

20/1/71

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE ANODOS GALVANICOS DE ALUMINIO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PRESENTA
FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

MEXICO, D. F.,

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1988



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 está 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.

Indice.

Página

Capítulo I

Introducción 1

Capítulo II

Generalidades.

2.1. Corrosión 5

2.2. Serie galvánica y electrodos de referencia 13

2.3. Diagramas de Pourbaix (E-pH). 18

2.4. Cinética. 24

2.5. Deducción de la ecuación de Butler-Volmer 32

2.6. Protección catódica 36

2.6.1. Protección catódica mediante corriente impresa. 43

2.6.2. Protección catódica mediante ánodos galvánicos. 47

2.7. Métodos electroquímicos de ensayo para ánodos galvánicos 51

Capítulo III

Método experimental. 53

3.1. Potencial a circuito abierto. 58

3.2. Potencial en circuito cerrado 60

3.3. Potencial en "prueba natural" 60

Capítulo IV

Resultados experimentales. 64

Capítulo V

Discusión de los resultados. 82

5.1. Pruebas electroquímicas con Galvalum III. 83

5.2. Pruebas electroquímicas con zinc aleado extruido. 88

5.3. Pruebas electroquímicas con aleación de zinc (Zamak) 90

Capítulo VI

Conclusiones 92

Capítulo VII

Bibliografía 95

Apéndice 100

CAPITULO I

INTRODUCCION

La importancia de la corrosión para la gente cercana a la industria parece ser clara (3), pero para denotar más este aspecto es conveniente ver en el ámbito económico el hecho del desgaste de los materiales.

En Estados Unidos en 1975 los costos de la corrosión metálica fueron del orden de los 70 billones de dólares, equivalentes al 4.2% del Producto Interno Bruto. Una parte de esta cantidad pudo haberse evitado. Estudios realizados en Egipto, país de nivel tecnológico similar a México, llevan a un gaste por corrosión de aproximadamente el 4.9% del P.I.B. (4).

Es lógico entonces, que si podemos reducir la corrosión al mínimo tendremos un ahorro sustancial a nivel económico, lo cual parece una razón más que suficiente para intentar proteger las estructuras metálicas de la corrosión.

En un país con las características de México es importante la protección catódica dada la cantidad de tuberías enterradas (oleoductos y gasoductos) y estructuras sumergidas en el mar con que cuenta la industria petroquímica, la principal de todas las existentes en la nación.

La protección catódica puede realizarse de dos maneras: (a) Corriente impresa y (b) ánodos galvánicos. En ambos casos el fundamento es el mismo, aunque la forma de aplicación es diferente.

Este trabajo aborda los problemas existentes en el caso de protección catódica mediante el uso de ánodos galvánicos.

Actualmente los ánodos galvánicos comerciales están sujetos exclusivamente a una prueba para su aceptación o rechazo, la cual consiste en examinar su composición. Sin embargo, esta prueba es muy estricta y nada electroquímica cuando que la protección catódica es un proceso netamente electroquímico.

En el presente trabajo se proponen ensayos para llevar

un control de calidad, de tal manera que al recibir un lote de ánodos galvánicos comerciales pueda aceptarse o rechazarse, ya no sólo desde el punto de vista de composición, sino partiendo de su comportamiento electroquímico.

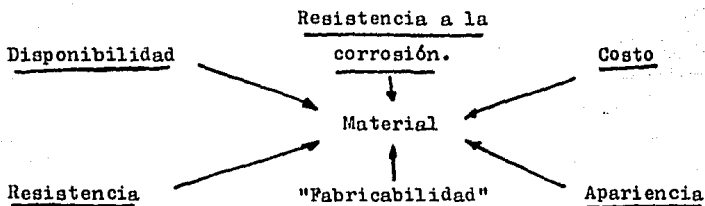
Las pruebas que se proponen pueden, asimismo, servir para examinar el comportamiento de nuevos materiales de los que se piense pueden servir como ánodos galvánicos.

CAPITULO II

GENERALIDADES.

2.1. Corrosión.

La selección de un material es una cuestión importante y depende de varios factores que podemos esquematizar como se ve a continuación :



Aunque en aplicaciones arquitectónicas lo más importante es la apariencia, en la industria lo son la resistencia a la corrosión y el costo. La "fabricabilidad" incluye la facilidad para soldar, maquinar y otras operaciones mecánicas y debe considerarse en la selección de un material. La resistencia mecánica, es claro, debe ser uno de los principales factores. Por otra parte, si hablamos de materiales tales como Au, Pt y "superaleaciones", tal vez pueden solucionar nuestros problemas, pero los entregarían en 6 meses más, dado que no están disponibles. En algunos casos el tiempo de entrega es prohibitivo.

La resistencia completa a la corrosión podría alcanzarse en los más de los casos utilizando platino o vidrio, pero es claro que estos materiales resultan imprácticos en la industria.

La corrosión se puede definir como la reacción de un metal con el medio ambiente con el consiguiente deterioro en las propiedades físicas y mecánicas del mismo.

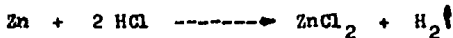
El medio ambiente a que se alude puede ser: atmósfera, agua de mar, aguas naturales y soluciones químicas. Todos ellos son electrolitos o soluciones iónicas que conducen la corriente

eléctrica.

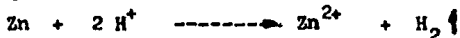
Si los productos de corrosión son solubles en el medio - corrosivo se observa un ataque muy rápido. En la mayoría de -- los casos, los productos de corrosión son insolubles y forman - escamas poco adherentes sobre la superficie del metal o bien, películas protectoras estrechamente adheridas que sofocan el - proceso de corrosión.

La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica, por cuanto la destrucción química del material va acompañada - de circulación de electricidad.

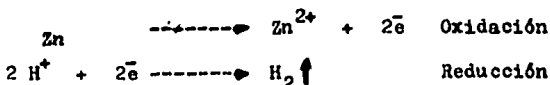
La naturaleza electroquímica de la corrosión se ve en el ataque del zinc por el ácido clorhídrico. Al poner en contacto zinc en HCl ocurre una reacción vigorosa, que es la evolución - de hidrógeno junto con la disolución de zinc, formando $ZnCl_2$. - La reacción que ocurre es :



Dado que el ión cloruro no interviene, tenemos :



Si observamos esta ecuación veremos que el zinc se oxida a iones zinc y los protones se reducen a hidrógeno. Podemos, por lo tanto, representar los 2 procesos en igual número de reaccio - nes:

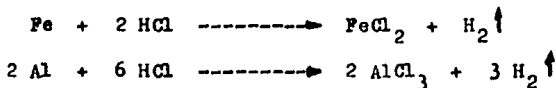


Una oxidación o reacción anódica está indicada por una - producción de electrones y el consumo de ellos implicará una - reducción o reacción catódica. Estas reacciones ocurren simul - táneamente y a la misma velocidad porque si no pasara ésto, el metal se cargaría eléctricamente de manera espontánea.

Durante la corrosión metálica la velocidad de oxidación es igual a la de reducción en términos de producción y consumo de electrones.

La corrosión del Zn en HCl es un proceso electroquímico. Esto es, cualquier reacción que pueda dividirse en dos (o más) reacciones parciales de oxidación y reducción es llamada electroquímica.

Análogamente al zinc, ocurre con el hierro y el aluminio en contacto con el ácido clorhídrico según las reacciones :

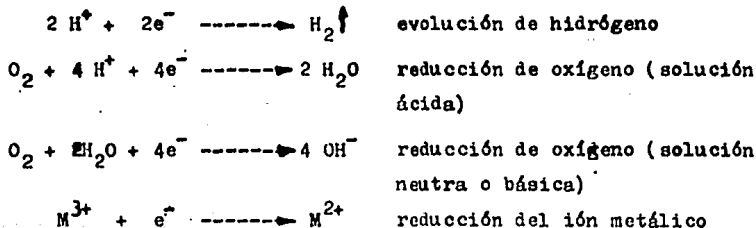


La reacción anódica es distinta, pero la catódica es, en todos los casos, evolución de hidrógeno. Igual ocurre en otros ácidos distintos al clorhídrico, dado que solo los protones participan en la reacción.

La reacción anódica en toda reacción de corrosión es la oxidación de un metal a sus iones. En forma general :



Las reacciones catódicas más comunes son :





Durante la corrosión pueden ocurrir más de una oxidación y reducción. Es de más importancia el hecho de que puede ocurrir más de una reducción y ejemplo de ello es la corrosión del Zn en HCl aireado. Pueden ocurrir 2 reacciones catódicas: la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno. En la superficie del zinc hay dos reacciones de consumo electrónico. Dado que las velocidades de oxidación y reducción deben ser iguales, si se incrementa la velocidad total de reducción se incrementará también la velocidad de disolución de zinc. De aquí que la solución más agresiva será aquella que tenga oxígeno disuelto y medio ácido. Desde luego, se observa el mismo efecto si está presente en la solución algún oxidante.

Como la reacción anódica y catódica son mutuamente dependientes es posible reducir la corrosión reduciendo la velocidad de alguna de ellas. El hierro no se corroe en agua natural o de mar si está libre de aire porque no hay reacción catódica posible.

Si se conectan dos metales disímiles como se muestra en la figura 2.1 se establece una diferencia de potencial entre ellos dado que tienen potenciales distintos. Esta diferencia de potencial permite la circulación de una corriente.

El metal con el potencial más negativo actuará como ánodo, es decir, el electrodo en el que se llevarán a cabo los procesos de oxidación y el otro metal actuará como cátodo, es decir, el electrodo en el cual se realizan los procesos de reducción.

El circuito se cierra por una parte con un conductor eléctrico y por la otra con una solución iónica. En el último

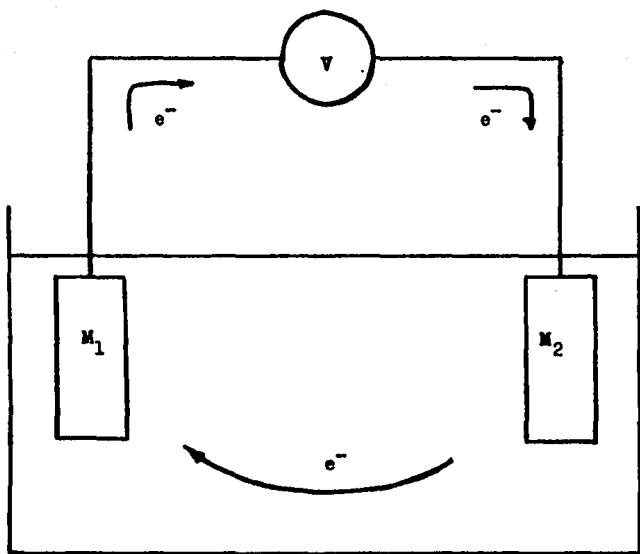


Figura 2.1.-Dos metales disímiles cortocircuitados.

caso el transporte de corriente se realiza mediante los iones en solución.

Recordemos que, debido a consideraciones históricas, el flujo de corriente es contrario al de los electrones.

Esto es claro en un par de metales cortocircuitados, pero, ¿y en una tubería enterrada?

La corriente directa está asociada con el proceso de corrosión en una estructura metálica enterrada o sumergida. Esto se ilustra en la figura 2.2 que muestra el flujo de corriente directa entre las áreas anódica y catódica en una sección de tubería enterrada.

Hay un flujo de corriente directa desde el área anódica al suelo y a través del suelo a la zona catódica, regresando por la tubería para cerrar el circuito.

La circulación de electrones del ánodo al cátodo a través del metal es función de las diferencias de potencial entre las zonas anódica y catódica. La diferencia de potencial puede originarse a causa de la falta de homogeneidad de la superficie respecto a la variación de las películas sobre el metal, de los diferentes componentes metalúrgicos, de las inclusiones en forma de impurezas, de distribuciones no uniformes de esfuerzos, de gradientes de temperatura, de diferencias de concentración en ciertas partes de la solución o de velocidad del flujo en zonas diferentes. Las corrientes de corrosión pueden deberse a un generador exterior, como es el caso de las corrientes parásitas o de las tensiones aplicadas en los sistemas catódicos de protección. La magnitud de la corrosión será proporcional a la intensidad de la corriente que circula entre las zonas anódica y catódica.

La circulación de corrientes de corrosión entre los áno-

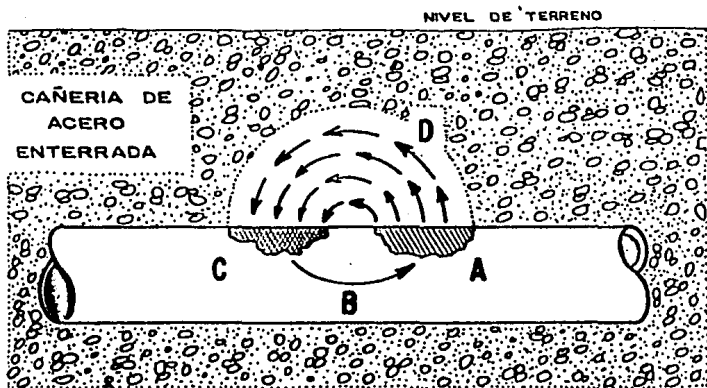


Figura 2.2

Flujo de la corriente continua entre las áreas anódica y catódica en una sección de un caño enterrado (tubo Metálico).

- A.- Area anódica
- B.- Caño
- C.- Area catódica
- D.- Terreno

dos y cátodos que comprenden las pilas locales sobre una superficie metálica y la aparición de reacciones secundarias ocasionan, frecuentemente, un cambio en el potencial de electrodo del metal que, por tanto, alcanzará un valor distinto del reversible consignado en la serie de fuerzas electromotrices. Este nuevo valor que se observa cuando existe corrosión es el llamado potencial de corrosión del metal.

La ordenación de metales y aleaciones según los potenciales que desarrollan mientras se corroen libremente, darían una serie galvánica como la de la tabla siguiente :

Serie galvánica en agua de mar (14).

Extremo corroído (anódico), menos noble

Magnesio y sus aleaciones

Zinc

Cadmio

Acero dulce

Acero inoxidable 304 activo

Acero inoxidable 316 activo

Plomo

Estañio

Níquel

Acero inoxidable 304 pasivo

Acero inoxidable 316 pasivo

Monel

Hastelloy C

Grafito

Oro

Platino

Extremo protegido (catódico), más noble

Las posiciones relativas en la serie galvánica, que son función del potencial, no predicen las velocidades de corrosión que son función de la intensidad de corriente. Los potenciales de corrosión y las velocidades de corrosión no se corresponden.

2.2. Serie galvánica y electrodos de referencia.

El cambio de energía libre, ΔG , es una medida directa de la energía eléctrica máxima disponible de un sistema. Si el cambio de energía libre involucrado en el paso de un estado a otro por un sistema es negativo indica que la reacción es espontánea, es decir, el sistema tenderá a pasar al estado de menor energía. Si el cambio fuera positivo implicaría que debe agregarse energía al sistema.

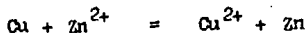
Sin embargo, no es posible predecir la velocidad de una reacción a partir del ΔG involucrado en una reacción.

El cambio de energía libre que acompaña una reacción electroquímica puede calcularse mediante

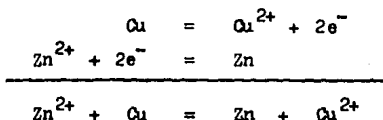
$$\Delta G = - n F E$$

donde ΔG es la energía libre, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday y E es igual al potencial de celda. Se ve la necesidad de determinar el potencial de celda.

Para ilustrar, planteemos la siguiente reacción



El signo igual se coloca porque se desea indicar equilibrio. Consideremos electrodos de cobre y zinc en equilibrio con sus iones. La reacción anterior puede escribirse como



Para estudiar el cambio de energía libre asociado a la reacción, construimos la celda que se muestra en la figura 2.3.

La actividad de cada ión es unitaria y es necesario que ambos electrodos estén en equilibrio. Las reacciones parciales escritas antes se realizan en cada uno de los compartimientos.

Estos compartimientos son llamados medias celdas y si se mantiene la concentración de todos los reactivos como actividad igual a 1 se llamarán medias celdas estándar.

Aunque es posible registrar las celdas electroquímicas reversibles para cualquier reacción dada, hay un gran número de combinaciones entre pares de elementos y tabularlas sería imposible. Para simplificar los cálculos de potenciales de celda se desarrolló el concepto de potencial de media celda definiendo arbitrariamente una reacción y definiendo su potencial como cero. Todos los demás potenciales se miden con respecto a esta referencia. Podría haberse elegido cualquier celda, pero se tomó la reducción del protón dado que es relativamente fácil establecer el electrodo de hidrógeno. Dado que no es posible tener un electrodo de gas hidrógeno se usan electrodos inertes, por ejemplo, platino. Es importante hacer notar que el platino no toma parte en la reacción y solo sirve como interfase sólida en donde ocurrirá ésta. La concentración de protones se

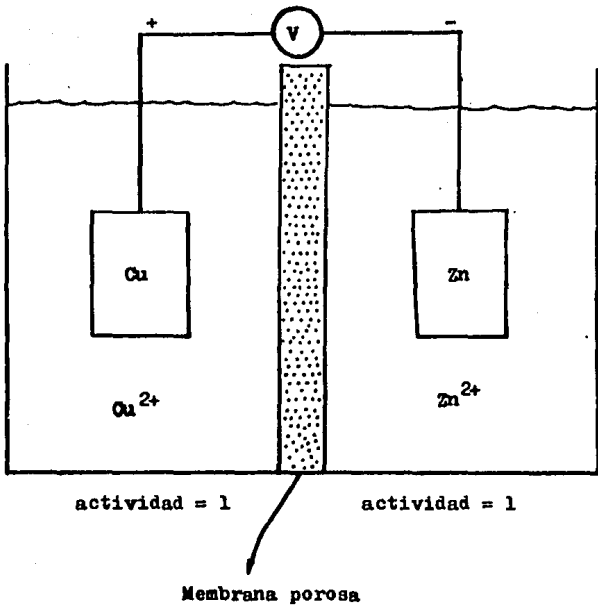


Figura 2.3.-Celda de cobre y zinc.

mantiene como actividad igual a 1 y la solución saturada con gas hidrógeno a 1 atmósfera de presión.

Midiendo los potenciales de las diferentes especies químicas con respecto al electrodo de hidrógeno podemos establecer una tabla llamada serie electromotriz o potenciales de óxido-reducción o media celda. En ocasiones se les dice potenciales redox, contracción de óxido-reducción. No olvidemos que se considera que todos los reactivos tienen actividad unitaria y están reportados a 25°C. A continuación se muestran algunos potenciales redox.

Potenciales estándar de reducción de interés analítico, (solución acuosa ácida, 25°C).

Reacción de reducción	E_{red}° , volts
$Na^{+} + e^{-} = Na (s)$	-2.71
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn (s)$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe (s)$	-0.44
$Cr^{3+} + e^{-} = Cr^{2+}$	-0.41
$2H^{+} + 2e^{-} = H_2 (g)$	0.00
$S_4O_6^{2-} + 2e^{-} = 2S_2O_3^{2-}$	+0.08
$Sn (IV) + 2e^{-} = Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu (s)$	+0.34
$I_3^{-} + 2e^{-} = 3I^{-}$	+0.54
$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$	+0.77
$Ag^{+} + e^{-} = Ag (s)$	+0.80
$O_2 (g) + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$	+1.23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.52
$Ce^{4+} + e^{-} = Ce^{3+}$	+1.70

Para determinar el potencial de un sistema en el cual las actividades de los reactivos no es igual a 1 podemos utilizar la ecuación de Nernst :

$$E = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxid.}}}{a_{\text{red.}}}$$

donde E es el potencial de media celda, E° es el potencial estándar de media celda, R la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, $a_{\text{oxid.}}$ y $a_{\text{red.}}$ son las actividades (concentraciones) de las especies oxidada y reducida, respectivamente.

Cualquier combinación de metal con una solución de sus iones a concentración específica puede utilizarse como referencia si, primero, el valor de potencial de media celda es reproducible midiéndolo respecto al electrodo de hidrógeno.

Las medias celdas más utilizadas en los estudios de corrosión y sus potenciales relativos a E.N.H. (electrodo normal de hidrógeno) se enlistan a continuación :

<u>Media celda</u>	<u>Potencial (volts, 25° C)</u>
Calomel saturado	+ 0.2415
Calomel normal	+ 0.2800
Calomel décimo normal	+ 0.3337
Plata-cloruro de plata (1 M KCl)	+ 0.2222
Cobre-sulfato de cobre (saturado)	+ 0.3160
Hidrógeno	0.0000

Las medias celdas de calomel son electrodos de mercurio en contacto con concentraciones específicas de iones mercurio-

controlados por la concentración de cloruro de potasio (desde 1 o 0.1 normal hasta saturación) en una solución saturada de cloruro mercurioso. Se trata de las medias celdas más utilizadas en laboratorio y de ellas el más común es el electrodo de calomel saturado.

Las medias celdas de plata-cloruro de plata son utilizadas frecuentemente para determinaciones en agua de mar. Los electrodos de cobre-sulfato de cobre son usados tradicionalmente para medir potenciales de estructuras enterradas. La media celda de cobre-sulfato de cobre se usa casi universalmente para medir los potenciales estructura-electrolito en estructuras enterradas dado sus múltiples ventajas como su bajo costo y simple construcción, porque los materiales de que está hecho están fácilmente disponibles y puede realizarse rápidamente en cualquier momento. Dos tipos de electrodos de $Cu-CuSO_4$ se muestran en la figura 2.4, aunque difieren un poco son básicamente iguales.

2.3. Diagramas de Pourbaix (E-pH).

Estableciendo equilibrios entre las diferentes especies químicas que se obtienen al tener un metal en contacto con agua (sean óxidos, hidróxidos y sus iones) se ve que en algunos de esos equilibrios hay dependencia del pH en que se trabaja para determinar el potencial correspondiente, otros no dependen del pH sino del potencial y aún, algunos equilibrios dependen del potencial y del pH.

La manera de resumir y hacer manejable esta información es graficarla en un diagrama E vs. pH .

Al plantear los equilibrios y utilizar la ecuación de Nernst podemos encontrar la dependencia de tales equilibrios -

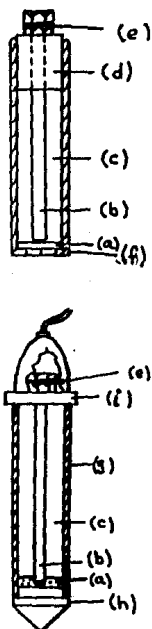
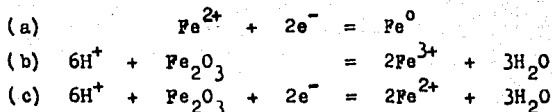


Figura 2.4.-Electrodos de referencia de Cu-CuSO₄ saturado.

(a) Cristales de sulfato de cobre; (b) barra de cobre; (c) solución saturada de sulfato de cobre; (d) tapón de hule; (e) conexión; (f) base porosa; (g) tubo de plástico; (h) tapón de madera porosa y (i) tapa aislante.

con el pH y/o el potencial. Si el caso es el hierro :



podemos decir que :

(a) Depende sólo del potencial

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \left[\text{Fe}^{2+} \right]$$

(se considera que la actividad de un metal es unitaria)

(b) Este equilibrio solo puede existir a un pH determinado y es posible conocerlo a partir de la constante de equilibrio, K_{eq} .

(c) Depende del potencial y del pH

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Es claro que, representados en un diagrama en el cual el pH sea la abscisa y E la ordenada, el equilibrio (a) es una línea horizontal dado que no depende del pH, sino solo del potencial, el equilibrio (b) es una recta vertical y el (c) una diagonal puesto que es función de E y pH.

La temperatura a la que se realizan estos equilibrios es 25°C. Los datos de E^0 pueden obtenerse de la literatura, pero se recomienda calcularlos a partir de datos de energía libre de Gibbs de formación según :

$$\Delta G^0 = - n F E^0$$

donde n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday y E^0 es, desde luego, el potencial estándar.

La concentración de iones se establece como $10^{-6} M$ para —

todos los cálculos.

El equilibrio (b) es un caso especial, donde no calculamos E° dado que no hay intercambio electrónico. Obtenemos ΔG° y, de acuerdo con :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y K es la constante de equilibrio, es posible determinar el valor de pH al cual se establece esta condición.

Es una herramienta importante al hablar de corrosión por que nos indica zonas de estabilidad termodinámica para las especies químicas involucradas.

Si utilizamos el diagrama E vs pH, para ejemplificar veamos el del hierro (figura 2.5), en el cual podemos distinguir tres zonas (figura 2.6).

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

No obstante toda la información que es posible tener en un diagrama de Pourbaix, debemos saber que presenta serias limitaciones.

Los diagramas E vs pH se plantean a 25°C , pero varios procesos de interés se llevan a cabo a temperatura superior a 65 ta lo que los invalida en ese sentido. Consideramos estos diagramas, pero en algunos casos es más valioso tener información de E vs pCl^{-} , E vs pSO_4^{-} o E vs pCO_2 como en el caso del paladio, Pd, en donde vemos que para todo el intervalo de pH es estable y no hay dificultades pero a bajas concentraciones de

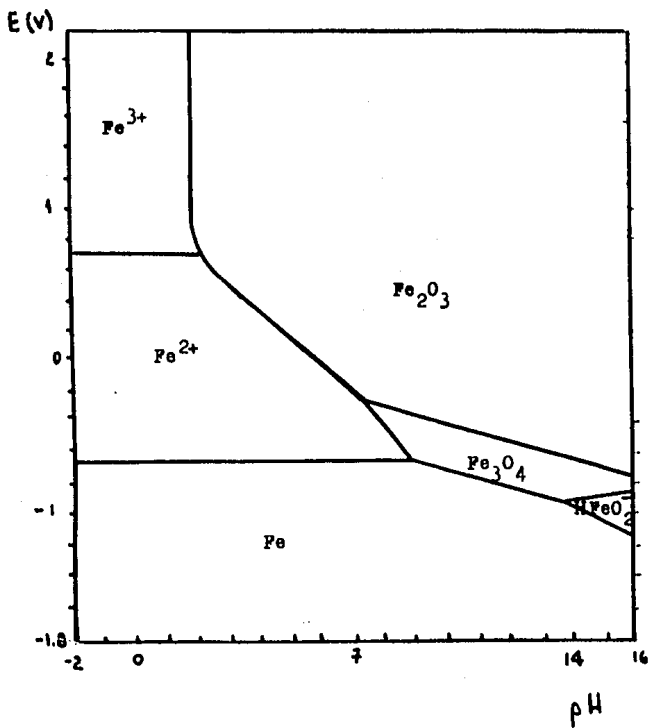


Figura 2.5.-Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe-H_2O$, a $25^{\circ}C$.

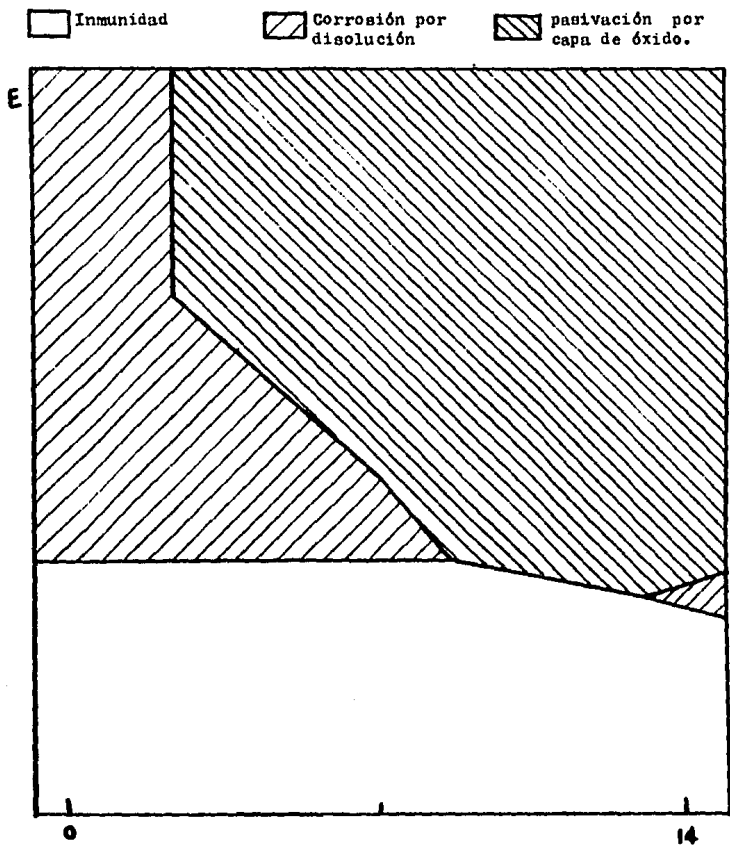


Figura 2.6.-Zonas en el diagrama E-pH para el sistema Fe-H₂O.

cloruros, Cl^- , comienzan daños apreciables. Por esto, es conveniente en ocasiones trazar diagramas tridimensionales cuyas coordenadas serían E - pH - pCl^- para nuestro ejemplo del paladio.

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

2.4. Cinética.

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

No olvidemos que el ánodo se refiere al electrodo en el cual ocurre un proceso de oxidación neto y el cátodo se refiere al electrodo en que se realiza una reacción de reducción neta.

Supongamos el caso de hidrógeno en platino. En el equilibrio las velocidades con que ocurren la oxidación y reducción, r_1 y r_2 , respectivamente, deben ser iguales. De aquí puede verse que en el equilibrio del electrodo de hidrógeno hay una velocidad finita de intercambio entre los protones y las moléculas de hidrógeno en la solución. No hay una reacción neta dado que las velocidades de oxidación y reducción son iguales. La velocidad de intercambio de reacción se expresa mejor en términos de densidad de corriente.

La densidad de corriente de intercambio, i_0 , es la veloci-

dad con que ocurren las reacciones de oxidación y reducción — en un electrodo al equilibrio expresada en términos de densidad de corriente.

Podemos decir que :

$$r_{\text{oxid.}} = r_{\text{red.}} = \frac{i_0}{nF}$$

donde $r_{\text{oxid.}}$ y $r_{\text{red.}}$ son las velocidades de oxidación y reducción en el equilibrio, i_0 es la densidad de intercambio de corriente, n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday.

El término densidad de corriente de intercambio puede ser un poco inexacto dado que no hay corriente neta. Es una manera conveniente de representar, solamente, las velocidades de oxidación y reducción al equilibrio. i_0 varía dependiendo del metal de que se trate.

Como no hay una corriente neta, no es posible determinar i_0 midiéndola directamente, dado que no hay flujo neto de electrones.

Cualquier desviación del equilibrio hará aumentar alguna de las 2 velocidades, de oxidación o reducción, y habrá flujo neto de electrones. Si entre 2 piezas metálicas se conecta una fuente de poder podemos establecer una diferencia de potencial que provoque flujo de electrones entre ellos. El flujo de electrones provoca que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se alteren. A esto se refiere el término polarización: el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor debido a un flujo de corriente eléctrica.

Cuando una celda está cortocircuitada los procesos de oxidación y reducción ocurren en la interfase del electrodo — y los potenciales de tales electrodos no estarán mucho tiempo

en su potencial de equilibrio. Esta desviación del equilibrio se llama polarización.

La magnitud de la polarización se mide frecuentemente en términos de sobrepotencial. El sobrepotencial, usualmente abreviado como η , es una medida de la polarización con respecto al potencial de equilibrio de un electrodo. Es decir, el potencial de equilibrio de un electrodo se considera como cero y el sobrepotencial se establece en término de volts o milivolts más o menos con respecto a esta referencia de cero

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

Hay tres tipos fundamentales de polarización anódica y catódica debidos a fenómenos de activación, concentración y resistencia. Bajo la polarización por activación la secuencia de reacción en la interfase metal-electrolito controla el proceso electroquímico. Es obvio que si un proceso consta de varios pasos y casi todos ellos son rápidos y se llevan a cabo inmediatamente, pero uno de los pasos es lento, el proceso dependerá no tanto de los pasos rápidos sino del paso lento y a éste se le llama etapa controlante. Un ejemplo de polarización por activación es la corrosión que ocurre en un medio que contiene una alta concentración de especies activas, por ejemplo ácidos relativamente concentrados. Bajo control activacional, los datos catódico y anódico para potencial contra logaritmo de la densidad de corriente aplicada dan comportamiento lineal cuando el sobrepotencial es de más o menos 50 milivolts a partir del potencial de corrosión a circuito abierto. Para la curva anódica la línea punteada en la figura 2.7 representa la variación de velocidad de corrosión con el potencial. La desviación de la curva observada (línea continua) de la teoría

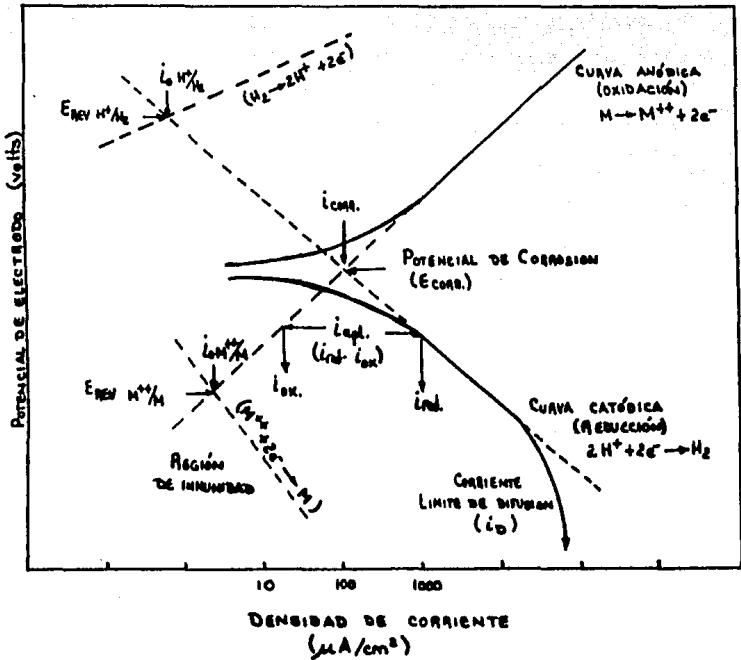


Figura 2.7

ca a potenciales del orden de 50 mV. del potencial de corrosión es debida al hecho de que la densidad de corriente aplicada ($i_{aplicada}$) es la diferencia absoluta entre la densidad de corriente total de oxidación ($i_{ox.}$) y la densidad de corriente total de reducción ($i_{red.}$). Cerca de las intersecciones de las curvas de oxidación y reducción esta diferencia es significativa, pero a casi 50 mV más allá del potencial de intersección, para curvas catódicas $i_{aplicado} = i_{red.}$; para curvas anódicas $i_{aplicada} = i_{ox.}$ y $i_{ox.} = i_{corr.}$ a cada potencial de 50 mV más noble que el $E_{corr.}$ tan cerca como la corrosión es la reacción predominante de oxidación.

Cuando la reacción está controlada por la difusión de las especies del electrolito a la interfase metal-electrolito tenemos polarización por concentración. Esta conducta usualmente ocurre cuando la concentración de especies reducibles es pequeña. En tales casos hay un cambio notable en el potencial a una llamada densidad de corriente límite de difusión. La polarización óhmica puede resultar de la caída de potencial IR durante las medidas en soluciones de baja conductividad. Este factor no se considera determinante en los estudios de corrosión.

Una reacción electroquímica que ocurre en un electrodo donde la temperatura, las actividades de los reactivos disueltos, las fugacidades de los reactivos gaseosos y las condiciones de superficie en el electrodo son constantes seguirá la "conducta" predicha por Tafel:

$$\eta = \alpha + \beta \log i$$

Las curvas sobrepotencial-corriente anódica y catódica se muestran en la figura 2.8.

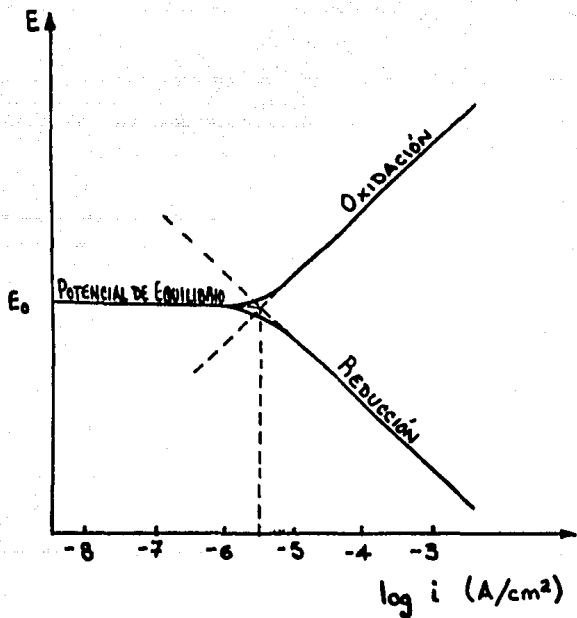


Figura 2.8.-Curvas E-log I .

Las rectas de Tafel que representan las reacciones de oxidación y reducción se intersectan en un punto que habla de las condiciones de equilibrio de la reacción. Las coordenadas de este punto son el potencial de equilibrio del electrodo E_0 y la corriente de intercambio de la reacción.

Las condiciones de estado estacionario formadas cuando se corroe hierro eléctricamente aislado se expresan por el punto de intersección de las dos curvas de polarización refiriéndose la una a la reacción anódica $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (oxidación) y la otra a la reacción catódica $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (reducción).

En la relación de Tafel, la constante " α " se relaciona con la velocidad de las reacciones anódica y catódica (i_0) bajo condiciones de equilibrio, es decir, $\eta = 0$. Es conveniente aclarar que si el sobrepotencial es positivo hablamos de proceso anódico, oxidación o disolución del metal. Si el sobrepotencial es negativo el proceso es catódico y hay reducción en la interfase.

Podemos, con las convenciones anteriores, hablar de diagramas de Evans, en los que se grafica potencial-log i .

En este diagrama (figura 2.9) puede verse que en un electrodo, como dijimos, hay reacciones de oxidación y de reducción, pero de ambas sólo una de ellas domina. Aquí se ve que aunque pudiera existir la reducción de iones zinc, es la oxidación del metal la reacción que se realiza mayoritariamente. Ocurre análogamente en el caso de la oxidación del hidrógeno.

Para trazar este diagrama necesitamos el valor de i_0 para cada reacción y su respectivo potencial. Si tenemos el punto definido así para cada reacción lo único que necesitamos, entonces, es el valor de la pendiente de Tafel. Es claro que si la pendiente disminuye en magnitud para la reacción catódica -

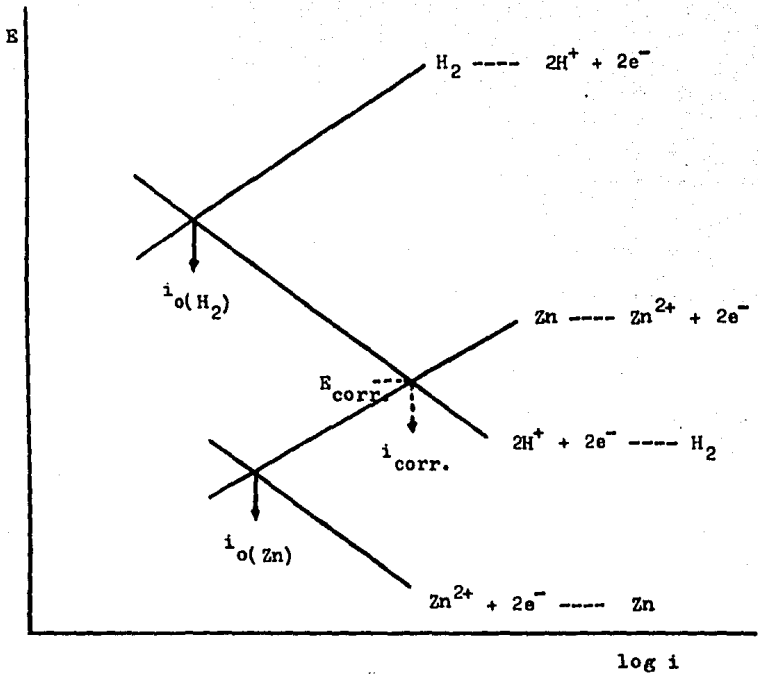
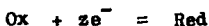


Figura 2.9.-Diagrama de Evans para el zinc en solución ácida.

la velocidad de corrosión aumenta. Otra manera de hacer que aumente la velocidad de corrosión será haciendo más grande la diferencia de potencial entre las dos reacciones. La densidad de corriente de intercambio es importante, pero varía de acuerdo al material de tal forma que es más fácil desprender hidrógeno en hierro que en zinc.

2.5. Dedución de la ecuación de Butler-Volmer.

Podemos expresar una reacción de equilibrio como :



La velocidad de reacción química :

$$v_1 = k_1^0 a_0$$

$$v_2 = k_2^0 a_R$$

en donde k_1^0 y k_2^0 son las constantes de rapidez de reacción en ausencia de potencial, a_0 y a_R son las actividades de las especies oxidada y reducida y z el número de electrones intercambiados en la reacción.

Es posible expresar las constantes de velocidad como :

$$k_1^0 = \frac{KT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right]$$
$$k_2^0 = \frac{KT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right]$$

en donde ΔG_1^\ddagger y ΔG_2^\ddagger son las energías libres estándar de activación de la reacción directa e inversa respectivamente, K

es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Después de luego se ha considerado que el sentido 1 es el correspondiente a la reacción directa y el 2 el correspondiente a la reacción inversa.

Las velocidades tendrán un cierto valor que se verá alterado en presencia de un potencial aplicado al sistema. Acelerar la reacción directa y retardar la inversa puede ser un efecto.

De esta manera, las constantes se expresan :

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp \left[\frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_1^E}{RT} \right]$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp \left[\frac{\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_2^E}{RT} \right]$$

Una cierta fracción del potencial aplicado es la que colabora a la realización de la reacción directa, α , en tanto que el resto, $(1 - \alpha)$, colabora con la reacción inversa. Podemos, por lo tanto, expresar la velocidad de reacción en función de un potencial como:

$$v_e^1 = a_0 k_1^0 \exp \left[- \frac{\alpha ZFE}{RT} \right]$$

$$v_e^2 = a_R k_2^0 \exp \left[- \frac{(1-\alpha) ZFE}{RT} \right]$$

donde v_e^1 y v_e^2 son las velocidades de la reacción anódica y catódica respectivamente en presencia del potencial de equilibrio E .

La densidad de corriente, i , se expresa como :

$$i = zFv$$

por lo que la densidad de corriente catódica es :

$$i_c = zFa_0 k_1^0 \exp \left[- \frac{\alpha zFE}{RT} \right]$$

y la anódica :

$$i_a = zFa_R k_2^0 \exp \left[- \frac{(1-\alpha)zFE}{RT} \right]$$

Si se tiene el equilibrio, $v_1 = v_2$ y , en estas condiciones $i_a = i_c$. Se obtiene de esta manera la densidad de corriente de intercambio i_0 .

Si se aplica un potencial diferente al de equilibrio en el sistema tendremos una corriente neta en nuestro circuito. - Es posible, de la definición de sobrepotencial y haciendo los despejes y sustituciones adecuadas, obtener las siguientes expresiones :

$$i_c = i_0 \exp \left[- \frac{zF\eta}{RT} \right]$$

$$i_a = i_0 \exp \left[- \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right]$$

La corriente neta en el circuito será la catódica menos la anódica, de donde se obtiene la expresión llamada ecuación de Butler-Volmer , aplicable solamente cuando la reacción está controlada por la transferencia de carga.

$$i = i_0 \left[\exp \left[- \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \right]$$

Si el sobrepotencial que se aplica es de ± 10 mV se dice que se realiza la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y se obtienen ecuaciones como :

$$i = - i_0 \frac{z F \eta}{RT} \quad \text{o} \quad \eta = - \frac{RT i}{z F i_0}$$

de donde es posible determinar la velocidad de corrosión siguiendo una técnica llamada resistencia a la polarización.

Si por el contrario el sobrepotencial aplicado es de cuando menos 120 mV en dirección anódica o catódica se tiene la aproximación de alto campo cuyas expresiones son :

$$\frac{2.3 RT}{z F} \log i_0 = a$$

$$\frac{2.3 RT}{z F} = b$$

$$\eta = - b \log i_0 + a$$

La ecuación que relaciona el sobrepotencial con la densidad de corriente es conocida como ecuación de Tafel (para la región catódica). Para el comportamiento anódico tenemos :

$$\eta = a' - b' \log |i|$$

2.6. Protección catódica.

Dado que en una estructura, por ejemplo, una tubería enterrada, hay zonas anódicas y catódicas, se establece corrosión — si además tenemos un medio conductor adecuado.

Podemos pretender forzar a que esta tubería trabaje completamente como cátodo y no exista disolución del metal, es decir, zonas anódicas. Para esto se conecta eléctricamente a la estructura a proteger con un metal menos noble según la serie galvánica, que actuará como ánodo o bien, al polo negativo de una fuente de corriente continua. Como en el primer caso el ánodo se sacrifica (se disuelve) para proteger la estructura, le llamamos ánodo de sacrificio o también ánodo galvánico. En el segundo caso como se hace circular una corriente por la estructura hablamos de protección catódica con corriente impresa.

Podemos ilustrar la protección catódica : (a) con corriente impresa (figura 2.10.a) y (b) con ánodos de sacrificio (figura 2.10.b).

Para el caso de corriente impresa utilizamos una fuente de poder externa, usualmente un rectificador, que nos pasa la corriente de alterna a directa. La estructura protegida se vuelve eléctricamente negativa de modo que actúa como cátodo. Un segundo electrodo se vuelve eléctricamente positivo y cierra el circuito, es un electrodo auxiliar.

Debe resaltarse que la protección catódica es posible sólo cuando la estructura a proteger y el electrodo auxiliar están unidos eléctrica y electrolíticamente.

El método que emplea ánodos galvánicos es simple. Cuando dos metales disímiles se conectan eléctricamente en una solución de electrolito, existe un flujo de corriente porque hay -

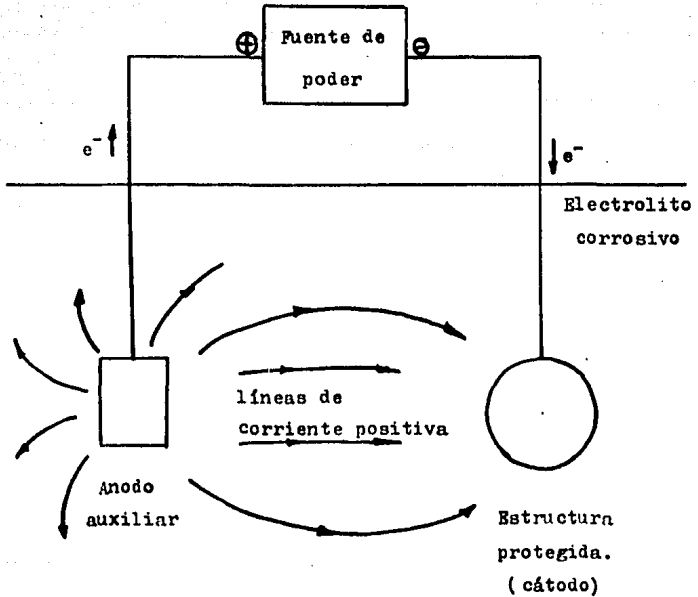


Figura 2.10.a.-Protección catódica mediante un sistema con corriente impresa.

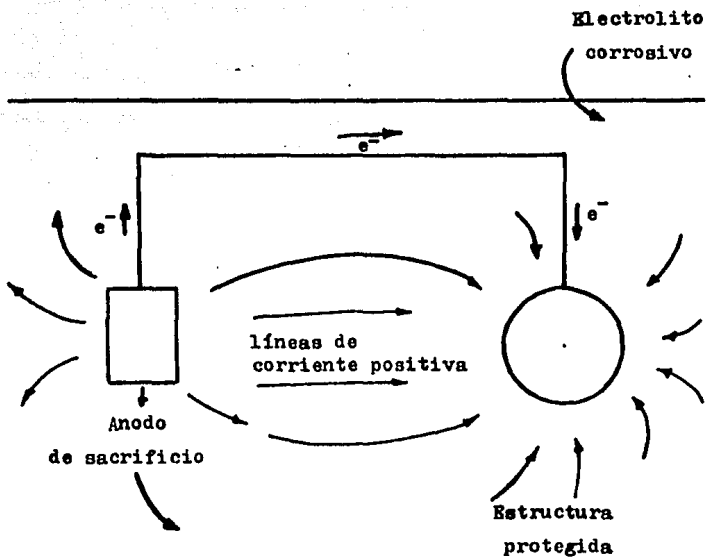


Figura 2.10.b.-Protección catódica mediante un sistema con -- ánodos de sacrificio.

una diferencia de potencial entre ellos. El metal con el potencial más noble (electropositivo) actuará como cátodo y quedará protegido de la corrosión, actuando como ánodo el metal más activo (electronegativo). El flujo de corriente entre los dos metales acelera la disolución (corrosión) del ánodo el cual se sacrifica y debe reemplazarse periódicamente.

La protección catódica se monitorea midiendo el potencial de electrodo de la estructura protegida determinando la F.E.M. entre ésta y un electrodo de referencia que puede ser un metal corroyéndose (e.g. zinc puro) que alcance un potencial estable durante su corrosión o normalmente medias celdas especiales (e.g. Cu-CuSO_4 sat.).

Se puede pensar que el avance en recubrimientos vuelve obsoleto el uso de la protección catódica, pero no es así. En realidad, al hacer un cálculo de la corriente necesaria para proteger una estructura puede ser económicamente imposible utilizar protección catódica, por lo que se recubre para disminuir el requerimiento de corriente y luego se protege catódicamente. Además, es necesario dado que puede no ser homogéneo el recubrimiento, tener porosidades, rayones, etcétera. Protegemos doblemente, es decir, no usamos uno en vez del otro sino simultáneos.

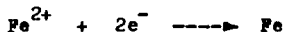
Sin embargo, la protección catódica no es una técnica nueva, porque Sir Humphry Davy la utilizó ya en 1824. Describió como podían utilizarse ánodos de zinc para prevenir la corrosión en los barcos de la Marina Británica. Davy investigó el uso de los sistemas de corriente impresa pero consideró que no era práctico y lo desechó. No tuvo mucho éxito en el caso del cobre y debido a esto la técnica se olvidó durante casi 100 años y se utilizó exitosamente por compañías petroleras en Texas para proteger tuberías enterradas.

La NACE (National Association of Corrosion Engineering) - define la protección catódica como la reducción o eliminación de la corrosión haciendo al metal cátodo por medio de corriente impresa directa o en contacto con un ánodo de sacrificio - (usualmente magnesio, aluminio o zinc). Asimismo, dice que cátodo es el electrodo donde ocurre la reducción y prácticamente no sufre corrosión.

¿Tiene la protección catódica fundamento termodinámico?

Desde luego, y para ello nos remitimos a un diagrama de estabilidad termodinámica, es decir, un diagrama E-pH. Veamos el del hierro en la figura 2.5.

La reacción que ocurre (planteada como reducción) es :



y de acuerdo con la ecuación de Nernst, tenemos :

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log \left| \text{Fe}^{2+} \right| = -0.617 \text{ V}$$

si se toma $\left| \text{Fe}^{2+} \right| = 10^{-6} \text{ M}$ como la concentración de ión ferroso por el hecho de colocar el hierro en contacto con el agua. Es decir, que si podemos llevar al potencial de la estructura por debajo del valor de -0.61 V. vs E.N.H. ésta se encontraría protegida, estaría en la zona de inmunidad.

Si lo enfocamos desde el punto de vista cinético, es claro en un diagrama de Evans lo siguiente (figura 2.11) :
i es la corriente necesaria para polarizar la estructura y que toda ella actúe como cátodo.

Si se ponen en contacto Fe y Mg en un medio acuoso, primero se corroe el magnesio que el hierro, dado que su i_{corr} es mayor que en el caso del desprendimiento de hidrógeno en hie-

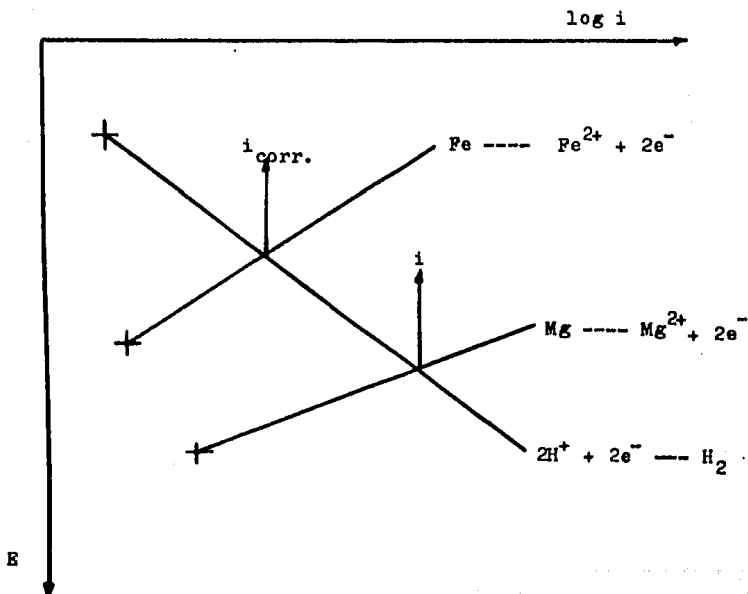


Figura 2.11.-Diagrama de Evans mostrando el mecanismo de la -
protección catódica.

ro.

Aunque podemos proteger estructuras de varios materiales nos interesa primordialmente el acero y se considera que un valor de de -0.85 volts de la estructura contra el electrodo de Cu-CuSO_4 sat. es suficiente para que esté protegida completamente. Este valor se basa en -0.80 V. asignado al acero más anódico encontrado prácticamente.

Este potencial cambia en otros metales, tal es el caso del aluminio en donde debemos mantener el valor entre -1.00 y -1.20 volts. En el aluminio damos un valor límite superior por que aumenta la alcalinidad en la superficie por el proceso de protección y ésta es agresiva con el aluminio. Si este metal se somete a protección catódica excesiva puede corroerse más rápido que si no estuviera protegido. No es el caso del acero. Para el plomo no existe este problema a menos que se interrumpe la corriente ya que en ese momento tendrá oportunidad de corroer el plomo la alcalinidad que se desarrolla. A este tipo de ataque se le llama corrosión catódica. El acero no se ve afectado por la sobreprotección.

Comparación de otros potenciales de electrodos de referencia contra Cu-CuSO_4 saturado a 25°C (NACE).

Electrodo de referencia	Valor del pot. de protección.	Corrección a la lectura
Calomel saturado	-0.776 V	Sumar -0.074 V
Ag - AgCl (0.1 N KCl solución)	-0.822 V	sumar -0.028 V
Ag - AgCl (película de Ag con AgCl depositado)	-0.78 V	Sumar -0.07 V

Zinc puro

+ 0.25 V

Sumar -1.10 V

Normalmente se aplican valores mayores de -0.95 V si el ambiente contiene bacterias sulfato-reductoras.

Si tenemos un sistema de protección pero se interrumpe alguna de las partes del circuito es obvio que deja de tenerse la protección. Si el ánodo de sacrificio se agota, se acaba la protección, pero esto se elimina fácilmente revisando periódicamente el estado del ánodo. Es más común que pase desapercibido el detalle del alambre o cable que cerrará el circuito eléctricamente y que no esté aislado, en cuyo caso también está sujeto a corrosión y descarga al ambiente con lo que el requerimiento de corriente aumenta. Es por esto que el alambre debe estar perfectamente aislado así como las conexiones y juntas.

La protección catódica se utiliza en muchos casos como en las mencionadas estructuras enterradas, en tanques, en cascos de barcos, puentes, etcétera.

Una aplicación interesante y común es en los calentadores de agua domésticos, figura 2.12, en los cuales basta colocar un ánodo de sacrificio de magnesio para que la estructura esté protegida.

2.6.1. Protección Catódica mediante Corriente Impresa.

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

Se pueden utilizar otras fuentes que proveen corriente

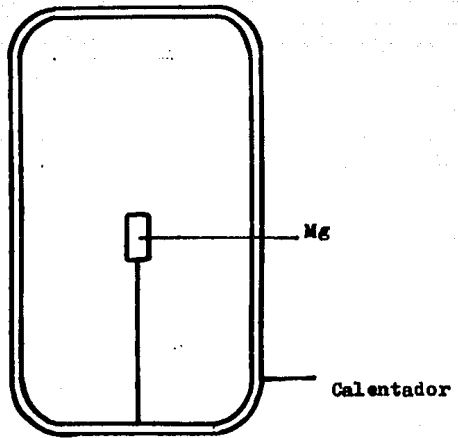


Figura 2.12.-Esquema de un calentador de agua doméstico protegido catódicamente.

directa como baterías, celdas solares, etcétera.

Es importante que el electrodo auxiliar, que nos servirá solamente para cerrar el circuito, se consuma a velocidades relativamente bajas para que tenga una expectativa de vida larga nuestro sistema y podamos descargar grandes cantidades de corriente.

Los sistemas de protección catódica que emplean corriente impresa se dividen en dos grupos de acuerdo al material anódico :

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

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

Una mezcla común para preparar el "backfill" de un electrodo consiste de 75% de yeso hidratado, 20% bentonita y 5% Na_2SO_4 . Esta mezcla tiene una resistividad de aproximadamente 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ cuando se satura con humedad. Una mezcla de 50% de yeso moldeable (argamasa o escayola) y 50% de bentonita trabaja bien con ánodos de zinc.

Para ánodos de sistemas de corriente impresa comúnmente se utiliza coque o grafito, que tienen baja resistividad eléctrica (menor que los suelos húmedos).

No suele emplearse "backfill" para ánodos que se sumergen en agua.

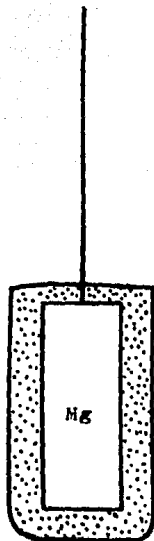


Figura 2.13.-Anodo de magnesio con "backfill".

2.6.2. Protección Catódica mediante Anodos Galvánicos.

El término galvánico habla de contacto de metales disímiles lo que nos lleva a un potencial electrolítico. Un ánodo es el miembro que se corroe en una combinación de metales disímiles. Un ánodo galvánico (también llamado de sacrificio) puede describirse como un metal que tendrá un potencial más negativo respecto a una estructura y descargará corriente que fluirá del ambiente a la estructura.

Debe cumplir con ciertos requerimientos:

- (a) Un potencial de corrosión que sea suficientemente negativo para aplicaciones específicas; en general, los aleantes deben hacer que el potencial de la aleación sea más negativo que el metal base por sí solo.
- (b) Alta eficiencia del ánodo, lo que implica que las impurezas que resulten de la autocorrosión deben ser inocuas o no existir.
- (c) La capacidad de permanecer activo y corroerse uniformemente y no pasivarse en el ambiente en el cual se emplea para proteger catódicamente.

Las características de un ánodo pueden clasificarse como sigue: (a) composición, (b) método de fabricación, (c) forma, (d) contacto eléctrico, (e) salida, (f) capacidad, (g) eficiencia y (h) potencial.

Los factores externos que deben considerarse para la actuación de un ánodo son :

- (a) Área por proteger,
- (b) tiempo estimado de requerimiento de protección,
- (c) composición química de electrolito,
- (d) temperatura del electrolito,
- (e) flujo de electrolito,

(f) aereación de electrolito y

(g) posición en el espacio del ánodo relativa a la superficie - por proteger.

Aunque el aluminio, zinc y magnesio son suficientemente negativos para actuar como ánodos para proteger el acero en algunos ambientes, la composición química y distribución de los aleantes son críticos en el comportamiento del ánodo. Debido a esto, se tiene un control de calidad estricto para mantener en un límite el nivel de impurezas.

Los análisis típicos de metales primarios utilizados como ánodos son:

99.99% Zn		99.80% Al		99.80% Mg	
Pb	0.003 max.	Fe	0.06 max.	Zn	0.002max.
Cu	0.001 max.	Si	0.08 max.	Al	0.008max.
Cd	0.003 max.	Cu	0.004 max.	Si	0.072max.
Fe	0.002 max.	Zn	0.020 max.	Cu	0.003max.
Sn	0.001 max.	Sn	0.01 max.	Mn	0.017max.
		Otros	0.03 max.	Sn	0.002max.
				Ni	0.001max.
				Ca	0.002max.
				Pb	0.003max.

Las adiciones de mercurio (0.005 - 0.05 %) y zinc (0.03 - 0.5 %) se requieren para impedir la pasivación de los ánodos de aluminio, incrementan la eficiencia anódica y hacen el potencial más negativo. Requerimientos similares nos llevan a la adición de indio y galio a las aleaciones de aluminio evitando que se pasive y provocando que la corrosión sea uniforme en el ánodo.

Ejemplo: Agregamos cadmio para tener productos de corro-

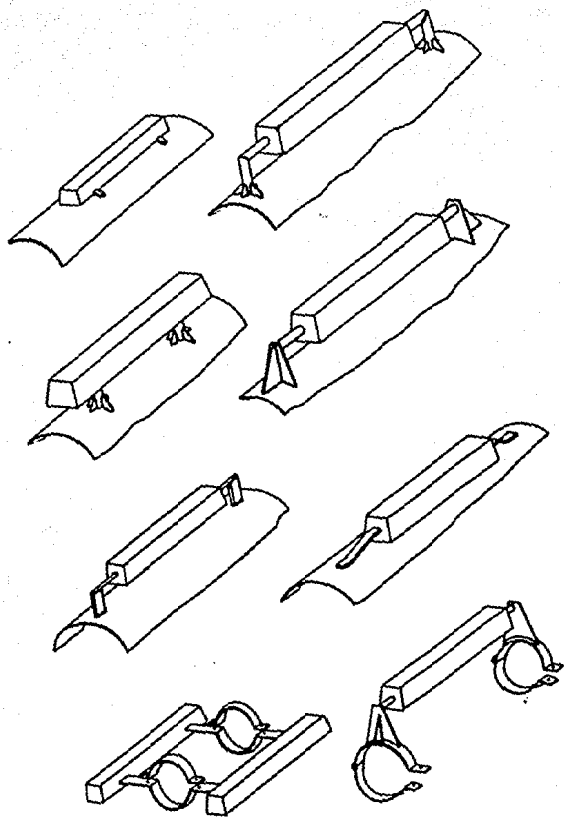


Figura 2.14.

sión suaves y que caigan por su propio peso.

Un análisis de varias aleaciones de zinc, aluminio y magnesio puede consultarse en (20).

Los sistemas de ánodos galvánicos en agua de mar, en la mayor parte de las ocasiones, usan ánodos mucho más pesados que los utilizados en suelos.

Para estructuras que pueden polarizarse un material de bajo potencial galvánico se prefiere a un material de alto potencial (Mg). El magnesio trabajaría bien, pero descargaría más corriente de la necesaria.

Aunque la mayoría de los ánodos se fabrican mediante colada por gravedad, algunos se hacen por colada continua o extrusión. Desde el punto de vista de comportamiento del ánodo debería ser colado de manera que solidifique sin segregación de los constituyentes aleantes. Tampoco debería haber inclusión de materiales extraños o burbujas. Si ocurriera esto último entonces la tendencia del ánodo a pasivarse o desintegrarse al estarlo utilizando aumentará.

Se les da diferentes formas para tener diferentes relaciones de área superficial con el peso, lo que resulta en que diferentes formas dan diferentes salidas de corriente para el mismo peso de electrodo y esto nos lleva a distinto tiempo de vida.

Los métodos para fijar electrodos a las superficies son varios y algunos de ellos se muestran en la figura 2.14.

La capacidad del ánodo es la corriente que puede producir una cantidad de material anódico y normalmente se expresa en ampere-hora por kilogramo (A-H/kg). La capacidad de un ánodo en la práctica es menor que la capacidad faradaica teórica.

Empleando ley de Faraday obtenemos para un kilogramo de -

aluminio 2981 A-h. Esto implica que si un kilogramo de aluminio se disuelve electroquímicamente y toda la carga se transfiere al metal por proteger, entonces ese kilogramo de Al liberará 2981 A-h para la protección catódica de la estructura.

$$\frac{1000gAl}{1 kg} \times \frac{1 mol}{27 g} \times \frac{3 eq}{1 mol} \times \frac{96500C}{1 eq} \times \frac{1 A-s}{1 C} \times \frac{1 h}{3600s} = 2981 A-h/kg$$

Se trata de una medida de la cantidad de protección catódica que dará un ánodo y es el parámetro contra el cual se evaluará el costo de ánodo por unidad de peso.

La eficiencia de un ánodo es el porcentaje de la capacidad anódica teórica que se obtiene en la práctica como corriente "útil". Para conocer los A-h que pasan durante una prueba puede acoplarse un coulombímetro de cobre en serie con la celda.

2.7. Métodos Electroquímicos de Ensayo para Anodos Galvánicos.

El método electroquímico para evaluar ánodos galvánicos de aluminio es el propuesto por la compañía Dow Chemical (16).

Como se trata de una prueba acelerada se imprime corriente tal que tengamos una densidad de corriente de 0.65 mA/cm^2 (600 mA/ft^2).

Se evaluarán :

- 1.-La capacidad de drenaje de corriente.
- 2.-El potencial en solución del ánodo, que debe ser suficiente para polarizar el cátodo.
- 3.-Características de polarización. El ánodo debe mantener una diferencia de potencial entre el suyo y el del cátodo entre 100 y 300 milivolts.

Las probetas deben aislarse por un extremo y hacer contacto eléctrico con caimanes.

El arreglo propuesto consta de 12 muestras que estarán sumergidas en un electrolito que puede ser solución de NaCl al 3% en peso o agua de mar según la norma ASTM D1141-75 .

Se sugiere que el electrodo de referencia esté lo más cerca posible de la probeta para evitar caída óhmica al momento de realizar las lecturas, sin embargo, no es un punto determinante si el electrolito es agua de mar sintética, la cual cuenta con alta conductividad.

La prueba se realiza durante 7 días realizando mediciones diariamente. Si el cambio de potencial anódico es del orden de 100 milivolts se entiende una tendencia a la pasivación.

El voltímetro que se utilizará debe ser de alta impedancia.

A veces los electrodos están sucios y esto se refleja en un potencial más positivo.

Los resultados deben interpretarse así:

- Si el potencial anódico se encuentra entre 0.98 y 1.15 volts el material es adecuado.
- Si los valores variaran de 0.96 a 0.98 volts es conveniente analizar los productos de corrosión.
- Valores por debajo de 0.94 volts nos hablan de que el material es cuestionable en su actuación como ánodo galvánico.

CAPITULO III

METODO EXPERIMENTAL.

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

- Potencial a circuito abierto.
- Potencial en circuito cerrado.
- Potencial en "prueba natural".

El material que se utilizó fue el llamado Galvalum III cuya composición es, en las muestras con las que se ha trabajado :

	% en peso	% en peso
Fe	0.042	0.097
Zn	4.440	5.890
Cu	0.002	0.0024
Si	0.179	0.187
In	0.020	0.020
Al	95.317	93.8036

Como se trata de una aleación, es muy importante que al cortar y maquinar el material, éste no sufra calentamiento por que ello podría reflejarse en segregación de los componentes del Galvalum III y, por lo tanto, tendría variación en los potenciales conforme se consuma el aluminio, zinc o cualquiera otro de los componentes, además de que seguramente no habría corrosión homogénea.

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

Las probetas tienen un diámetro de 1.3 cm. y una longitud que va desde 3.3 hasta 4.5 cm. Estas probetas estarán sumergidas en un electrolito pero tendrán una varilla de acero acoplada para efectuar contacto eléctrico y realizar de esta manera las lecturas de potencial. Si la varilla y el electrodo

estuvieran en contacto con el electrolito se formaría un par galvánico que no interesa tener porque afectaría la experiencia. La manera de evitar ésto es colocar una resina epóxica como se muestra en la figura 3.1.

Para introducir la varilla roscada se efectúa una perforación en la resina con taladro y conseguir el contacto eléctrico.

La estructura por proteger puede ser una tubería de acero de bajo contenido de carbono o bien, como en nuestro caso, una lata de conservas que ha sido lijada previamente y que cumple con la condición de tener un bajo contenido de carbono.

El electrolito que se ha utilizado es agua de mar sintética preparada según norma ASTM D 1141-75 que contiene:

<u>Compuesto</u>	<u>Concentración (g/lt)</u>
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

Es conveniente colocar un coulombímetro en serie para registrar los A-h que están involucrados en el circuito. El coulombímetro consta de dos placas de cobre colocadas de manera paralela y cortadas como se muestra en la figura 3.2. Las placas actuarán como ánodo. El cátodo es -

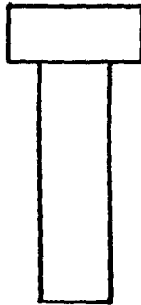
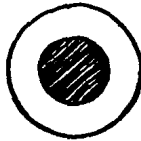


Figura 3.1.-Dibujo de las probetas empleadas (vista frontal y lateral).



Figura 3.2.-Placa de cobre utilizada en el coulombímetro.

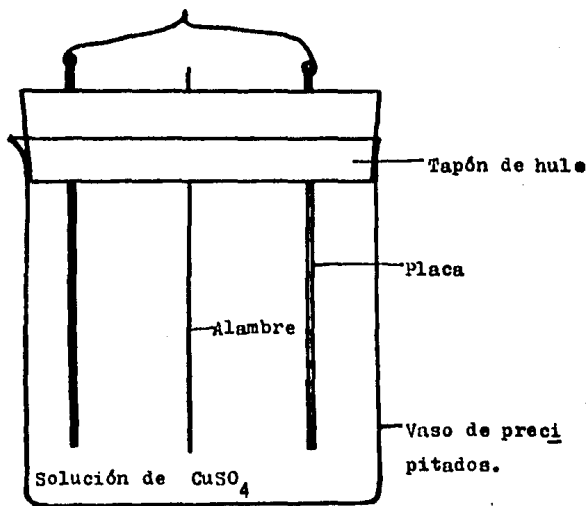


Figura 3.3.-Esquema del coulombímetro de cobre utilizado en la experimentación.

un alambre de cobre o bien una tercera placa. El circuito implica la conducción de corriente mediante un electrolito que se prepara conforme a la siguiente tabla,

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	235 gramos
H_2SO_4 concentrado	50 gramos
Etanol	50 c.c.
Agua destilada	900 ml.

en donde el etanol permite la adherencia del cobre en el cátodo (puede emplearse urea alternativamente), lo cual es importante dado que por diferencia de peso en el cátodo del coulombímetro y ayudados por las leyes de Faraday podemos calcular la cantidad de A-h que estuvieron en el circuito.

El coulombímetro puede ayudar para reportar la capacidad de drenaje de corriente que es característica de cada material. El coulombímetro se dispone como se ve en la figura 3.3.

Para efectuar las mediciones utilizamos un milivoltímetro que nos registre el potencial respecto al electrodo de calomel saturado.

La relación de áreas ánodo-cátodo se ha mantenido constante entre 1:40 y 1:50 .

3.1. Potencial a circuito abierto.

Se colocó una probeta con su varilla haciendo contacto eléctrico en agua de mar sintética y se determinó su potencial contra el electrodo de calomel saturado según se muestra en la figura 3.4.

Esta prueba nos habla de la posibilidad de autocorrosión del material utilizado como ánodo de sacrificio.

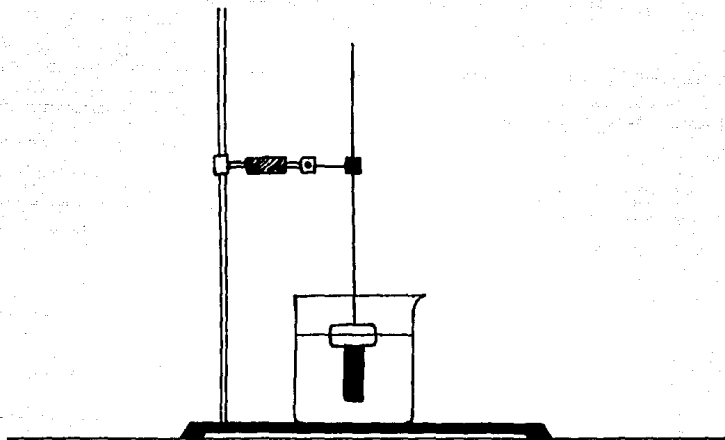


Figura 3.4.-Esquema de la disposición de material utilizado —
para las pruebas de potencial a circuito abierto.

3.2. Potencial en circuito cerrado.

Para la prueba con corriente impresa, es decir, en donde se realiza una prueba acelerada de ánodo, se emplea un potencio-
tato en su modalidad de galvanostato, que nos proporciona una
corriente continua y constante a lo largo de todo el experi-
mento.

En la figura 3.5 se ve cómo se estableció este circuito. La punta electrométrica del potencio-
tato lleva conectado el electrodo de calomel saturado. La terminal negra del potencio-
tato va al electrodo de trabajo, en este caso, al ánodo de sa-
crificio. El rojo va al cátodo del coulombímetro que, no olvide-
mos, está conectado en serie. El bote se conecta al ánodo del -
coulombímetro con lo que cerramos el circuito. Podemos en este
momento hacer circular una corriente continua y constante pa-
ra comenzar nuestro experimento. Se ha manejado una densidad -
de corriente de 0.65 mA/cm^2 para el ánodo.

Aunque es posible obtener en el potencio-
tato la lectura de potencial del electrodo de trabajo contra la referencia, se
recomienda utilizar un multímetro para determinar el poten-
cial de la probeta (ánodo) y del bote (cátodo) respecto a ca-
lomel.

3.3. Potencial en "prueba natural".

En esta prueba se simulan las condiciones en que trabaja-
rá el ánodo de sacrificio.

El ánodo de sacrificio se conecta al cátodo del coulombí-
metro y el ánodo de éste se une al bote cerrando el circuito. -
Tal disposición se ve en la figura 3.6.

Se mide el potencial, respecto a calomel, del ánodo de sa-

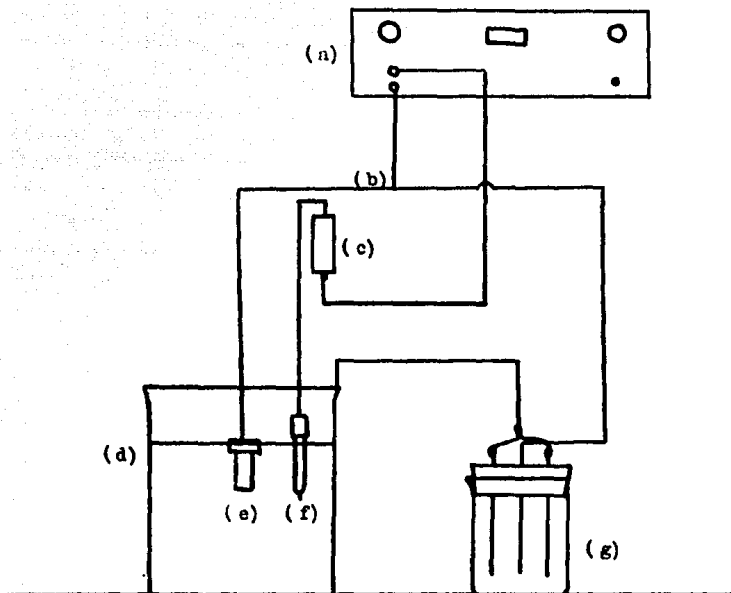


Figura 3.5.-Esquema de la disposición del material utilizado para efectuar las pruebas de potencial en circuito cerrado con corriente impresa.(a)Potenciostato;(b)electrodos de trabajo;(c)punta electrométrica;(d)bote;(e)probeta;(f)electrodo de calomel y (g) - coulombímetro de cobre.

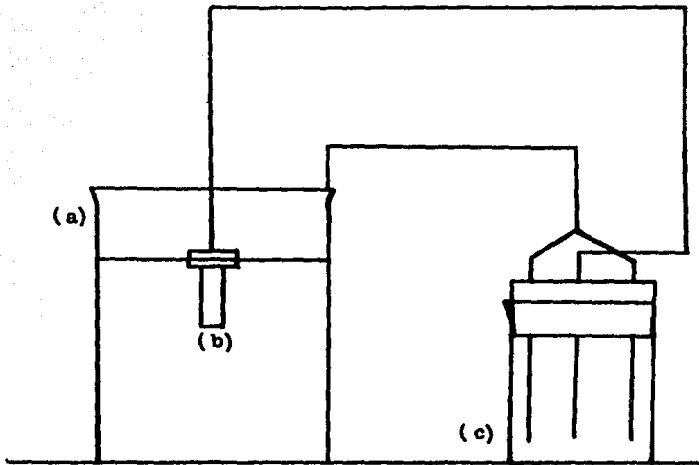


Figura 3.6.-Esquema de la disposición del material utilizado para efectuar las mediciones de potencial en "prueba natural". (a) Estructura por proteger; (b) probeta y (c) coulombímetro de cobre.

crificio y de la estructura por proteger.

En todos los casos se determina el potencial a intervalos constantes hasta que su valor se estabilice y se grafica potencial contra tiempo. Como en las primeras horas ocurren los cambios más notables en potencial, se hacen lecturas cada media hora o cada hora durante las primeras cuatro.

Basados en estas pruebas es posible evaluar un material como ánodo de sacrificio y concluir si su desenvolvimiento como tal será adecuado.

Además de las pruebas realizadas con Galvalum III, se efectuaron algunas para evaluar 2 materiales, uno de ellos, zinalco y el otro una aleación cuya composición es :

<u>Elemento</u>	<u>% en peso</u>
Zn	97.53
Al	1.34
Cu	1.13

llamada comercialmente Zamak.

No olvidemos que un ánodo galvánico debe:

- i) Tener un potencial suficientemente negativo para polarizar la estructura por proteger.
- ii) No polarizarse a lo largo del periodo de protección.
- iii) No presentar autocorrosión.
- iv) Tener una buena capacidad de drenaje de corriente y, desde luego, alta eficiencia.
- v) Corroerse homogéneamente.

Los resultados de las pruebas se muestran a continuación .

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La presentación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se divide en 3 partes correspondientes a los 3 materiales utilizados:

- a) Anodo galvánico comercial (Galvalum III), que corresponde a una aleación base aluminio.
- b) Zinalco, marca registrada que corresponde a una aleación base zinc.
- c) Una aleación base zinc, llamada Zamak, de composición:

<u>Elemento</u>	<u>% en peso</u>
Zn	97.53
Al	1.34
Cu	1.13

4.1. Pruebas Electroquímicas con Galvalum III.

En la figura 4.1 se presenta la variación del potencial en circuito abierto del Galvalum III en un estudio con una duración de 22 días.

En las figuras 4.3 y 4.4 se reportan los valores del potencial anódico y catódico en condiciones galvanostáticas para lo cual se utilizó una densidad de corriente de 0.65 mA/cm^2 .

En la figura 4.6 se presentan los resultados obtenidos al evaluar el ánodo galvánico en condiciones de "prueba natural".

4.2. Pruebas Electroquímicas con Zinalco.

En la figura 4.8 se presentan los resultados obtenidos al aplicar una densidad de corriente de 0.65 mA/cm^2 a un ánodo galvánico de zinalco.

En la figura 4.9, correspondiente al ensayo llamado de -

"prueba natural" se puede observar la variación entre el potencial de ánodo y cátodo a lo largo de 14 días.

4.3. Pruebas Electroquímicas con una aleación de zinc (Zamak).

Los ensayos con corriente impresa se presentan en la figura 4.11 .

En la figura 4.12 se reportan la variación de potencial del ánodo y cátodo en las condiciones llamadas de "prueba natural", que asimismo permiten determinar la capacidad de drenaje de corriente en el ánodo utilizado.

Figura 4.1.-Gráfica de la variación de potencial ,
de un ánodo de Galvalum III respecto al tiempo a
circuito abierto en agua de mar sintética a 20°C.

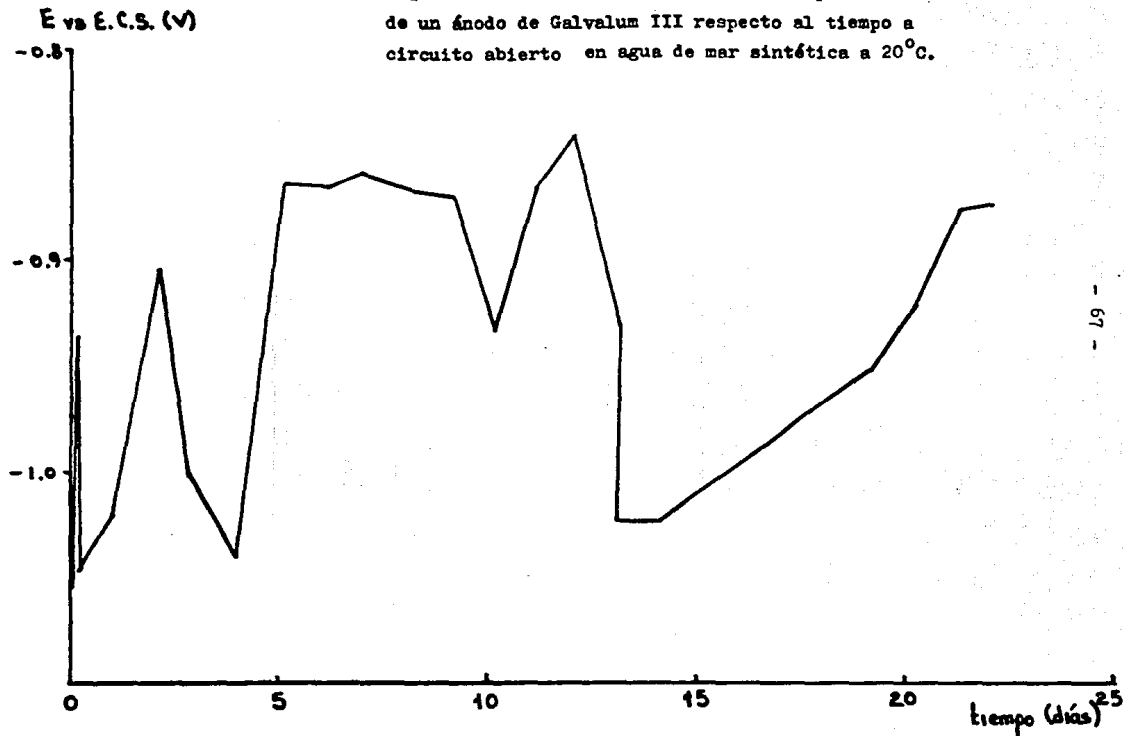
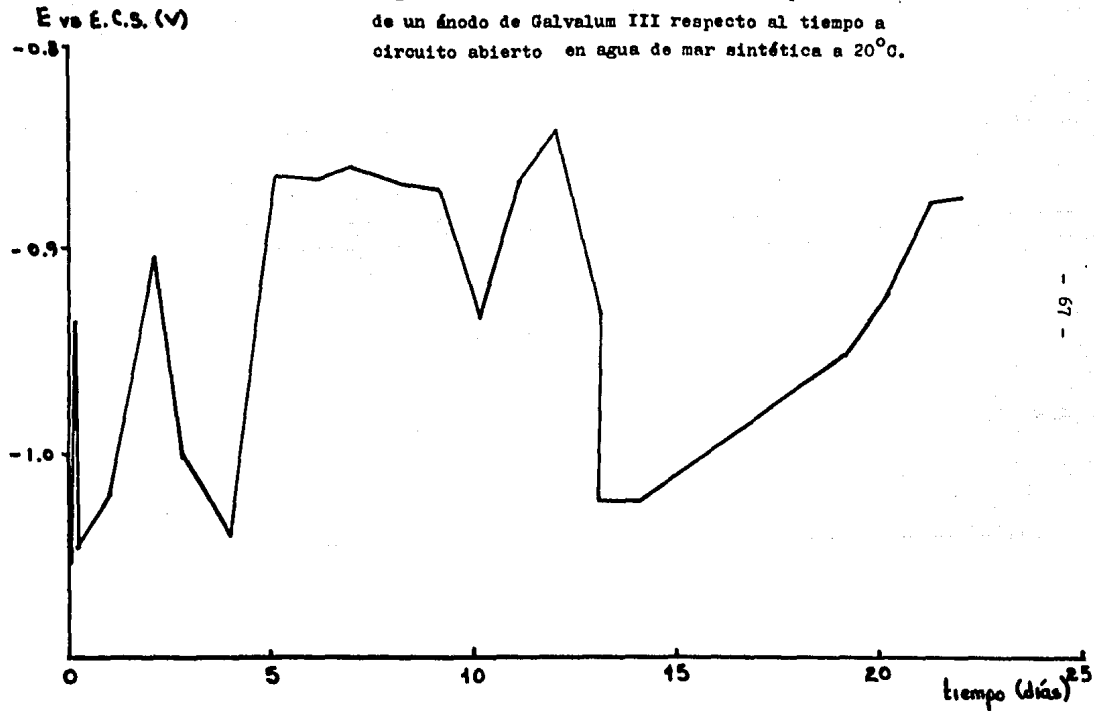


Figura 4.1.-Gráfica de la variación de potencial ,
de un ánodo de Galvalum III respecto al tiempo a
circuito abierto en agua de mar sintética a 20°C.



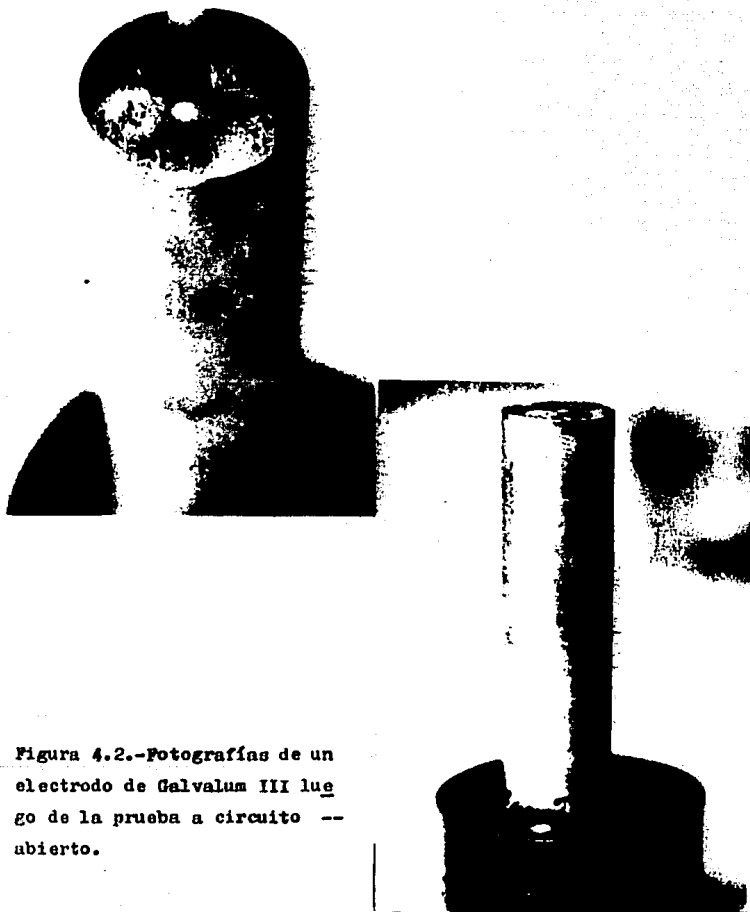


Figura 4.2.-Fotografías de un electrodo de Galvalum III luego de la prueba a circuito --abierto.

$E_{vs} E.C.S. (v)$

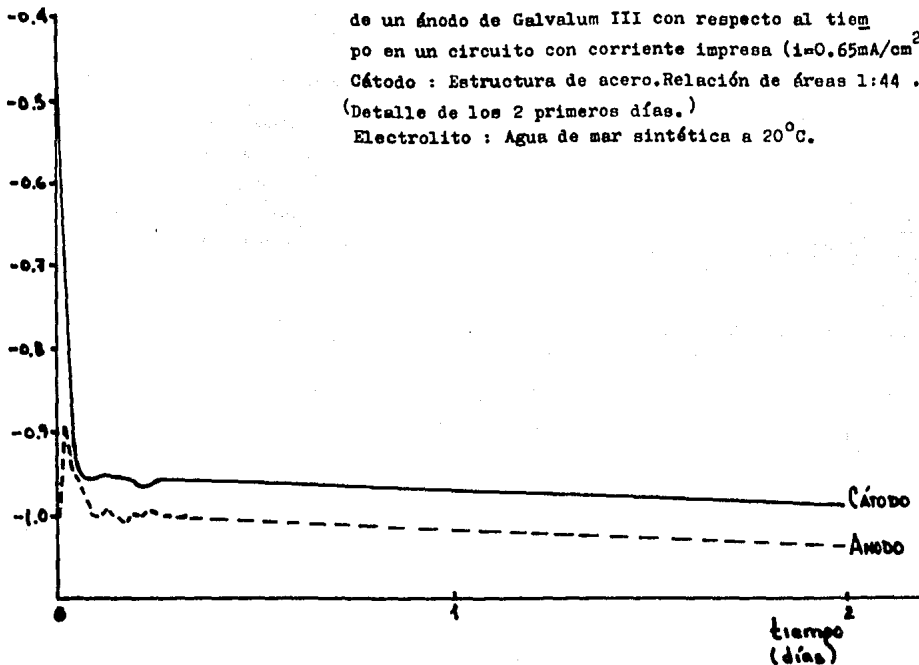


Figura 4.3.-Gráfica de la variación de potencial de un ánodo de Galvalum III con respecto al tiempo en un circuito con corriente impresa ($i=0.65\text{mA/cm}^2$).
Cátodo : Estructura de acero.Relación de áreas 1:44 .
(Detalle de los 2 primeros días.)
Electrolito : Agua de mar sintética a 20°C .

E vs E.C.S. (v)

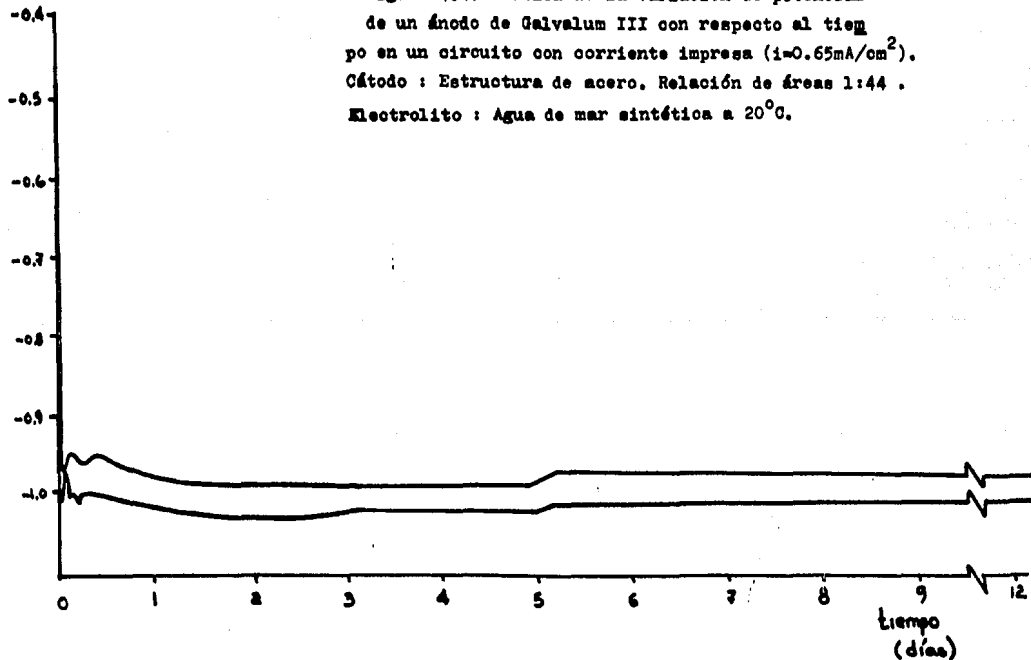


Figura 4.4.-Gráfica de la variación de potencial de un ánodo de Galvalum III con respecto al tiempo en un circuito con corriente impresa ($i=0.65\text{mA}/\text{cm}^2$).
Cátodo : Estructura de acero. Relación de áreas 1:44 .
Electrolito : Agua de mar sintética a 20°C .

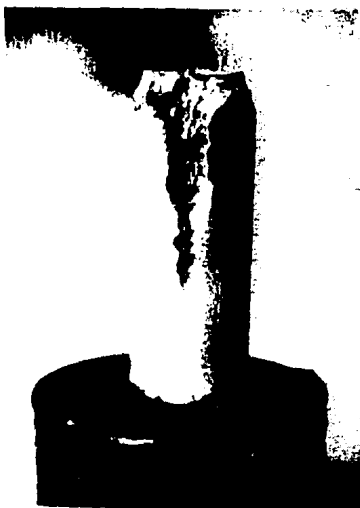


Figura 4.5.a.-Fotografías del elec-
trodo de Galvalum III luego de las
pruebas con corriente impresa.



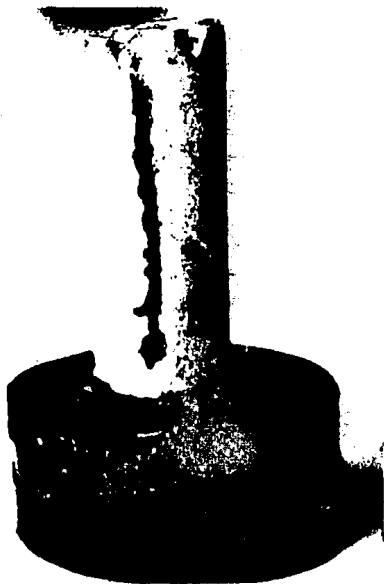


Figura 4.5.b.-Fotografía de un electrodo de Galvalum III luego de la prueba con corriente impresa.

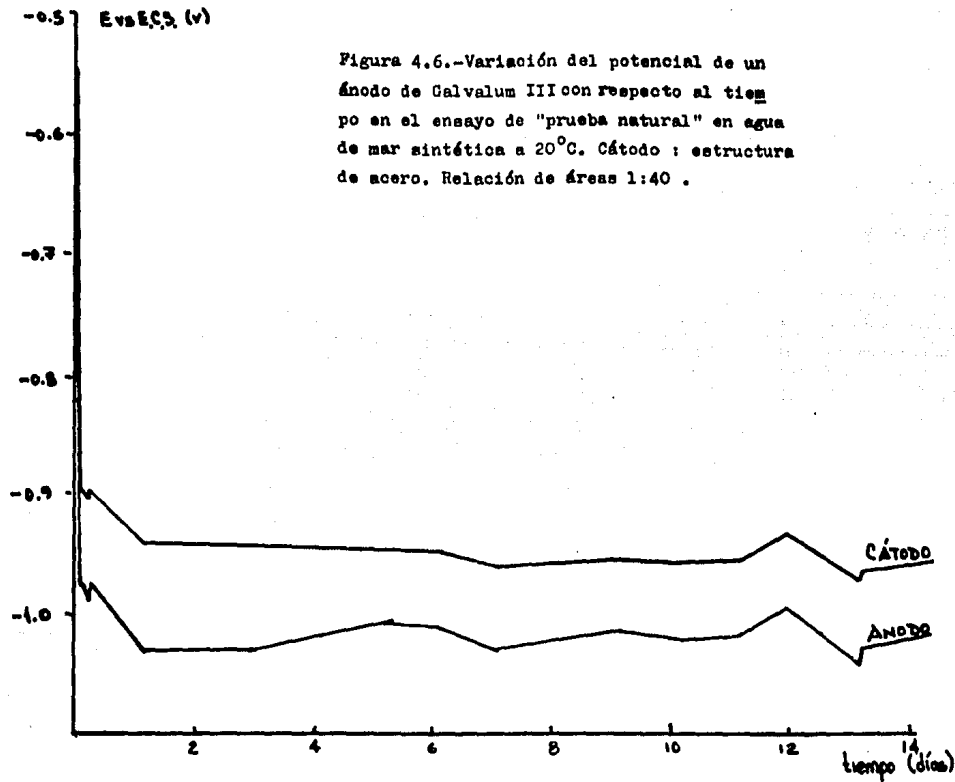




Figura 4.7.-Aspecto del electrodo de Galvalum III al término de la "prueba natural".

E vs E.C.S. (V)

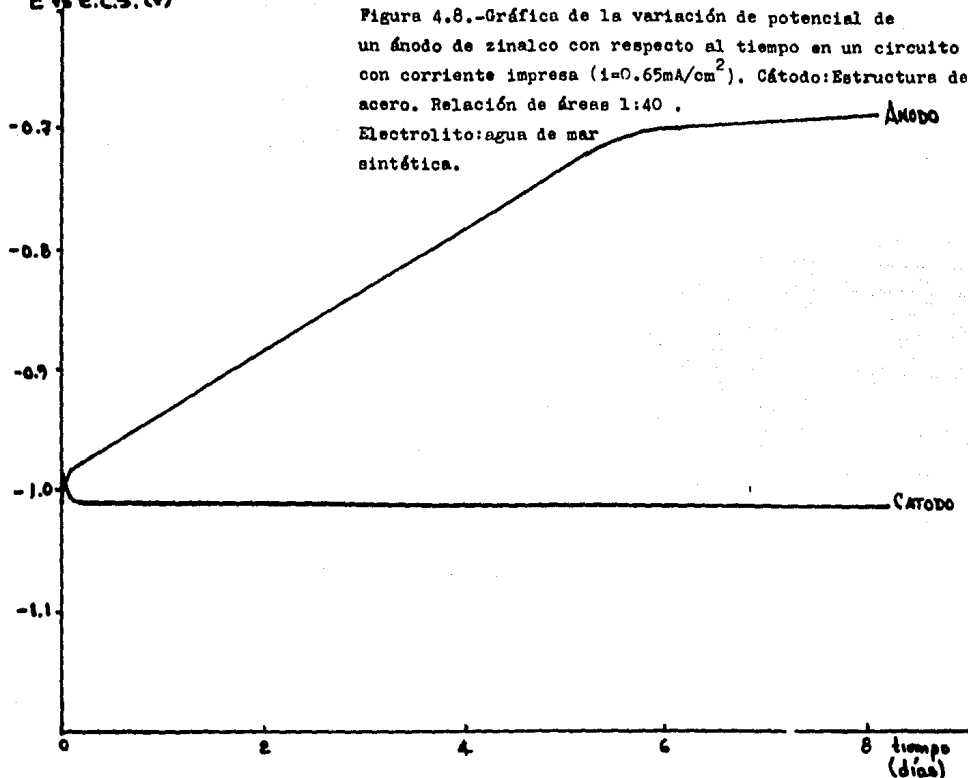




Figura 4.8.a.-Aspecto del electrodo de zinc después de la prueba con corriente impresa.



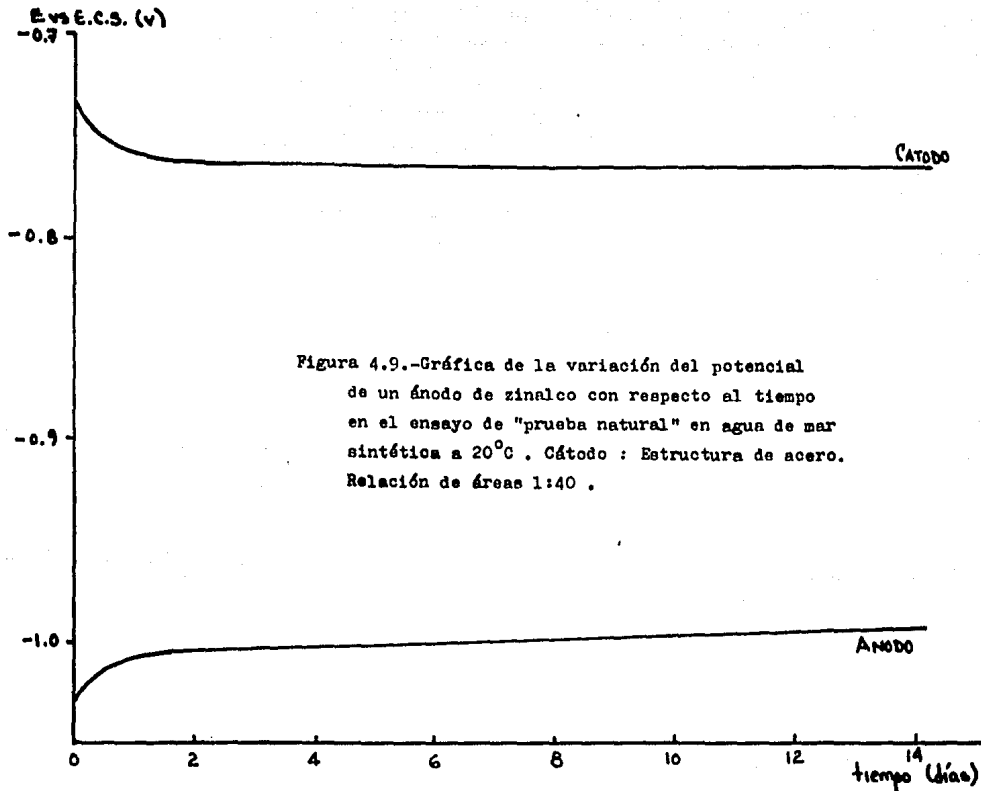


Figura 4.9.-Gráfica de la variación del potencial de un ánodo de zinalco con respecto al tiempo en el ensayo de "prueba natural" en agua de mar sintética a 20°C . Cátodo : Estructura de acero. Relación de áreas 1:40 .



Figura 4.10.- Fotografía que muestra el estado final de un --
electrodo de sinalco después de un ensayo de "prueba natural".

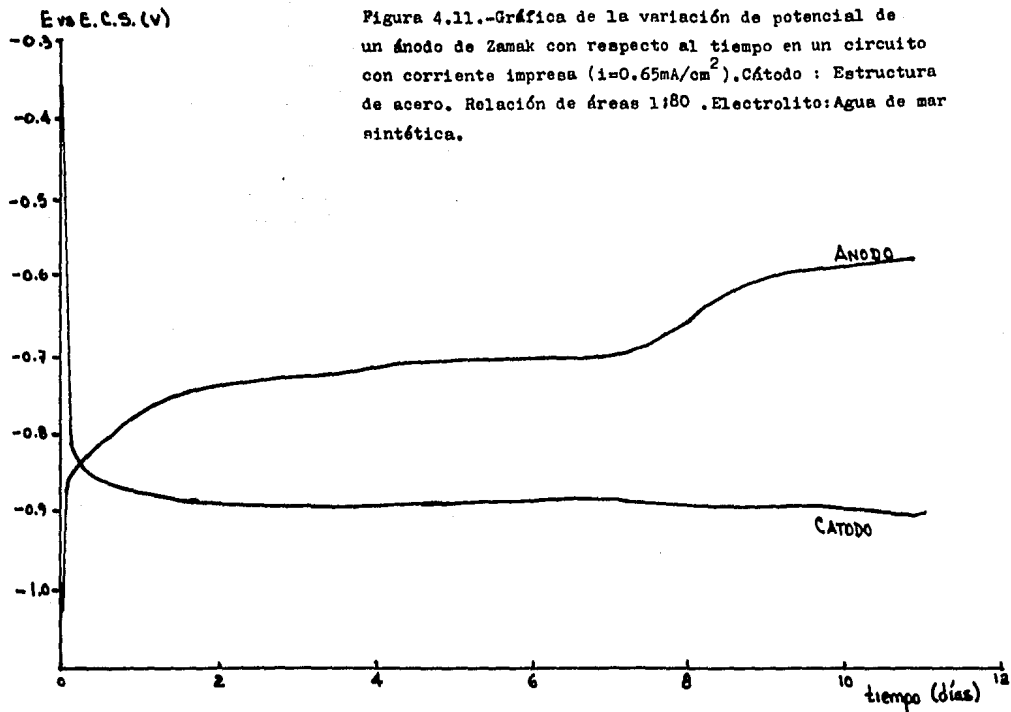
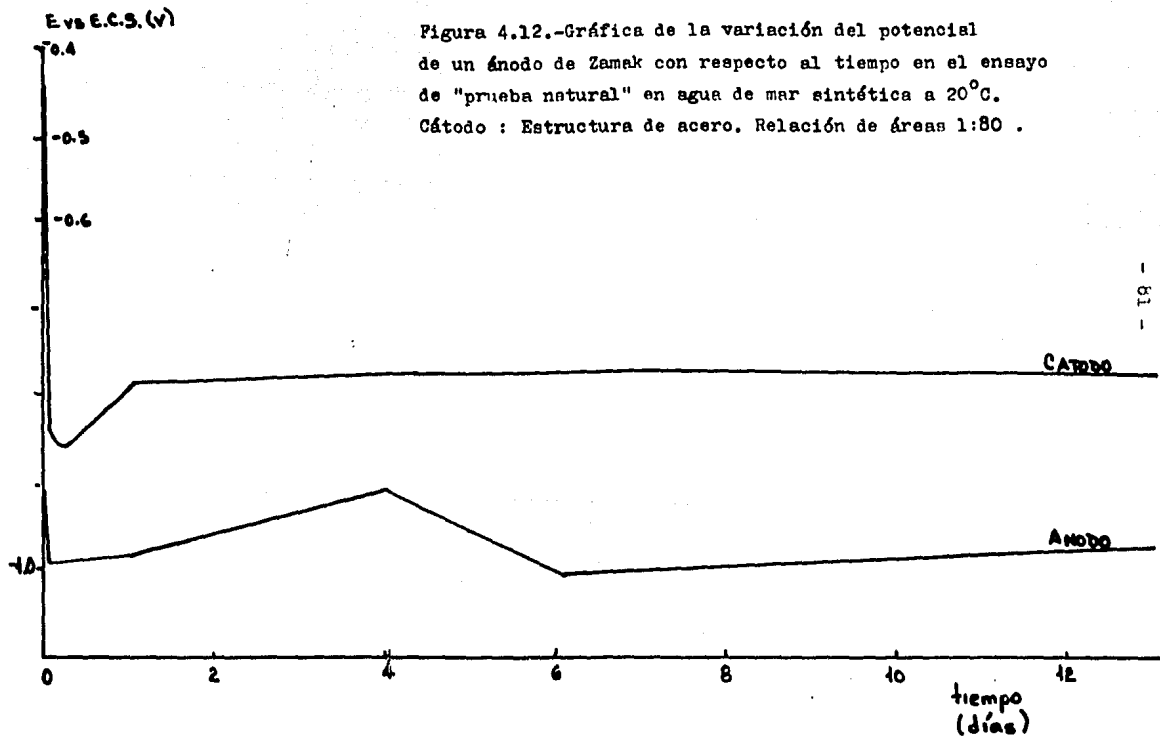




Figura 4.11.a.-En estas fotografías es apreciable el estado de el electrodo de Zamak al término del ensayo con corriente impresa.





CAPITULO V

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

La discusión de los resultados se va a efectuar de manera semejante a como se han presentado en el capítulo anterior.

5.1. Pruebas Electroquímicas con Galvalum III.

En la figura 4.1 se puede observar la variación del potencial en circuito abierto con el tiempo. La variación del potencial es sumamente irregular presentando oscilaciones del orden de 100 a 150 mV. El comportamiento anterior no es el esperado para un ánodo galvánico comercial ya que la diferencia de potencial en circuito abierto con el tiempo después de un periodo de estabilización, debería mantenerse sensiblemente constante con el tiempo para valores de potencial comprendidos entre -1.0 y -1.1 volts respecto a E.C.S. El comportamiento encontrado permite suponer defectos en la composición química del ánodo que llevarían al rechazo del mismo para aplicaciones prácticas.

Las probetas de Galvalum III corresponden a un lote suministrado por la División de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo y que fue rechazado precisamente por no cumplir con las especificaciones de composición química.

Es interesante señalar que en el caso en que se desconociera o bien, no se pudiera determinar la composición química de un ánodo, el ensayo electroquímico de variación del potencial en circuito abierto con el tiempo, sería suficiente para rechazar el ánodo en cuestión. Las oscilaciones observadas en la gráfica de la figura 4.1 permiten suponer heterogeneidades, en principio superficiales, que condicionan el comportamiento del ánodo. Al estar sumergido el ánodo en agua de mar artificial podría esperarse la formación de unas zonas más activas que propiciarían la disolución selectiva del ánodo. Es eviden-

te que lo anterior es contrario a uno de los requerimientos básicos de cualquier ánodo comercial.

La aplicación de corriente impresa al ánodo estudiado se presenta en la figura 4.3 para los primeros dos días y en la figura 4.4 para todo el periodo estudiado. Como se puede observar, para la densidad de corriente utilizada, 0.65 mA/cm^2 , y una relación de áreas de 1:44, el potencial del ánodo inicialmente de -1.0 volts se polariza en la dirección anódica para aproximadamente al cabo de dos horas estabilizarse en un valor que oscila alrededor de -1.0 V .

Por lo que se refiere a la estructura catódica, la misma se polariza al cabo de 1 hora a un valor de potencial de -0.93 volts que corresponde a la zona de protección del acero (el potencial de protección del acero es -0.776 volts respecto a E.C.S.). El potencial del cátodo se mantiene asimismo sensiblemente constante a lo largo de todo el estudio (12 días).

Como puede observarse, el potencial del ánodo se mantiene siempre más negativo que el del cátodo manteniéndolo protegido. Sin embargo, la fuerza electromotriz de la pila formada por el ánodo galvánico y la estructura de acero se mantiene alrededor de 50 mV . Hay que señalar al respecto que esta F.E.M. está por debajo de los 100 mV mínimos recomendados en protección catódica para proteger una estructura de acero.

Esta prueba no es tan concluyente como la anterior en cuanto a la posible aceptación o rechazo del ánodo, ya que si bien la fuerza electromotriz no es la adecuada, sí mantiene protegida la estructura de acero en todo momento. Cabe señalar, sin embargo, que esta prueba para este ánodo en particular vendría a corroborar la decisión de rechazo del mismo, ya que no se dispone de una F.E.M. suficiente para aquellos casos en que se requiera una gran demanda de corriente anódica.

En la figura 4.5 se puede observar el estado del ánodo — después del experimento. La existencia de una zona con una fuerte corrosión localizada confirma en parte la pequeña diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. En efecto, la disolución selectiva del ánodo conduce a fuerzas electromotrices pequeñas, ya que solo una parte del mismo contribuye en suministrar la adecuada protección al cátodo. En el transcurso del tiempo — y aunque el cátodo se mantuviera polarizado a potenciales dentro de la zona de protección se llegaría a una ruptura en el ánodo y especialmente a una sensible disminución en la duración prevista del mismo.

En la figura 4.6 se presenta la variación con el tiempo del potencial del ánodo y del cátodo en condiciones de "prueba natural", con una relación de áreas 1:40. Como se puede observar, a lo largo de todo el tiempo de experimentación el potencial anódico se mantiene más negativo que el potencial del cátodo, teniéndose una diferencia de potencial al principio de unos 100 mV. A partir del cuarto día esta diferencia de potencial disminuye hasta unos 60 mV aproximadamente, la cual se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el experimento.

En las condiciones de ensayo de "prueba natural", sin duda las más cercanas al funcionamiento del ánodo en condiciones naturales, se comprueba que el ánodo ensayado es capaz de polarizar la estructura de acero a valores de potencial de protección manteniéndose la misma protegida durante los 14 días de duración del ensayo sin presentar tendencia a la polarización anódica.

Por lo que se refiere al ánodo a lo largo de su actuación mantiene potenciales lo suficientemente negativos (alrededor de -1.0 V.) por lo cual y en principio, actúa de una manera co

recta. Como ya se ha señalado, sin embargo, la diferencia de potencial respecto al cátodo pasa de 100 milivolts inicialmente (lo cual está dentro del límite de comportamiento de un ánodo comercial) a 60 milivolts con el transcurso del tiempo. Esto es perjudicial ya que cualquier incremento en la demanda de corriente por parte de la estructura catódica, exigiría una gran disolución del ánodo al disponer de una diferencia de potencial tan pequeña con el consiguiente consumo acelerado del mismo.

Cabe señalar el valor del potencial anódico inicial de -0.6 volts, demasiado noble para un ánodo galvánico (debería ser alrededor de -1.0 volts para ánodos galvánicos de aleaciones de aluminio). Una posible explicación sería la falta de un tratamiento previo de activación como se ha demostrado anteriormente (7).

En la figura 4.7 se presenta una imagen del ánodo después del experimento de 14 días de duración. Como se puede observar aparece una corrosión localizada en forma de una gran hendidura, lo cual permite suponer que el mecanismo de disolución del ánodo es de características heterogeneas atribuibles a defectos en su composición que llevarían a rechazar el presente ánodo.

Es conveniente indicar que el ensayo de "prueba natural" es en este caso poco concluyente desde el punto de vista de aceptación o rechazo ya que como se muestra en la gráfica de la figura 4.6 las condiciones de polarización del ánodo y del cátodo son muy parecidas a las de un comportamiento adecuado. La estructura de acero permanece protegida y el ánodo mantiene un potencial lo suficientemente negativo. Sin embargo, el análisis del ánodo después del ensayo y su forma de corrosión obliga al rechazo del mismo.

Por lo que se refiere a la capacidad de drenaje de corriente (C.D.C.) ,la eficiencia del ánodo es del orden del 99%,lo cual le confiere unas excelentes características.Sin embargo,debido a la corrosión no uniforme del mismo,este ánodo no debería ser aceptado para su utilización práctica,ya que la C.D.C. es un parámetro relacionado con la disolución del ánodo sin tener en cuenta que la misma tenga que ser homogénea.

Se ha obtenido un valor práctico de 2865.8 A-h/kg que comparado con el teórico de 2882.7 A-h/kg indica una eficiencia de 99%.

En resumen,se puede decir que las pruebas electroquímicas efectuadas con el ánodo de Galvalum III conduce a la decisión de rechazarlo por no cumplir especificaciones.Las pruebas electroquímicas constituyen pues,una alternativa para ensayos de laboratorio que tengan por objetivo la aceptación o rechazo de un determinado lote de ánodos galvánicos comerciales.Como se ha podido comprobar,las pruebas electroquímicas sustentan perfectamente los defectos en cuanto a composición química (heterogeneidad), con la ventaja de poder simular la utilización del ánodo en condiciones reales de servicio.

Con el objetivo de plantear ensayos electroquímicos que permitan un control de calidad de ánodos galvánicos comerciales y a la luz de las experiencias realizadas en este caso, parece conveniente realizar los tres ensayos electroquímicos:

- Variación del potencial en circuito abierto en función del tiempo;
- Prueba con corriente impresa,
- Ensayo de "prueba natural" ,

para poder tomar una decisión concluyente.Parece demostrado que la realización de una sola prueba puede llevar a error y

además sería recomendable un análisis visual del estado del ánodo después de las pruebas con corriente impresa y "prueba-natural".

5.2. Pruebas Electroquímicas con Zinalco extruído.

En el laboratorio de Corrosión se han realizado anteriormente ensayos electroquímicos con probetas de zinalco obtenido por colada (23). En este caso particular se quiso probar el comportamiento como ánodo galvánico de una probeta de zinalco proveniente de un proceso de extrusión comercial. En la figura 4.8 se presentan los resultados obtenidos en las condiciones de prueba con corriente impresa. Como se puede comprobar, el potencial del cátodo se estabiliza prácticamente desde el inicio de la experiencia a valores de potencial de -1.0 V., con lo cual queda perfectamente protegido.

El ánodo presenta un comportamiento característico de un metal pasivable, estabilizándose su potencial a valores de aproximadamente -0.7 V. después de unos siete días. Este comportamiento lo invalida como ánodo galvánico comercial por su marcada tendencia a la polarización anódica.

No deja de ser sorprendente sin embargo, cómo un ánodo con una tendencia tan marcada a la pasivación es capaz de mantener un potencial de protección para la estructura de acero en las condiciones de corriente empleadas de 0.65 mA/cm^2 . Si bien no se puede dar una explicación para este comportamiento, con base en el conocimiento adquirido sobre las características electroquímicas del zinalco (10, 11, 12, 22) se puede suponer que los productos pasivantes pudieran ser hidroxicloruros de aluminio y zinc, de naturaleza gelatinosa y muy poco adherentes que en algún sentido pasivarían al zinalco, pero que se

rían, fácilmente removibles.

La naturaleza del ensayo de características estacionarias dificulta la remoción de dichos productos de corrosión. Sería necesario en este caso efectuar ensayos con agua de mar en movimiento con el objeto de poder comprobar la hipótesis que se propone. Si se comprobara en un ensayo dinámico que dichos productos son los responsables del potencial noble que toma el electrodo de zinalco es evidente que el mismo sería un material anódico a tener en cuenta en aquellas aplicaciones que implicaran un flujo de agua agitada.

En la figura 4.9 se presentan los resultados del comportamiento del zinalco en condiciones de "prueba natural". Como se puede comprobar el ánodo permanece a lo largo de toda la experiencia a potenciales del orden de -1.0 volts sin presentar tendencia a la pasivación, manteniendo una diferencia de potencial respecto al cátodo de unos 240 milivolts que se mantiene sensiblemente constante.

El potencial del cátodo se estabiliza al cabo del primer día de experimentación a un valor de potencial de aproximadamente -0.76 volts que coincide con el potencial mínimo de protección. El examen visual del ánodo después de la experimentación no presentó ningún tipo de corrosión localizada (vease figura 4.10).

Por lo que se refiere a la posible utilización del zinalco extruído como ánodo galvánico, los ensayos electroquímicos permiten suponer su buen comportamiento.

De todas maneras y como se ha señalado anteriormente, es imprescindible en este caso realizar experiencias con electrodo en movimiento para demostrar que las características de pasivación del zinalco extruído no son un obstáculo para su utilización práctica. En el caso de que se pudiera confirmar lo

anterior se podría contemplar al zinalco extruído como un material potencialmente interesante como ánodo galvánico en agua de mar.

En este caso particular, de los ensayos electroquímicos efectuados puede desprenderse que son adecuados para probar nuevos materiales anódicos, y que si bien no son concluyentes en sí mismos proporcionan abundante información sobre las características electroquímicas de cualquier nuevo material anódico. Es evidente que la fabricación industrial de ánodos galvánicos con nuevos materiales implicaría una segunda etapa de investigación en condiciones reales y de larga duración. Los ensayos electroquímicos propuestos constituyen una herramienta de trabajo en el laboratorio que permitiría ahorrar tiempo y dinero con aquellas aleaciones que presentaran resultados negativos.

La eficiencia del ánodo de zinalco es del orden del 100% lo cual permite clasificarlo como altamente eficiente en agua de mar. Esta buena característica unida al buen comportamiento demostrado con las pruebas de corriente impresa y la "prueba natural" lo convierten en un material sumamente interesante para su utilización como ánodo galvánico comercial. A este respecto, el siguiente paso implicaría un estudio de campo del material que permitiera corroborar las excelentes prestaciones demostradas con los ensayos de laboratorio.

5.3. Pruebas Electroquímicas con aleación de zinc (Zamak).

Los ensayos electroquímicos que se están proponiendo para la aceptación o rechazo de lotes de ánodos galvánicos comerciales, como se ha comprobado en el caso anterior del zinalco, son susceptibles de ser aplicadas en la evaluación de nue-

vos materiales anódicos. En este caso se presentan los ensayos efectuados con una aleación 97.53% Zn, 1.34% Al, 1.13% Cu conocida comercialmente como Zamak.

En la figura 4.11 se presentan los resultados obtenidos con el ensayo de prueba con corriente impresa. Para la relación de áreas ensayada y una densidad de corriente de 0.65 mA/cm² se puede comprobar la tendencia del material anódico a la pasivación, mientras el cátodo se mantiene protegido prácticamente a partir del primer día de experimentación.

Los ensayos de "prueba natural" se presentan en la figura 4.12 en la que se puede observar que el potencial del ánodo se mantiene en valores de alrededor de -1.0 V., manteniendo una diferencia de potencial respecto al cátodo de unos 200 mV. prácticamente constante durante todo el experimento. Por lo que se refiere al cátodo se mantiene en un valor de potencial de -0.76 volts que coincide con el límite de protección.

Esta aleación presenta unas características electroquímicas muy parecidas al zinalco estudiado anteriormente, por lo cual son aplicables los comentarios efectuados anteriormente.

La C.D.C. determinada para este ánodo es de 816.17 A-h/kg comparada con la teórica de 850 A-h/kg permite calcular una eficiencia faradaica del 96%. Simultáneamente a lo señalado en el caso del zinalco, este material se presenta como una alternativa válida para ánodos galvánicos. Más allá de consideraciones económicas esta aleación, en cuanto a los ensayos electroquímicos efectuados, presenta buenas características para su posible utilización industrial. Como se ha señalado en el caso de zinalco sería necesario abordar ensayos de campo de larga duración para comprobar sus buenas prestaciones.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Con los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1.-Los ensayos electroquímicos propuestos:

- Potencial a circuito abierto,
- Potencial en circuito cerrado (con corriente impresa),
- Potencial en "prueba natural",

parecen una alternativa viable como complemento a la prueba tradicional de determinación de la composición química.

2.-Por tratarse de ensayos que combinan pruebas con y sin corriente, permiten conocer el comportamiento del material anódico en condiciones electroquímicas muy cercanas a la práctica ingenieril.

3.-En el caso de la evaluación de ánodos galvánicos comerciales, los ensayos mencionados han permitido determinar de una manera inobjetable el rechazo de un lote de ánodos de Galvalum III (aleación Al-Zn-In) que fue previamente rechazada por no cumplir con especificaciones de composición química.

4.-En el caso del estudio del Galvalum III se pudo comprobar el mal funcionamiento del mismo por la aparición de una corrosión extremadamente localizada, que se reflejó en 2 de los 3 ensayos electroquímicos propuestos, lo cual es una evidencia de la bondad del método.

5.-Los ensayos propuestos se pueden utilizar para el estudio de nuevos materiales susceptibles de emplearse como ánodos galvánicos. Lo anterior se demostró con 2 aleaciones de zinc de composición diferente (zinalco y zamak) obteniéndose en ambos casos resultados positivos. Hay que señalar que en es

te estudio no se han tenido en cuenta consideraciones económicas que permitirían en un momento dado hablar de posibles sustituciones de ánodos galvánicos comerciales actuales.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Ailor, W.H.
Handbook on corrosion testing and evaluation.
John Wiley & Sons.
New York.
- 2.-A.S.T.M.
Annual A.S.T.M. Standards.
Part 31. Water.
1977.
- 3.-Avila Mendoza, Javier y Genescá Llongueras, Joan.
Corrosión y protección en la industria química mexicana.
Ciencia y desarrollo. Septiembre-octubre 1985. Páginas 103- -
111.
- 4.-Avila Mendoza, Javier y Genescá Llongueras, Joan.
Más allá de la herrumbre.
Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V.
México (1986).
- 5.-Bockris, John O'M.
Electroquímica moderna.
Volumen 2.
Editorial Reverté, S.A.
Madrid, España (1980).
- 6.-Champion, F.A.
Ensayos de Corrosión.
Ediciones Urmo, S.A.
España (1976).
- 7.-Dow Chemical.
Laboratory Procedure for Testing Sacrificial Magnesium Anodes.
Dow Chemical Co.
U.S.A. (1980).

8.-Evans,Ulick R.

The Corrosion and Oxidation of Metals:Scientific Principles
and Practical Applications.

Edward Arnold (Publishers) Ltd.

London (1977).

9.-Fontana,Mars G. et al .

Corrosion Engineering.

2nd. Edition.

Mc Graw-Hill International Book Company.

U.S.A. (1984).

10.-Guzmán Contreras,Joel.

Cinética de electrodisolución de una aleación Zn,Al,Cu en
disoluciones ácidas.

Tesis U.N.A.M.

Facultad de Química.

México (1986).

11.-Hernández Gómez,Blanca Estela.

Efecto de la microestructura de la corrosión del zinalco.

Tesis en preparación.

Facultad de Química.

U.N.A.M.

12.-Lara Ruiz, José.

Cinética de la corrosión de una aleación 77% Zn, 22% Al y -
1% Cu en agua de mar.

Tesis U.N.A.M.

Facultad de Química.

México (1985).

13.-LaQue,Francis L.

Marine Corrosion.Causes and Prevention.

John Wiley & Sons.

U.S.A. (1975).

- 14.-Mantell, C.L.
Ingeniería Electroquímica.
4a. Edición.
Editorial Reverté, S.A.
México (1962).
- 15.-Milazzo, Giulio.
Electrochemistry: Theoretical Principles and Practical Applications. ---
Elsevier.
Amsterdam (1963).
- 16.-Murray, W and Schrieber, F.
Operating potential for sacrificial aluminium anodes.
Dow Chemical Co.
Texas, U.S.A. (1980).
- 17.-National Association of Corrosion Engineering (N.A.C.E.)
Corrosion Basics. An introduction.
U.S.A. (1984).
- 18.-Pourbaix, Marcel.
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.
Pergamon Press.
Great Britain (1966).
- 19.-Ramette, Richard W.
Chemical Equilibrium and Analysis.
Addison-Wesley Publishing Co.
U.S.A. (1981).
- 20.-Shreir, L.L. (ed.)
Corrosion.
Volumen 2. Corrosion Control.
2nd. Edition.
Newnes-Butterworths.
Singapore (1979).

21.-Tódt, Fritz.

Corrosión y protección.

Ediciones Aguilar.

Madrid (1959).

22.-Torres García, Epitacio.

Pasivación de una aleación 77% Zn, 22% Al y 1% Cu.

Tesis en preparación.

Facultad de Química.

U.N.A.M.

23.-Vásquez Medrano, Rubén César.

Métodos de ensayo para determinar la eficiencia electro-
química de ánodos de sacrificio.

Tesis U.N.A.M.

Facultad de Química.

México (1988).

A P E N D I C E

A continuación se presenta una breve discusión sobre la influencia que ejercen los elementos de aleación sobre el comportamiento de los ánodos galvánicos. Este apéndice está tomado del capítulo IV del libro "Más allá de la herrumbre II. Luchando contra la corrosión" J. Genescá y J. Ávila, Fondo de Cultura Económica, La Ciencia desde México, próximo a publicarse.

ALEACIONES PARA ANODOS.

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

CINC.

Entre las impurezas, las más perjudiciales son el hierro (Fe) y el plomo (Pb). Se ha encontrado que porcentajes de hierro superiores al 0.01% causan la pérdida de actividad del ánodo. Trabajos posteriores recomiendan no sobrepasar el 0.002%.

En aplicaciones de ánodos de Zn en agua de mar, sería recomendable un límite máximo de 0.0002% de Fe, aunque los ánodos de esta composición no son disponibles comercialmente.

Por otro lado, parece estar bien demostrado que la adición de pequeños porcentajes de Al, Al y Cd ó Al y Si al Zn es un recurso útil para contrarrestar los efectos del Fe como impureza. Ello queda reflejado en la nueva especificación US-MIL-A-18001 G (vease tabla IV-III), que permite hasta 0.005% de Fe, pero exige, al mismo tiempo, contenidos de un 0.025 - 0.15% de Cd y 0.10 - 0.50% de Al.

Entre los elementos de aleación utilizados con resultados más o menos satisfactorios, a efectos de mejorar el comportamiento general de los ánodos de sacrificio de Cinc, figuran principalmente el litio, cromo, magnesio, aluminio y cadmio. En la tabla IV-IV, se presentan las calidades de Cinc según la especificación B6-46 de la Asociación Americana para el Ensayo de Materiales (A.S.T.M.).

Las aleaciones más utilizadas en la actualidad son las U.S. Mil, americanas, cuya composición se indica en la tabla IV-III y IV-V.

Magnesio.

Se han estudiado una amplia serie de aleaciones de magnesio, con vistas a su utilización como ánodos de sacrificio. Las tablas IV-VI y VII, reúnen dichas composiciones. El rendimiento en corriente de estas aleaciones crece con la densidad de corriente.

TABLA IV-III

Composiciones exigidas a los ánodos de Cinc, según especificaciones militares americanas.

Composición (%)	MIL-A-18001	MIL-A-18001 G
Plomo	0.006 máx.	0.006 máx.
Hierro	0.0014 máx.	0.005 máx.
Cadmio	0.004 máx.	0.025-0.15
Cobre	0.005 máx.	0.005 máx.
Aluminio	0.1 máx.	0.10 -0.50
Silicio	---	0.125 máx.
Cinc	Resto	Resto

TABLA IV-IV
Calidades del Cinc según la especificación
A.S.T.M. B6-46

Calidades	Contenido máximo en impurezas.				
	Pb	Fe	Cd	Total	Zn
Superior especial	0.006	0.005	0.004	0.01	99.99
Superior	0.07	0.02	0.07	0.10	99.9
Intermedia	0.20	0.03	0.50	0.50	99.5
"Brass special"	0.60	0.05	0.5	1.00	99
"Selected"	0.80	0.04	0.75	1.25	98.75
"Prime Western"	1.60	0.08	—	—	98.32

TABLA IV-V
Composición comercial típica de ánodos de Zn
(aleación Zn-Al-Cd).

	MIL-A-18001 H		
Cu	0.005 max	0.005 max	0.005 max
Al	0.10 - 0.50	0.30 - 0.50	0.9 - 0.6
Si	0.125 max	0.003 max	0.125 max
Fe	0.005 max	0.002 max	0.0015 max
Pb	0.006 max	0.005 max	0.3 max
Cd	0.0025 - 0.15	0.025 - 0.100	0.075 - 0.125
Rendimiento	95%	95%	95%
Potencial (V)	-1.05 vs Ag/AgCl	-1.05 vs Ag/AgCl	-1.05 vs Ag/AgCl
Capacidad (A-h/Kg)	780	780	780

TABLA IV-VI
Composiciones de magnesio y sus aleaciones utilizadas
como ánodos de sacrificio.

Denominación	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
Galvomag	0.10 max	0.02	0.03	0.001	0.5-1.3	—
Magnesio cell	0.01	0.01	0.027	0.001	0.10	0.01
Downmetal Fs-1	2.6	0.003	0.005	0.001	0.4	1.1
Downmetal H	6.0	0.01	0.009	0.001	0.26	2.5
Downmetal H-1	6.5	0.01	0.001	0.001	0.24	3.4
Downmetal J-1	6.5	0.005	0.001	0.001	0.23	0.78

TABLA IV-VII
Composición comercial típica de ánodos de
Magnesio.

	MIL-A-21412		
Cu	0.1 max	0.02 max	0.02 max
Al	5-7	5.3 - 6.7	0.01 max
Si	0.3 max	0.10 max	—
Fe	0.003 max	0.003 max	0.003 max
Mn	0.15 min	0.15 min	0.5 - 1.3
Ni	0.003 max	0.002 max	0.001
Zn	2-4	2.5 - 3.5	—
Otros	0.3 max (c/uno)	0.3 max (c/uno)	Pb,Sn 0.01 max
Rendimiento	50%	50%	50%
Potencial (V)	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.70 vs Ag/AgCl
Capacidad (A-h/Kg)	1100	1230	1230

El Dowmetal H-1 es la aleación que ha dado un comportamiento más satisfactorio frente al agua de mar siendo la aleación que más se utiliza en este medio. Presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, una susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y un rendimiento de corriente entre los más elevados que se pueden obtener con ánodos de magnesio (55-67%).

La mayoría de los metales son catódicos con relación al magnesio, así pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea. Si se desean obtener buenos rendimientos es necesario mantener estos contenidos dentro de unos límites determinados. El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña hasta contenidos que no excedan el 0.014%, pero si este contenido sube hasta el 0.03% la corrosión espontánea del ánodo se multiplica, aproximadamente, por un factor de 500. El bajo rendimiento de la aleación "Cell", vease tabla IV-VI, se atribuye a su elevado contenido de hierro (0.03%). El níquel (Ni) ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de magnesio. Se ha comprobado que contenidos superiores a 0.001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos).

El cobre (Cu) es otro elemento que ejerce una acción nociva en el magnesio. Si el contenido en cobre permanece inferior a 0.5%, no se observan cambios notables en el potencial de disolución del

ánodo. Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y en una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una determinada estructura. Cuando el contenido de Cu alcanza un 4%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión de la polaridad del magnesio.

La acción que ejerce el aluminio (Al), como elemento de aleación del magnesio es eliminar gran parte del hierro durante la preparación de la aleación. Las aleaciones magnesio-aluminio tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El cinc (Zn) produce efectos favorables como elemento de aleación al magnesio. Por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente con contenidos entre 2.5 y 3.5% y por otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas, pudiéndose admitir hasta un 0.01% de Fe sin afectar el rendimiento.

Por último, el manganeso (Mn) ejerce, en general una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos del hierro y a compensar los del cobre.

Aluminio.

El aluminio (Al) a pesar de ser por sus características electroquímicas el material idóneo para ser utilizado como ánodo de sacrificio, su empleo como tal es relativamente reciente. La razón es-

triba en que este metal, aleado o no, presenta un inconveniente: la formación de una película de óxido de aluminio (pasivación anódica) que le confiere una gran resistencia a la corrosión.

Para la utilización del aluminio como ánodo galvánico se han realizado numerosas investigaciones, cuyo objetivo principal ha sido la búsqueda de elementos de aleación que limitaran la pasivación anódica del aluminio. La tabla IV-VII reune las características de algunas aleaciones desarrolladas.

El camino seguido en estas investigaciones fue el determinar los efectos que en gran número de elementos, en forma aislada ejercían sobre el potencial del Al. El Cu y Mn hacían más catódico el potencial del Al. El Zn, Cd, Mg y Ba hacían de -0.1 a -0.3V más anódico dicho potencial y el Ga, Hg, Sn e In lo hacían también más anódico, entre -0.3 y 0.9V.

Las combinaciones que en principio merecieron un interés especial, fueron las de Al-Hg-Sn y Al-Hg-Bi, el comportamiento de las cuales es muy similar, teniendo potenciales del orden de las aleaciones Al-Hg.

Las aleaciones Al-Hg-Zn, Al-Sn-Zn y Al-In-Zn tienen potencial es alrededor de -1.05V y rendimientos elevados. La aleación Al-Hg-Zn ha sido estudiada de forma sistemática, teniendo en cuenta el efecto de la variación de la composición, densidad de corriente y pu

TABLA IV-VIII

Composición comercial típica de ánodos de aluminio.

Si	0.11 - 0.21	0.10 max	0.10 max
Fe	0.10 max	0.13 max	0.13 max
Zn	0.3 - 0.50	3.5 - 5.0	4.00 - 5.00
Sn	—	—	0.08 - 0.16
Mg	—	0.3 - 0.8	—
Hg	0.020 - 0.050	—	—
In	—	0.02 - 0.05	—
Cu	0.006 max	0.006 max	0.01 max
Otros (c/uno)	0.02 max	0.02 max	0.02 max
Rendimiento	95%	90% max	50 - 80%
Potencial (V)	-1.05 Ag/AgCl	-1.10 vs Ag/AgCl	-1.10 vs Ag/AgCl
Capacidad (A-h/Kg)	2830	2700 max	variable

reza del aluminio empleado. Para este tipo de aleación se alcanzan rendimientos del orden del 95%. Esta aleación junto con la Al-In-Zn son de las más utilizadas en la actualidad.

Las aleaciones con Hg tienen un problema específico que vale la pena señalar, a pesar de sus remarcables características electroquímicas, y ello hace que su utilización tienda a ser cada vez más reducida: la acción contaminante del Hg.