

179  
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE  
UNA NUEVA ALEACION PARA ANODOS DE  
SACRIFICIO BASE ALUMINIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A  
LAURA ELENA VERDUZCO FLORES

MEXICO, D.F. 1998



TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

259885



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. NOGUEZ AMAYA MA. EUGENIA

Vocal Prof. SALAS BANUET GUILLERMO F.


Secretario Prof. ROBERT NUÑEZ TERESITA

1er Suplente Prof. GARCÍA GALÁN SERGIO

2o. Suplente Prof. RODRIGUEZ GOMEZ FRANCISCO JAVIER

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de corrosión. Edificio D.  
Facultad de Química. UNAM.


Asesor del tema:

  
\_\_\_\_\_  
I.Q.M. Guillermo F. Salas Banuet

Supervisor técnico:

  
\_\_\_\_\_  
I.Q.M. Carlos Rodriguez Rivera

Sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
Laura E. Verduzco Flores

## DEDICATORIAS

Al Espíritu Santo por haberme coucheado.

A mis padres por... TODO.

A mi querido director de tesis Guillermo Salas.

Al profesor Park por enseñarme el valor de lo que sólo se ve con el corazón.

A todos mis cuates de la Fac.

A mis queridísimos abuelos y a mi familia en general.

A la RUL por haberme aguantado toda la carrera.

Al profesor Sámano por adoptarme.

Al foco morado.

A la gente que me ha apoyado y ha compartido conmigo momentos felices y no tan felices, especialmente a: Marijosé Castellanos y familia, Noam Kleiman, Hiromi Watanabe, Axel Morales, Abraham Flores, Laura Beramendi, Cynthia Galicia, Jesús Rivera, la banda del búho, Arturo Basurto, Bernardo Yañez, Katia Leal, Juan Yañez, Paulina Estrada, Graciela Barros, Julio Álvarez, Mauricio Salvatori, Carlitos Rosiles, Malena Rosillo, Pilar Fierros, Laura Madrigal, Adriana Aracén, el padre Ricardo, Cristina Reus, Aby Behar y Roxana Jiménez.

Agradezco especialmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme enseñado a valorar a la gente que hay en ella y por brindarme todo aquello que necesité.

Gracias a Gerardo Pacheco por haber estado siempre listo para ayudarme.

Gracias a Pedro Cabrera Juárez y al señor José Enrique Hinojosa del taller del Edificio de metalurgia por haberme echado la mano cuando se me complicaron algunos detalles.

Agradezco también a los ingenieros Carlitos Rodríguez, José Ramírez, a la M. en I. Teresita Robert, a la M. en C. Ma. Eugenia Noguez, al Dr. Francisco Javier Rodríguez, a la bióloga Guillermina González, al M. en C. Antonio Huerta, al Ing. Sergio García Galán, al señor Fermín E. Ramos y al Dr. Juan Genescá.

Gracias al Dr. Raymundo Cruz y a la maestra Georgina Rodríguez por lograr que sus clases me hicieran amar la Química.

Gracias a Chuchuluca y a Maclovia.

## INDICE

	Página
<b>Capítulo 1.-</b>	
Resumen .....	1
<b>Capítulo 2.-</b>	
Introducción .....	2
Objetivos .....	3
<b>Capítulo 3.-</b>	
Fundamentos teóricos .....	4
i) Electroquímicos .....	4
ii) Microestructural .....	11
iii) Diagramas de equilibrio.....	13
iv) Nucleación .....	14
<b>Capítulo 4.-</b>	
Desarrollo experimental .....	19
<b>Capítulo 5.-</b>	
Resultados y discusión .....	22
Curvas de polarización .....	22
Curvas de Tafel y potenciales de corrosión .....	23
Velocidades de corrosión .....	28
Análisis microestructural .....	30
Observaciones al tipo de corrosión .....	31
Fotografías de las muestras en el microscopio ....	32
<b>Capítulo 6.-</b>	
Conclusiones .....	36
<b>Capítulo 7.-</b>	
Bibliografía .....	37
<b>Capítulo 8.-</b>	
Apéndice .....	40

## **CAPÍTULO 1.- RESUMEN**

## RESUMEN:

En los últimos años se han venido empleando aleaciones de aluminio-zinc-indio como ánodos de sacrificio en agua de mar con el propósito de prevenir la corrosión de barcos y plataformas petroleras que, por sus materiales de construcción (principalmente acero al carbón) tienden a corroerse de manera más rápida cuando se encuentran en medios marinos.

El indio es un metal cuyas características electroquímicas permiten que el aluminio no forme una película de óxido en su superficie, y se tiene la tesis de que la aleación aluminio - indio, por sus características microestructurales, evita también que se pasive el ánodo de sacrificio y la corrosión sobre éste se vea interrumpida. Sin embargo, es bien conocido que este metal constituye un fuerte contaminante para el agua de mar, además de tener la desventaja de que en México es un producto caro.

Con estos antecedentes, se ha intentado encontrar un sustituto cuyas características impidan la pasivación sobre un ánodo de sacrificio base aluminio sin tener que contaminar el mar como lo hace el indio y que sea más accesible que éste.

El uso de la plata en lugar de indio podría ser una alternativa excelente, ya que en nuestro país este metal se produce con gran abundancia y su empleo masivo en ánodos de sacrificio para grandes estructuras, fomentaría la economía de México. En este sentido, nuestro estudio intenta demostrar a partir de pruebas electroquímicas y microestructurales, que la aleación de aluminio-zinc-plata presenta rasgos que la hacen susceptible de reemplazar la aleación de indio de manera eficiente y la literatura evidencia que forma microestructuras parecidas a ésta.

## **CAPÍTULO 2.- INTRODUCCIÓN**



## INTRODUCCIÓN:

La industria mexicana de explotación de petróleo utiliza protección catódica en agua de mar con ánodos de sacrificio base aluminio que contienen elementos tóxicos en sus aleaciones, tales como plomo, mercurio, estaño e indio que contaminan el ambiente.

En tanto la industria petrolera mexicana continúe con sus funciones, es importante encontrar un elemento alternativo a estos elementos tóxicos, de tal manera que en aleación con el aluminio cumpla con los requerimientos electroquímicos y ambientales.

La corrosión es una desavenencia económica considerable. Se estima que la corrosión costó en 1997, 195.4 millones de pesos para todo el país, cifra que ha estado creciendo con el tiempo, pero que no se ha disparado gracias a los estudios en el área de la corrosión. Comités expertos en corrosión y protección contra la corrosión, han evaluado las pérdidas anuales causadas por ésta, calculando que para los países industrializados y en vías de desarrollo supone el 3.5% del producto nacional bruto<sup>17)</sup>.

México produjo alrededor de 14,617 miles de toneladas de hierro y acero en 1997, de los cuales se estima que, del 10 al 25% de estos, se utilizan para reemplazar las pérdidas por corrosión.

Los alcances técnicos, ambientales y económicos hacen de la corrosión un foco importante de estudio, ya que es un fenómeno inevitable en cierta forma, pues es consecuencia de leyes naturales tanto termodinámicas como cinéticas de los metales.

Ya que la propuesta radica en sustituir el indio con plata, hay que mencionar que México es el primer productor de plata a nivel mundial, amén de que dicho metal es aproximadamente diez veces menos costoso que el indio.

La tesis de la presente obra argumenta que la microestructura determina en gran medida la corrosión que se presenta. Debido a la existencia de dos estructuras que crecieron al equilibrio en una transformación, ya sea a partir del estado líquido o del estado sólido, al estar en íntimo contacto y tener 2 composiciones químicas diferentes, funcionarán como pilas electroquímicas, disminuyendo así la pasivación.

En base a los diagramas de fase del indio, se observaron las microestructuras formadas, y comparándolas con las que se encuentran para la plata, se pensó que el reemplazo de plata por indio sería funcional. El resultado de estas observaciones se puede observar en la tabla 1.

Hay que tomar en cuenta que los diagramas que utilizamos no son ternarios sino binarios, aún cuando nuestras aleaciones están compuestas por tres metales, así que estos diagramas servirán para saber si se forman segundas fases. Además, dichos diagramas fueron hechos a condiciones de equilibrio, es decir, con velocidades de enfriamiento muy bajas, lo cual no se hizo con nuestras probetas.

<b>% TEÓRICO DE MICROCONSTITUYENTES:</b>					
Sistema:	Al - Zn	% monotectoide:	1,80	%solución sólida (Al):	98,20
Sistema:	Al - In	% eutéctico:	2,85	%solución sólida (Al):	97,10
Sistema:	Al - Ag	% eutéctico:	1,00	%solución sólida (Al):	99,00
Sistema:	In - Zn	% eutéctico:	90,30	%solución sólida (Zn):	9,70

**tabla 1.- % teórico de microconstituyentes calculados por la regla de la palanca.**

Los diagramas de fase, a partir de los cuales se obtuvo la tabla 1, se pueden consultar en el apéndice.

Para el sistema Ag - Zn se observó la existencia de una fase intermedia  $\epsilon$  (51,29%), que es un compuesto electrónico, y de una solución sólida de zinc (48.7%), sin embargo, la influencia que dichas fases pudieran tener sobre la corrosión de ánodos, no es parte del objeto de estudio de esta tesis.

### **Objetivos:**

A nivel laboratorio:

Observar el comportamiento electroquímico de las aleaciones e intentar relacionarlo con sus microestructura.

Decidir, en base a los dos tipos de aleaciones, si resulta ventajosa la sustitución de indio por plata, para ser utilizada en aleaciones de ánodos de sacrificio.

Determinar la proporción óptima de plata que habrá que emplear en las aleaciones para que la velocidad de corrosión sea adecuada.

## **CAPÍTULO 3.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

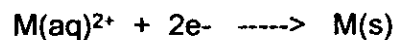
## FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

### i) Electroquímicos:

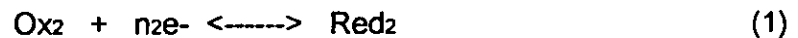
La corrosión de metales en soluciones acuosas es una reacción electroquímica. Para que la corrosión metálica ocurra, deben de precederla una reacción de oxidación (generalmente la disolución de un metal o la formación de un óxido) y una reducción catódica (como una reducción de un protón o de oxígeno).

La corrosión ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman parte en la superficie de un metal. Como resultado, algunos de los elementos del metal o aleación cambian de un estado metálico a un estado no metálico. Los productos de corrosión pueden ser especies disueltas o productos sólidos de corrosión; en cualquier caso, la energía del sistema es disminuida en tanto que el metal se convierte en una forma de menor energía.

Las reacciones electroquímicas se definen como reacciones catódicas y anódicas. Por definición, las reacciones catódicas son aquellas que dan como resultado una reducción:



es decir



Las reacciones anódicas son aquellas que dan como resultado una oxidación:



es decir



La protección catódica es un medio electroquímico de control de corrosión en el cual la reacción de oxidación en una celda galvánica se concentra en el ánodo y suprime la corrosión del cátodo en la misma celda.

Hay dos tipos de protección catódica: protección catódica con corriente impresa y protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.

La protección catódica con ánodos de sacrificio, que es la que en este caso nos ocupa, es la más simple. Consiste en una pila galvánica en que el metal a proteger actúa forzosamente de cátodo ( en donde se realiza la reducción) y el metal de sacrificio o anódico es el que se disuelve (aquí se realiza la oxidación). Esto se logra al conectar el metal que se trata de proteger a otro más negativo en la serie electroquímica (tabla 2).

Los ánodos de sacrificio deben ser baratos y durables. Los más comunes son aleaciones de magnesio, aluminio o zinc.

Los ánodos de aluminio, y más recientemente, las aleaciones aluminio-zinc han llegado a convertirse en los ánodos de sacrificio preferidos para protección catódica en superficies de

plataformas no acuáticas. Esto es debido a que los ánodos de aluminio tienen un largo período de actuación comparados con los de magnesio, que seguramente se habrán consumido antes de que la plataforma haya completado su vida útil. Aunado a esto, el aluminio tiene mejores características corriente / peso que el zinc. El peso puede ser de primordial consideración para plataformas no acuáticas.

La mayoría de las tuberías marinas están protegidas por la instalación de ánodos de sacrificio hechos de aleaciones de zinc o aluminio. El contacto eléctrico entre el ánodo y la tubería se logra mediante alambre de cobre aislado adherido a la línea. Los ánodos de zinc pueden emplearse de alta pureza o en aleaciones. Los ánodos de aluminio son comúnmente fabricados como una aleación de aluminio-zinc-indio.

La mayor desventaja del aluminio para algunas aplicaciones, como la protección de cubiertas de barco pintadas, es que el aluminio es demasiado resistente a la corrosión en muchos ambientes. Las aleaciones de aluminio no se corroerán en áreas costeras o en aguas dulces. En ambientes marinos, el contenido de cloruros en agua de mar despasiva algunas aleaciones de aluminio y permite una actuación confiable como materiales anódicos. Desafortunadamente, es necesario agregar mercurio, antimonio, indio, estaño o metales similares a la aleación de aluminio para asegurar la despasivación. La preocupación que ha surgido a causa de la contaminación con metales pesados ha obligado a las autoridades de varios países a prohibir el uso de aleaciones con mercurio en ciertas localidades y a estudiar el efecto de otras de ellas, cuyos elementos tóxicos incluyen, entre otros, al indio.

Los ánodos de zinc se usan como protección catódica en aguas dulces y saladas. El zinc es especialmente útil como protección catódica en barcos que se mueven entre agua salada y bahías salobres o estuarias. Los ánodos de aluminio se pasivarían en bahías y pueden no funcionar cuando regresan al mar. Sin embargo, las aleaciones aluminio-zinc-metal pesado proveen características electroquímicas que resultan en una corrosión sostenida y no demasiado rápida<sup>1)</sup>.

La cuestión a zanjar en la producción de aleaciones base aluminio es la de encontrar un metal que fomente la corrosión del ánodo de manera confiable y sin problemas de contaminación, además de que no represente un gasto económico demasiado alto. Este problema es el material de la presente investigación.

Según análisis toxicológicos, el indio es uno de los elementos más tóxicos. Los mayores síntomas de envenenamiento con indio por su consumo en alimentos y agua son pérdida de peso, edema pulmonar, neumonía necrótica, daño en la sangre y cambios degenerativos en hígado y riñones, experimentados en animales de laboratorio. Por otra parte, se ha demostrado también que el envenenamiento con plata es raro y el metal generalmente no es considerado tóxico, aunque la mayoría de sus sales sí lo son<sup>10)</sup>.

Sería ilógico pensar que cualquier metal barato podría servir para sustituir al indio en un ánodo de sacrificio base aluminio. La selección del elemento debe hacerse en base a sus características electroquímicas y estructurales, o dicho más específicamente, el elemento que se escoja deberá inhibir la pasivación del ánodo y "ayudarlo" a que se corra debido a que su potencial de electrodo es más positivo y a que sus características estructurales, adquiridas durante la solidificación, hacen que se mantenga una corrosión adecuada.

$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^+$	+1.98
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81
$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.49
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.22
$\text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}^{2+}$	+1.20
$\text{Pd} \longrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.98
$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.79
$2\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.78
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.33
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
<hr/>	
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
<hr/>	
$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.12
$\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.13
$\text{In}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.25
$\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.27
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44
$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.74
$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.76
$\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.66
$\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.36
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}$	-2.89
<b>tabla 2.- Serie electroquímica de potenciales a temperatura constante e igual a 25 grados Centígrados frente al electrodo normal de hidrógeno<sup>5)</sup>.</b>	

En la protección catódica, el objeto a proteger, generalmente de hierro o acero, se conecta a un metal con un potencial de electrodo más negativo, que actúa a modo de ánodo de sacrificio, que suministra sus propios electrones al hierro. Un bloque de aluminio o de magnesio, aunque haya que reemplazarlo, es mucho más barato que el barco, el edificio o la tubería para los cuales se está sacrificando.

No hay que olvidar que aunque sobre la base de los potenciales electroquímicos del aluminio ( $E^{\circ}_H = -1.66V$ ) y del hierro ( $E^{\circ}_{ox} = -0.44V$ ), cabría esperar que se corroiera con mucha mayor facilidad el aluminio, la corrosión lenta de éste último se explica por la formación de una cubierta compacta y delgada de óxido que se forma en la superficie. Algunos óxidos son estables cinéticamente en el sentido de que se adhieren a la superficie del metal y forman una capa impermeable en un intervalo muy amplio de pH. Esta es la razón de que el aluminio sea estable en el aire, a pesar de su potencial de reducción fuertemente negativo. Este tipo de *pasivación* se puede considerar como una forma de reducir las corrientes de intercambio sellando la superficie.

Observando la tabla 2 se pueden comparar los potenciales de diferentes metales. Nótese que el hierro, que generalmente representa a la estructura que se quiere proteger, tiene un potencial menos negativo que el aluminio, elemento base de nuestros ánodos.

Cuando una especie está en contacto con un líquido corrosivo y no está conectado a ningún tipo de instrumentación, la especie asume un potencial (relativo a un electrodo de referencia) denominado *potencial de corrosión*,  $E_{corr}$ . Una especie que se encuentra en su  $E_{corr}$  presenta tanto la corriente anódica como la corriente catódica en su superficie. Sin embargo, ambas corrientes son exactamente iguales en magnitud, por lo que, no existe ninguna corriente neta mensurable. Entonces, se dice que la especie se encuentra en equilibrio con el entorno (aunque visiblemente se esté corroyendo).

Cabe señalar que cuando una especie se encuentra en su  $E_{corr}$ , ambas polaridades de corriente están presentes. Si la especie es ligeramente polarizada más positivamente que  $E_{corr}$ , la corriente anódica predomina sobre la catódica y viceversa.

Actualmente, las técnicas electroquímicas para medir la corrosión se escogen principalmente en base a la rapidez con la cual se desarrollan. Los estudios de corrosión que requieren largo tiempo de experimentación, tales como determinaciones de pérdida de peso, pueden tomar días o semanas para llevarlos a término, mientras que un experimento electroquímico requiere, a lo máximo, unas cuantas horas. La rapidez de las mediciones electroquímicas es especialmente útil para aquellos metales o aleaciones que son altamente resistentes a la corrosión, debido a lo cual se ha seleccionado para este caso el método de Extrapolación de Tafel.

Una curva de Tafel actúa sobre una especie metálica, polarizándola aproximadamente +300 mV en la región anódica (potencial positivo) y 300 mV en la catódica (potencial negativo) a partir del potencial de corrosión  $E_{corr}$ , como se observa en la figura 1.

El potencial de corrosión generalmente se encuentra en la región de Tafel, donde las reacciones anódica y catódica actúan bajo condiciones apropiadas para el análisis tafeliano.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , en el potencial de corrosión,  $E = E_{corr}$ .

De esta manera, la velocidad de corrosión se calcula como:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 * i_{corr} * P.E. / d \quad (3)$$

donde: mpy = milipulgadas por año  
 $i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión, mA / cm<sup>2</sup>  
 P.E. = peso equivalente.  
 d = densidad de las especies corroídas, g / cm<sup>3</sup>.

Las curvas catódicas o anódica son descritas por la ecuación de Tafel

$$\eta = \beta_{a,c} * \log (i / i_{corr}) \quad (4)$$

donde  $\eta$  = sobrevoltaje, la diferencia entre el potencial de la especie y el potencial de corrosión  
 $\beta_{a,c}$  = pendientes anódica y catódica de Tafel  
 $i_{corr}$  = corriente de corrosión,  $\mu A$   
 i = corriente a sobrevoltaje  $\eta$ ,  $\mu A$ .

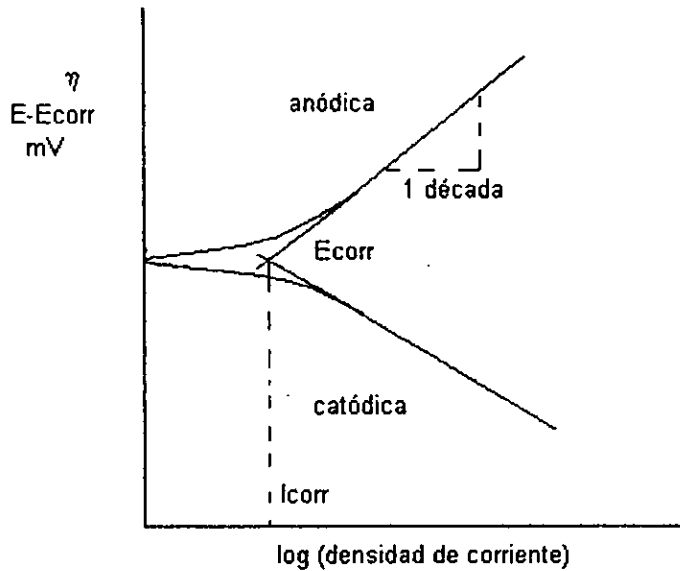
Reacomodando la ecuación (4) obtenemos

$$\eta = \beta_{a,c} * (\log i - \log i_{corr}) \quad (5)$$

Como se observa, esta ecuación tiene la forma de una recta  $y = mx + b$ , por lo que el trazo de  $\eta$  vs.  $\log i$  es una línea recta con pendiente  $\beta$ . Hay que hacer notar que en la ecuación (5) cuando  $\eta = 0$  ( $E_{corr}$ ),  $\log i / i_{corr} = 1$ , o que  $i = i_{corr}$ .

Las constantes de Tafel, designadas como  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de  $\eta$  vs.  $\log i$ . Por lo general se expresan en unidades de mV / década.





DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PENDIENTES DE TAFEL

figura 1.-Esquema general de una curva de Tafel.

Para el par de reacciones electroquímicas descritas en las ecuaciones (1) y (2), las cuales ocurren simultáneamente, la relación entre la corriente " I " y el potencial " E " puede ser descrita utilizando las ecuaciones de Buttler Volmer de la cinética electroquímica:

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01}[\exp(E-E_{01}/b'_{1a}) - \exp(-E-E_{01}/b'_{1c})] \quad (6)$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02}[\exp(E-E_{02}/b'_{2a}) - \exp(-E-E_{02}/b'_{2c})] \quad (7)$$

$$I_t = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad (8)$$

Donde:

$I_{1a}$  e  $I_{2a}$  = corrientes anódicas de los pares  $Ox_1/Red_1$  y  $Ox_2/Red_2$ , respectivamente (+).

$I_{1c}$  e  $I_{2c}$  = corrientes catódicas de los pares  $Ox_1/Red_1$  y  $Ox_2/Red_2$ , respectivamente (-)

$I_t$  = corriente total (la que se puede medir experimentalmente).

$E_{01}$  = potencial de equilibrio del par  $Ox_1/Red_1$ .

$E_{02}$  = potencial de equilibrio del par  $Ox_2/Red_2$ .

$I_{01}$  = corriente de intercambio para el par  $Ox_1/Red_1$  en el  $E_{01}$ .

$I_{02}$  = corriente de intercambio para el par  $Ox_2/Red_2$  en el  $E_{02}$ .

$$b'_{1a} = RT / [(1-\alpha_1)n_1F] \quad b'_{2a} = RT / [(1-\alpha_2)n_2F] \quad (9)$$

$$b'_{1c} = RT / (-\alpha_1n_1F) \quad b'_{2c} = RT / (-\alpha_2n_2F) \quad (10)$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel (b) en la siguiente manera:

$$b \quad = \quad 2.303 b'$$

(escala log) (escala ln)

y de estas pendientes depende el mecanismo de la reacción.

Pero el  $E_{corr}$  es un potencial mixto y, por lo tanto, debe estar situado entre los potenciales de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión:

$$E_{O1} < E_{corr} < E_{O2}$$

Experimentalmente, se pueden medir las características de la polarización, trazando la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado. Ya que la corriente medida puede variar por varios órdenes de magnitud, normalmente se traza el logaritmo de la corriente contra el potencial en una hoja semi-log. Esta gráfica es conocida como curva potenciométrica (ver figura 2).

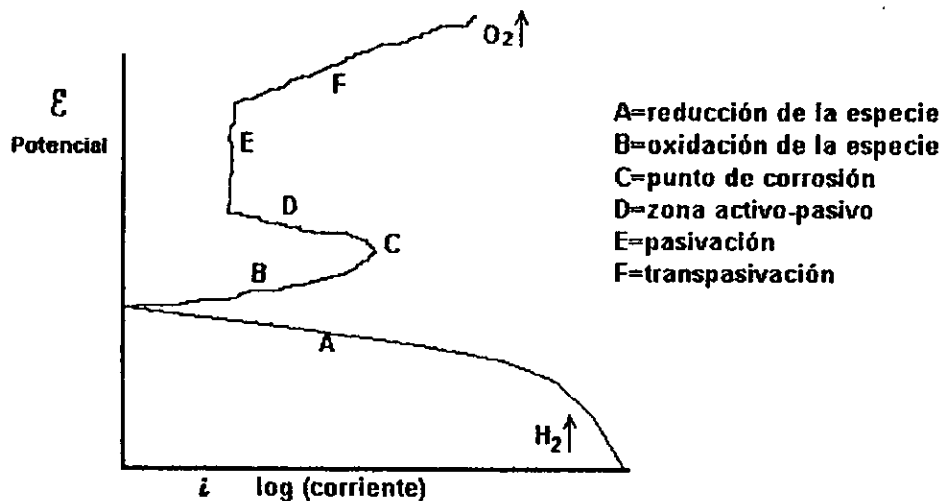


figura 2.- Curva potenciométrica típica.

Como se puede observar, la curva potenciométrica nos proporciona información acerca de:

- (1) La capacidad del material para pasivarse espontáneamente en un medio particular.
- (2) La región de potencial sobre la cual la especie permanece pasiva.
- (3) La velocidad de corrosión en la región pasivada.

## ii) Microestructural:

La estructura metalúrgica influye en el comportamiento ante la corrosión en los ánodos de sacrificio. En los ánodos de Al -x%Zn, por ejemplo, las zonas que inicialmente se ven atacadas durante la corrosión son las interdendríticas y bordes de grano. La mejor distribución de aleantes promueve un aumento de la eficiencia<sup>23</sup>).

Hay que hacer una mención especial para recordar que los valores de eficiencias obtenidas a nivel laboratorio son más bajos que aquellos obtenidos a nivel industrial, ya que al preparar un ánodo de sacrificio real, aunque la composición sea la misma que a nivel laboratorio, si el tamaño es mucho mayor, la velocidad de enfriamiento será proporcionalmente más lenta y por tanto, la microestructura también variará, lo cual tiene efectos sobre la manera en que la corrosión se presenta.

Los resultados de la corrosión se relacionan a las variables de fundición, a sabiendas de que existe una interrelación significativa entre la composición, la velocidad de enfriamiento y la estructura.

Las características del proceso determinan, dentro de las aleaciones, la solución y tipo de mezcla del sólido y su distribución; además, tanto la macroestructura como la microestructura, dependen de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de fundición. De esta manera, la solubilidad de los elementos que se encuentran en menor proporción (elementos aleantes) en el aluminio, base de nuestros ánodos, determinan su distribución final dentro de la aleación. Los tratamientos térmicos post-fundición pueden cambiar esta distribución. Se espera que dichas características metalúrgicas estén relacionadas al potencial de corrosión y a la eficiencia electroquímica.

El proceso de solidificación de una aleación, obtenida por colada en forma industrial, se puede modificar de tres maneras:

- Controlando de la velocidad de enfriamiento.
- Por agitación mecánica.
- Por adición de elementos aleantes.

Es incluso posible cambiar totalmente la microestructura de una aleación durante un tratamiento térmico que implica la formación o desaparición de fases y defectos cristalinos, con el afán de mejorar las propiedades mecánicas. Sin embargo, este tipo de tratamiento es muy caro, ya que requiere mucha energía, así que no vale la pena emplearlo en ánodos de sacrificio. En estos casos, más bien convendría controlar las variables de fundido para obtener los resultados esperados.

En un estudio realizado en 1994, utilizando ánodos comerciales de magnesio, se demostró que en aquellas aleaciones cuyas velocidades de enfriamiento eran más bajas, se presentaban también las velocidades de corrosión más bajas<sup>16</sup>).

Como resultado del mencionado estudio sobre ánodos de magnesio, se concluyó también que tanto la composición química de la aleación, como la modificación de la estructura producida por una diferencia en la velocidad de enfriamiento, influyen en la velocidad de corrosión, sin embargo, es más determinante el efecto que tiene la composición química que la velocidad de enfriamiento. El efecto combinado de ambos parámetros puede llevarnos a la mejor combinación de ellos, en función de la corrosión que deseamos obtener en los ánodos.

### iii) Diagramas de equilibrio:

Los diagramas de equilibrio representan los cambios de fase experimentados por las distintas aleaciones al variar su concentración y su temperatura. Estas representaciones aluden a transformaciones lentas, que permiten al sistema efectuar los desplazamientos atómicos necesarios para mantener durante todo el tiempo un estado de equilibrio estable. Se obtienen yuxtaponiendo curvas de enfriamiento correspondientes a toda la gama de concentraciones de una aleación determinada y uniendo los puntos de inflexión (de transformación) que presentan.

La literatura nos presenta diagramas de equilibrio o de fase, que pueden representar el comportamiento de aleaciones con dos elementos (binarios) o con tres elementos (ternarios), de manera que si nosotros conocemos la composición de nuestra aleación y la temperatura a la que ésta se encuentra, por medio de los diagramas podremos conocer también el tipo de estructuras y fases presentes.

La información que nos proporcionen estos diagramas se encuentra en función de la solubilidad entre los metales que forman la aleación a diferentes temperaturas, ya que si son totalmente solubles, presentarán una fase homogénea, pero si la solubilidad es parcial, las aleaciones presentarán una combinación de varias fases.

Cuando el metal sufre un cambio en su estructura cristalina, experimenta un cambio de fase.

Así, pueden existir distintas fases para una misma aleación:

-Fases extremas: cuando existe solubilidad parcial de un metal otro. Se encuentran en los extremos del diagrama, es decir, cuando uno de los metales está en mayor proporción.

-Fases intermedias: los metales que componen una aleación pueden formar un compuesto químico definido denominado intermetálico. A los efectos del diagrama de equilibrio, el compuesto intermetálico se comporta como un componente puro, y como tal, solidifica a temperatura constante, se encuentra entre las fases extremas y tiene composiciones químicas intermedias entre los dos metales puros, además de que generalmente tienen estructuras cristalinas diferentes de las de éstos.

Las fases intermedias más comunes en una aleación son:

\*Compuestos intermetálicos o de valencia: se forman por metales no similares químicamente y se combinan siguiendo las reglas de valencia química. Sus propiedades son esencialmente no metálicas, ya que tienen un fuerte enlace.

\*Compuestos intersticiales: se forman de la unión entre los elementos de transición, tienen propiedades metálicas y son útiles para el endurecido del acero.

\*Compuestos electrónicos: El estudio de los diagramas de equilibrio de las aleaciones de cobre, oro, plata, hierro y níquel, con los metales cadmio, magnesio, estaño, zinc y aluminio muestran semejanzas notables. Un número de fases intermedias se forman en estos sistemas, con estructuras cristalinas similares. Hume-Rothery fue el primero en observar que estas fases intermedias, en cada sistema, existen en puntos cercanos a aquellas composiciones químicas que tienen una razón definida de número de electrones de valencia a número de átomos; por tanto, se llaman compuestos electrónicos, y tienen propiedades parecidas a las de las soluciones sólidas, como alta ductilidad y baja dureza.

Debido a la existencia de dichas fases, existen diversas áreas en los que se puede ubicar una aleación dentro de un diagrama según su composición y temperatura. En nuestro caso, encontramos dentro de los diagramas:

-*Solución sólida*: es un área en donde existe solubilidad de un soluto en un solvente (un metal en otro) a cierta composición y temperatura. Dichas áreas se encuentran en los extremos del diagrama, ya que para la disolución de uno en otro, se requiere que la proporción del solvente sea mayor a la del soluto. El soluto suele ser más soluble en el estado líquido que en el sólido, y generalmente solidifican entre un intervalo de temperatura. Hay dos tipos de soluciones sólidas: sustitucionales e intersticiales.

\*Solución sólida sustitucional: los átomos del soluto sustituyen átomos del solvente en la estructura reticular del solvente sin que éste pierda su estructura.

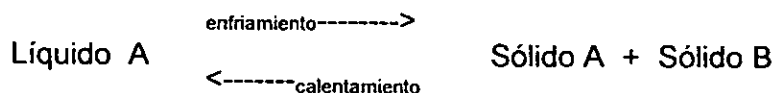
\*Solución sólida intersticial: se forma cuando átomos de pequeños radios atómicos se acomodan en los espacios o intersticios de la estructura reticular de los átomos solventes más grandes. Como los espacios de la estructura reticular están restringidos en tamaño, sólo los átomos con radios atómicos menores que un angstrom tendrán posibilidades de formar soluciones sólidas intersticiales. Estos son los átomos de hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno.

-*Transformación eutéctica*:

\*Punto eutéctico: es, dentro de un diagrama de fases, el lugar donde a una sola temperatura y composición determinadas, coexisten al ir enfriando la aleación, un líquido mas dos sólidos de composiciones diferentes.

\*Línea eutéctica: a medida que la solución se enfría, sin importar su composición, durante su trayectoria de enfriamiento llegará siempre a una temperatura (temperatura eutéctica) que no podrá descender hasta que la aleación esté completamente sólida. El líquido se solidificará en una mezcla de dos fases, las cuales siempre son las que aparecen en cualquier extremo de la línea horizontal de la temperatura eutéctica.

De esta manera, durante la transformación eutéctica, en una aleación de dos metales puros, se tiene un líquido que solidifica, resultando una mezcla muy fina, generalmente visible sólo bajo el microscopio. El cambio de este líquido en dos sólidos se conoce como transformación eutéctica:





#### iv) Nucleación:

La solidificación de un metal se basa en la teoría de formación de núcleos, originada por Volmer y Weber en 1925. Cuando se nuclea la fase sólida, esto sucede generalmente en alguna discontinuidad de la fase líquida, pero puede formarse también dentro de una región uniforme de la fase matriz<sup>11)</sup>. La distinción entre estos dos tipos de nucleación se define como:

**Nucleación homogénea:** La nueva fase se forma uniformemente en todo el volumen de la fase madre.

**Nucleación heterogénea:** La nueva fase no se forma en toda la fase madre.

Se toma el cambio de energía libre durante la solidificación como  $\Delta G_v = G_s - G_l$ , donde  $G_s$  y  $G_l$  son la energía libre del sólido y del líquido respectivamente. Si el líquido se enfría por debajo del punto de fusión, la energía libre del sólido se hará más pequeña, de modo que  $\Delta G_v$  se convierte en un número negativo abajo de la temperatura de fusión.

A la temperatura de solidificación, ambas fases deben tener la misma energía libre, ya que están en equilibrio termodinámico a esta temperatura.

Es bastante fácil sobreenfriar ciertos líquidos durante períodos indefinidos sin que solidifiquen, lo que muestra que hay alguna barrera para la solidificación. Para comprender la naturaleza de dicha barrera se debe considerar lo que ocurre físicamente durante este cambio de estado.

En la nucleación homogénea, el líquido comienza a agruparse en regiones muy pequeñas a través de su propio volumen. Estos pequeños granos se llaman núcleos y se considera que tienen forma esférica. Cuando estos núcleos se forman, primero son muy pequeños, por consiguiente, su relación superficie a volumen es muy alta. Como habrá una energía libre asociada con la formación de la superficie del núcleo, esta energía superficial actuará como una barrera para la formación de núcleos pequeños. Para tomar en cuenta este efecto, se escribe el cambio de energía libre para formar un núcleo como:

$$\Delta G = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (11)$$

Los dos términos de la ecuación (11) se grafican en la figura 3, mostrando el término energía libre del volumen negativo, que hace que se realice el proceso, y el término energía libre superficial positivo que lo inhibe. De esta manera, se ve que el cambio de energía libre total contiene un máximo en  $r^*$  (radio crítico).

La figura 3 da el cambio de energía libre total para un proceso en el que un número  $n$  de átomos de líquido se combinan entre sí para dar un sólido de radio  $r$ .



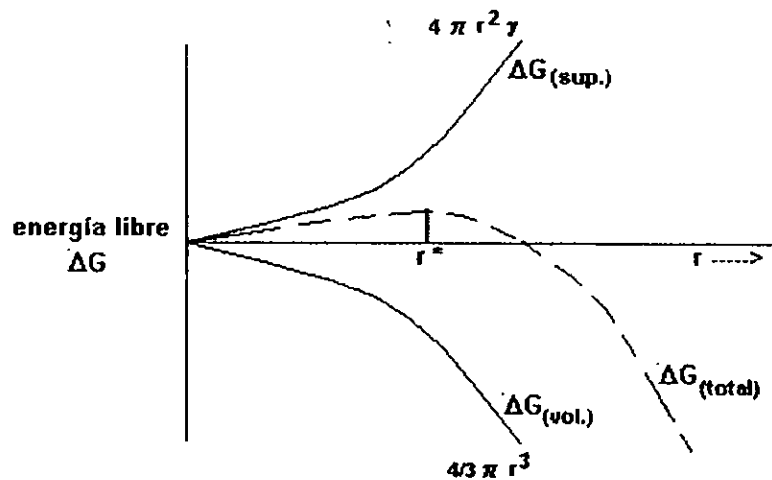


figura 3.- Energía libre de formación de un núcleo como una función de su radio.

Se cree que existe una distribución de pequeños aglomerados de átomos en el líquido en cualquier tiempo y estos aglomerados se consideran como núcleos potenciales. Debido a fluctuaciones térmicas, dichos aglomerados ganan y pierden átomos continuamente. El fenómeno de nucleación se presenta cuando uno de estos aglomerados gana más átomos de los que pierde. Si el cambio de energía libre para esta reacción es negativo, se favorece entonces el fenómeno de nucleación. La nucleación resulta del crecimiento de los aglomerados; siempre que un aglomerado llegue a alcanzar el radio del tamaño crítico, se convierte en el núcleo de la nueva fase.

Existe un interés especial en la dependencia de la temperatura, ya que las transformaciones de fase se manipulan con el control de la misma.

La razón para que no se presente la nucleación inmediatamente después de alcanzar la temperatura de transformación es la barrera presentada por los requerimientos de energía libre superficial de los núcleos. Por consiguiente, según la nucleación heterogénea, los sistemas físicos que sufren transformaciones de fase intentan reducir esta barrera de energía libre superficial al hacer que la nucleación se presente sobre una intercara preexistente. De esta forma, la intercara preexistente se "borra" y, entonces, el cambio neto de energía libre superficial puede reducirse un poco. Este proceso se ilustra en la figura 4, considerando la formación de una nueva fase  $\beta$ , fuera de la fase madre  $\alpha$ , en la pared del recipiente. La nueva fase  $\beta$ , formándose como una cubierta esférica sobre la pared, es una porción de la esfera que tiene radio  $r_{\alpha\beta}$ . Una vista superior de la figura 4 mostraría la fase  $\beta$  como un círculo con radio proyectado R.

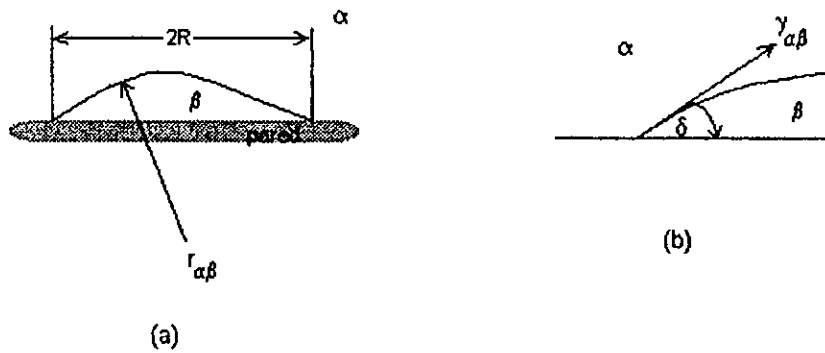


figura 4.- Teoría de nucleación heterogénea: a) Geometría de la capa esférica.  
b) Diagrama de tensión superficial en el borde de la cubierta.

La expresión para el cambio total de energía libre en la formación del núcleo de la cubierta esférica se escribe como:

$$\Delta G = [4/3 \pi r_{\alpha\beta}^3 \Delta G_v + 4 \pi r_{\alpha\beta}^2 \gamma_{\alpha\beta}] [(2-3S+S^3)/4] \quad (12)$$

donde  $S = \cos \delta$  (ver figura 4).

Comparando este resultado con la ecuación (11), se ve que la única diferencia es el término entre corchetes del lado derecho, que varía desde 0 hasta 1 conforme el ángulo  $\delta$  varía desde  $0^\circ$  hasta  $180^\circ$ , lo cual demuestra que para la nucleación heterogénea se requiere menor energía y, por consiguiente, se presenta con mayor facilidad.

Cuando  $\delta$  disminuye, el valor de  $R^*$  (radio crítico) se reduce también, lo cual indica que el volumen del núcleo heterogéneo se hará más y más pequeño y, por lo tanto, requerirá cada vez menos átomos para su formación.

## **CAPÍTULO 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se trabajó con 16 muestras de ánodos de sacrificio base aluminio, de 15 cm de altura y 0.9 cm de diámetro, obtenidos en el laboratorio; 8 muestras de aluminio - zinc - indio y 8 de aluminio - zinc - plata en diferentes proporciones, a los que previamente se les realizó un análisis químico para determinar sus composiciones. Los resultados de la cantidad de indio y de plata encontrados en cada muestra se presentan en la tabla 2.

Número de muestra	Elementos	Tipo de molde	Composición % peso
1	Al-Zn-In	metal	0.059 In
2	Al-Zn-In	arena	0.062 In
3	Al-Zn-In	metal	0.367 In
4	Al-Zn-In	arena	0.224 In
5	Al-Zn-In	metal	0.414 In
6	Al-Zn-In	arena	0.542 In
7	Al-Zn-In	metal	0.500 In
8	Al-Zn-In	arena	0.766 In
9	Al-Zn-Ag	metal	0.023 Ag
10	Al-Zn-Ag	arena	0.030 Ag
11	Al-Zn-Ag	metal	0.237 Ag
12	Al-Zn-Ag	arena	0.274 Ag
13	Al-Zn-Ag	metal	0.428 Ag
14	Al-Zn-Ag	arena	0.318 Ag
15	Al-Zn-Ag	metal	0.292 Ag
16	Al-Zn-Ag	arena	0.361 Ag

tabla 2.-Resultados del análisis químico aplicado a las probetas de trabajo.

La cantidad de Zn que se empleó para cada aleación fue aproximadamente del 2%.

Preparación de las probetas para análisis de los ánodos de sacrificio:

Ya obtenidos los cilindros de cada muestra, se procedió a cortarlos en cilindros más pequeños, de aproximadamente 2 cm de altura y se les hizo una perforación en el borde de manera que se les pudiera insertar un cable aislado, previamente colocado dentro de un tubo de vidrio como se ve en la figura 5.

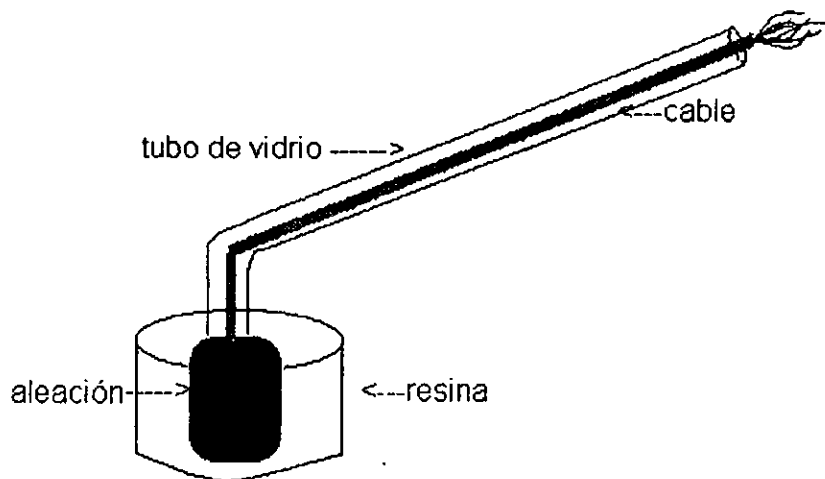


figura 5.- Ánodo de sacrificio montado en resina para las pruebas electroquímicas.

Posterior al montaje de las 16 resinas, se armó una celda electroquímica para poder medir potenciales con el equipo Auto Tafel, de manera que se emplearon tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: constituida por la probeta mostrada anteriormente.
- Electrodo de referencia: se empleó un electrodo de calomel saturado con KCl.
- Electrodo auxiliar: se ocupó un electrodo de grafito.

Las técnicas modernas emplean sistemas con tres electrodos en vez de dos, de manera que el circuito tiene como objetivo vencer las inconveniencias de la caída de IR que podría distorsionar los resultados.

Estos electrodos fueron sumergidos en agua de mar sintética, preparada según la norma **ASTM 1141-75**.

Cada una de las 16 muestras fue sometida a las siguientes pruebas utilizando el equipo Auto-Tafel:

- 1.- Una curva de polarización utilizando potenciales de -300 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 86 mV/min.
- 2.- 6 curvas de Tafel utilizando un intervalo de sobrepotencial de -300 a 300 mV con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

Después de pulidas, las muestras fueron atacadas con reactivo keller, cuya composición volumétrica es de:

- 5% de HNO<sub>3</sub> concentrado
- 3% de HCl concentrado
- 2% de HF (48%)
- 90% de H<sub>2</sub>O destilada.

Ya preparadas las muestras, se observaron y fotografiaron a través del microscopio para identificar los granos formados durante la solidificación, así como para cuantificar las fases intermedias que se encontraron en los diagramas de fase.

## **CAPÍTULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

### Curvas de polarización :

Casi todas las curvas de polarización presentan una pendiente muy similar en la zona anódica, y es en esta área donde se observa que el ángulo es pequeño, pero no se observa una pasivación en forma, aun cuando el rango de potencial aplicado es alto, lo que demuestra que en ninguna de las aleaciones habrá pasivación. Sin embargo, en las probetas 8 y 16, se presenta una tendencia a la pasivación ligeramente menor al final de la curva, lo cual significa que es más difícil la formación de óxido sobre la superficie, como se muestra en la figura 6.

Potential Wrt. (mV)

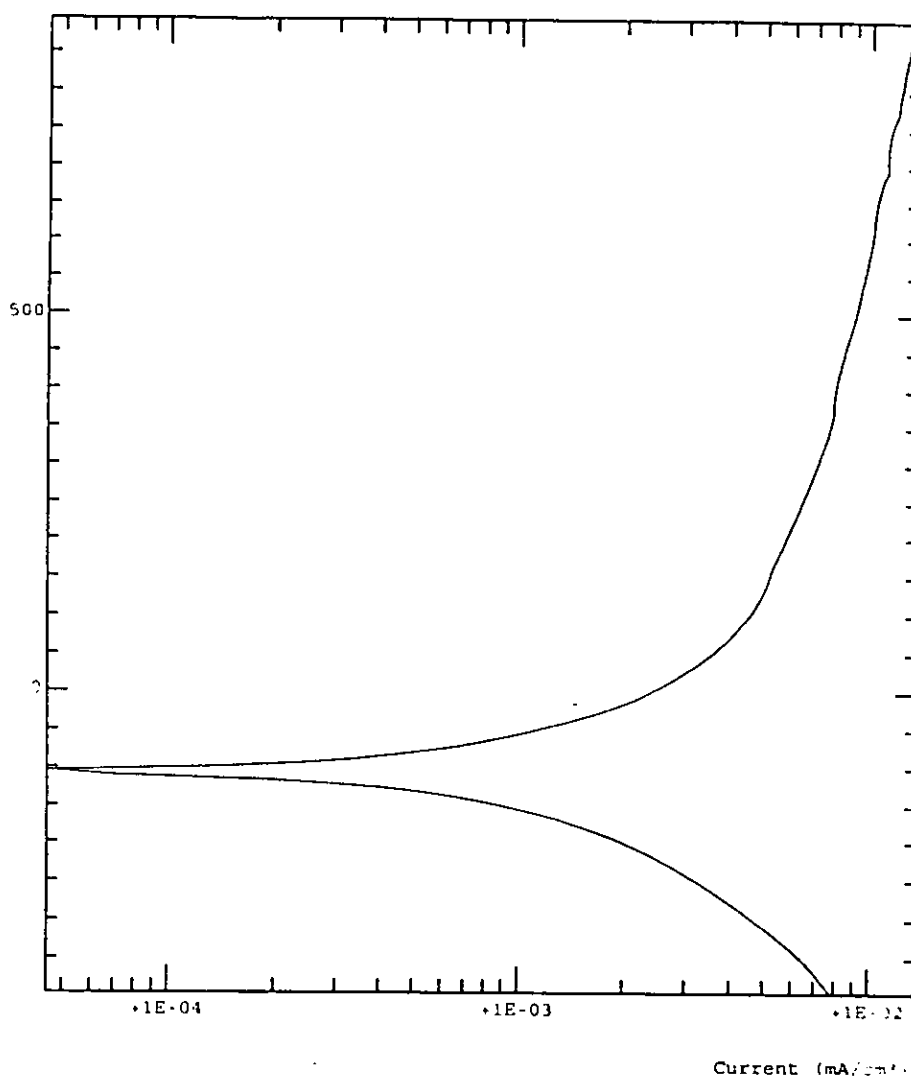


figura 6.-Curva de polarización de la muestra ocho (Al-Zn-In 0.766%) de -300 a 1000 mV Corriente (mA/cm<sup>2</sup>) vs Potencial (mV)



### Curvas de Tafel y potenciales de corrosión:

Al comparar los resultados de las curvas de Tafel sobre una misma corrida, se observó que para las probetas 3, 4, 5, 7 y 16 existe cierta tendencia a la pasivación, no obstante ésta no representa un problema real, pues las anteriores curvas de polarización indican que dicha tendencia desaparece poco después a medida que se recorren valores de potenciales más positivos.

En general, se puede notar que las curvas en diferentes pruebas para la misma muestra son muy parecidas, por lo que se puede asegurar la validez y continuidad de las mismas.

En cuanto a los potenciales de corrosión, obtenidos a partir de las curvas de Tafel y de las curvas de polarización, se observa que hay uniformidad en los resultados de la misma muestra (ver figuras 7 y 8), pues para las muestras con indio, los potenciales varían en un intervalo de -1000 a -1300 mV y para las muestras con plata, la uniformidad de los datos es mucho mayor, pues varían de -900 a -1000 mV. Sin embargo, para ambos tipos de aleación, existe una muestra en el grupo cuyo potencial es mucho mayor que el de sus compañeras. Estas muestras son; la número 8 para el caso de las muestras con indio y la número 16 para aquellas que contienen plata. Dichos comportamientos se observarán mejor en las figuras 9 y 10.

Hay que recordar que no es conveniente que los potenciales de corrosión sean altos, porque debido a ello se ve minada su eficiencia como ánodos de sacrificio, ya que ésta depende en gran medida, de que haya una diferencia de potencial suficientemente alta entre el ánodo y el metal que se quiere proteger.

Derivado de las curvas de Tafel, se nota que las muestras que más tienden a la pasivación, en algún momento, son las que contienen indio.

Las muestras 8 y 16 no son la mejor opción para su empleo como ánodos de sacrificio, ya que su velocidad de corrosión es baja y aparentemente no se pasivan, pero su potencial de corrosión es demasiado alto, no muy por debajo del que tendría el hierro, elemento principal en las estructuras marinas, por lo que la diferencia de potencial resultaría baja y por lo tanto ineficiente.

El comportamiento de cada uno de los ánodos se puede analizar en la tabla 4.

Potential Wrt. (mV)

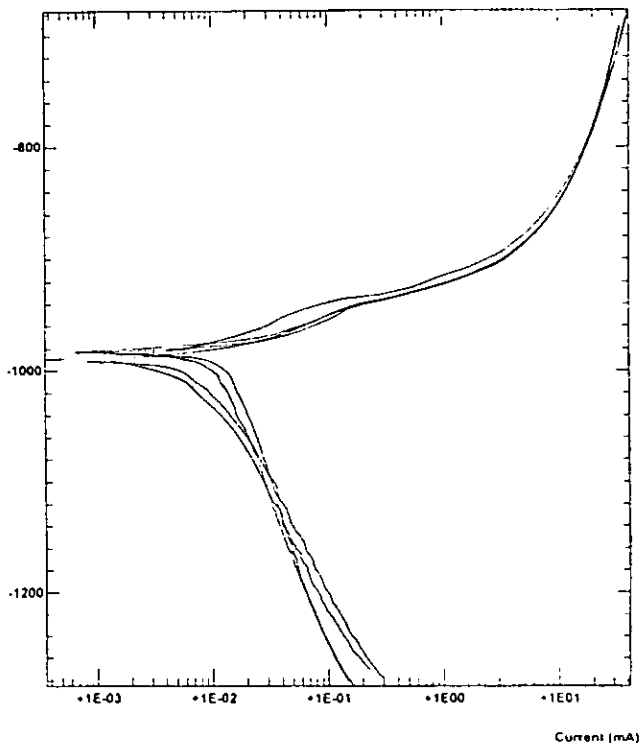


figura 7.-Comparación de curvas de Tafel para la muestra 1 (Al-Zn-In 0.059%) de -300 a 300 mV Corriente (mA/cm<sup>2</sup>) vs Potencial (mV).

Potential Wrt. (mV)

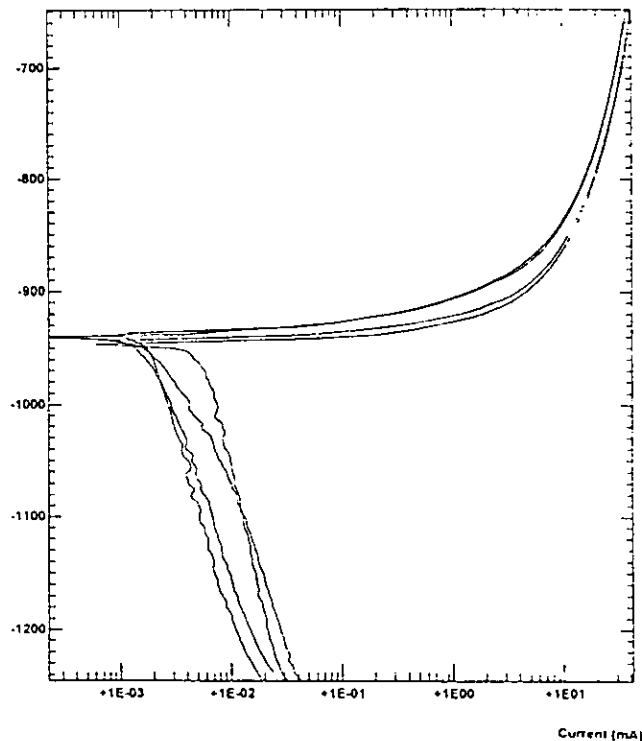
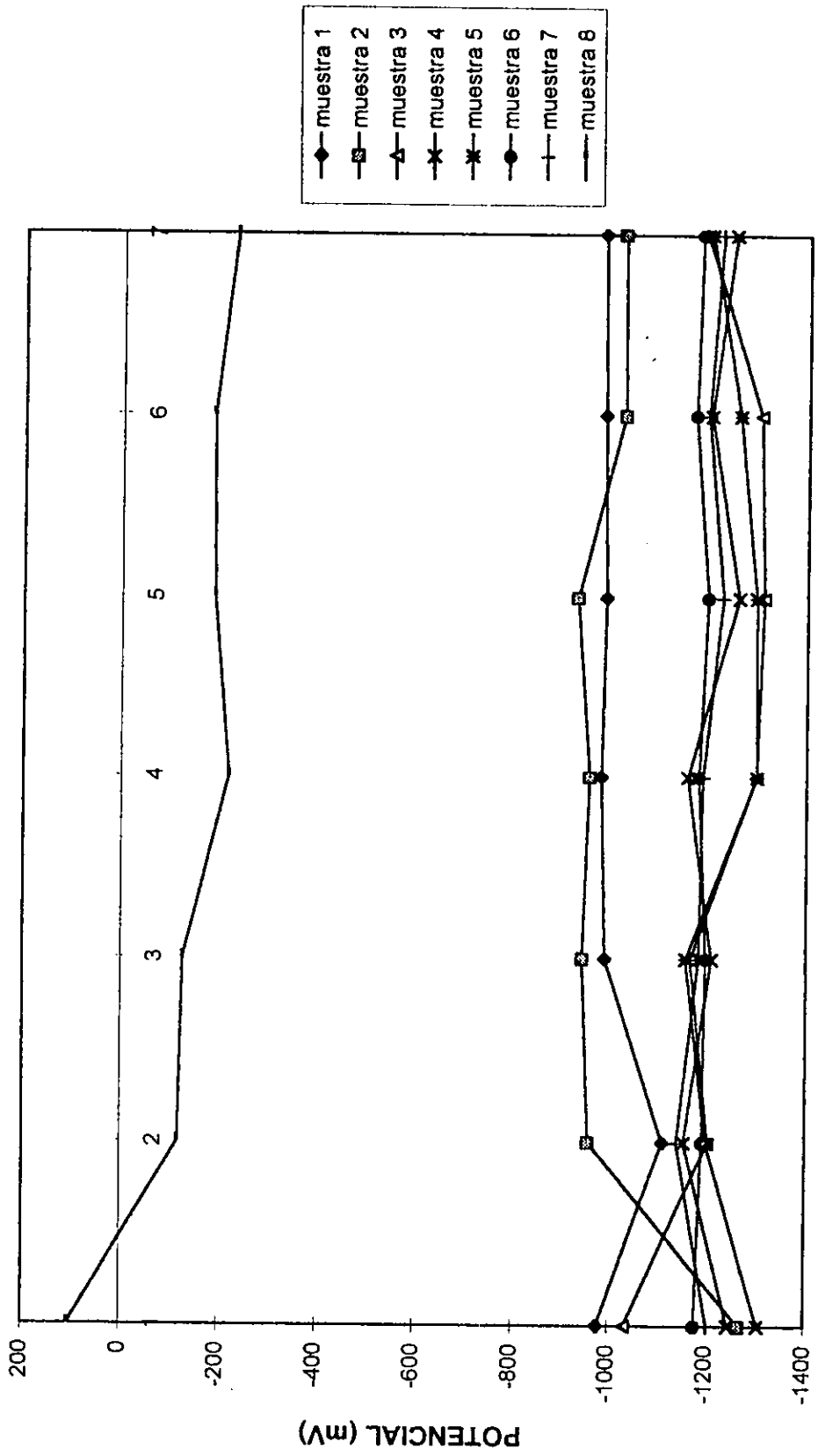


figura 8.-Comparación de curvas de Tafel para la muestra 11 (Al-Zn-Ag 0.237%) de -300 a 300 mV Corriente (mA/cm<sup>2</sup>) vs Potencial (mV).

# POTENCIALES DE CORROSIÓN PARA MUESTRAS CON INDIO



Número de prueba

figura 9.- Potencial de corrosión (mV) de las muestras con indio.

# POTENCIALES DE CORROSIÓN PARA MUESTRAS CON PLATA

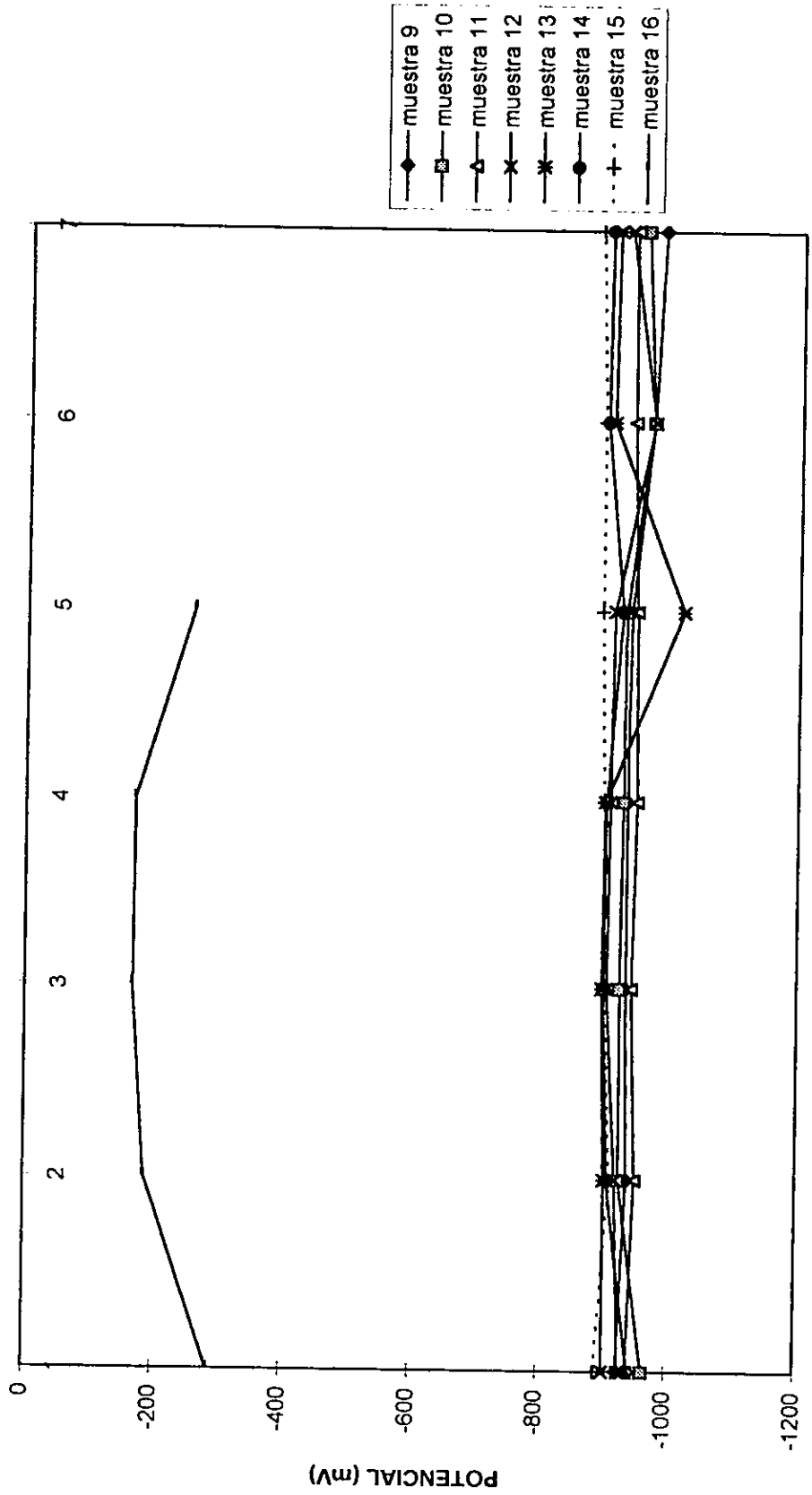


figura 10.- Potencial de corrosión (mV) de las muestras con plata.

## POTENCIALES DE CORROSIÓN

No. muestra	Curva de polarización	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6
muestra 1	-976,6	-1109	-990	-981,5	-990	-985,5	-983
muestra 2	-1266,6	-957,5	-944	-958	-931,5	-1026	-1024
muestra 3	-1033,3	-1202	-1165	-1297,8	-1312	-1303	-1190
muestra 4	-1245	-1154	-1208	-1158	-1259,8	-1201	-1250
muestra 5	-1305	-1197,5	-1155	-1299,3	-1296,4	-1260	-1200,5
muestra 6	-1177	-1190,1	-1196	-1181	-1197,6	-1170	-1182,3
muestra 7	-1202	-1139	-1181,7	-1189	-1228	-1195,7	-1223
muestra 8	105	-118,6	-127,7	-219	-189	-186,6	-231
muestra 9	-925	-938	-934,6	-935	-939	-970	-985
muestra 10	-965	-926	-925,5	-928,4	-931	-970	-958
muestra 11	-940	-951,2	-944	-949,8	-947,5	-940	-940
muestra 12	-928	-920	-905	-908,5	-912	-971,6	-932
muestra 13	-903	-903	-897	-901	-1020	-908	-914
muestra 14	-943	-907	-900	-903	-925	-898	-902,6
muestra 15	-890	-911,5	-902	-899	-893,7	-894	-887,6
muestra 16	-287	-187	-167,6	-170	-260		

\* Las muestras 1 a 8 contienen indio y las muestras 9 a 16 contienen plata.

tabla 4.- Potenciales de corrosión (mV) para cada muestra en cada prueba.

### Velocidades de corrosión:

Existe cierta tendencia, que no se conserva de manera general, para que las muestras de indio disminuyan su velocidad de corrosión a medida que aumenta la cantidad de dicho elemento en la muestra según los datos del análisis químico. En cambio, las muestras con plata no tienen ninguna proporción en su velocidad de corrosión con respecto a su composición (ver figura 9).

Las menores velocidades de corrosión se presentan para la muestra con mayor cantidad de indio (probeta 8) y para la muestra con casi la mayor cantidad de plata (probeta 16), que son también, como ya habíamos visto, las probetas con más altos potenciales de corrosión.

Las velocidades de corrosión que presentaron las muestras de plata, las hacen aceptables aún para los valores más altos, ya que comparativamente con otros metales empleados como ánodos, tienen mucho más tiempo de vida útil, pues el valor más alto que se presentó fue de aproximadamente 8 milipulgadas / año, que comparadas con velocidades de 200 milipulgadas / año, cuya corrosión es catastrófica, nuestros ánodos de plata son por mucho superiores.

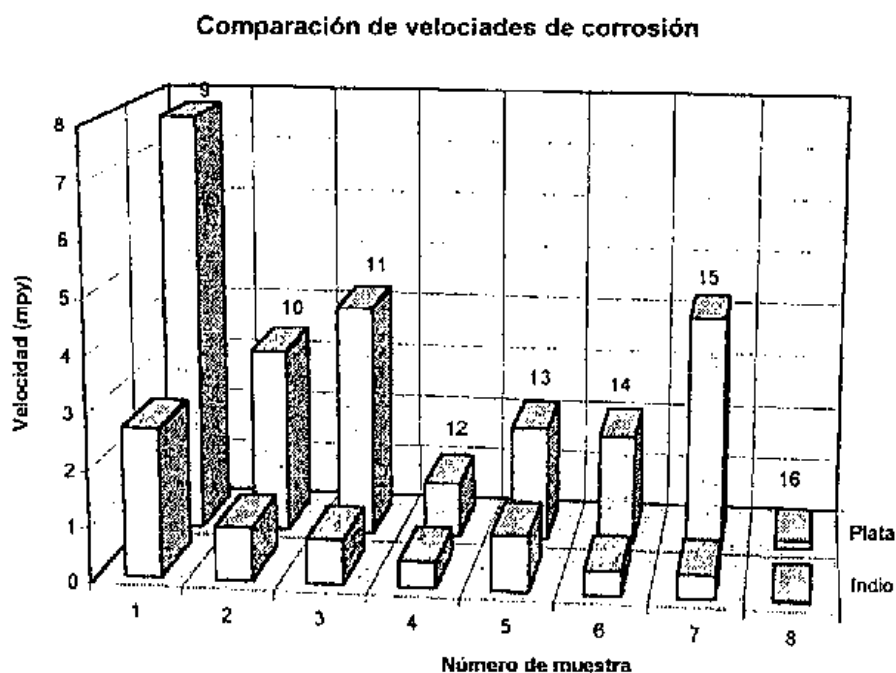


figura 11.-Comparación de velocidades de corrosión en milipulgadas por año.

En la tabla 5 se pueden observar los resultados de velocidades de corrosión para cada muestra en cada prueba.

VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Muestras con indio:

Prueba	muestra 1	muestra 2	muestra 3	muestra 4	muestra 5	muestra 6	muestra 7	muestra 8
1	1,03E+00	4,07E-01	3,52E-01	6,55E-01	3,65E-01	3,65E-01	6,62E-01	4,14E-03
2	1,55E+00	7,45E-01	1,02	1,57E-01	1,67	7,07E-01	2,77E-01	8,62E-03
3	3,02E+00	1,33E+00	7,41E-01	6,55E-01	1,17	3,65E-01	2,24E-01	2,83E-02
4	2,81E+00	1,93E+00	7,04E-01	2,77E-01	6,76E-01	4,28E-01	4,59E-01	6,55E-02
5	4,31E+00	7,41E-01	6,21E-01	2,97E-01	9,83E-01	2,60E-01	4,59E-01	5,52E-02
6	3,28E+00	6,03E-01	1,34	7,10E-01	1,12	4,65E-01	4,48E-01	6,21E-02

Muestras con plata:

Prueba	muestra 9	muestra 10	muestra 11	muestra 12	muestra 13	muestra 14	muestra 15	muestra 16
1	1,33E+00	6,28E+00	6,31E+00	1,69E+00	3,69E+00	2,09E+00	3,62E+00	1,43E-02
2	4,62E+01	4,62E+00	6,76E+00	1,93E+00	2,78E+00	2,28E+00	3,97E+00	1,38E-01
3	1,72E+01	1,48E+00	4,17E+00		2,78	1,73E+00	3,93E+00	2,00E-01
4	1,10E+01	6,90E+00	2,09E+00	8,96E-01	5,34E-01	4,45E-01	5,79E+00	2,65E-01
5	3,09E+00	3,97E-01	3,22E+00	1,41E-01	3,29E-01	3,59E+00	3,97E+00	
6	6,96E-01	5,31E-01	2,74E+00	2,88E-01	3,45E-01	1,84E+00	4,10E+00	

tabla 5.- Velocidades de corrosión en milipulgadas / año

### Análisis microestructural:

A partir de las fotografías tomadas en el microscopio a aumentos de 300X y 800X se comprobó la presencia de eutécticos y monotectoides, tal como se observó en la tabla 2. Esto se puede apreciar mejor en las fotografías que se presentan más adelante (figuras 12 a 19).

Al hacer una comparación del porcentaje promedio que ocupan las segundas fases en cada muestra dentro de un espacio determinado, contra la velocidad de corrosión promedio, encontramos que existen similitudes en cada grupo de datos, tal como lo muestra la tabla 6.

#### **MOLDE METÁLICO**

<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	<b>% DE ÁREA OCUPADA POR 2ª FASE</b>	<b>NÚMERO DE SEGUNDAS FASES</b>	<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN PROMEDIO (mpy)</b>
Muestras con indio:			
1	2,3333	33	2,66
3	2,2667	22	0,796
5	1,1167	25	0,997
7	1,4375	28	0,4215
Muestras con plata:			
9	3,5333	24	7,727
11	5,0000	24	4,215
13	5,5000	23	2,09
15	3,0000	18	4,23

#### **MOLDE DE ARENA**

<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	<b>% DE ÁREA OCUPADA POR 2ª FASE</b>	<b>NÚMERO DE EUTÉCTICOS</b>	<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN PROMEDIO (mpy)</b>
Muestras con indio:			
2	7,0000	2	0,959
4	9,5000	4	0,4585
6	19,5000	5	0,431
8	5,8333	6	0,037
Muestras con plata:			
10	10,0000	5	3,37
12	8,5833	10	0,989
14	5,0417	5	1,995
16	9,6667	10	0,154

tabla 6.- Comparación de resultados microestructurales obtenidos en el microscopio a 800 X y de velocidad de corrosión en base a pruebas electroquímicas, en función del tipo de molde empleado.



En la tabla 6 se puede observar que:

- El porcentaje de área ocupada por las segundas fases es mucho mayor en las probetas que emplearon un molde de arena para su preparación.
- En los moldes de arena, el tamaño de las segundas fases es mayor que en los moldes metálicos.
- Al comparar las velocidades de corrosión entre las muestras cuyas composiciones son similares, encontramos que dichas velocidades son menores en las probetas para las que se emplearon moldes de arena.
- En las muestras que utilizaron moldes metálicos se obtuvo una mayor cantidad de segundas fases, que sin embargo, ocupan menor porcentaje de área superficial que en las muestras provenientes de moldes de arena, donde la cantidad de segundas fases es menor, pero el tamaño de cada una de ellas hace que ocupen bastas extensiones de superficie.

En contraste con la tabla 1, en la tabla 6 se hace evidente que el % de área ocupada por las segundas fases se encuentra dentro del rango teórico previsto.

Debido al tipo de molde, se obtienen velocidades de enfriamiento diferentes, ya que la arena es un material refractario, y por tanto el fundido tarda mas en enfriarse en este tipo de molde que un molde metálico. Mientras mas baja sea la velocidad de enfriamiento, el tamaño de las segundas fases formadas será mayor, habiendo proporcionalmente menor número de ellas en una misma área, en contraste con velocidades de enfriamiento altas, donde se encuentran mas segundas fases dentro de una misma área, de tal manera que, al existir mayor número de segundas fases, existe también, mayor número de pilas electroquímicas que impiden la pasivación, por lo que la velocidad de corrosión es más alta en estas aleaciones, aunque el porcentaje de área que ocupan sea menor.

#### Observaciones al tipo de corrosión:

El análisis visual demostró que las aleaciones con indio se corroen de manera localizada y agresiva, mientras que las aleaciones que contienen plata se corroen de manera uniforme, por lo que estas últimas resultan ser más convenientes.

Las observaciones al tipo de corrosión se hicieron posterior a un experimento de pérdida de peso no realizado por el autor de esta tesis.

## FOTOGRAFÍAS DE LAS MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO

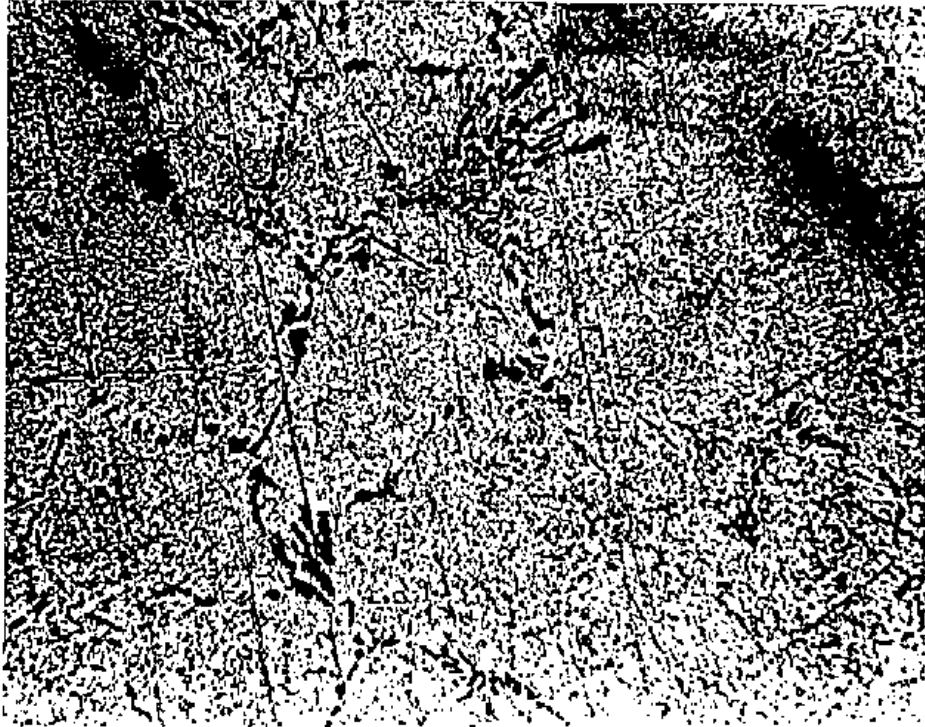


figura 12.- Muestra 2 (Al-Zn-In 0.062%) a 200X. Molde de arena.



figura 13.- Muestra 2 (Al-Zn-In 0.062%) a 800X. Molde de arena.



figura 14.- Muestra 8 (Al-Zn-In 0.766%) a 200X. Molde de arena.



figura 15.- Muestra 8 (Al-Zn-In 0.766%) a 800X. Molde de arena.

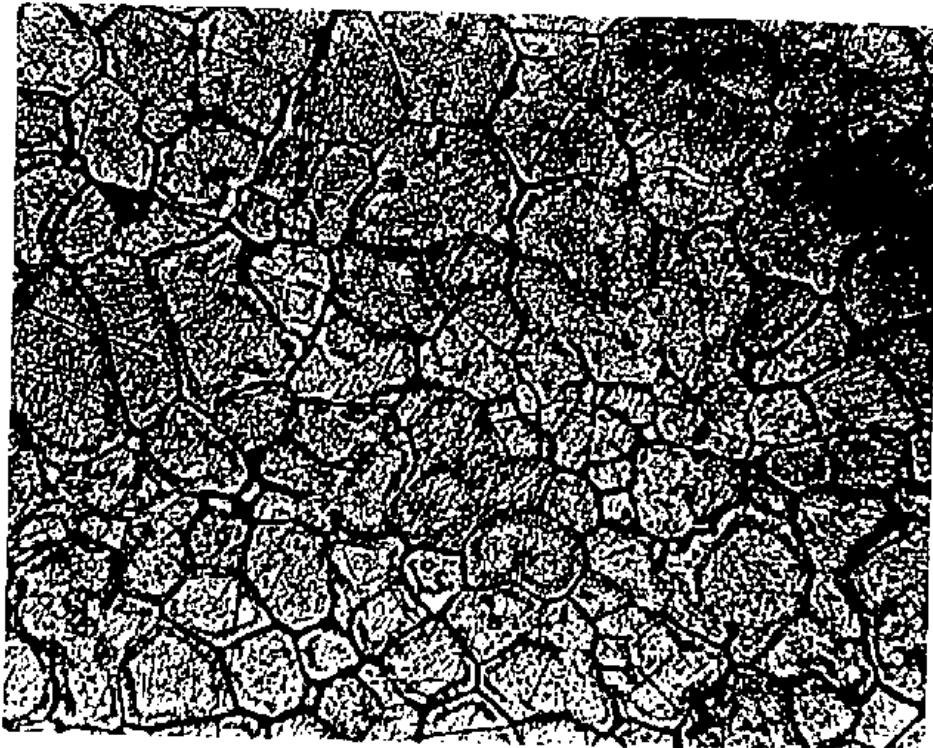


figura 16.- Muestra 9 (Al-Zn-Ag 0.361%) a 200X. Molde de metal.

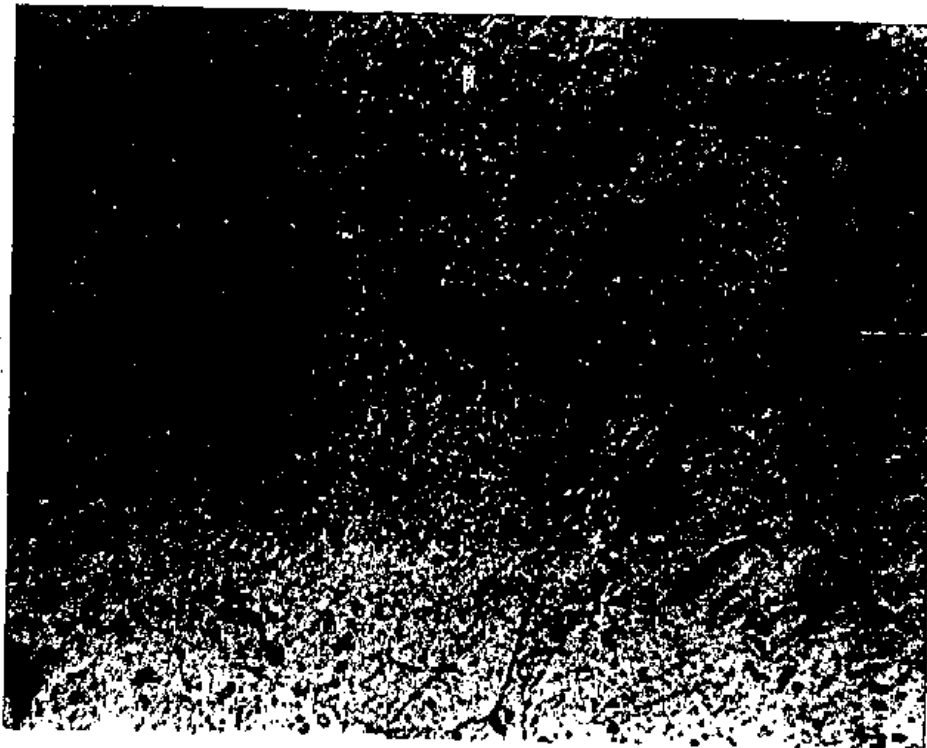


figura 17.- Muestra 9 (Al-Zn-Ag 0.361%) a 800X. Molde de metal.



figura 18.- Muestra 10 (Al-Zn-Ag 0.030%) a 200X. Molde de arena.

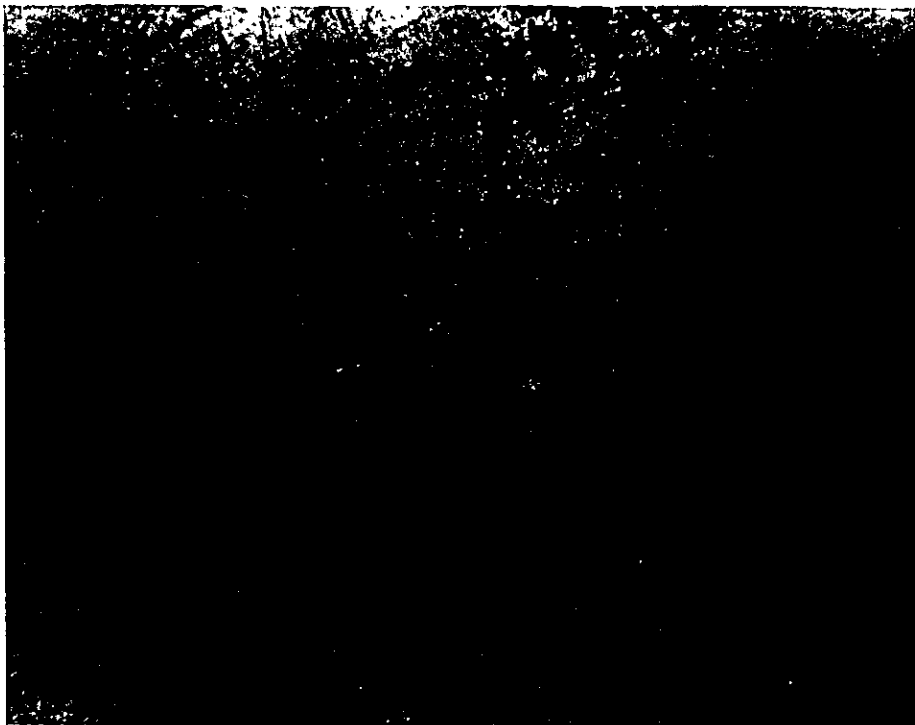


figura 19.- Muestra 10 (Al-Zn-Ag 0.030%) a 800X. Molde de arena.

## **CAPÍTULO 6.- CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO 7.- BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA:

- 1) "Corrosion"  
ASM Handbook  
Volumen 13  
EUA, 1987
- 2) "Ternary alloys" A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams  
Verlagsgesellschaft, Weinheim. Alemania. 1988.
- 3) Massalski, Thaddeus B.  
"Binary alloy phase diagrams"  
The material information society  
Volumenes 1 y 3  
EUA, 1990.
- 4) Crow, D.R.  
"Principles and applications of electrochemistry"  
Cuarta edición  
Ed. Chapman and Hall  
EUA, 1994.
- 5) Atkins, P.W.  
"Fisicoquímica"  
Tercera edición  
Ed. Addison Wesley  
EUA, 1986.
- 6) "La economía mexicana en cifras 1995"  
Decimocuarta edición  
Nacional Financiera  
México, 1995.
- 7) "La economía mexicana en cifras 1990"  
Decimoprimera edición  
Nacional Financiera  
México, 1990.
- 8) Lindenvald Nora  
"La estructura de los metales"  
Prensa Universitaria Argentina  
Argentina, 1972.

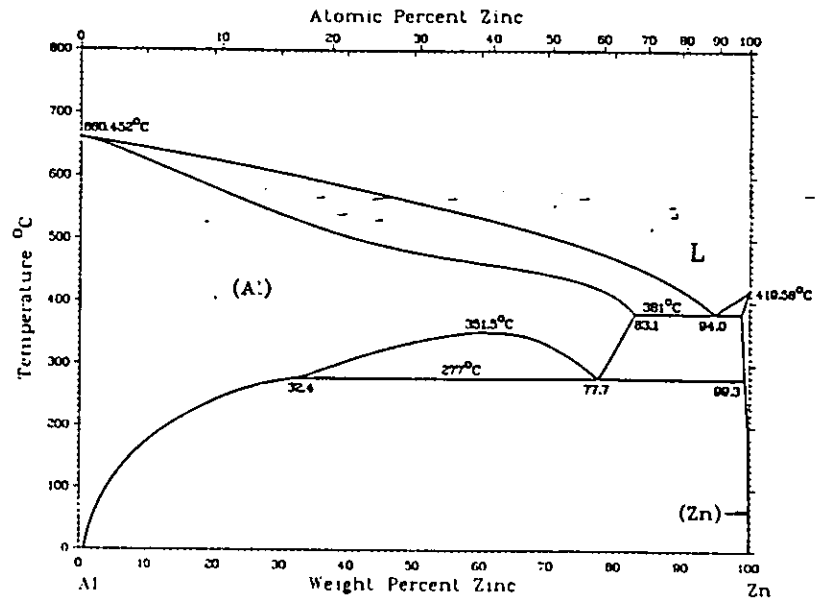


- 9) Avner  
"Introducción a la metalurgia física"  
Segunda edición  
McGraw Hill  
México, 1979
- 10) Patty  
"Patty's Industrial Hygiene and Toxicology"  
Cuarta edición.  
EUA, 1991.
- 11) Verhoeven, John D.  
"Fundamentos de metalurgia física"  
Editorial Limusa  
Depto. de metalurgia, Iowa State University  
México, 1987
- 12) Lee Troncoso Juan Carlos  
"Estudio del comportamiento electroquímico del magnesio como ánodo galvánico."  
Tesis. UNAM. Facultad de Química, 1992.
- 13) Pardavé Cabrera Ricardo  
"Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la estructura y la velocidad de corrosión de ánodos de sacrificio de magnesio obtenidos por fundición."  
Tesis. UNAM. Facultad de Química, 1997.
- 14) Rodriguez Rivera Carlos.  
"Evaluación electroquímica de ánodos de magnesio."  
Tesis. UNAM. Facultad de Química, 1990.
- 15) Olguín Morín Victor Hugo  
"Propiedades mecánicas y de corrosión de aleaciones de magnesio solidificadas rápidamente."  
Tesis. UNAM. Facultad de Química, 1993.
- 16) Salas G., Ramírez J., Noguez M.E., Robert T. y Genescá J.  
"Cooling rate effect in the as cast magnesium sacrificial anodes structure and its corrosion evaluation."  
Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica. UNAM.
- 17) Smith, Wayne L.  
"Corrosion"  
Colby College, Waterville.  
Revista Chemistry, volumen 49. 1976.

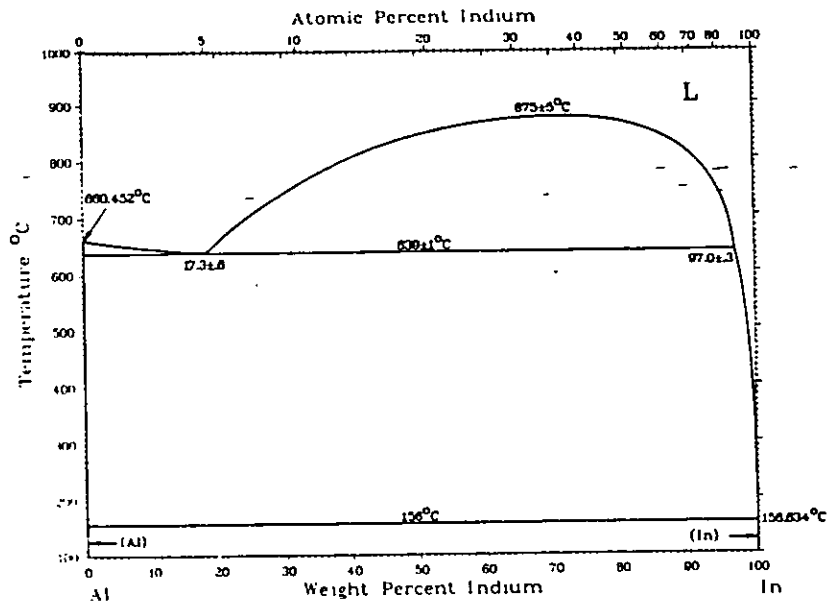
## **CAPÍTULO 8.- APÉNDICE**

# APÉNDICE

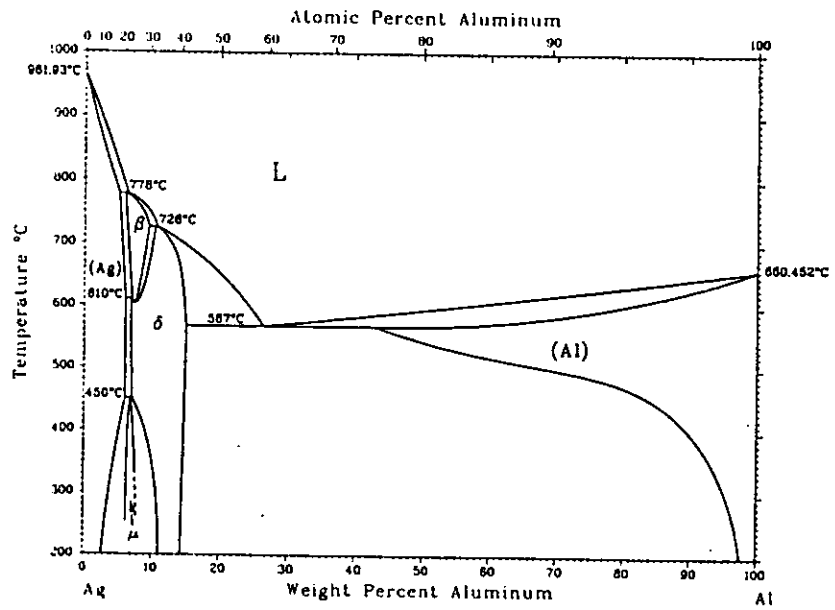
Diagramas binarios de fases:



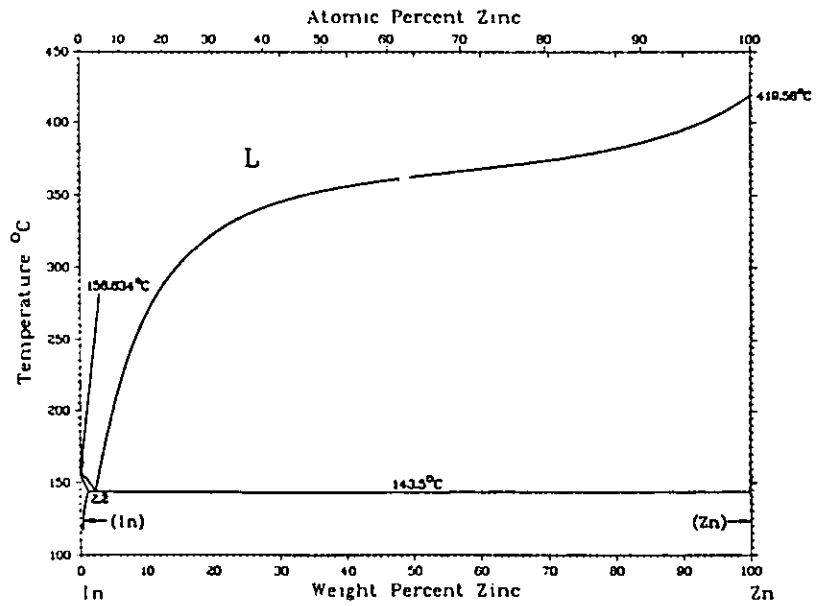
A) Diagrama de fases Al - Zn.



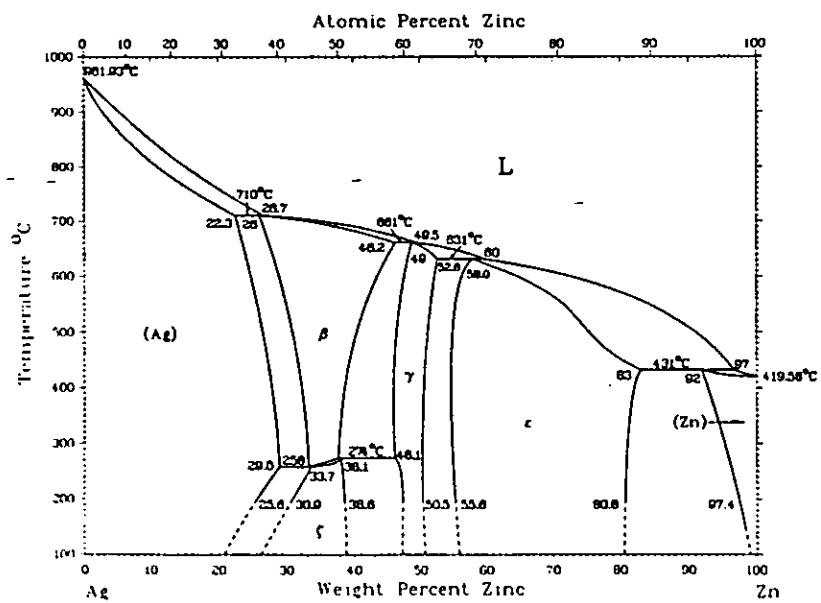
B) Diagrama de fases Al - In.



C) Diagrama de fases Ag - Al.



D) Diagrama de fases In - Zn.



E) Diagrama de fases Ag - Zn.