se presenta la variación de los parámetros R_2 (resistencia de la película) y C_1 (capacitancia de la película).

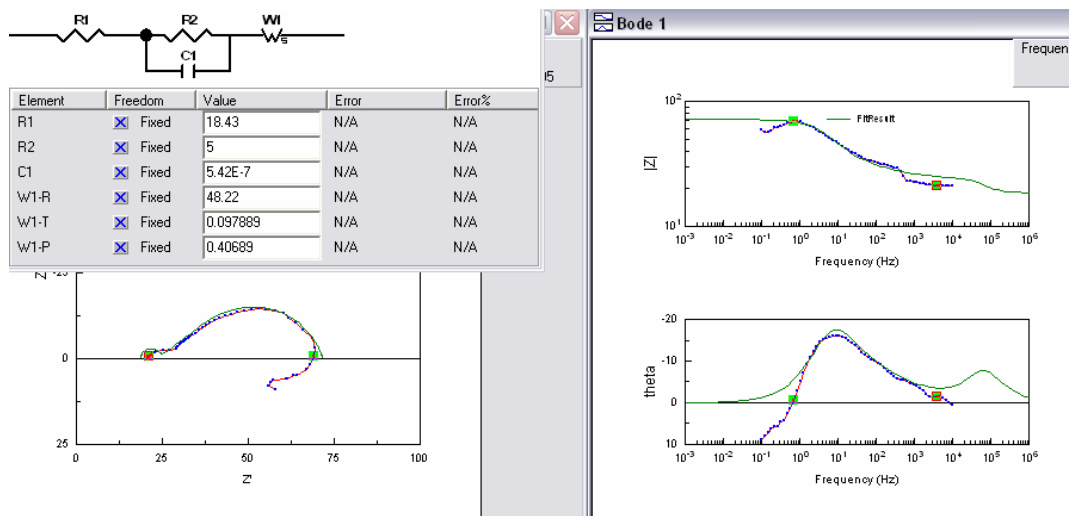


Figura 3.3.3: Simulación en el software ZView, del espectro de impedancia para el día cuatro, realizado en el ensayo NACE.

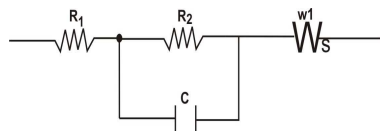


Figura 3.3.4: Circuito equivalente propuesto en la simulación en el software ZView, para todos los diagrama de impedancia obtenidos durante los catorce días del ensayo NACE.

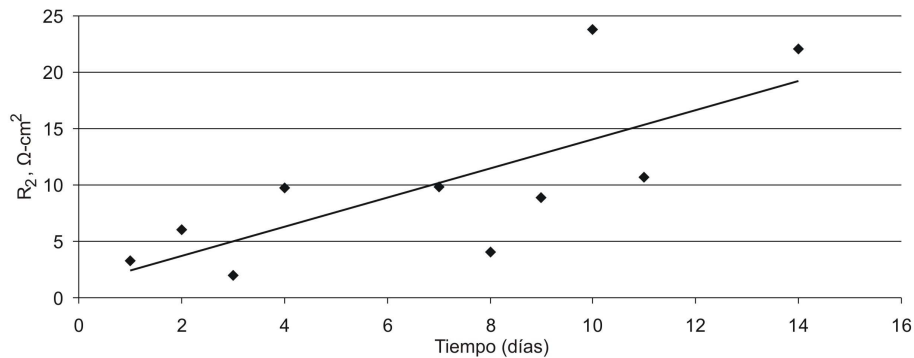


Figura 3.3.5: Valores de R_2 obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia, como función del tiempo en el ensayo NACE.

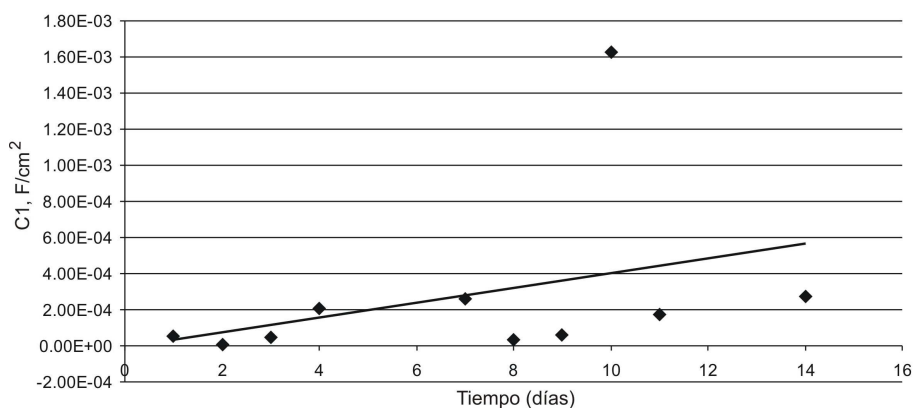


Figura 3.3.6: Valores de C1 obtenidos en las simulaciones de los espectros de impedancia, como función del tiempo en el ensayo NACE.

El aumento en los valores de R_2 y C1 puede explicarse de la siguiente manera, de acuerdo a la ecuación 3.2.2 el aumento en la resistencia podría ser debido a la siguiente causa: al aumento en el espesor de la película de los productos de corrosión. Por lo que respecta a la capacitancia y de acuerdo a la ecuación 3.2.2 el aumento en el valor con el tiempo una causa sería a una disminución en el espesor o bien a un aumento en el valor de la constante dieléctrica. Del análisis anterior se desprende que el espesor de la película de productos de corrosión no puede ser responsable del aumento con el tiempo del valor de R_2 y C1, por lo tanto debe suponerse que este aumento podría ser debido a un cambio en la naturaleza de los productos de corrosión (porosidad) que se refleja en los valores de la resistividad y en la constante dieléctrica.

En la figura 3.3.7, se presentan fotografías de las condiciones físicas de la aleación estudiada al final de la prueba NACE. Se aprecia que la aleación ha sufrido picaduras. Pero a pesar de su estado se retiró perfectamente sin fracturarse.



Figura 3.3.7: Estado físico de la aleación de Al- 5.5. % at Zn- 6.5 % at. Mg al final del ensayo NACE.

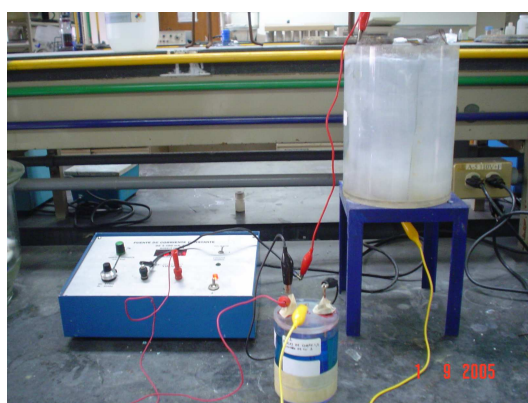


Figura 3.3.8: Dispositivo experimental para el ensayo NACE.

3.4. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA EFICIENCIA.

Para que una aleación de Al-Zn-Mg, pueda ser empleada como ánodo de sacrificio en protección catódica es importante saber cual es su límite de capacidad de drenaje de corriente. Por tal motivo en este capítulo se estudió el comportamiento electroquímico y la eficiencia de la aleación de Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg, bajo diferentes densidades de corriente aplicadas. Primeramente se duplicó la demanda de corriente (8 mA/in^2 , 1.22 mA/cm^2 o 12.2 A/m^2) al ensayo NACE y la eficiencia obtenida fue 49.8 % que corresponde a $1,490.4 \text{ A-h/Kg}$. En la figura 3.4.1, se presenta la variación del potencial como función del tiempo para el doble de demanda de corriente. En la figura mencionada se observa una tendencia hacia valores más positivos (anódicos) del potencial que podría ser indicio de una tendencia a la pasivación del mismo.

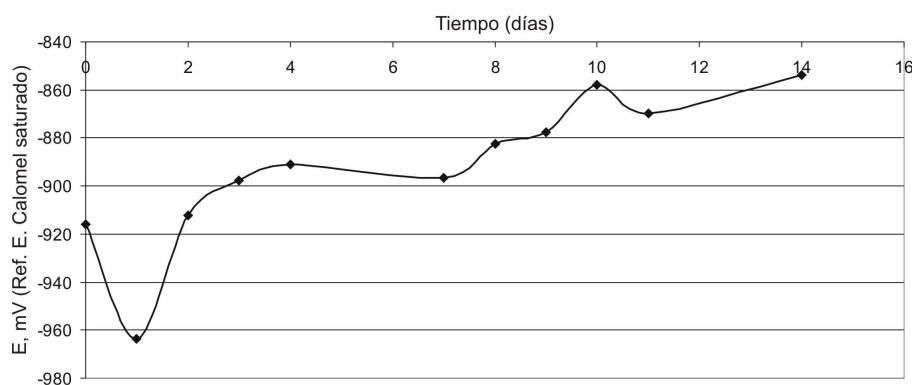
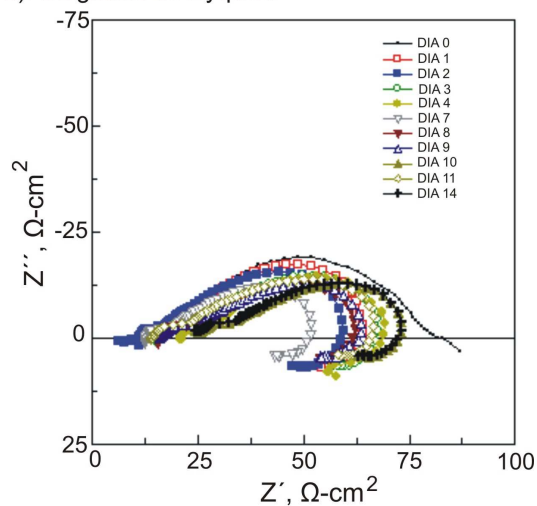


Figura 3.4.1: Potencial de corrosión (mV) como función de tiempo (14 días) de inmersión, para una densidad de corriente de 8 mA/in^2 .

El comportamiento electroquímico también se estudió por la técnica de impedancia electroquímica. En la figura 3.4.2, se observan los espectros de esta técnica. Al hacer la simulación de los diagramas se obtuvo el mismo circuito equivalente (figura 3.3.4). El doble de densidad de corriente, si bien produjo cambios en el comportamiento del potencial con el tiempo, no sucedió lo mismo en cuanto al modelo que permitió una interpretación física de los resultados. En las figuras 3.4.3 y 3.4.4, se presenta la variación de cada uno de los parámetros de los componentes del circuito eléctrico en función del tiempo de inmersión. Es de destacar en este caso que tanto la resistencia, R_2 , como la capacitancia, $C1$, prácticamente no cambian en función del tiempo de experimentación, lo cual podría ser indicio de que la película de productos de corrosión no sufre cambios en cuanto a su espesor, pero sí en lo que se refiere a su porosidad, en este caso facilitando el acceso del oxígeno a la superficie del electrodo de trabajo.

a). Diagrama de Nyquist.



b) Diagramas de Bode.

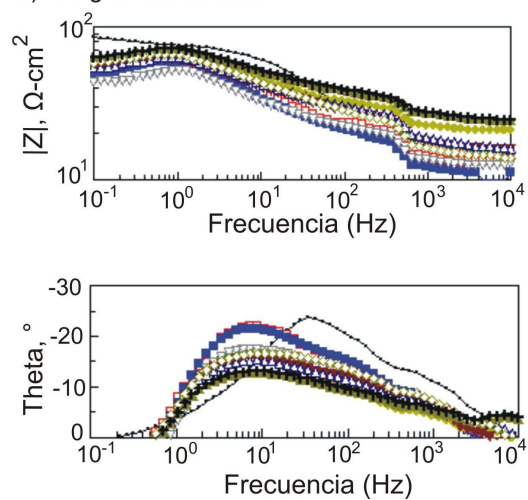


Figura 3.4.2: Espectros de impedancia obtenidos para los catorce días del ensayo NACE, con el doble de densidad de corriente (8mA/in^2) impuesta.

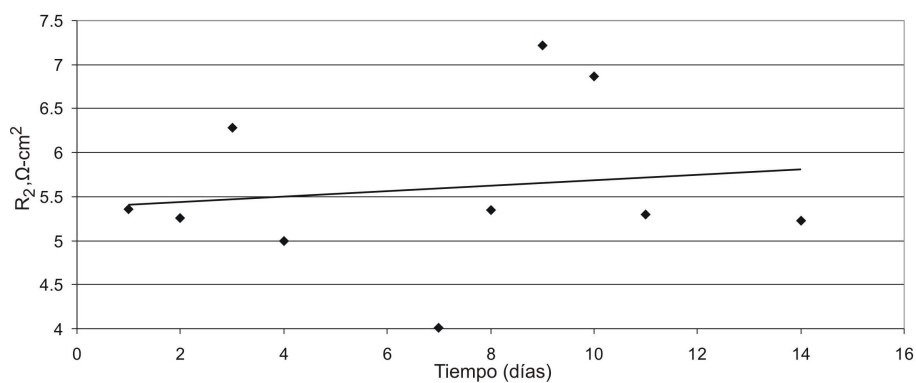


Figura 3.4.3: Valor de R_2 como función del tiempo (días) con el doble de densidad de corriente (8mA/in^2) impuesta en el ensayo NACE.

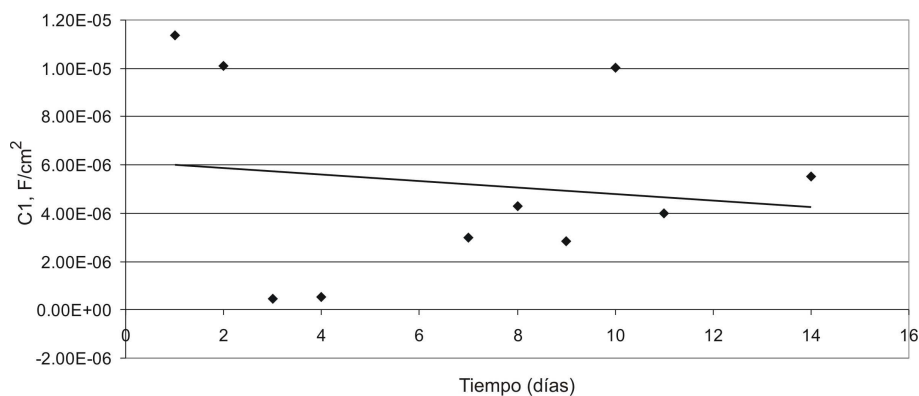


Figura 3.4.4: Valor de la capacitancia, C1, como función del tiempo (días) para el doble de densidad de corriente (8 mA/in^2) impuesta en el ensayo NACE.

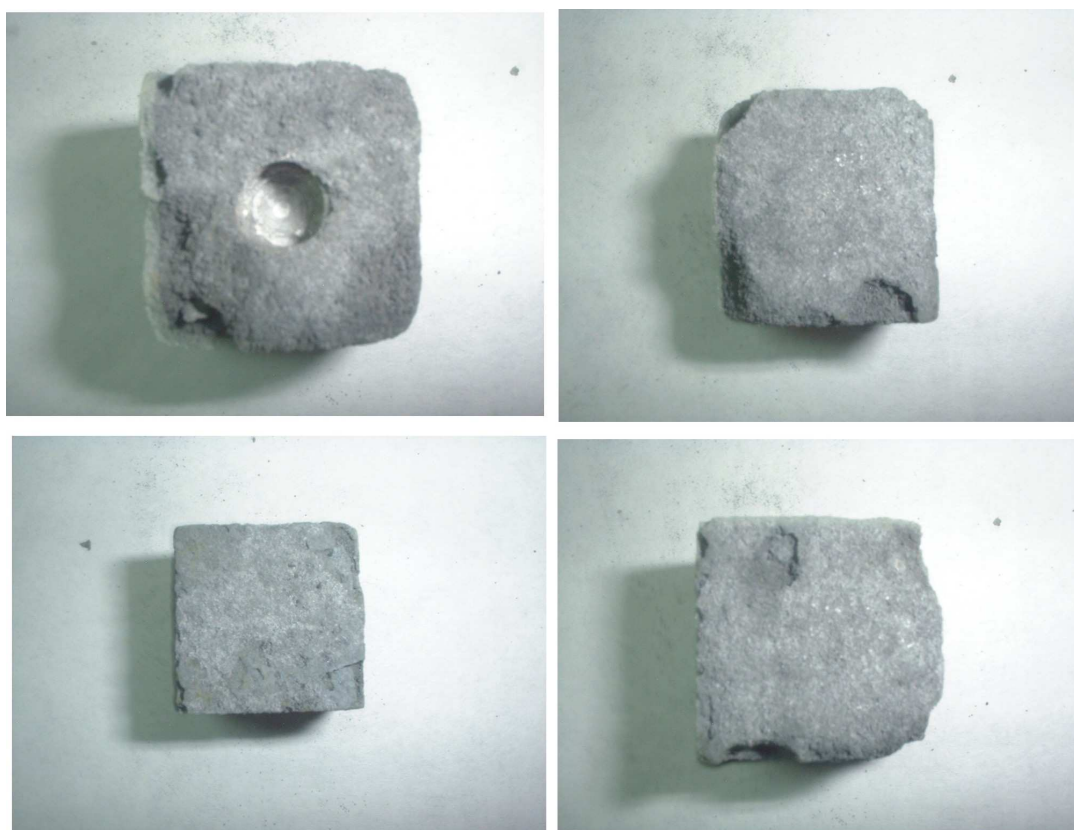


Figura 3.4.5: Estado físico del ánodo al final del ensayo, con una densidad de corriente igual a 8 mA/in^2 .

Al aplicar una densidad de corriente equivalente a cuatro veces (16 mA/in^2) lo propuesto por el ensayo NACE, la eficiencia obtenida fue 8.902 % que corresponde a una densidad de corriente de 265.33 A-h/Kg. En este ensayo se observa claramente que el ánodo trabaja fuera de especificación. En la figura 3.4.6, se puede evidenciar que el potencial se desplaza hasta valores muy anódicos, alcanzado el valor de -500 mV a los catorce días, lo cual lo hace totalmente inaplicable en protección catódica. Los diagramas de impedancia solo se pudieron obtener y simular hasta el cuarto día mediante el circuito eléctrico propuesto en la figura 3.3.4, ya que el ánodo se había consumido prácticamente en su totalidad y los diagramas de impedancia obtenidos después del cuarto día eran resistivos. La variación de los parámetros de los elementos eléctricos constituyentes del circuito se presenta en la figuras 3.4.7 y 3.4.8,

en las que únicamente cabe destacar la disminución del valor de la capacitancia, C_1 , de la película durante los cuatro días en que fue posible seguir el experimento por impedancia.

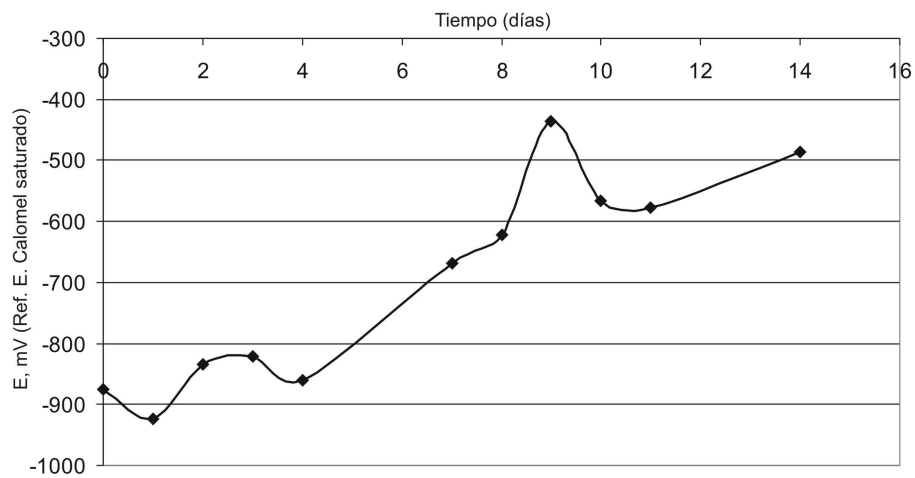


Figura 3.4.6: Potencial de corrosión como función del tiempo de inmersión, para la el cuádruple de densidad de corriente (16 mA/in^2), impuesto en el ensayo NACE.

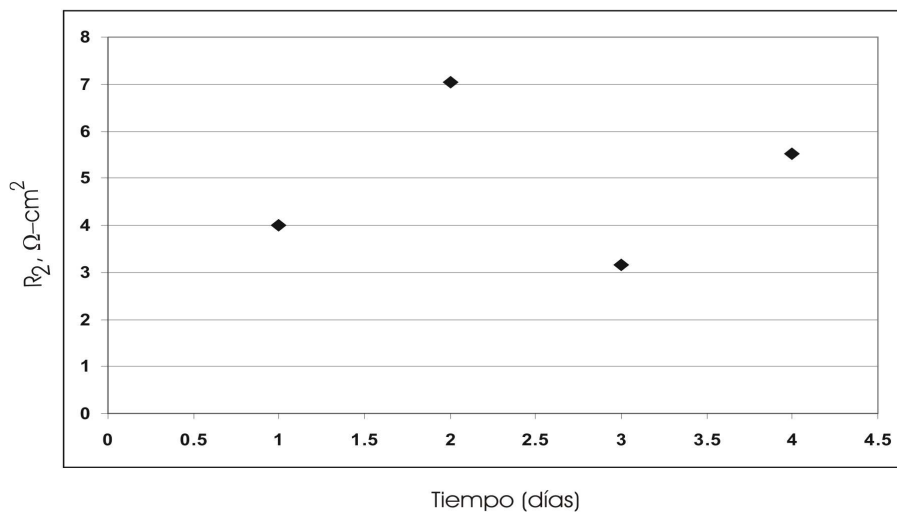


Figura 3.4.7: Valores de R_2 obtenidos mediante la simulación de los espectros de impedancia, como función del tiempo de inmersión del ánodo. Estos valores se obtuvieron durante el ensayo NACE con el cuádruple de demanda de corriente (16 mA/in^2).

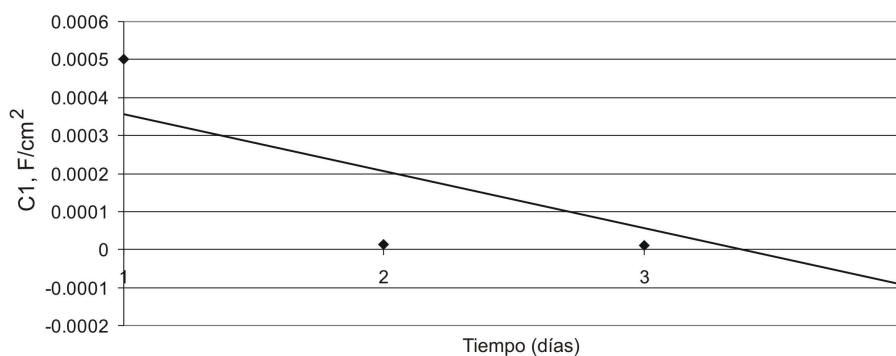


Figura 3.4.8: El valor de la capacitancia (C1), como función del tiempo de inmersión del ánodo. Estos valores de capacitancia se obtuvieron mediante la simulación de los espectros de impedancia en el ensayo NACE con el cuádruple de demanda de corriente.

Durante el ensayo con el doble y el cuádruple de la densidad de corriente se observaba un continuo burbujeo, que se desprendía desde la superficie del ánodo. Este burbujeo es posible apreciar en la figura 3.4.9. Este puede ser debido al desprendimiento de oxígeno ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) el cual tiene lugar en la reacción de oxidación por la alta densidad de corriente anódica aplicada.

Durante los ensayos se controlaron los valores de pH, alrededor de 8.3 ± 0.1 . Al monitorear el pH durante todo el período del ensayo se encontró que para el doble de densidad de corriente aplicada, el pH muy cerca del ánodo tenía un valor de 7.6 ± 0.4 y cerca del cátodo el valor era 8 ± 0.2 . Para el cuádruple de densidad de corriente aplicada al sistema el pH cerca del ánodo era 5.1 ± 0.6 , muy cerca del cátodo el valor de pH era 6 ± 0.6 . Este fenómeno se debe a la acidificación local del ánodo ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), lo anterior se reitera con las imágenes de los ánodos al final del ensayo, donde se observan picaduras.



Figura 3.4.9: Celda de acrílico en la cual estuvo inmerso en ánodo durante todos los ensayos NACE.



Figura 3.4.10: Estado físico de la aleación al final del ensayo NACE con el cuádruple (16 mA/cm^2) de densidad de corriente aplicada.

En las figuras 3.3.2 y 3.4.2 los espectros de impedancia en los diagramas de Nyquist presentan un semicírculo que puede ser atribuido a la impedancia de la capa de óxido. Los espectros presentan un pequeño semicírculo a alta frecuencia y un semicírculo de mayor dimensión a baja frecuencia que correspondería al comportamiento típico de una reacción controlada por difusión. El semicírculo pequeño a alta frecuencia puede indicar que la reacción de transferencia de carga electroquímica anódica y catódica, a través de la capa de óxido, puede ocurrir fácilmente y no es la velocidad etapa controlante [43].

Para el “loop” inductivo que se observa a bajas frecuencias se propone, que es debido a la adsorción del ion Cl^- . A. Barbucci y colaboradores [36, 44] proponen que este “loop” inductivo es debido a la adsorción de O^{2-} .

Los espectros de impedancia figuras 3.3.2 y 3.4.2, obtenidos en este trabajo son muy similares a los obtenidos por A. Barbucci [36] donde se propone tres principales componentes: La interfase metal/óxido (la disolución del Al a través de la película semiconductor), la película de óxido y la interfase óxido/solución (el ión oxígeno ingresa a la película de óxido).

El desgaste corrosivo de la aleación debido al transporte de iones controlado por la difusión de oxidantes lo cual indica la formación de una capa porosa sobre la superficie del metal donde la corrosión puede ocurrir a cierta velocidad [43].

3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

Al recuperar los productos de corrosión por medio de un filtrado y secado a temperatura ambiente, se procedió al análisis por la técnica de difracción de rayos x. Se encontró que para el doble de densidad de corriente (8 mA/in^2) impuesta en el ensayo NACE, la película de productos de corrosión estaba básicamente formada por Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y NaCl (Ver figura 3.5.1). Pero no fue exactamente lo mismo para el cuádruple de densidad (16 mA/in^2) de corriente impuesta, para este caso no se encontró $\text{Al}(\text{OH})_3$. Existía en mayor proporción Al_2O_3 y se podría decir que la misma cantidad de NaCl (Ver figura 3.5.2).

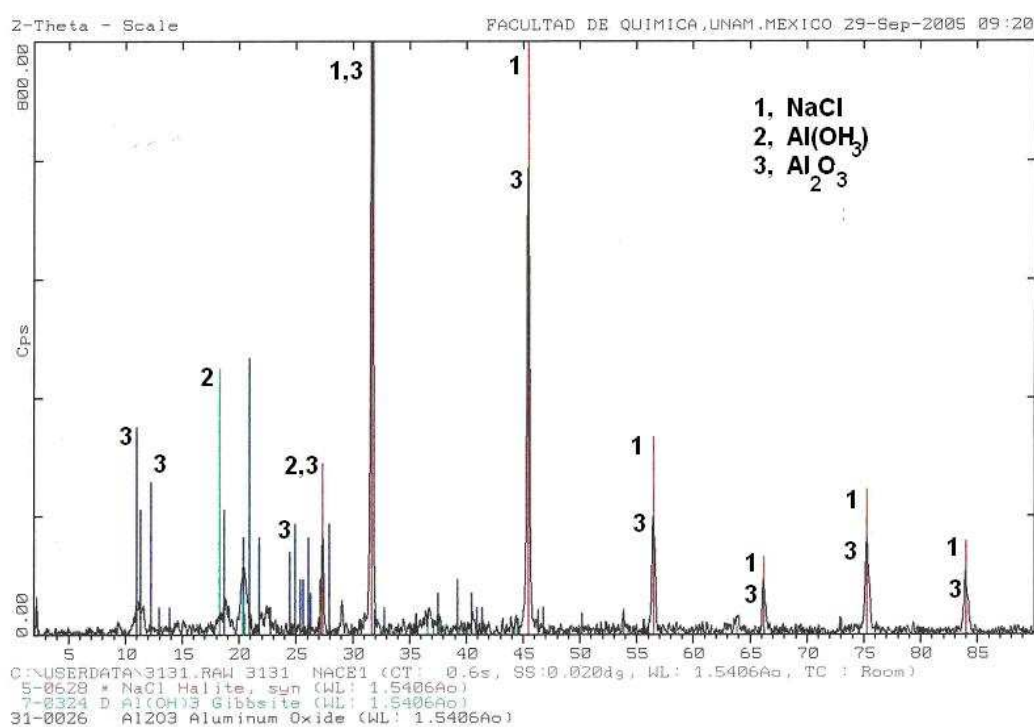


Figura 3.5.1: Espectro de la técnica de difracción de rayos x, para el ensayo con el doble de densidad de corriente (8 mA/in^2). El color rojo representa al NaCl , el color verde representa $\text{Al}(\text{OH})_3$ y por ultimo el color negro representa al Al_2O_3 , encontrados por medio de esta técnica.

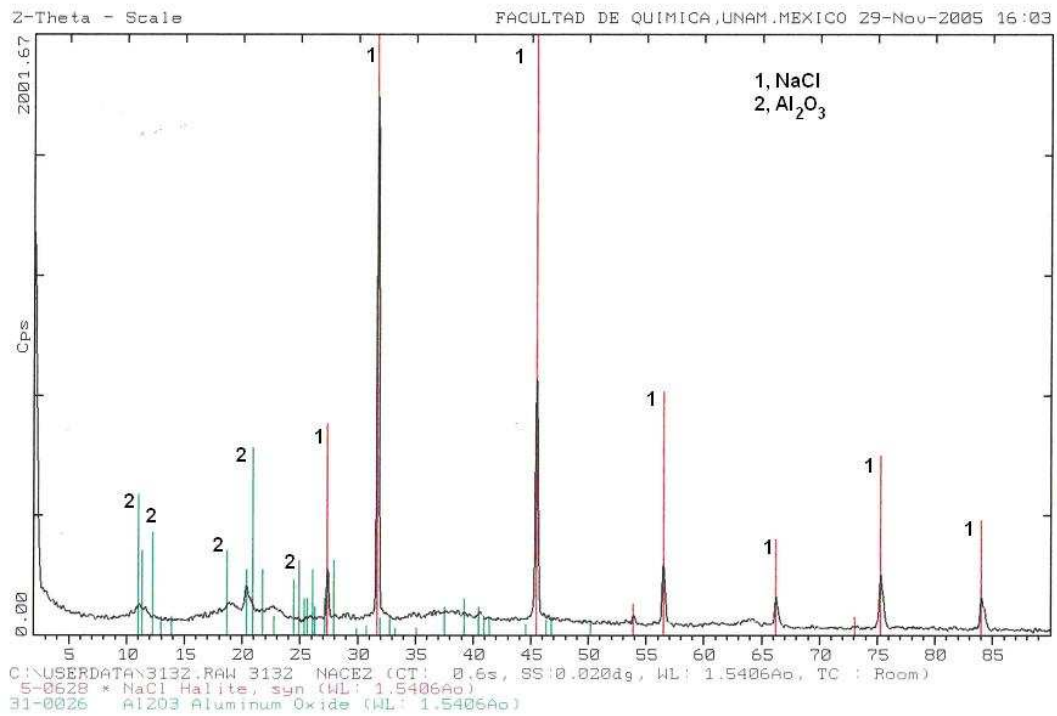


Figura 3.5.2: Espectro de la técnica de difracción de rayos x , para el ensayo con el cuádruple de densidad de corriente (16 mA/in^2) aplicada. El color rojo representa al NaCl y el color verde representa al Al_2O_3 , encontrados por medio de esta técnica.

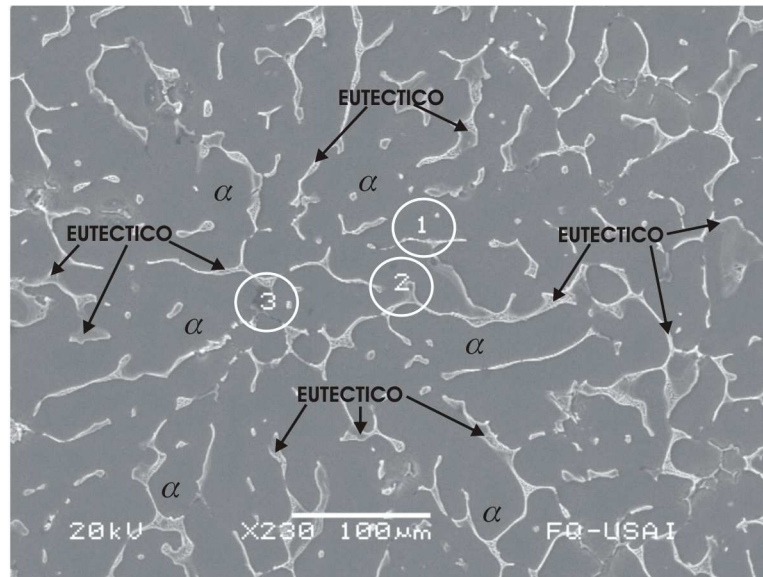
3.6 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN DE Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg EVALUADA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En esta sección se presenta la microestructura de la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg que fue evaluada por la técnica de microscopía electrónica de barrido. El análisis puntual con el hecho software de EDS dentro de la matriz y los límites presenta alto grado de heterogeneidad en la microestructura (ver tabla 3.6.1).

Tabla 3.6.1 Heterogeneidad de la aleación estudiada, obtenida a partir de MEB.

ELEMENTOS	EUTÉCTICO	MATRIZ
Al	13.78 a 71 % at.	61.6 a 93.43 % at.
Zn	16.79 a 38 % at.	1 a 4.18 % at.
Mg	10.27 a 29.95 % at.	1 a 4.5 % at.
Si	0 a 57.67 % at.	0 a 32.91 % at.
Ti	0 a 0.23 % at.	

En la figuras 3.6.1 se pueden ver las fases de la aleación a través de un detector de electrones retrodispersados como función del contraste atómico entre cada una de las fases. Todas la micrografías y análisis puntuales mostradas a continuación fueron tomadas con diferentes probetas tomadas de diferentes lugares del lingote de colada con el fin de mostrar la heterogeneidad de la aleación. Estas probetas no fueron utilizadas en ninguna prueba anteriormente.



Posición 1

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.38	2.78
Al K	ED	88.52	93.13
Si K	ED	0.26*	0.26*
Ti K	ED	-0.16*	-0.09*
Mn K	ED	0.37*	0.19*
Fe K	ED	-0.18*	-0.09*
Zn K	ED	8.81	3.82
Total		100.00	100.00

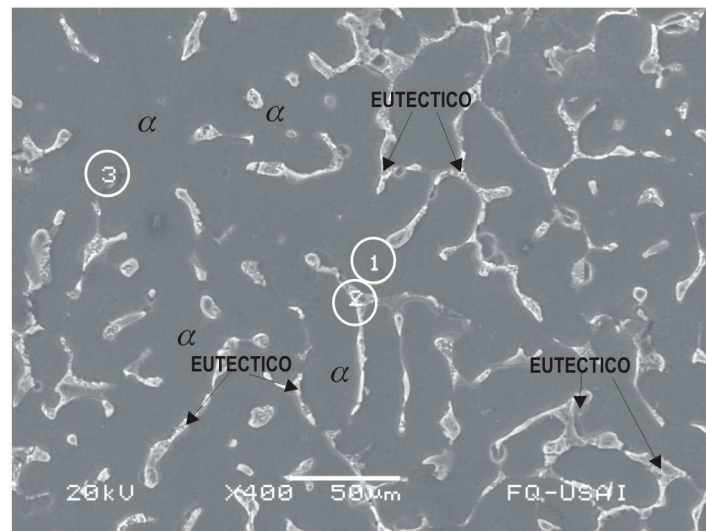
Posición 2

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	17.13	29.95
Al K	ED	17.18	27.07
Si K	ED	0.17*	0.26*
Ti K	ED	0.26*	0.23*
Mn K	ED	0.18*	0.14*
Fe K	ED	0.12*	0.09*
Zn K	ED	64.96	42.25
Total		100.00	100.00

Posición 3

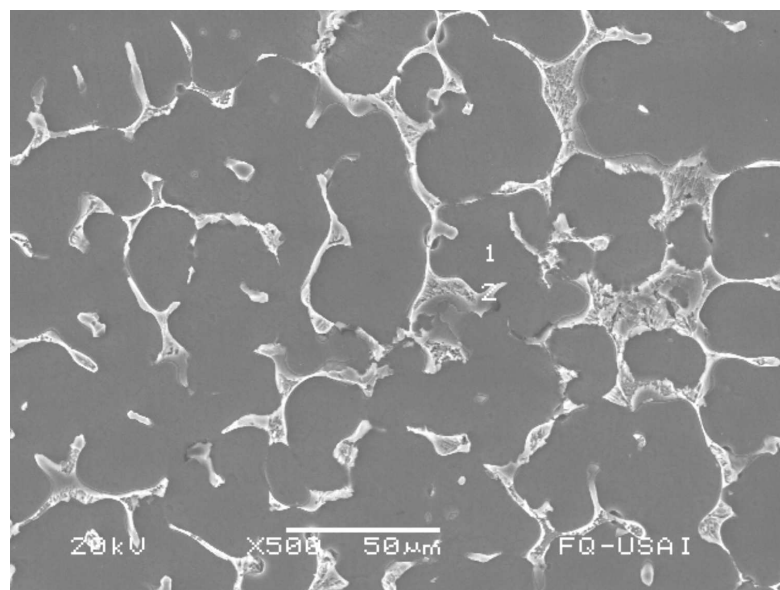
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.46	2.86
Al K	ED	58.79	61.61
Si K	ED	32.69	32.91
Ti K	ED	-0.02*	-0.01*
Mn K	ED	0.29*	0.15*
Fe K	ED	-0.24*	-0.12*
Zn K	ED	6.02	2.61
Total		100.00	100.00

Figura 3.6.1 a). Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual con el software EDS por MEB.



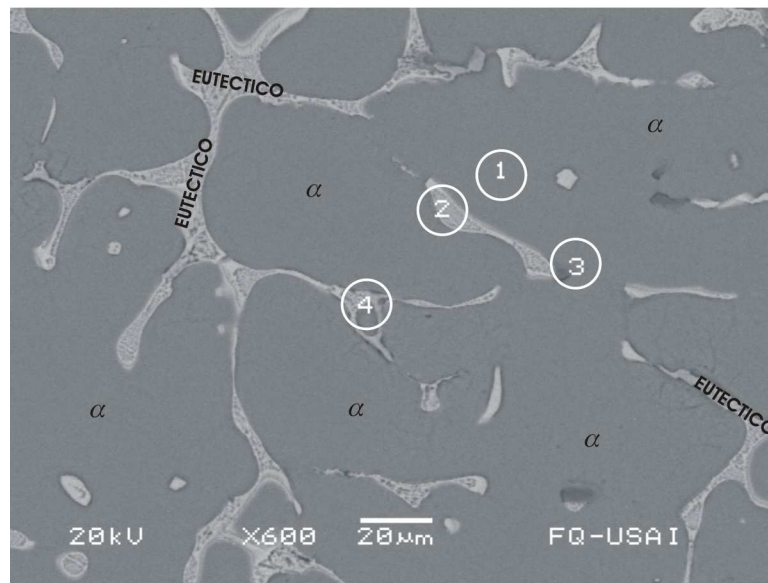
Posición 1				Posición 2				Posición 3			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.20	3.74	Mg K	ED	8.49	11.54	Mg K	ED	2.33	2.69
Al K	ED	87.41	92.10	Al K	ED	58.69	71.91	Al K	ED	38.03	39.66
Si K	ED	0.15*	0.15*	Si K	ED	-0.04*	-0.05*	Si K	ED	55.68	55.79
Ti K	ED	0.12*	0.07*	Ti K	ED	0.10*	0.07*	Ti K	ED	0.31*	0.18*
Mn K	ED	-0.13*	-0.07*	Mn K	ED	0.02*	0.01*	Mn K	ED	0.71*	0.36*
Fe K	ED	-0.29*	-0.15*	Fe K	ED	-0.45*	-0.27*	Fe K	ED	0.64*	0.32*
Zn K	ED	9.54	4.15	Zn K	ED	33.20	16.79	Zn K	ED	2.31*	1.00*
Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00

Figura 3.6.1 b). Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual con el software EDS por MEB.



Posición 1				Posición 2			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.80	3.29	Mg K	ED	15.18	25.24
Al K	ED	87.27	92.23	Al K	ED	25.11	37.63
Si K	ED	0.20*	0.20*	Si K	ED	0.09*	0.13*
Ti K	ED	0.21*	0.12*	Ti K	ED	0.35*	0.30*
Mn K	ED	0.31*	0.16*	Mn K	ED	0.27*	0.20*
Fe K	ED	-0.21*	-0.11*	Fe K	ED	0.11*	0.08*
Zn K	ED	9.41	4.11	Zn K	ED	58.90	36.43
Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00

Figura 3.6.1 c). Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual con el software EDS por MEB.



Posición 1

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.80	3.28
Al K	ED	87.22	92.24
Si K	ED	0.21*	0.22*
Ti K	ED	-0.29*	-0.17*
Mn K	ED	0.67	0.35
Fe K	ED	-0.18*	-0.09*
Zn K	ED	9.57	4.18
Total		100.00	100.00

Posición 2

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	14.98	22.13
Al K	ED	39.54	52.64
Si K	ED	0.33*	0.43*
Ti K	ED	-0.10*	-0.08*
Mn K	ED	0.27*	0.17*
Fe K	ED	-0.17*	-0.11*
Zn K	ED	45.15	24.81
Total		100.00	100.00

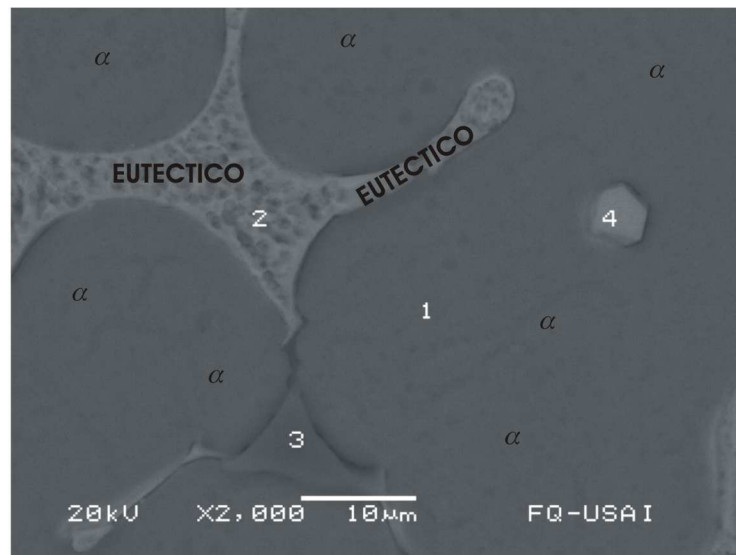
Posición 3

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.44	2.90
Al K	ED	33.22	35.69
Si K	ED	55.87	57.67
Ti K	ED	-0.16*	-0.10*
Mn K	ED	-0.17*	-0.09*
Fe K	ED	0.31*	0.16*
Zn K	ED	8.50	3.77
Total		100.00	100.00

Posición 4

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.61	4.24
Al K	ED	85.43	90.40
Si K	ED	0.81	0.83
Ti K	ED	0.14*	0.08*
Mn K	ED	0.66*	0.34*
Fe K	ED	0.36*	0.18*
Zn K	ED	8.99	3.93
Total		100.00	100.00

Figura 3.6.1 d). Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual con el software EDS por MEB.



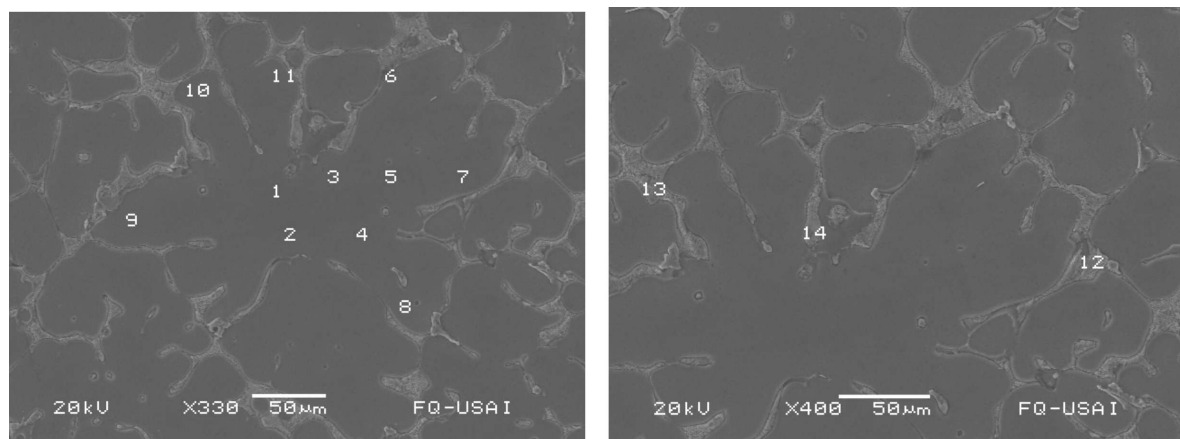
Posición 1			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.66	4.27
Al K	ED	87.70	92.01
Fe K	ED	-0.22*	-0.11*
Zn K	ED	8.86	3.84
Total		100.00	100.00

Posición 2			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	9.98	16.95
Al K	ED	29.10	44.55
Fe K	ED	0.10*	0.07*
Zn K	ED	60.82	38.43
Total		100.00	100.00

Posición 3			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	30.95	41.88
O K	ED	41.99	42.66
Mg K	ED	1.51	1.01
Al K	ED	22.87	13.78
Fe K	ED	0.05*	0.01*
Zn K	ED	2.62	0.65
Total		100.00	100.00

Posición 4			
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	16.92	27.75
Al K	ED	24.77	36.62
Fe K	ED	0.50*	0.36*
Zn K	ED	57.81	35.27
Total		100.00	100.00

Figura 3.6.1 e). Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual con el software EDS por MEB.



Posición 1

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.39	3.93
Al K	ED	88.13	92.12
Si K	ED	0.44*	0.44*
Ca K	ED	0.11*	0.08*
Zn K	ED	7.94	3.42
Total		100.00	100.00

Posición 2

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.99	3.48
Al K	ED	88.11	92.62
Si K	ED	0.11*	0.12*
Ca K	ED	-0.12*	-0.08*
Zn K	ED	8.91	3.86
Total		100.00	100.00

Posición 3

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.34	3.88
Al K	ED	88.47	92.37
Si K	ED	0.45*	0.45*
Ca K	ED	-0.12*	-0.09*
Zn K	ED	7.86	3.39
Total		100.00	100.00

Posición 4

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.50	4.11
Al K	ED	86.34	91.43
Si K	ED	-0.06*	-0.06*
Ca K	ED	0.16*	0.12*
Zn K	ED	10.06	4.40
Total		100.00	100.00

Posición 5

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.62	4.26
Al K	ED	85.91	90.99
Si K	ED	0.40*	0.41*
Ca K	ED	-0.22*	-0.16*
Zn K	ED	10.29	4.50
Total		100.00	100.00

Posición 6

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	2.61	3.04
Al K	ED	89.08	93.43
Si K	ED	-0.14*	-0.14*
Ca K	ED	0.07*	0.05*
Zn K	ED	8.38	3.63
Total		100.00	100.00

Posición 7

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.22	3.76
Al K	ED	87.42	92.00
Si K	ED	0.40*	0.40*
Ca K	ED	-0.21*	-0.15*
Zn K	ED	9.17	3.99
Total		100.00	100.00

Posición 8

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.95	4.63
Al K	ED	86.51	91.35
Si K	ED	-0.13*	-0.13*
Ca K	ED	-0.20*	-0.14*
Zn K	ED	9.87	4.30
Total		100.00	100.00

Posición 9

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.15	3.66
Al K	ED	88.29	92.30
Si K	ED	0.62	0.62
Ca K	ED	0.00*	0.00*
Zn K	ED	7.93	3.42
Total		100.00	100.00

Posición 10

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	3.38	3.98
Al K	ED	85.47	90.76
Si K	ED	0.52*	0.53*
Ca K	ED	0.26*	0.18*
Zn K	ED	10.38	4.55
Total		100.00	100.00

Posición 12

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	11.07	16.28
Al K	ED	44.96	59.57
Si K	ED	0.25*	0.31*
Ca K	ED	-0.19*	-0.17*
Zn K	ED	43.91	24.01
Total		100.00	100.00

Posición 13

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	12.99	19.13
Al K	ED	42.38	56.21
Si K	ED	0.28*	0.36*
Ca K	ED	0.07*	0.06*
Zn K	ED	44.28	24.24
Total		100.00	100.00

Posición 14

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	6.77	10.27
Al K	ED	45.84	62.72
Si K	ED	0.18*	0.23*
Ca K	ED	0.28*	0.26*
Zn K	ED	46.94	26.51
Total		100.00	100.00

Figuras 3.6.1. f) Microestructura de la aleación de Al – 5.5 % at. Zn – 6.5 % at Mg observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual modo mapeo con el software EDS por MEB.

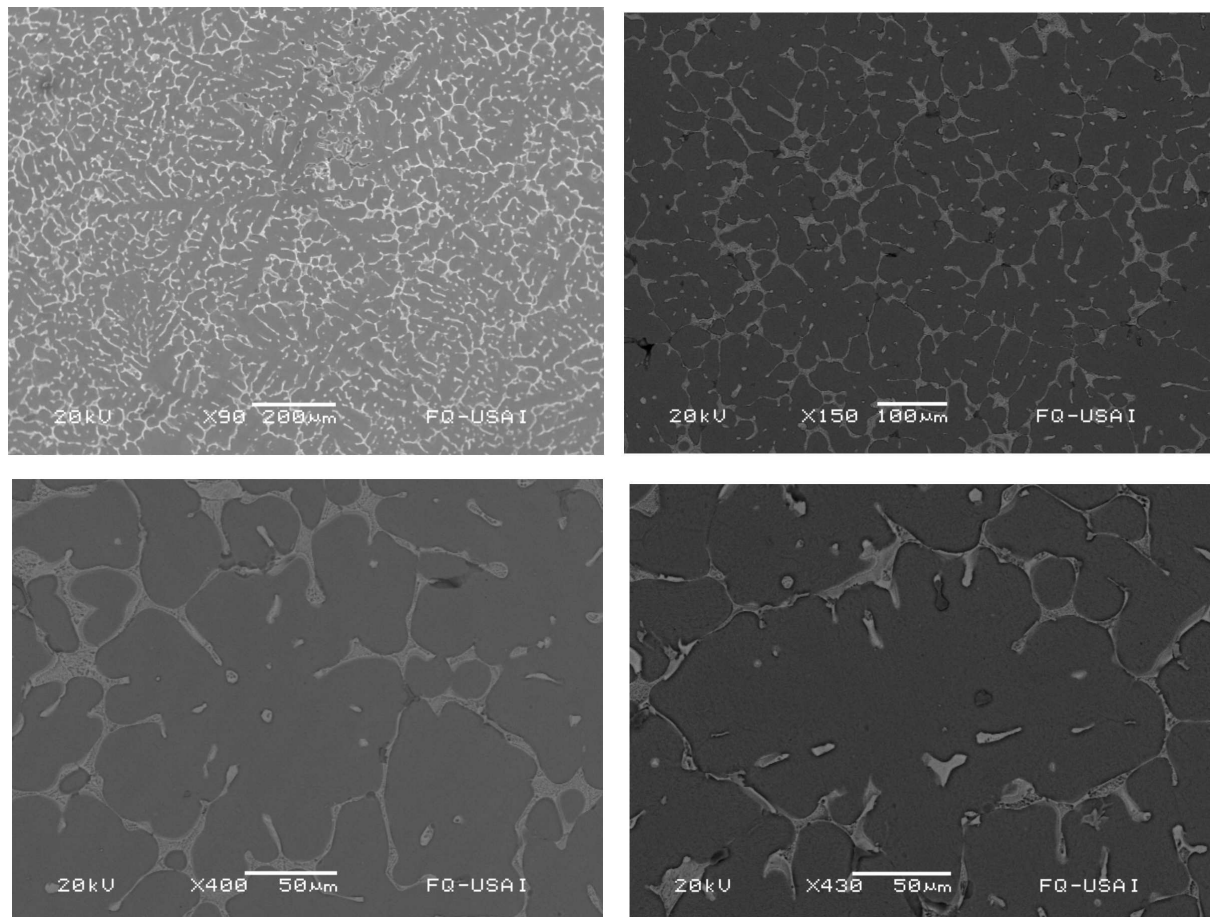


Figura 3.6.2. Micrografías de las fases presentes en la aleación Al-5.5 % at. Zn-6.5 % at. Mg.

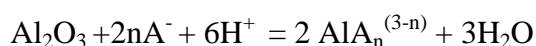
3.7. EFECTO DE LA CORROSIÓN EN LA MICROESTRUCTURA.

Para analizar la corrosión a nivel microestructura se expusieron probetas en agua de mar sintética (norma ASTM D1141) retirando dos probetas cada 24, 48, 72, 96, 168, 192, 240, 264 horas. Estas probetas únicamente se expusieron a corrosión libre.

Desde las primeras 24 horas de inmersión en agua de mar sintética es notable que los productos de corrosión se han depositado preferentemente en el eutéctico que es donde hay menos cantidad de aluminio, esto es también notable en todas las horas mostradas. Es muy claro en la figura donde han transcurrido 96 horas de inmersión que la corrosión (figura 3.7.12 c pagina 84) se ha formado en todo el eutéctico. En los análisis puntuales para 48 horas de inmersión y 192 horas de inmersión se observa que donde hay mayor contenido de aluminio hay menor depósito de cloruros y viceversa.

Los productos de corrosión se identifican a través del ion Cl^- . Estos cloruros están distribuidos heterogéneamente sobre las superficies estudiadas y concentrado mayoritariamente en la zona eutéctica, lo cual en principio permite proponer corrosión localizada. La zona interdendrítica o límites de grano son el sitio donde inicia la corrosión y es una de la principales causas de la baja eficiencia electroquímica[45] esto es debido a que en la zona interdendrítica existe la menor cantidad de aluminio que dentro de la matriz. Dentro de la matriz el aluminio puede formar una capa pasivante.

El hecho de la heterogeneidad en la aleación tanto en la matriz como en el eutéctico producen celdas galvánicas que promueven la disolución de la áreas menos nobles[46]. La heterogeneidad la cual hace difícil el crecimiento de una película protectora. Los puntos débiles de la película de óxido son responsables de la corrosión localizada, en estos puntos la corrosión procede a más altas velocidades que en otros puntos. La alta velocidad de corrosión incrementa la concentración de sales en dichos puntos. Este acontecimiento desplaza las moléculas de agua de la doble capa a través de la adsorción de aniones (A^-) el cual inhibe la pasivación de la aleación y promueve su disolución:[38]



Los estudios de impedancia permiten proponer un único circuito eléctrico equivalente (Figura 3.7) que se ajusta para todos los tiempos de inmersión estudiados. Un análisis de los parámetros eléctricos obtenidos Q , τ y C tal como se muestra en la tabla 3.7.1, señala claramente con un diferente grado de dispersión en los datos experimentales, que la tendencia clara es aumentar su valor en función del tiempo de inmersión.

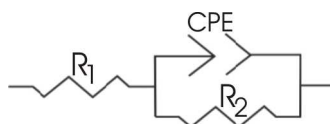


Figura 3.7: Circuito equivalente obtenido en las simulaciones con el software Zview para todos los tiempos de inmersión.

En caso concreto de la constante de tiempo (τ) que es la que presenta menor grado de dispersión, al ser $\tau = (R) (C)$, sería un indicio claro del aumento en la magnitud de los valores

de la capacitancia (ver figuras 3.7.14 y 3.7.16) lo cual sería evidencia de un aumento en la capacidad protectora de los productos de corrosión formados; sin embargo, la técnica de impedancia no aporta la misma información que el análisis de superficie ya que permite suponer un tipo de corrosión heterogénea o localizada. Para ello sería necesario recurrir a una modalidad de la técnica de impedancia electroquímica conocida como espectroscopia localizada[47], la cual no es el propósito de desarrollo en este trabajo.

Después de retirar las probetas del electrolito bajo condiciones de corrosión libre, se les hizo un análisis lineal por MEB y los resultados obtenidos son los de las figuras 3.7.1 a) para 24 horas de inmersión, 3.7.2 a) para 48 horas de inmersión, 3.7.5 a) para 72 horas, 3.7.7 a) para 168 horas, 3.7.8 para 192 horas, 3.7.10 a) para 240 horas, 3.7.11 a) para 264 horas. Se puede observar que donde hay menos cantidad de aluminio existe más cantidad de productos de corrosión, la forma de identificar los productos de corrosión es a través de ion Cl^- . Estos resultados refuerzan la hipótesis manejada que donde el aluminio tiene mayor pureza forma una capa pasivante.

24 HORAS DE INMERSIÓN.

ANÁLISIS MEB.

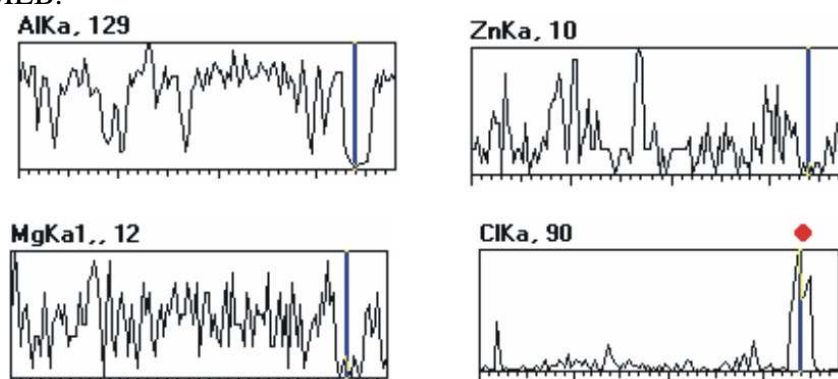


Figura 3.7.1 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 24 horas de inmersión.

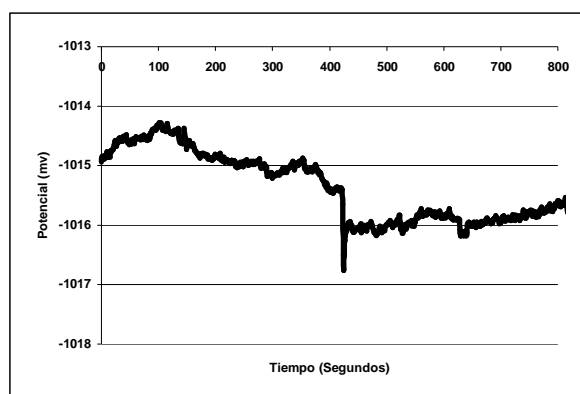


Figura 3.7.1 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 24 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

48 HORAS DE INMERSIÓN ANÁLISIS MEB.

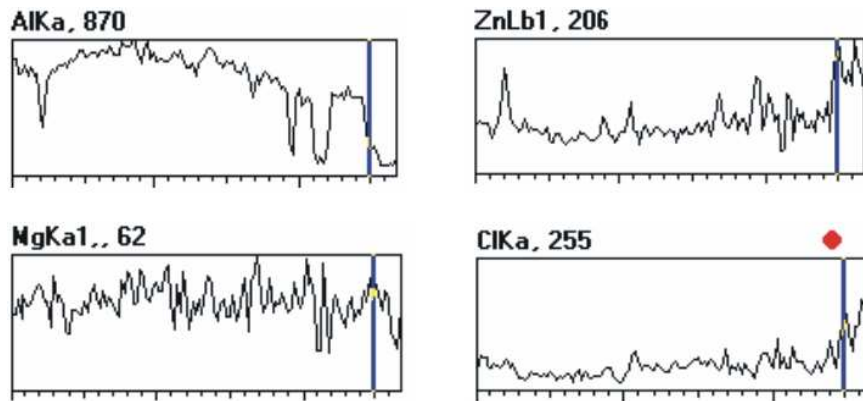


Figura 3.7.2 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 48 horas de inmersión.

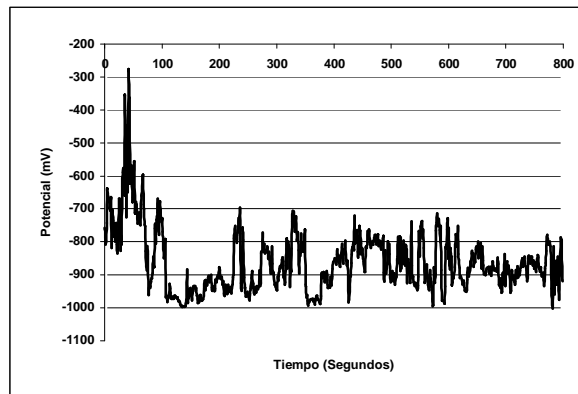
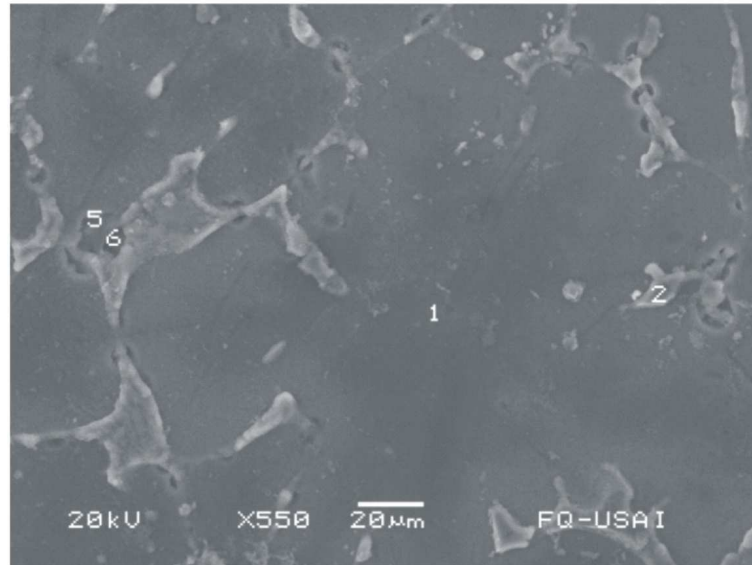


Figura 3.7.2 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 48 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

48 horas inmersión.



Posición 1

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	5.24	6.73
Mg K	ED	3.78	4.58
Al K	ED	68.38	74.73
S K	ED	1.01	0.93
Cl K	ED	8.64	7.19
Zn K	ED	12.95	5.84
Total		100.00	100.00

Posición 2

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	10.28	18.17
Mg K	ED	7.63	12.75
Al K	ED	13.01	19.59
S K	ED	1.07	1.35
Cl K	ED	11.19	12.83
Zn K	ED	56.82	35.32
Total		100.00	100.00

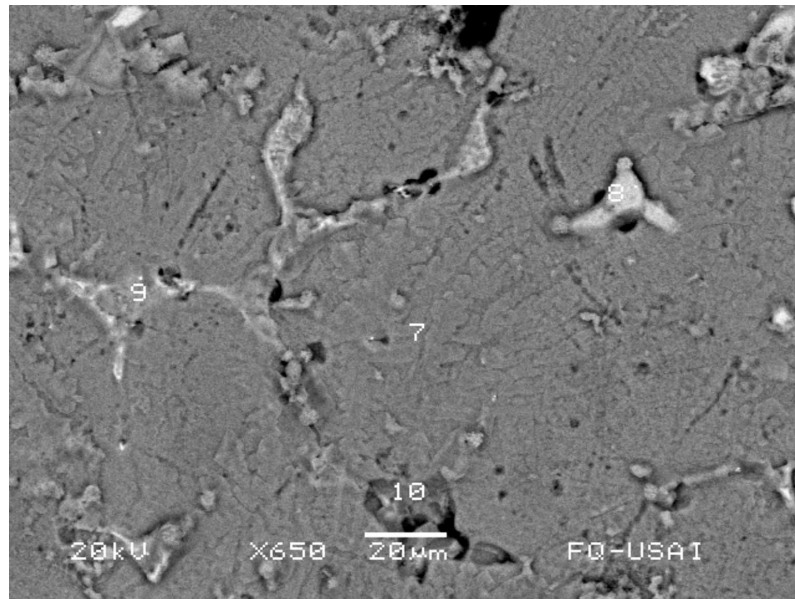
Posición 5

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	1.95*	3.63*
Mg K	ED	4.57	8.06
Al K	ED	20.08	31.91
S K	ED	6.14	8.22
Cl K	ED	6.44	7.78
Fe K	ED	4.47	3.43
Zn K	ED	56.35	36.96
Total		100.00	100.00

Posición 6

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	3.98	5.58
Mg K	ED	6.78	9.00
Al K	ED	55.39	66.26
S K	ED	1.35	1.36
Cl K	ED	4.10	3.73
Fe K	ED	0.50*	0.29*
Zn K	ED	27.91	13.78
Total		100.00	100.00

Figuras 3.7.3: Microestructura de la aleación estudiada, observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual modo mapeo con el software EDS por MEB, después de 48 horas de inmersión.



Posición 7

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	1.13	1.43
Mg K	ED	4.30	5.13
Al K	ED	79.94	85.99
S K	ED	0.77	0.70
Cl K	ED	1.58	1.29
Fe K	ED	0.14*	0.08*
Zn K	ED	12.14	5.39
Total		100.00	100.00

Posición 8

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	5.02	9.00
Mg K	ED	11.09	18.80
Al K	ED	19.33	29.53
S K	ED	0.85	1.10
Cl K	ED	2.68	3.11
Fe K	ED	-0.07*	-0.05*
Zn K	ED	61.09	38.51
Total		100.00	100.00

Posición 9

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	14.80	24.20
Mg K	ED	3.79	5.87
Al K	ED	18.83	26.23
S K	ED	1.23	1.45
Cl K	ED	13.37	14.18
Fe K	ED	-0.22*	-0.15*
Cu K	ED	31.85	18.84
Zn K	ED	16.34	9.40
Total		100.00	100.00

Posición 10

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Na K	ED	37.01	47.37
Mg K	ED	0.34*	0.41*
Al K	ED	1.96	2.14
S K	ED	2.79	2.56
Cl K	ED	56.47	46.87
Fe K	ED	0.00*	0.00*
Cu K	ED	0.43*	0.20*
Zn K	ED	1.01*	0.46*
Total		100.00	100.00

Figuras 3.7.4: Microestructura de la aleación estudiada, observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual modo mapeo con el software EDS por MEB, después de 48 horas de inmersión.

72 HORAS DE INMERSIÓN

ANÁLISIS MEB.

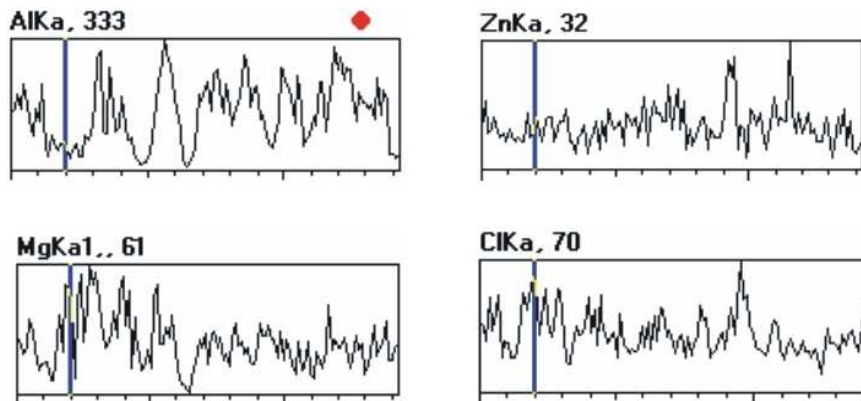


Figura 3.7.5 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 72 horas de inmersión.

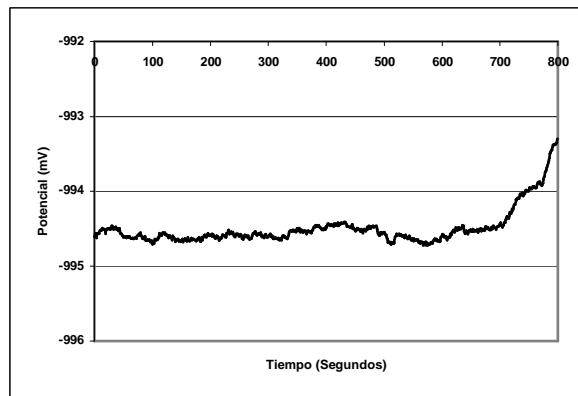


Figura 3.7.5 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 72 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

96 HORAS DE INMERSIÓN

ANÁLISIS MEB.

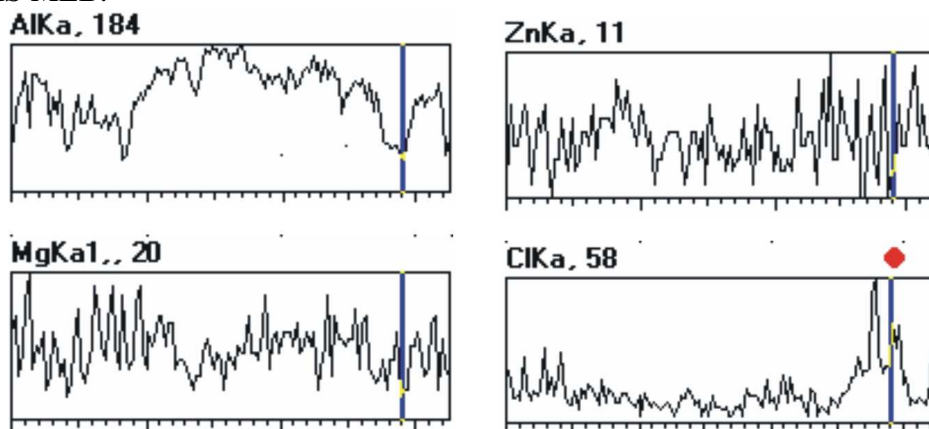


Figura 3.7.6 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 96 horas de inmersión.

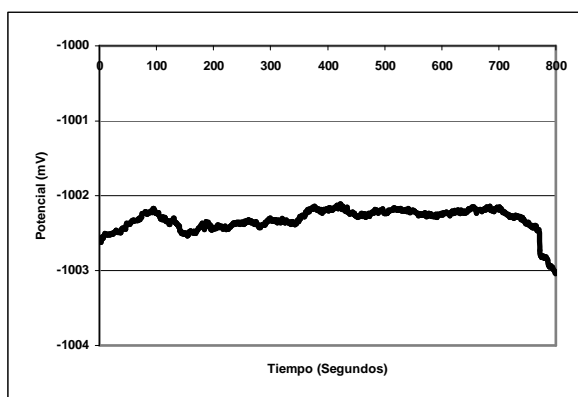


Figura 3.7.6 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 96 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

168 HORAS DE INMERSIÓN

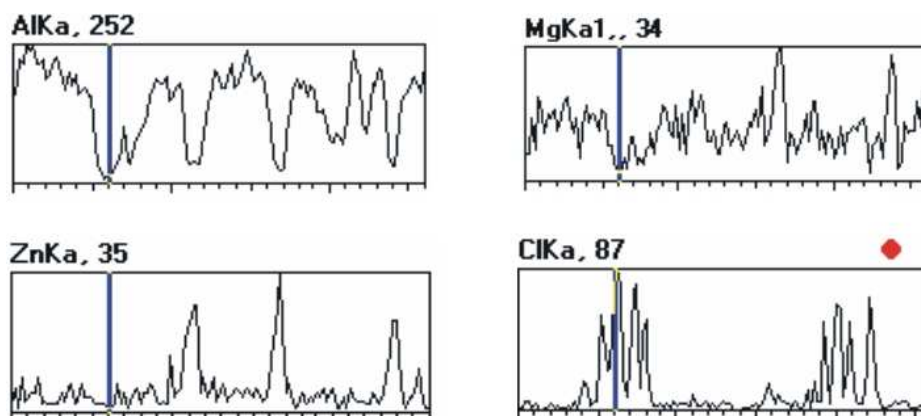


Figura 3.7.7 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 168 horas de inmersión.

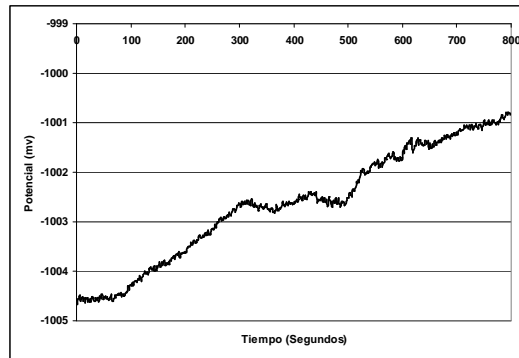


Figura 3.7.7 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 168 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

192 HORAS DE INMERSIÓN ANÁLISIS MEB

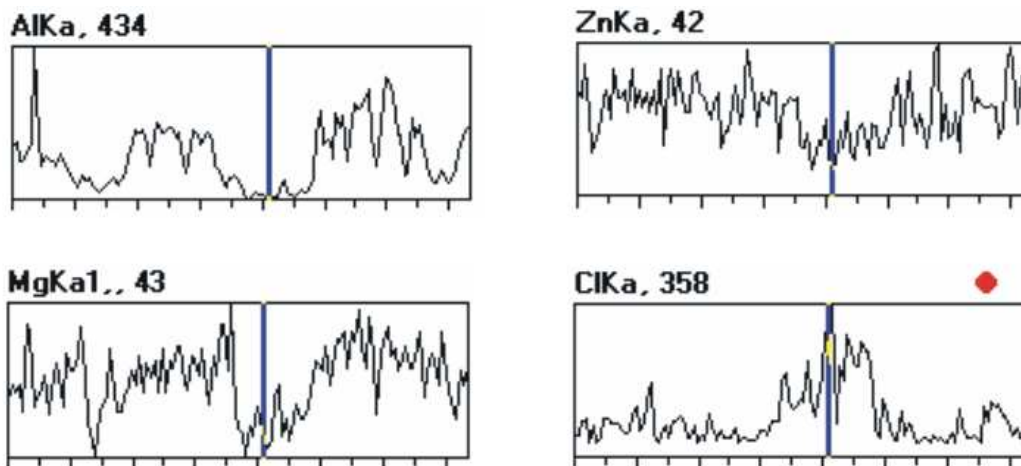


Figura 3.7.8 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 192 horas de inmersión.

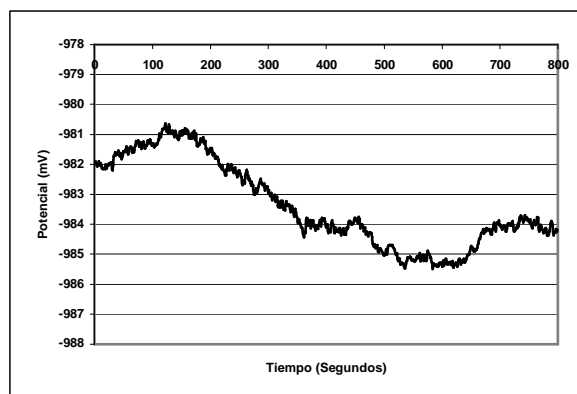
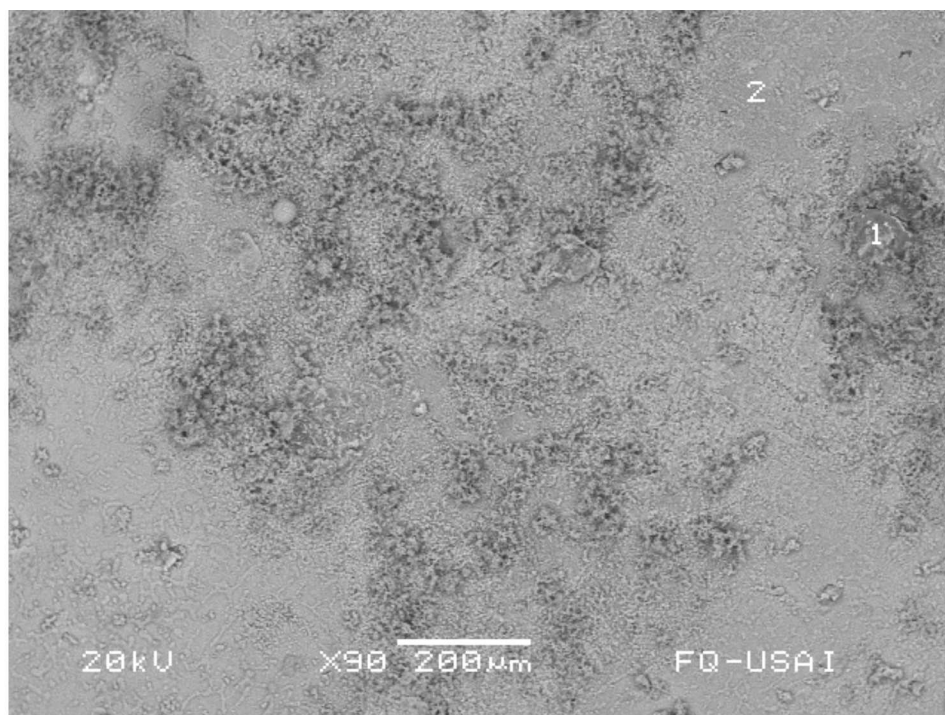


Figura 3.7.8 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 192 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

192 Horas de inmersión



Posición 1

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	5.61	9.34
Al K	ED	14.21	21.32
S K	ED	3.30	4.16
Cl K	ED	32.76	37.39
Ca K	ED	1.23	1.25
Zn K	ED	42.89	26.55
Total		100.00	100.00

Posición 2

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Mg K	ED	4.10	5.60
Al K	ED	57.23	70.36
S K	ED	1.89	1.96
Cl K	ED	7.61	7.12
Ca K	ED	0.51*	0.43*
Zn K	ED	28.65	14.54
Total		100.00	100.00

Figuras 3.7.9: Microestructura de la aleación estudiada, observada por medio del detector de electrones retrodispersados y análisis puntual modo mapeo con el software EDS por MEB, después de 192 horas de inmersión.

240 HORAS DE INMERSIÓN

ANÁLISIS MEB

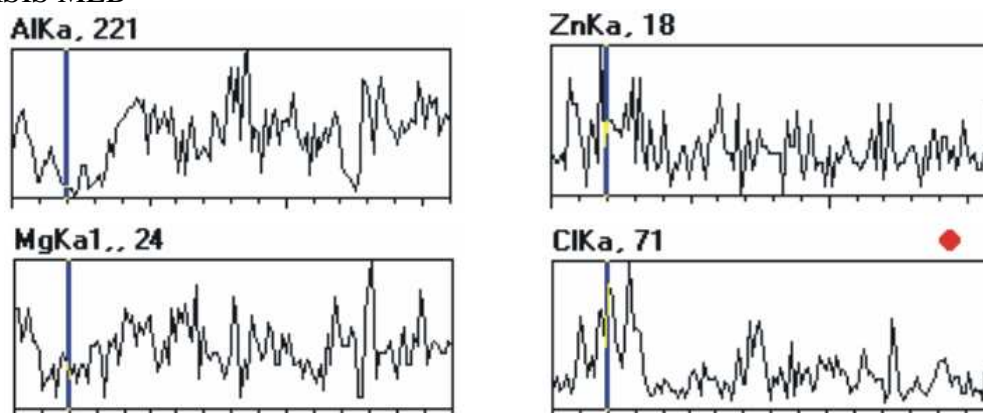


Figura 3.7.10 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 240 horas de inmersión.

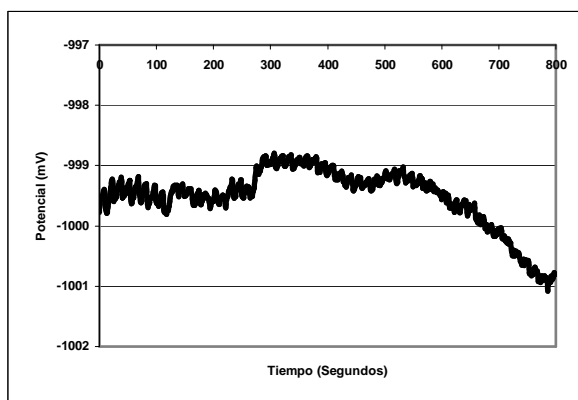


Ilustración 3.7.10 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 240 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

264 HORAS DE INMERSIÓN ANÁLISIS MEB

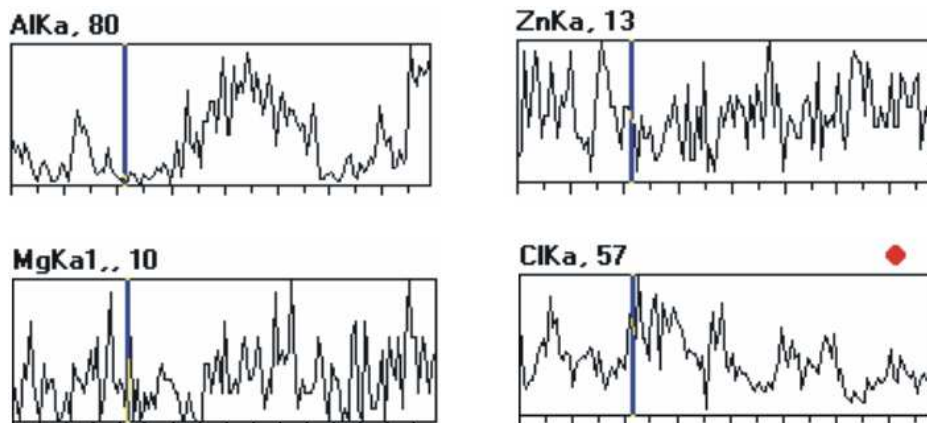


Figura 3.7.11 a): Análisis EDS en modo perfil de línea por MEB para la aleación estudiada después de 264 horas de inmersión.

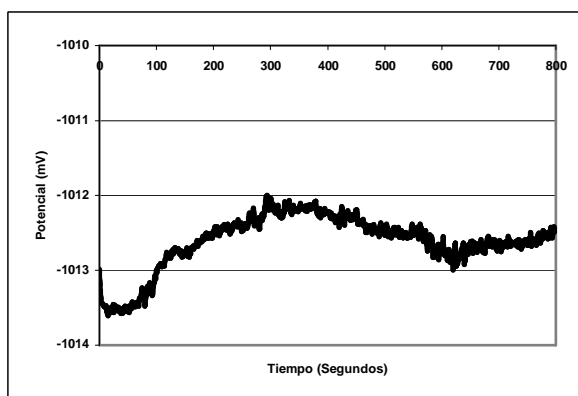
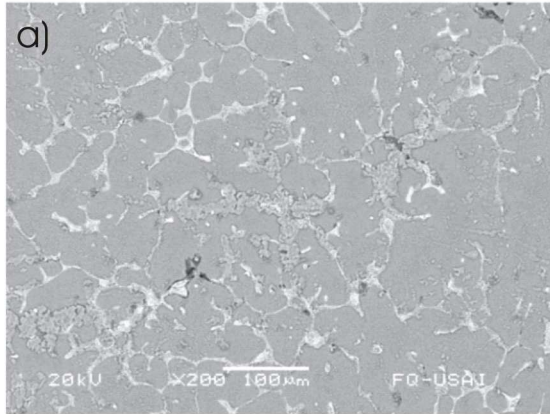
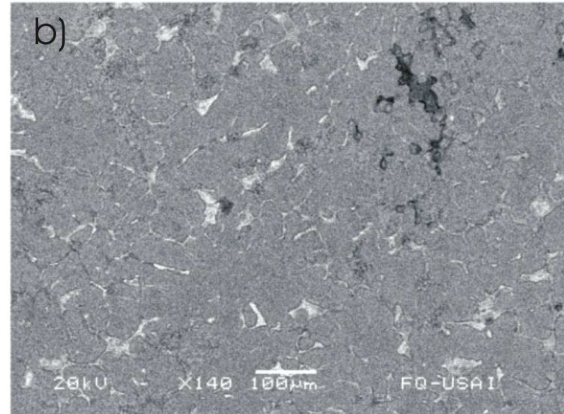


Figura 3.7.11 b): Potencial de corrosión como función del tiempo (segundos) medido a las 264 horas de inmersión utilizando electrodo referencia de calomel saturado.

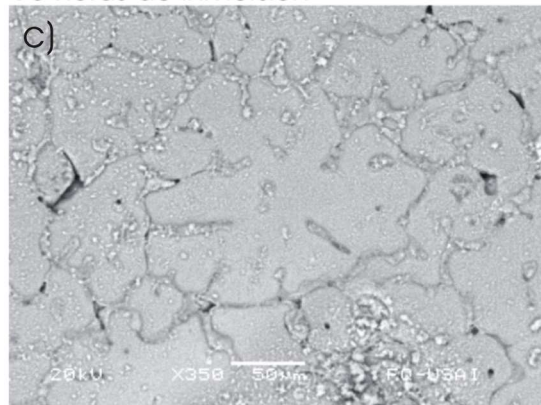
24 horas de inmersión



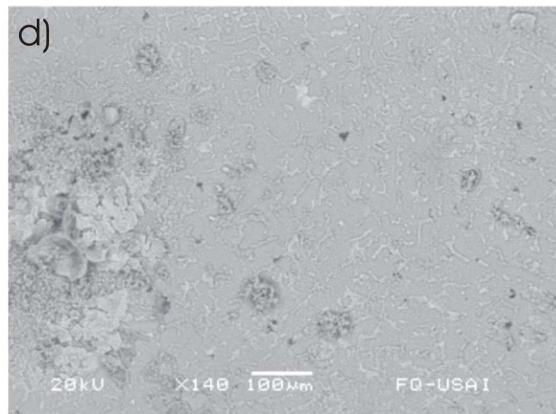
48 horas de inmersión



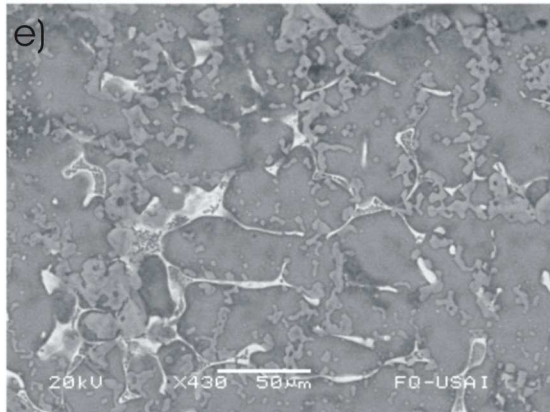
96 horas de inmersión



192 horas de inmersión



240 horas de inmersión.



264 horas de inmersión.

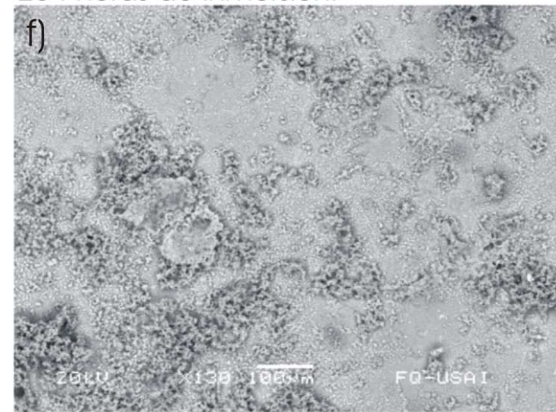


Figura 3.7.12: Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido por análisis de electrones retrodispersados, para todos los tiempos de inmersión.

SIMULACIÓN DEL ESPECTRO DE IMPEDANCIA PARA 24, 48, 72, 96, 168, 192, 240, 254 HORAS.

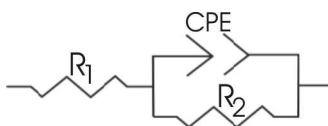


Figura 3.7.13: Circuito equivalente obtenido en las simulaciones con el software Zview para todos los tiempos de inmersión.

Tabla 3.7.1: Resultados de las simulaciones de los espectros de impedancia en el software Zview

HORAS	Q (CPE-T)	R ₂ (R _p)	n (CPE-P)	τ	C F/cm ²
24	0.00007326	3644	0.75947	0.17570984	4.82189E-05
48	0.00011093	1988	0.71546	0.12088159	6.08056E-05
72	0.00011106	1979	0.71439	0.11993317	6.06029E-05
96	0.0002009	4812	0.72964	0.9546863	0.000198397
168	0.00013307	5713	0.70138	0.67648035	0.000118411
192	0.0001721	6798	0.70068	1.25106487	0.000184034
240	0.00016023	7950	0.6712	1.43417303	0.000180399
264	0.00022016	7100	0.63926	2.01127212	0.000283278

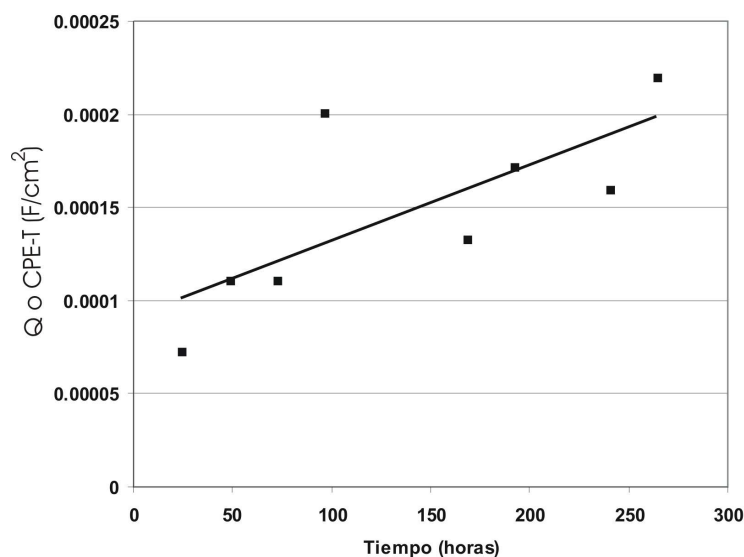


Figura 3.7.14: Valor de CPE-T ó Q (F/Cm²) como función del tiempo de inmersión (horas). Estos valores se obtuvieron de los espectros de impedancia en la simulación en el software Zview, cuando las probetas se sometieron a diferentes tiempos de inmersión en agua de mar sintética.

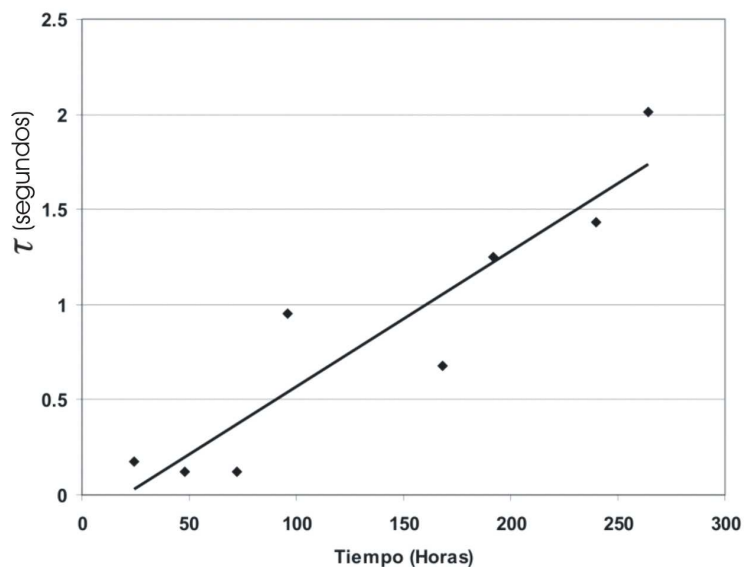


Figura 3.7.15: Valor de la constante de tiempo (segundos) como función del tiempo de inmersión (horas). Estos valores se obtuvieron de los espectros de impedancia en la simulación en el software Zview, cuando las probetas se sometieron a diferentes tiempos de inmersión en agua de mar sintética.

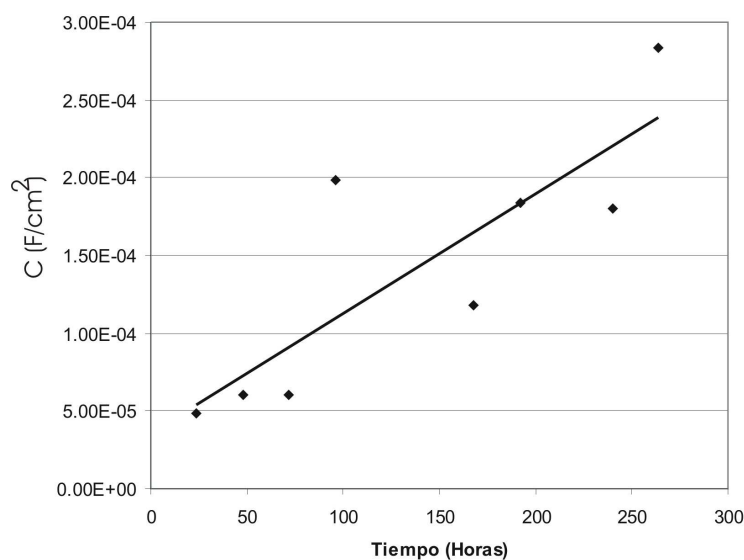


Figura 3.7.16: Valor de la capacitancia (F/Cm^2) como función del tiempo de inmersión (horas). Estos valores se obtuvieron de los espectros de impedancia en la simulación en el software Zview, cuando las probetas se sometieron a diferentes tiempos de inmersión en agua de mar sintética.

CONCLUSIONES

En la aleación estudiada tiene microestructura de patrón dendrítico formado por la matriz α -Al y una zona interdendrítica formada por el eutéctico, α -Al+ τ . En donde dichos compuestos son los responsables de la activación de la aleación[3].

Los resultados con la técnica de impedancia electroquímica (EIS) demuestran que es una herramienta poderosa para seguir el proceso de corrosión del ánodo. Mediante la técnica de EIS se estudió la película de los productos de corrosión formados, la cual consistía básicamente de una mezcla de Al_2O_3 y $\text{Al}(\text{OH})_3$. El metal tiende a formar una película de óxido no protectora, el material no tiende pasivarse.

Al estudiar la densidad de corriente como función de la eficiencia de la aleación, se encontró que éste tiene un límite de trabajo para la densidad de corriente de 8 mA/in^2 , después de éste, el ánodo trabaja fuera de especificación. Por debajo de este límite, la aleación siempre cumplía con el valor establecido de potencial para la protección catódica pero no con la eficiencia requerida.

Los análisis de rayos x demuestran que los productos de corrosión formados en el ánodo, como era previsible esperar por su composición química, no son tóxicos. Esto es que esta aleación (Al-5.5 % at. Zn-6,5 % at. Mg) está libre de contaminantes para el medio ambiente marino.

Los estudios de microestructura por MEB demuestran que la composición de la aleación tiene un alto grado de heterogeneidad. La corrosión existe preferentemente en la zona eutéctica que es en donde hay menor cantidad de Al y mayor cantidad de Zn y Mg. La corrosión en la aleación es de tipo localizada. La distribución de los principales elementos de la aleación en la superficie en contacto con el electrolito, juega un papel muy importante en el comportamiento ante la corrosión.

REFERENCIAS

1. A.R. Despic, M. Drazic, M.M. Purenovic and N. Cikovic J, Appl, Electrochem. 6, 527-542 (1976).
2. A.Mance, D. Cerovic and A. Hihajlovic J. Appl Electrochem. 6, 459-466 (1984)
3. A. Barbucci G. Cerisola, G. Bruzzone and A. Saccone, Electrochimica Acta, 42, 2369-2380 (1997)
4. DNV Recommended Practice RP B401 (1993): "CATHODIC PROTECTION DESIGN", Det Norske Veritas Industry AS, Hovik, 1993.
5. NACE Standard Test Method "IMPRESSED CURRENT LABORATORY TESTING OF ALUMINIUM ALLOY ANODES", NACE Standard TM0190-98. NACE International, Houston, 1998
6. Mars G. Fontana and Norbert D. Greene. "CORROSIÓN ENGINEERING". 2^a Ed. Mc Graw-Hill book company, Singapore, 1987. Page 29-39
7. L. S. Van Delider Editor, "CORROSION BASICS AND INTRODUCTION", National Association of Corrosion Engineers, Education and Training. Houston, Texas. May 1984. Page 23-30, 32, 35
8. PROY-NRF-126-PEMEX-2004.
9. Clive M. Hare, Paint Film Degradation, " MECHANISM AND CONTROL", Chapter 30 2nd Ed. The Society for Protective Coatings. Pittsburgh Pennsylvania. 2001. page 249-265.
10. Javier Ávila, Joan Genescá. "MÁS ALLA DE LA HERRUMBRE II". La lucha contra la corrosión. La ciencia para todos. 3^a edición. Pag. 27-56
11. L.L. Shreir, Corrosión Metal/Environment Reactions Vol.1 Printed by Tien Wan Press 2nd Ed. Page 1:16-1:21
12. John Morgan, "CATHODIC PROTECTION", NACE Publication 2nd Ed. January 1993 page 1-26.
13. Olen L. Riggs and Carl E. Lucke "ANODIC PROTECTION", theoria and practice in the prevention of corrosion, Consulting Editor Norman E. Hamner. Plenum Press, New York and London 1981. Page 205-211, 221-226.

REFERENCIAS

14. Philip A. Schweitzer "CORROSION AND CORROSION PROTECTION", Hand-Book 2nd Ed. Marcel Dekker INC. New York and Basel. Page 36,37
15. Sydney H. Auner, "INTRODUCCIÒN A LA METALURGIA FÌSICA" y Elizabeth García "SISTEMA DE PROTECCIÒN CATÒDICA". Universidad de Sonora, México.
16. Y. Meas, J Rodríguez, J. Mendoza, R. Duran, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E.A. Martínez, C. Arganiz, T. Pérez, A. Martínez ARTÍNEZ, J.G. Chacon, G. Gaona, F.M. Almeraya, J.G. González y J. Genesca. "TECNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN". Sociedad mexicana de electroquímica., México 2001. Pag. 67-74
17. F. Mansfeld, Adv. Corrosion Science and Technology, M. G. Fontana, R. W. Staehle, Eds., Vol. 6 p. 163, Plenum Press, 1976.
18. F. Mansfeld, M.W. Kending, Corrosion, Vol 37 No. 9, p 545, 1981.
19. F. Mansfeld, Corrosion, Vol 37 No. 5 p 301 1981
20. R. Baboian "Electrochemical Techniques for Corrosión Engineering". National Association of corrosion Engineers, Houston, Texas 1986.
21. M. Senda and P. Delahay. Phys. Chem. 65 (1961) 1580-1588.
22. J.L. Dawson, D. G. John, J. Electroanal. Chem Vol. 110, p. 37, (1980).
23. I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti, J. Appl. Electrochem., Vol. 2, p 71, (1972).
24. R.D. Armstrong, K. Edmondson, Electrochim. Acta., Vol 18, p 937, (1973).
25. D.D. Macdonald, J Electrochem. Soc., Vol. 125, No. 12, p. 2062, (1978).
26. W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Corrosion Science, Vol, 21 No. 9 p. 647, (1981).
27. K.S. Cole and R.H. Cole: J. Chem Phys. 9, 1941: 341-351
28. K.S. Cole and R.H. Cole: J. Chem Phys. 10, 1942: 98-105.
29. F.Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, Corrosión Vol. 38, No. 9, 570-580, 1982.
30. M.W. Kending, E. M. Meyer, G. Linderg, F. Mansfeld, Corrosion Science, Vol. 23 No. 9, P. 1007, 1983.

REFERENCIAS

31. John D. Verhoeven “FUNDAMENTOS DE METALURGIA FÍSICA”, Departamento de Metalurgia, Iowa State University. Editorial Limusa 1987.
32. M. Grágeda Zegarra, S. Montesinos. “*APLICACIONES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS DE LA FRACTURAS DE UNA ALEACIÓN DE Cu-10Al*”, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
33. ALUMINUM CASTING TECHNOLOGY, Publication of the American Foundrymen’s Society, Inc. Page 233.
34. ASM Hand-Book Vol. 9, “METALLOGRAPHY AND MICROSTRUCTURE”, 9th Ed. Editor Metals Hand-Book., p 351-355.
35. A.Barbucci, G. Cerisola, P.L. Cabot, G. Bruzzone, *Material Science Forum*, **289-292** (1998) 529-536
36. A. Barbucci, P.L. Cabot, G. Cerisola, G. Bruzzone, *Journal of Alloys and Compounds*, **268** (1998) 295-301
37. A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola. *Intermetallics*, Volume 8, Number 3, March 2000, pp. 305-312.
38. G. Bruzzone, A. Barbucci, G. Cerisola, *Journal of Alloys and Compounds* 247(1997)**210-216**.
39. R. Orozco-Cruz “*DESARROLLO Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS ALEACIONES Al-Zn-Mg COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO*” Tesis Doctorado, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (MÉXICO D.F.) ENERO 2006.
40. ASTM D1141-98 (2003). Standard practice for the preparation of substitute ocean water, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.
41. JM Bastidas, J Simancas, M Morcillo, *Corrosion science* 35, 1351-1358, 1993.
42. P.L. Cabot, J.A. Garrido, E. Pèrez, A.H. Moreira, P.T. A. Sumodjo, W. Proud., *Electrochimica Acta* 40, 447 (1995).
43. S. Baéz P., J. L. Trisancho R., D. Y. Peña B., C. Vázquez Q y H. A. Anaya P., *Dyna* Vol. 71, No. 144 Universidad Nacional de Colombia.
44. V. Auki, C. De Sluis, H.G. de Melo and B. Tribollet *Material Science Forum*, Vols 289-292 (1998) p.p. 585-592.

REFERENCIAS

45. D.R. Salinas, S.G. García and J.B. Bessone *Journal of Applied Electrochemistry* 29:1063-1071, 1999
46. B. Mazurkiewicz, A. Piotrowski, *Corrosion Science*. Vol. 23, no. 7, pp. 697-707. 1983
47. Gonzalo Galicia G. Galicia, “Etude par spectroscopie d’impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91”, Tesis Doctorado en Electroquímica, Université Pierre et Marie Curie (Paris, Francia), 13 Julio 2006.