

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IDENTIFICACION DE PRECIPITADOS EN
LA ALEACION Al-Zn-Mg-Li, PARA SU USO
COMO ANODOS DE SACRIFICIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(METALURGIA)

P R E S E N T A :

QUIM. SOCORRO DEL CARMEN VALDEZ RODRIGUEZ

273864



DIRIGIDA POR: DR. JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS

MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**IDENTIFICACIÓN DE PRECIPITADOS EN
LA ALEACIÓN Al-Zn-Mg-Li, PARA SU
APLICACIÓN COMO ÁNODOS DE
SACRIFICIO.**

**TESIS DE MAESTRIA POR
QUÍM. SOCORRO DEL CARMEN VALDEZ
RODRÍGUEZ**

IIM-UNAM

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM
 - ❖ Al Instituto de Investigación en Materiales, IIM
 - ❖ A la Facultad de Química, Edificio "D" .
 - ❖ A la Dirección General de Estudiantes de Posgrado
 - ❖ Dr. Julio Alberto Juárez Islas
 - ❖ Dr. Guillermo Aguilar Zahagún
 - ❖ Bernardo Campillo Illanes
 - ❖ Dr. José Reyes Gasga
 - ❖ Dr. Carlos González Rivera
 - ❖ M.en C. J. Alejandro García Hinojosa
 - ❖ M.en C. Sergio García Galán
 - ❖ Ing. José de Jesús Camacho S.
 - ❖ Sr. Antonio Eduardo Caballero R.
 - ❖ M.en C. Sr. Ismael López Galicia
 - ❖ M.en C. Leticia Baños
-



CONTENIDO

Capítulo	Pág.
I	
1.1 Antecedentes	1
1.2 Introducción	7
1.3 Objetivo	12
II	
Revisión de la Literatura	
II.1 Introducción	13
II.2 Ánodos Base Aluminio	16
II.3 Requerimientos de los Ánodos	19
II.3.1 Densidad de Corriente	19
II.3.2 Área Protegida	20
II.3.3 Criterio de Potencial	21
II.3.4 Tiempo de Vida del Diseño	23
II.4 Diseño y Fabricación del Ánodo	24
II.4.1 Composición Química	24
II.4.2 Capacidad Electroquímica	25
II.4.3 Cálculos de Diseño	28
II.4.4 Diseño del Ánodo	29
II.5 Antecedentes de la Aleación Al-Mg-Zn	29
II.6 Propiedades Físicas y Químicas del Al-Mg-Zn	32
II.7 Estructura de Aleaciones Eutécticas	34
II.8 Principios del Envejecimiento	35



III

Desarrollo Experimental

III.1	Preparación del Material	36
III.2	Preparación de Aleaciones Maestra	36
	<i>III.2.1</i> Proceso de Fundición	37
	<i>III.2.2</i> Método de Colado	37
III.3	Preparación de Al-Mg-Zn-Li	38
	<i>III.3.1</i> Fundición del Al-Mg-Zn-Li	39
	<i>III.3.2</i> Proceso de Vaciado	40
III.4	Preparación de Probetas	40
III.5	Tratamiento Térmico	41
III.6	Caracterización Microestructural	41
	<i>III.6.1</i> Difracción de Rayos-X	42
	<i>III.6.2</i> Microscopio Óptico	42
	<i>III.6.3</i> Microscopio Electrónico de Barrido	43
	<i>III.6.4</i> Microscopio Electrónico de Transmisión	43
III.7	Caracterización Electroquímica	43
	<i>III.7.1</i> Impedancia Electroquímica	44
	<i>III.7.2</i> Preparación del Electrodo de Trabajo	45
	<i>III.7.3</i> Ruido Electroquímico	46

IV

Presentación de Resultados

IV.1	Resultados Preliminares	45
	<i>IV.1.1</i> Proceso de fundición	45
	<i>IV.1.2</i> Diseño del molde	48
IV.2	Aleaciones Maestra	53
IV.3	Obtención de la Aleación Al-Mg-Zn-Li	54



IV.4 Tratamiento Térmico	56
IV.5 Caracterización Microestructural	57
IV.5.1 Difracción de Rayos-X	58
IV.5.2 Microscopía Óptica	60
IV.5.3 Microscopía de Barrido	63
IV.6 Caracterización Electroquímica	69
IV.6.1 Eficiencia Electroquímica	69
IV.6.2 Impedancia Electroquímica	70
IV.6.3 Ruido Electroquímico	71
Conclusión	73
Referencias	75



ANTECEDENTES

En la actualidad, México al igual que diferentes países en el mundo entero, se hallan enfocados por conservar por más tiempo y en buenas condiciones materiales metálicos. La importancia de mantener las estructuras metálicas con una vida mayor, tiene la finalidad de evitar desastres, así como riesgos en la salud de la población [1]. Tanto materiales con función estructural como ductos que transportan líquidos y gases, tuberías para el transporte de gasolina, petróleo o gas natural (pudiendo encontrarse estas, tanto en industrias como en hogares), tienden a fallar o debilitarse, por efectos mecánicos o corrosivos.

Las fallas mecánicas se deben a esfuerzos tensiles, de compresión, torsión etc., este tipo de problemas son estudiados por la Mecánica de Materiales [2].

Los defectos por vía corrosiva, siendo en este caso los de interés, son debido al desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos [3]. Ya sea que se encuentren estos materiales metálicos tanto expuestos al medio ambiente como sumergidos en agua de mar o bien tuberías enterradas bajo subsuelo. El desgaste de estos materiales es debido al ataque destructivo por reacciones químicas y electroquímicas del metal con su medio ambiente [4]. Es decir, por efecto de la corrosión metálica de sus componentes [5]. Siendo este tipo el de mayor enfoque en la presente investigación.

Para prevenir la corrosión metálica se usan técnicas en las cuales: 1) una corriente anódica es suministrada al sistema desde una fuente exterior, o bien, espolvoreando un metal más noble sobre el que se protege, ocasionando una



pasivación del material a proteger, ocasionando que el potencial de éste, se mueva hacia la región pasiva, el proceso es llamado protección anódica [6]. Existe también, 2) una técnica, la cual consiste en aplicar ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas a la superficie metálica, para que adhiriéndose a ella aminoren la velocidad con que el metal se transforma a un compuesto poco servible, a este proceso se le conoce como inhibición de la corrosión [5,7], y 3) el procedimiento que elimina todas las áreas anódicas de la superficie metálica, haciéndola toda catódica, se le conoce como protección catódica [8].

La protección catódica es quizás la técnica más importante para el control de la corrosión. La aceptación de ella, se debe a la eficiencia para la protección de materiales inmersos en ambientes marinos o bien, enterrados en suelos reactivos.

Esta técnica es uno de los métodos más comunes para mitigar la corrosión en tuberías y tanques industriales, suprimiéndola grandemente en estructuras marinas, mediante la polarización catódica de la estructura y la disminución de la velocidad de corrosión [9]. Para lograr este tipo de protección, existen dos procedimientos diferentes. 1) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación tal como un rectificador o una batería de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se le conoce con el nombre de protección catódica por corriente impresa. 2) Uniendo el metal a proteger a otro menos noble que él, es decir más negativo, en la serie electroquímica. Este sistema se le conoce como protección catódica por ánodos galvánicos o de sacrificio [10]. Esta técnica consiste realmente en la creación de una pila galvánica en la que el metal a proteger actúe forzosamente como cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se sacrifica, o sea que se disuelve. La figura 1, presenta una celda sencilla en la cual la reacción de oxidación esta concentrada en el ánodo y eliminada en el cátodo de la misma celda.

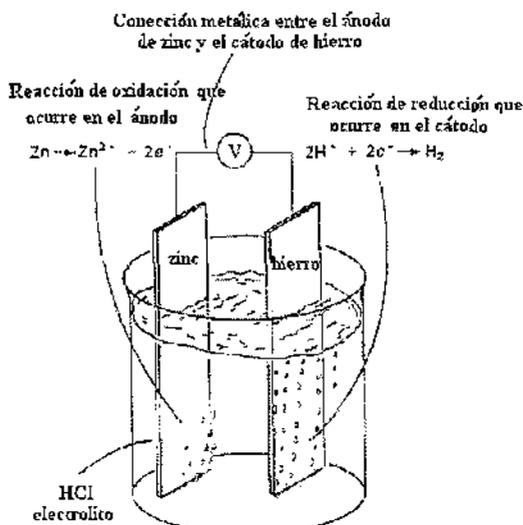


Figura 1. Sistema simple de protección catódica [11]

El sistema de protección mediante ánodos de sacrificio es el método más común para mitigar la corrosión en tuberías y tanques industriales, suprimiendo la corrosión de estructuras marinas mediante la eliminación de todas las áreas anódicas [12].

Los metales que pueden ser utilizados para la fabricación de ánodos deben tener un potencial de electrodo más negativo que el material a proteger por lo que aquellos metales que pueden ofrecer las características necesarias para la protección catódica son: zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y sus aleaciones respectivas. Para el aluminio el potencial de electrodo con respecto a una concentración 0.1 M en un electrodo de calomel (Hg-HgCl_2 , 0.1 M KCl), inmerso éste, en una solución acuosa de 1 M de NaCl y 0.1 M de H_2O_2 , es de -0.85 V; mientras que las aleaciones de aluminio presentan un rango que va desde -0.69 V a -0.99 V. El magnesio tiene un potencial de electrodo de -1.73 V, siendo más activo que el aluminio, para el caso del zinc el potencial de electrodo es de -1.10 V.



La primera referencia obtenida acerca de la protección por ánodos de sacrificio, de manera significativa a nivel industrial hace mención a Sir Humphey Davy en 1824, quien los diseña con la finalidad de proteger y controlar la acción corrosiva del agua de mar sobre barcos navales Británicos. Sin embargo los ánodos de sacrificio fueron usados anteriormente durante la Primera Guerra Mundial para prevenir la corrosión de un tubo condensador en el interior del barco [13]. Posteriormente, en el año de 1955 su uso fue comercializado, empleándolos específicamente para la protección catódica de plataformas marinas [14]. Considerando a las aleaciones base de zinc (Zn), éstas fueron utilizadas como ánodos de sacrificio en primera instancia, consolidándose su uso a partir del siglo XIX, con la finalidad de proteger contra la corrosión a las estructuras de acero. En la tabla 1, se hallan las composiciones exigidas a los ánodos de zinc, según especificaciones militares norteamericanas.

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.
Zinc	Resto	Resto

Tabla 1. Especificaciones militares en los EEUU.

En un principio, los ánodos de sacrificio comerciales, fueron las aleaciones aluminio-antimonio-zinc (Al-Sb-Zn), las cuales eran utilizadas a pesar de no presentar una buena eficiencia, esto debido a que después de un



cierto tiempo de trabajo conseguían pasivarse. Mas tarde, surgieron las aleaciones aluminio-zinc-mercurio (Al-Zn-Hg), éstas resultaron ser más efectivas para la protección catódica, sin embargo presentan el inconveniente de ser muy contaminantes debido a la presencia del mercurio (Hg). Finalmente aparecieron las aleaciones aluminio-indio (Al-In), siendo más eficientes que la anterior Al-Zn-Hg, pero con el mismo grado de contaminación [15]. Existe referencia de que también se han usado aleaciones base Zinc, con pequeñas adiciones de Al y cadmio (Cd) para la protección catódica en la industria marina [16].

En la actualidad, los ánodos galvánicos normalmente empleados están fabricados teniendo como elemento base al aluminio. Ejemplos de la composición de aleaciones de aluminio son listadas en la tabla 2. El uso de ellos es debido a que el aluminio posee una elevada capacidad de corriente. Un sólo ánodo de aluminio puede ejercer la acción de tres con características iguales a las del Zn, para una misma duración del ánodo. Por ello, son muy utilizados en construcción naval, para la protección catódica de tanques de lastre, de carga lastre y en las estructuras petroleras; los ánodos base aluminio son igual de utilizados que los ánodos base Zn para la protección de estructuras sumergidas en aguas dulces.

De las aleaciones base aluminio utilizadas se encuentran Al-Zn-Hg y Al-Zn-In, ésta última es la que ha sido más utilizada en los últimos años [17], sin embargo ambas cubren actualmente las necesidades de protección contra la corrosión puesto que presentan una eficiencia de corriente alta, la cual se encuentra entre el 90 y 95%.



Elementos	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Zn	2.80-3.5	0.35-0.50	2.5-5.500
Si	0.08-0.2máx,	0.14-0.21 máx	0.0-0.100
Cu	---	---	0.0-0.005
In	0.01-0.02	0.01-0.02	0.015-0.04
Hg	---	0.035-0.048	0.02-0.048
Aluminio[1]	Balance	Balance	Balance

Tabla 2. Composición de los elementos aleantes que constituyen a las aleaciones de aluminio [18-19]



INTRODUCCION

Dado que los metales en ambientes húmedos tienden a corroerse, es de vital importancia disminuir el proceso corrosivo para mermar el deterioro del metal. Siendo el proceso de corrosión básicamente electroquímico, es decir, transformaciones químicas efectuadas mediante diferencias de potencial eléctrico, es posible entonces modificando este potencial, alterar la velocidad de corrosión de un metal para prevenir o al menos disminuir su disolución [20].

Como el metal más comúnmente usado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales o aleaciones que se puedan conectar a él deben tener un potencial más negativo.

De ésta manera, los materiales empleados como ánodos galvánicos en la protección de las plataformas marinas en el Golfo de México y las estructuras "off-shore" han sido las aleaciones Aluminio-Zinc-Mercurio (Al-Zn-Hg) y Aluminio-Zinc-Indio (Al-Zn-In) [21]. Debido a que ambas cubren las necesidades de protección contra la corrosión puesto que presentan una alta eficiencia de corriente, la cual se encuentra entre el 90% y 95%.

De los ánodos mencionado anteriormente aquellos que contienen In y Hg, presentan problemas dañinos para la salud. El indio por ejemplo, raramente es hallado en el organismo humano, puesto que todos los compuestos de indio son considerados altamente tóxicos, debido a que ocasionan daños graves, específicamente en corazón, riñón e hígado. Para el caso del mercurio, éste es un contaminante venenoso, el cual es fácilmente absorbido por el tracto gastrointestinal.

En el presente trabajo, se consideran tan serios problemas, por lo que es muy importante eliminar completamente la presencia del mercurio e indio como elementos



aleantes, siendo ésto una de las preocupaciones en el desarrollo del nuevo material para ser empleado como ánodo de sacrificio.

Por lo que, una de las características primordiales en este trabajo es desarrollar una nueva aleación para proponerla como sustituto de las aleaciones que contengan al mercurio e indio, ello con el objetivo de evitar que los productos corrosivos contaminen a la flora y fauna marina, de manera tal, que los residuos obtenidos por la corrosión, debido a la disolución del ánodo de sacrificio, sean sustancias comunes en el ambiente marino.

Por tales razones, la aleación se considera como elemento base al aluminio, ya que presenta características importantes, tales como: 1) una velocidad relativamente baja de consumo en ambientes salinos. Debido a ello, es ampliamente utilizado como ánodo de sacrificio antes que cualquier otro material galvánico. Así mismo, presenta 2) una capacidad de corriente elevada, lo que origina mayor duración del ánodo que sea fabricado con éste material. También es importante mencionar, 3) la resistividad eléctrica usualmente baja que lo caracteriza en ambientes salinos, al igual que su bajo costo. Los componentes aleantes que participarán en la aleación son magnesio y zinc, el primero de ellos, proporciona un buen rendimiento en corriente, la cual crece con el aumento en la densidad de corriente. En el caso del zinc, su uso se debe a su elevado potencial de disolución, proporcionando así un alto rendimiento de corriente.

Una vez expuesta la importancia de éstos elementos, es necesario considerar la concentración de cada uno de ellos, puesto que la composición de los ánodos, es de gran importancia. La composición actúa en forma directa sobre propiedades como el potencial de disolución, el rendimiento de corriente, la polarizabilidad y la homogeneidad en la corrosión del ánodo. Así mismo, tiene una gran influencia sobre los productos de corrosión formados en él durante su actuación, tales como porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc. Debido a todas éstas condiciones, en éste trabajo se determinará la composición de entre Al-5%at. Mg-5%at. Zn, Al-7%at Mg-5%at Zn, y



finalmente Al-7% Mg-7%atZn. Para especificar cual de ellas, es la apropiada para su uso en la fabricación del ánodo de sacrificio.

Así mismo, es menester tomar en importancia la propiedad que presenta el aluminio de pasivarse, es decir, reacciona con el oxígeno para formar películas de óxido, películas pasivantes para protegerse contra la corrosión. Está capa de óxido de aluminio (Al_2O_3), formado sobre la superficie del metal, origina que cuente con poca eficiencia como material anódico, sin embargo, para obtener las características antes mencionadas, es importante evitar la formación de películas que lo pasiven.

Para tal propósito, se han estudiado aleaciones con particular interés sobre la influencia que presentan adiciones de elementos tales como zinc (Zn), titanio (Ti), mercurio (Hg), galio (Ga), estaño (Sn) e indio (In) [22-25]. Ya que se ha observado que cada uno de estas adiciones mejora la activación del aluminio en medios neutros de cloruros [26]. Sin embargo, aunque evitan la pasivación del aluminio, se ha disminuido el uso de ellos por dificultades de preparación, como en el caso de la aleación aluminio-titanio (Al-Ti), así como por los efectos nocivos del Hg, Ga, Sn e In. Por lo que solamente se considerara la influencia del Zn como elemento aleante.

Aunado a ello, se pretende disminuir aun más la pasivación efectuando sobre la aleación, un tratamiento de envejecido por precipitación en estado sólido, generando mayor concentración de fases, eliminando así la capa pasivante de óxido. Siendo esto posible, puesto que la aleación Al-Mg-Zn pertenece al grupo de las aleaciones tratables térmicamente.

El tratamiento térmico pretende generar mayor concentración de precipitados, para disminuir así la capa pasivante de óxido. Lo anterior es conocido dado que se ha reportado [16] que en el sistema Al-Mg-Zn, en la isoterma a $400^\circ C$, está presente la solución sólida α -Al más eutéctico Mg_2Al_3 y la fase τ con una composición cercana a la $Al_2Mg_3Zn_3$ [18].



Así también, han reportado que el eutéctico formado por una fina dispersión de las fases $\alpha + \tau$, es segregada en los límites de grano y en algunos casos se carece de la fase τ en la matriz [20]. Con ello, los tratamientos térmicos pueden ser efectuados sobre el lingote para tomar ventaja sobre la rápida reacción cinética que tiene lugar en estado sólido. Logrando de ésta manera que el sistema ternario Al-Mg-Zn sea más eficiente con respecto a la superficie de activación del ánodo.

Con la finalidad de activar aun más la activación del aluminio, se tiene referencia de que la adición en pequeñas cantidades de Litio [13] origina la formación de finos precipitados tanto en matriz como en límite de grano, ocasionando así la inhibición parcial de la película pasivante. Debido a ello, se estudia el efecto que genera la adición de cierta cantidad de Litio, para originar la formación de fases, en la solución sólida de aluminio (fase α) lo que promueve la activación superficial del ánodo. Además de que el Zn puede incorporarse a la fase δ .

El trabajo da inicio con la fusión de los elementos en un horno tipo mufla, efectuando la colada sobre moldes metálicos en forma de V, una vez que de ella ha sido retirada la escoria. Posteriormente se procede a obtener muestras a partir del lingote de colada para determinar la composición química de la aleación.

Para efectuar la caracterización, se emplean técnicas de microscopía óptica, para realizar el análisis microestructural, estudio de imágenes con el fin de determinar el por ciento en volumen de fases primarias y secundarias; difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido para conocer la naturaleza y tipo de fases.

Este estudio microestructural es necesario puesto que permite determinar la cantidad, morfología de la fase α -Al, distribución de fases tanto en matriz como en límite de grano así como las fases intermetálicas presentes.



La caracterización se realiza tanto en la condición de colada como de envejecida.

Los resultados obtenidos de ella, reportan la presencia de una solución sólida de α -Al, acompañado de un eutéctico de la fase AlMgZn, así como partículas del tipo Mg_2Zn_3 . Tanto la fase eutéctica como las partículas, son identificadas en las regiones interdendríticas. Para las probetas en la condición de envejecimiento, se observa una modificación de la microestructura, dado que, aumenta el contenido de partículas en límite de grano y en la matriz α -Al.

Por observaciones con el microscopio de Transmisión para muestras con tratamiento térmico y sin él, se observa una distribución uniforme de precipitados con morfología esférica y alargadas en la matriz; tales partículas corresponden a las fases $Al_3Zn_3Mg_3$, Mg_7Zn_3 y δ -AlLi, las cuales no fueron identificadas por el microscopio óptico y de barrido.

Para la evaluación electroquímica del material, se aplicarán técnicas como espectroscopia de impedancia y ruido electroquímico sin perturbar el sistema en cuanto a su potencial de corrosión con el fin de obtener información que permita conocer el mecanismo de corrosión y el tipo de ella.

Las mediciones de impedancia, fueron investigadas con un potencial de circuito abierto en una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 3%, simulando el agua de mar.

Los resultados son presentados mediante el diagrama de Nyquist para mediciones de impedancia electroquímica; y de potencial contra tiempo para ruido electroquímico, en donde las fluctuaciones del potencial son dependientes del proceso de corrosión llevado a cabo en el material.

Las muestras también fueron mantenidas galvanostáticamente a diferentes niveles de densidad de corriente con una duración total de 96 horas. También se llevó a cabo la evaluación de la eficiencia electroquímica, obteniendo valores por arriba del 50%.



OBJETIVOS

- Fabricación de una nueva aleación base Aluminio del tipo Al-Mg-Zn, con pequeñas adiciones de Li. Para proponerla como material anódico.
- Caracterización microestructural de la aleación base Aluminio del tipo Al-Mg-Zn-Li en condición de colada y de envejecido.
- Caracterizar electroquímicamente la aleación con el fin de determinar su grado de eficiencia de drenaje de corriente, mediante técnicas de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico.
- Proponer la sustitución de aleaciones del tipo Al-Zn-In, y Al-Zn-In-Hg, a partir de las cuales se fabrican ánodos de sacrificio, para la protección catódica de tuberías submarinas, por la nueva aleación desarrollada, Al-Mg-Zn-Li.



CAPÍTULO

II

Revisión de la Literatura

II.1 Introducción

En la actualidad muchas de nuestras infraestructuras construidas sobre componentes de acero, son amenazadas por un destructor y persistente enemigo, *la corrosión*.

Para prevenir la corrosión de estructuras bajo tierra: tuberías de productos petrolíferos, oleoductos y gasoductos; así como estructuras inmersas en agua de mar: buques, pantalanes, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas plataformas petroleras, depósitos de agua, condensadores, etc.; se hace uso de la Técnica de Protección Catódica mediante el empleo de *Ánodos de Sacrificio*.

La razón por la que se ha incrementado la aceptación de la protección catódica mediante ánodos de sacrificio, se debe a que esta previene la corrosión de estructuras sumergidas en agua de mar.

Asumiendo que se presenta la corrosión en estructuras de acero sumergidas en agua de mar, es necesario entonces, un ánodo, el cual suministre la energía necesaria y el diseño apropiado, para la mayor eficacia.

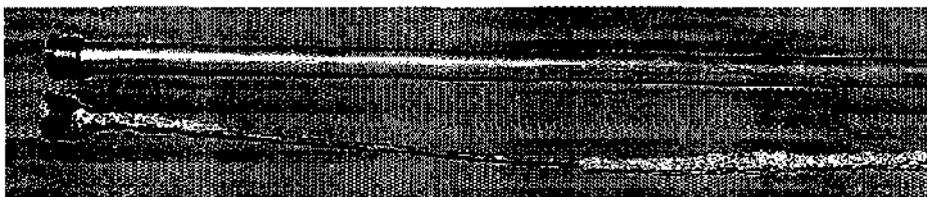


Figura 4. Un nuevo ánodo es comparado con otro que ha sido usado durante 7 años[24]



Físicamente el acero es conectado al ánodo, produciendo en consecuencia una reacción electroquímica, similar a la de una batería, mediante ésta reacción, el ánodo se corroe, mientras que el acero permanece intacto. En éste caso el ánodo es la fuente que proporciona la corriente eléctrica de protección, es decir, substituye al rectificador utilizado en la técnica de corriente impresa.

La importancia en el uso de los ánodos de sacrificio, radica en:

- 1) La efectividad que proporcionan para evitar la corrosión de dichas estructuras,
- 2) La sencillez en la instalación del sistema,
- 3) No es necesaria la presencia de una fuente de corriente continua, como tampoco de un regulador de voltaje,
- 4) No provoca problemas de interferencia
- 5) Requiere un costo mínimo durante el mantenimiento
- 6) Permite obtener una distribución de corriente uniforme
- 7) Se puede aumentar el número de ánodos en función de las necesidades del sistema en operación.

En sí, el único factor importante es su deterioro como material, lo cual indica su condición de sacrificio. Tanto en la teoría como en la práctica, la implementación de un sistema de protección galvánico es muy simple.

Existen diferentes compañías que experimentan con la instalación y fabricación de ánodos para mejorar la protección catódica de tuberías inmersas en aguas de gran profundidad.

Las tuberías de gas y aceite en México están localizados en una zona con varios daños debido a la corrosión. Sin embargo México no es el único país ya que en el norte de Noruega, (Figura 5), existe una gran pérdida de material por daños debidos a la corrosión. Desde 1990, se han usado diferentes sistemas de tuberías, cada uno de los cuales, es protegido mediante el uso de ánodos de



II.2 Ánodos base Aluminio

Los ánodos de sacrificio base aluminio, son ampliamente utilizados para la protección catódica de estructuras enterradas al igual que sumergidas en agua de mar. El uso de ellos se debe a sus interesantes propiedades tales como: bajo peso específico, bajo potencial de electrodo y una alta capacidad de corriente. Con respecto a las aleaciones base aluminio, éstas propiedades con frecuencia son disminuidas debido a la presencia de películas de óxido pasivas, lo cual causa dificultades en lo que se refiere a su uso como ánodos de sacrificio.

En la práctica, los materiales que cuentan con los requisitos arriba mencionados, se remiten al Al, Zn y Mg. Otros posibles candidatos, como los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalino-térreos (Be, Ca, Sr), quedan descartados, porque son demasiado activos (tienen un sobrepotencial de hidrógeno pequeño y un potencial de disolución muy elevado) y otros como el cromo (Cr), porque son fácilmente pasivables.

Las aleaciones base aluminio, adecuadas para su uso en la protección catódica, han sido estudiadas durante varios años con atención sobre la influencia de la adición de otros elementos tales como zinc, titanio, mercurio, galio, estaño e indio [25-28]. Cada una de estas adiciones a las aleaciones de aluminio ha demostrado que mejoran la activación de éste en medios neutros de cloruros. Sin embargo, éstos resultados no son fácilmente asequibles, por un lado debido a la dificultad de preparación de los ánodos (por ejemplo Al-Ti) y, por el otro a la oposición que ha surgido debido a la prohibición de su uso por grupos ambientales, y en particular aquellos ánodos en los cuales se les han hecho adiciones de Hg, In, Sn y Ga.

Por ejemplo, el uso del mercurio, éste es un elemento peligroso durante la fabricación de los ánodos y, éste elemento junto con el Sn e In contaminan tanto la fauna como la flora marina. Las combinaciones que en un principio tenían un interés especial fueron las de Al-Hg-Sn y Al-Hg-Bi; cuyo



compuesto es muy similar, pues se reportan potenciales semejantes a los de las aleaciones Al-Hg.

La primera generación de ánodos de sacrificio fueron las aleaciones Al-Sn-Zn, que tienen un potencial alrededor de $-1.05V$, pero demostraron no ser tan efectivas, ya que al final conseguían pasivarse, posteriormente surgieron las aleaciones Al-In, las cuales resultaron ser aleaciones confiables como ánodos, pero muy contaminantes, finalmente surgieron las aleaciones Al-In las cuales son más efectivas que las Al-Zn-Hg pero igualmente contaminantes [29].

Esta distribución de fases finas es un factor clave para promover la activación superficial del ánodo, evitando así la formación de películas de óxido las cuales pasivan al ánodo.

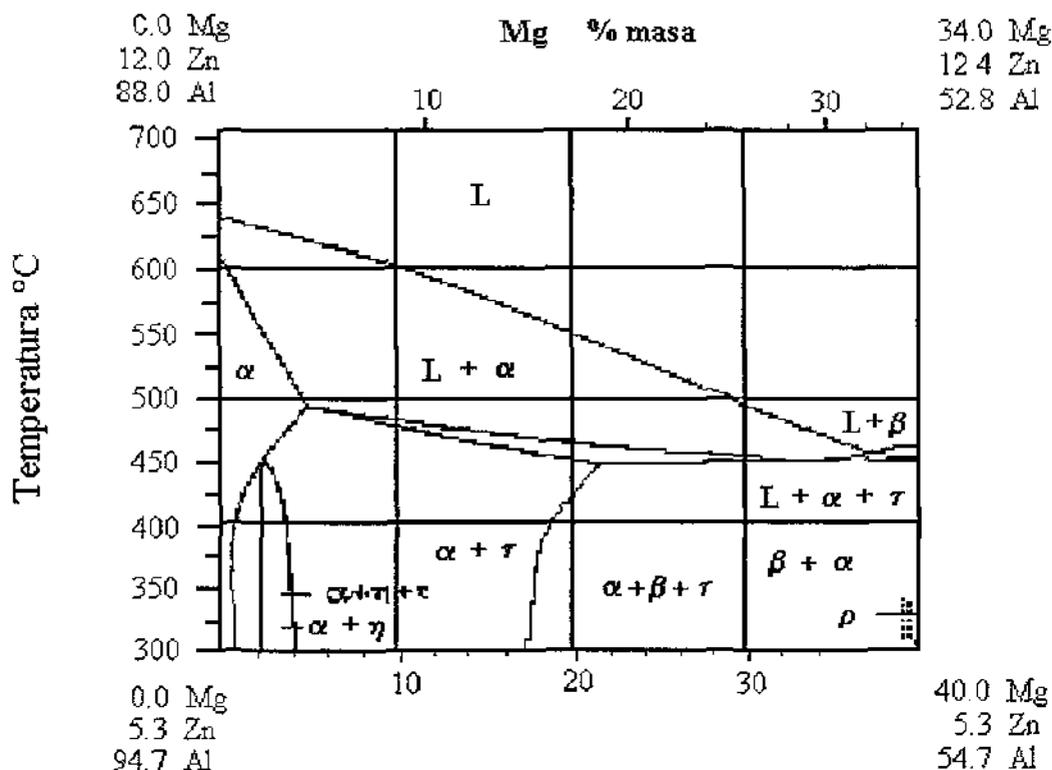


Figura 6. Sección vertical del diagrama de fase Al-Mg-Zn a 5.3% at.

Las aleaciones base Al-Mg-Zn han sido propuestas [30] para su uso en la protección catódica de estructuras en agua de mar, ya que prometen una distribución fina de fases intermetálicas (de acuerdo al diagrama de fases binario Mg-Zn y ternario Al-Mg-Zn), figura 6, en solución sólida de aluminio (fase α).

De acuerdo con el diagrama ternario Al-Mg-Zn, figura 7, y en especial a la isoterma del mismo a 400°C [14] se tiene la solución sólida α -Al más eutécticos del tipo Mg_2Al_3 y $Al_2Mg_3Zn_3$, lo que asegura vía tratamientos térmicos de envejecido una precipitación fina de los mismos y, por lo tanto se evitaría la pasivación del ánodo.

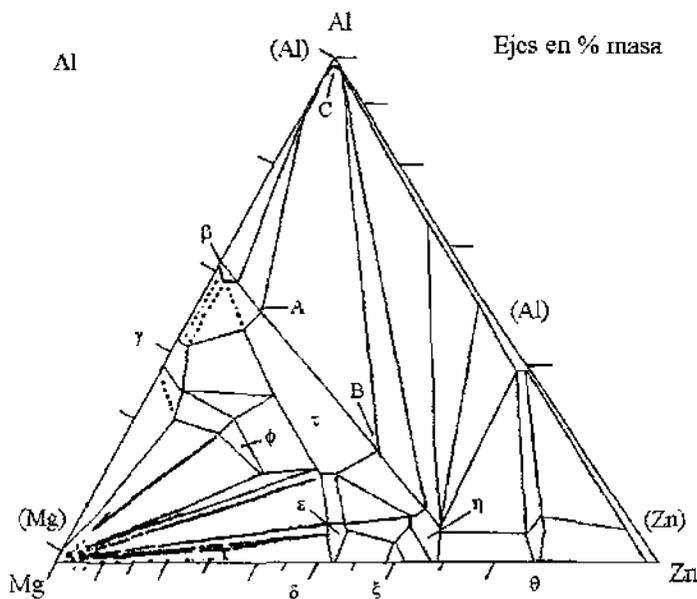


Figura 7. Sección isotérmica a 400°C del diagrama de fase ternario Al-Mg-Zn

Con el propósito de hacer más eficientes a las aleaciones del tipo Al-Mg-Zn en lo que se refiere a la activación superficial del ánodo, se tiene referencia de que la adición en pequeñas cantidades de Li [31] origina la formación de finos precipitados tanto en matriz como en límite de grano,



ocasionando así la inhibición parcial de la película pasivante. De ésta manera, es posible precipitar la fase Al_3Li (δ) en los límites de grano y matriz, debido a que el Zn disminuye la solubilidad del Li en la fase α -Al, y que además el Zn puede incorporarse a la fase δ , evitando así la pasivación superficial del ánodo y los tratamientos térmicos de envejecimiento a $40^\circ C$ [32].

II.3 Requerimientos de los Anodos

II.3.1 Densidad de Corriente

La densidad de corriente (DC) requerida para el acero desnudo, es el principal parámetro en el diseño de la Protección Catódica. La DC es determinada por la disponibilidad de oxígeno en el acero y las condiciones superficiales del mismo. La DC no es constante todo el tiempo, ésta puede ser muy alta al principio y entonces disminuir gradualmente. La reducción es causada por la polarización y formación de capas de cal sobre la superficie del metal. Los efectos de tales depósitos, limitan la circulación de corriente, de aquí que es necesario la máxima corriente de protección cuando la estructura es nueva, cuando no existen depósitos de cal sobre la superficie. La corriente suministrada después es una función de las características de los depósitos formados inicialmente. Los sistemas anódicos en cualquier caso pueden ser dimensionados para suministrar la corriente inicial requerida y poder garantizar la protección a través de proveer vida a la estructura.

Un nivel óptimo de polarización para el acero desnudo, se encuentra en un rango de -0.92 V a -0.95 V (para un electrodo de referencia de Ag/AgCl en agua de mar).

Los conceptos sobre DC inicial, media y final requerida son usados para reflejar la condición actual del diseño. La tabla 2 presenta los valores de DC



usados en los cálculos de diseño para un ánodo de sacrificio. Las investigaciones confirman que una buena polarización inicial asegura un exitoso sistema de PC. Una mala DC podría ser conservadora y contener un factor de seguridad.

Los ánodos de sacrificio para el sistema de protección catódica, tienen un tamaño de acuerdo a la corriente de protección necesaria para mantener a la estructura a proteger completamente polarizada a un nivel suficiente para causar una corrosión despreciable.

La corriente producida por un ánodo depende de las propiedades electroquímicas de la aleación anódica y la geometría del ánodo.

Área	DC (mA/m ²)		
	Inicial	Media	Final
Mar de Noruega (62° N a 68° N)	200	116	132
Mar del Norte al Norte de Noruega (57° N a 62° N)	180	105	120
Mar del Norte al Sur de Noruega (arriba de 57° N)	160	95	105
Tuberías enterradas	50	40	40

Tabla 2. Requerimientos de CD para la PC del acero desnudo

II.3.2 Area protegida

En un principio, no se requiere proteger a las tuberías sumergidas en agua de mar por un sistema de PC. Esto no siempre debe considerarse bajo cualquier circunstancia. Sin embargo el 50% de las capas sobre una estructura marina de acero pueden ser dañadas o completamente removidas durante la construcción.

Todas las compañías de gas y aceite tienen un sistema de protección externa para evitar la corrosión en sus tuberías. El tipo de sistema usado



depende de los siguientes factores:

- ☞ Características del ambiente corrosivo
- ☞ Temperatura durante la operación del diseño
- ☞ Factores mecánicos durante el transporte, instalación y operación
- ☞ Costos
- ☞ Compatibilidad de peso y película de corrosión
- ☞ Campo de ensamblaje de la película
- ☞ Salud, seguridad y ambiente a lo largo de la vida del sistema.

Actualmente todas las modernas tuberías son protegidas con una capa orgánica protectora, la cual está considerada al igual que los ánodos, por los sistemas de protección catódica para prevenir la corrosión del material. Esta combinación de capas protectoras y la protección catódica por ánodos de sacrificio, son usadas en todas las estructuras de acero al carbón inmersas o enterradas, con excepción de las plataformas costeras productoras de petróleo, ya que este tipo de complejos están reforzados con estructuras de concreto.

Para el caso de los ánodos, en donde se presente la situación de que un gran cátodo sea conectado a un ánodo pequeño, se obtendrán valores de velocidad de corrosión considerablemente altos. Mientras que, si son conectados un cátodo pequeño y un ánodo largo, esto normalmente dará un incremento en la proporción global de la corrosión generado por las picaduras localizadas.

II.3.3 Criterio del potencial

El criterio de potencial para una estructura a proteger es primordial, se refiere exclusivamente a la aplicación de la protección catódica para eliminar o reducir, dentro de límites aceptables, la corrosión generalizada de una determinada estructura. El potencial de protección podría definirse entonces como aquel al cual la velocidad de corrosión se mantiene lo suficientemente lenta.



Pourbaix ha propuesto considerar “inmune” a la corrosión a un metal que se encuentre a potenciales más negativos que el que correspondería al valor de su potencial de equilibrio en una solución que contuviera sus iones a una concentración 10^{-6} moles/litro, Figura 8. En los términos propuestos por Pourbaix, aplicando una corriente se impone al metal que se quiere proteger el potencial que corresponda a una concentración mínima de iones metálicos en la solución. La concentración límite adoptada es de 10^{-6} moles/litro.

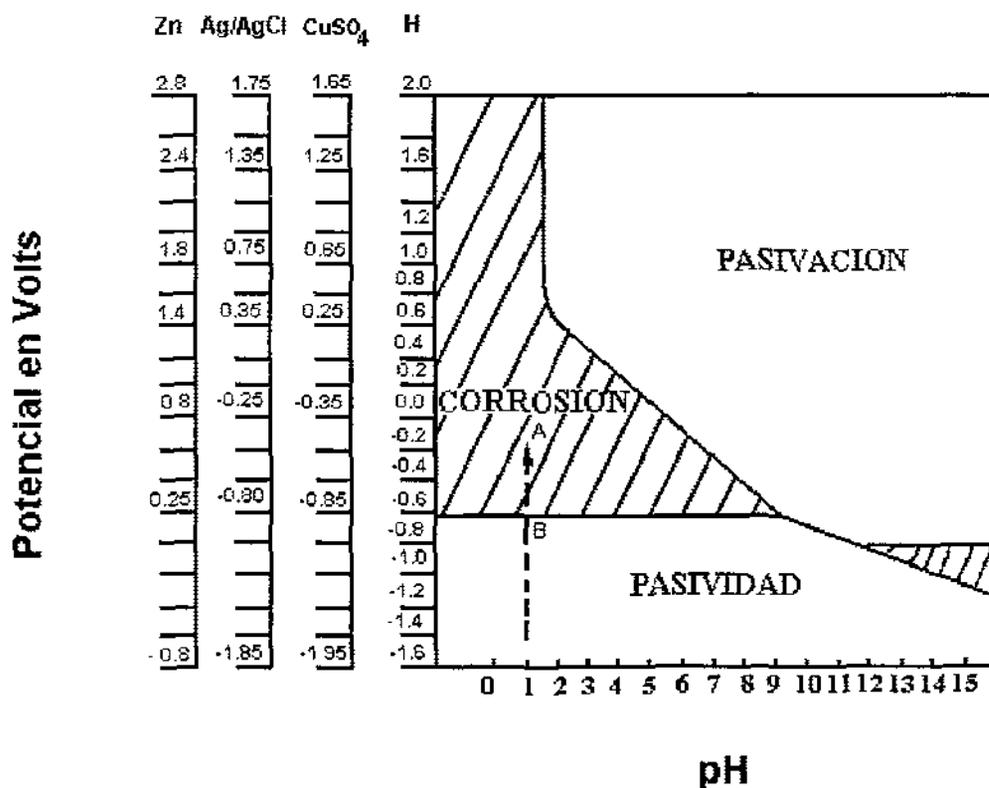


Figura 8. Diagrama Potencial-pH para el Fe

Por convención, habrá corrosión si la concentración de los iones metálicos en el electrolito es igual o mayor que 10^{-6} moles/litro.

Esto permite calcular, basándose en la ecuación de Nerst, el potencial de protección, el cual, sin embargo, es función del pH del electrolito.



Experimentalmente, la determinación del potencial de protección puede realizarse encontrando las características de polarización catódica, potencial/logaritmo de la densidad de corriente, con lo que se determina el valor del potencial en el cual se inicia el comportamiento lineal de las características catódicas. Este valor del potencial, de hecho, señala cuando la velocidad del proceso de corrosión es despreciable.

Un potencial lo suficientemente negativo es de -800mV (electrodo de referencia de Ag/AgCl en agua de mar) es generalmente un valor aceptable. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que esto motivaría un gasto innecesario de corriente. El límite para el potencial negativo es de -1.050 mV (electrodo de referencia de Ag/AgCl en agua de mar) para prevenir la evolución de hidrógeno.

II.3.4 Tiempo de Vida del diseño

Un factor importante es el tiempo de vida o duración del ánodo. Cada magnitud de intensidad de corriente, proporciona una duración que se encuentra en función del peso del ánodo. Conociendo la intensidad suministrada por un ánodo así como su peso correspondiente y tomando en consideración su capacidad de corriente calculada teóricamente, es posible determinar su duración.

El factor de utilización para un ánodo de sacrificio, puede ser de 85%, ya que, cuando un ánodo se ha consumido este porcentaje debe sustituirse pues el material que da es insuficiente para mantener un porcentaje adecuado de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar.

La vida de un ánodo puede calcularse de la siguiente manera:

$$TV = \frac{Q * WT * r * \beta}{A}$$



Donde:

TV : Tiempo de vida del ánodo

Q : Capacidad de Corriente en Ampers* año/kilogramo ($A \cdot \text{año}/\text{Kg}$)

WT: peso del ánodo en kilogramos (Kg)

r : rendimiento (%)

β : factor de utilización

A : intensidad de corriente en Ampers (A)

El tiempo de vida para el sistema de tuberías es de 30 a 50 años. Un tiempo de vida larga es un desafío importante para los sistemas de películas protectoras.

II.4 Diseño y Fabricación del Anodo

II.4.1 Composición Química

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: potencial de disolución, rendimiento de corriente, polarizabilidad del material, y homogeneidad en la corrosión del ánodo. Así mismo tiene una gran influencia sobre las propiedades de los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación: porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, entre otras.

Los ánodos de aluminio han sido usados para sistemas de protección catódica en todas las tuberías instaladas durante los 4 años pasados. Se ha especificado que la aleación Al-Zn-In con bajos niveles de impureza, específicamente de hierro (Fe) y silicio (Si). La tabla 3 reporta la composición química necesaria para tales ánodos. Los bajos niveles de impureza aseguran un buen comportamiento de la polarización.

Elemento	Máx. (%)	Mín. (%)
Zinc	5.5	2.5
Indio	0.040	0.015
Hierro	0.09	—
Silicio	0.10	—
Cobre	0.005	—
Otros	0.02	—
Aluminio	Remanente	—

Tabla 3. Composición química necesaria para los ánodos de aluminio

II.4.2 Capacidad Electroquímica

Las propiedades electroquímicas que deben reunir los materiales anódicos para que puedan ser utilizados como tales en la práctica, remiten al Zn, Al y Mg. Otros posibles candidatos, tales como los metales alcalinos (Li, Na, K), así como los alcalino-térreos (Be, Ca, Sr), quedan descartados debido a que son demasiado activos (tienen un sobrepotencial de hidrógeno pequeño y un potencial de disolución muy elevado) y otros como el cromo (Cr), porque son fácilmente pasivables.

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que, prácticamente, el flujo de una cantidad de corriente de 96500 coulombs disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico. Por tanto, si una cantidad de electricidad de Q coulombs fluye hacia un material, la cantidad de metal disuelto será:

$$WTD = \frac{PA}{(96500)(n.equiv.)}$$



Donde: wtd es la cantidad de metal disuelto en gramos (g)

QC = flujo de electricidad en coulombs

PA = peso atómico del metal en gramos (g)

además

$$Q = I * t$$

Donde: I = intensidad de corriente en ampere (A)

t = tiempo en segundos (s)

Por tanto

$$P = I * t * (P.A./nx96500)$$

p = gramos del metal disuelto

n = valencia del elemento, número de electrones que pierde el metal al disolverse.

El cociente $\frac{PA}{(n)(96500)}$ es el equivalente electroquímico.

De esta manera se puede calcular la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente. Estos datos se presentan en el cuadro siguiente.

Estos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utiliza íntegramente para producir corriente. Para un rendimiento de corriente del 100% el aluminio es el que sufrirá la pérdida de peso más pequeña ya que, según el cuadro sig. es el que proporciona mayor capacidad eléctrica, o sea el mayor número de coulombs por kg de metal disuelto. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teóricamente considerado.



Propiedades	Mg	Zn	Al
equivalente elect.(mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
Capacidad eléctrica teórica (A.h/kg)	2204	820	2982
cap. elec. Teórica (A.h/dm ³)	3836	5855	8051
cap. eléc. Práctica (A.h/kg)	1322	738	1491
rend. Corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A.año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A.año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (VvsAg/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.93
potencial disolución agua de mar (V vs Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

Tabla 4. Propiedades Electroquímicas del Al, Mg, Zn.

Se ha especificado la capacidad electroquímica necesaria para los ánodos de aluminio. Los fabricantes deben documentar los resultados de las pruebas del funcionamiento electroquímico (1 año de pruebas electroquímicas de acuerdo a la DnV RP B401) efectuadas en un laboratorio independiente.

La mínima capacidad de corriente aceptable de 2,000 Ah/kg. Sin embargo para el uso de éste material anódico se usa la capacidad en agua de mar. Es posible usar valores más altos de capacidad de corriente, siempre que están documentados adecuadamente en la prueba de funcionamiento.

También existen pruebas para los requerimientos del control de calidad electroquímico durante la producción de los ánodos, llevadas a cabo de acuerdo a la DnV RP B401, 1993. Las siguientes son pruebas:

- potencial de circuito cerrado
- velocidad de consumo
- examen visual de la corrosión.



II.4.3 Cálculos de diseño

El criterio para el diseño de un ánodo se basa en la experiencia y la inspección de las tuberías en servicio.

La capa de empalmes que contiene el tubo es más costoso que los ánodos conectados por fuera, así que es importante intentar reducir el número de empalmes en el tubo, utilizando ánodos.

Los cálculos para el diseño de la protección catódica se prevé el de la fórmula de resistencia de McCoy's para ánodos únicos. En la cual se considera la corriente de salida para un sistema de ánodos gemelos, ya que éste no es igual a la suma de las dos corrientes de salida para el sistema con dos ánodos solos. La fórmula de Hallen para la resistencia verificó que la corriente de salida fue satisfecho para ánodos gemelos.

$$\text{McCoy: } R = [0.315/(A)^{0.5}][\sigma]$$

$$\text{Hallen: } R = \sigma \ln(32r/L)/4\pi r^2$$

II.4.4 Diseño del Anodo

Los cálculos para el diseño de la CP y el diseño del ánodo se realizan a menudo con tiempo anticipado a los proyectos del desarrollo de la tubería. Por lo tanto el diseño de los ánodos no es óptimo.

En tuberías enterradas, el área de superficie activa, y no el peso de los ánodos, es la dimensión del parámetro para determinar el número de ánodos requeridos para proporcionar una suficiente protección. Anodos delgados, son por lo tanto, más óptimos que ánodos gruesos, para tales tuberías.

De esta manera, basándose en la experiencia de Troll Olje Ror, el espesor del ánodo podría no exceder los 40 mm. Los ánodos usados para éstas tuberías son de 50 mm de espesor.

La longitud del ánodo es también un parámetro importante, especialmente para ánodos con un diámetro grande (40 plg.). Si la longitud es >700 mm, pueden existir problemas [34.]

II. 6 Antecedentes de la Aleación Al-Zn-Mg

La aleación aluminio-zinc-magnesio, es considerada dentro del grupo de las aleaciones aluminio-magnesio-zinc, ya que su comportamiento y estructura es mucho más próxima a éste grupo. La aleación puede ser empleada desde colada o con subsecuentes tratamientos térmicos o bien mecánicos [35]. Cada uno de éstos elementos Al, Mg y Zn presentan un potencial negativo, por lo cual pueden corroerse rápidamente.

Dentro de la aleación, el Zinc es altamente soluble en el aluminio y ejerce poca influencia sobre la microestructura, generalmente cuando se trata de una aleación sencilla como la 7072. Este mismo elemento, forma un pseudo eutéctico binario, el cual está formado de aluminio y $MgZn_2$.

Comercialmente la composición de la aleación Al-Zn-Mg cuenta con la presencia de otros elementos tales como Cu, Fe, Si, Mn. En la tabla 4, se listan los elementos existentes así como la composición límite de ellos en esta aleación.

Zn	2-8
Mg	0.5-4
Cu	0-3
Fe	0.1-0.8
Si	0.005-0.3
Cr	0-0.5
Mn	0-1.5
Ti	0-0.5
B	0-0.05
Zr	0-0.25
Ag	0-1.0
Be	0-0.10
Otros elementos	<0.05 cada uno

Tabla 4 Límites de composición para las aleaciones aluminio-zinc-magnesio



En muchas de las aleaciones que forma el aluminio, éste se encuentra formando una matriz en solución sólida, en el interior de la cual están presentes fases dispersas de los elementos aleados. La relación Zn:Mg controla el comportamiento que tiene el Zinc dentro de la aleación. De esta manera, con una razón por arriba de 2, se forma la fase $MgZn_2$, mientras que con relaciones por abajo de 2 se presenta la fase $Mg_3Zn_3Al_2$. En la tabla 5 se enumeran las fases probables que pueden hallarse en la aleación Al-Zn-Mg₂ [36].

En aleaciones adecuadamente homogeneizadas, el volumen de los elementos aleantes zinc y magnesio se encuentran en solución sólida y solamente son visibles pequeñas cantidades de sus fases; éstas fases se encuentran en forma de líneas delgadas. Algunas de éstas fases presentes son de hierro, silicio, manganeso, cromo y circonio [37].

La densidad de la aleación, se ve reducida por el magnesio y se incrementa por el resto de los elementos presentes en la aleación; para aleaciones comerciales su densidad se encuentra entre 2740 kg/m³ y 2830 kg/m³, con muchas aleaciones alrededor de 2800 kg/m³ [38-44].

Mg > 1%	Mg en solución sólida
Zn : Mg << 1	Mg_5Al_8
Zn : Mg = 1-2	$Mg_3Zn_3Al_2$
Zn : Mg > 2.2	$MgZn_2$
Con Si	Mg_2Si
Cu > Mg	$CuMgAl_2$
Cr > Mg	$Cr_2Mg_3Al_{18}$
Mn > Mg	$(MgMn)_3Al_{10}$
Zn > 3%	Zn en solución sólida
Zn < 3%	
Zn : Mg < 2.2	$Mg_3Zn_3Al_2$
Zn : Mg > 2	$MgZn_2$
Mn > Zn	Mn_3ZnAl_{24}

Tabla 5. Posibles fases para la aleación Al-Mg-Zn



Respecto al fenómeno de corrosión, la aleación Al-Zn-Mg, se comporta de manera adecuada, ya que, la resistencia a ella es aceptable, especialmente la de las aleaciones que cuentan con adiciones de cobre y zinc.

La tendencia a la segregación no es tan pronunciada, y no constituye un serio problema en muchos casos.

Bajo condiciones de colada normal el centro produce concentraciones de zinc, hierro, silicio, cobre magnesio y manganeso en los límites de grano [45,46] y la presencia en los sitios interdendríticos de zinc, magnesio y cobre que aparecen como compuestos en forma de línea delgada [47,49], sin embargo en condiciones de equilibrio esos elementos podrían ser completamente disueltos.

La solubilidad del magnesio y zinc es relativamente rápida además presentan una solubilidad suficientemente alta para disolverse completamente [50].

El Litio forma compuestos intermetálicos con el Aluminio y otros metales. Como regla general el Litio tiende a formar compuestos intermetálicos, los cuales son duros y frágiles, tienen una alta temperatura de fusión y exhiben poco deterioro cuando son expuestos a la atmósfera. Una de las aleaciones más interesantes que contienen Litio es Mg-10% Li la cual no se corroe cuando es expuesta a la atmósfera. Tal comportamiento es único después de contenidos de Li de 5% en otros metales promueve una corrosión atmosférica seria. El diagrama de fase Al-Mg-Li denota la gran solubilidad del Mg en el Li (por arriba del 90% de Mg) éste gran campo de solución sólida indica que la aleación maestra Al-Li refinada puede ser fácilmente preparada y adicionada a Mg para hacer composiciones más complejas de Al-Mg-Li. El Li tiene un tamaño atómico muy pequeño y, esto no sorprende que de los metales alcalinos y alcalinos térreos solamente el magnesio tiene una alta solubilidad en el litio.



Los eutécticos de bajo punto de fusión no han sido identificados con total certeza. El eutéctico cuasibinario Al-Mg₃Zn₃Al₂ a 762 K requiere exactamente una relación Zn:Mg de 2.5; así en muchas aleaciones los eutécticos más bajos son cualquiera de las fases ternarias AlMg₅Zn₈, Mg₃Zn₃Al₂ a 723 K o más comúnmente, AlMg₃Zn₃, Al₂MgZn₂ a 748 K [51].

La aleación Al-Zn-Mg, presenta la característica de encontrarse dentro del grupo de las aleaciones forjadas que responden a un endurecimiento por tratamientos térmicos. El conjunto de aleaciones con ésta característica son las series 2XXX (Al-Cu, Al-Cu-Mg), 6XXX (Al-Mg-Si) y 7XXX (Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu). Dentro de los tratamientos térmicos, el envejecido proporciona a cada una de éstas aleaciones mayor dureza, éste reforzamiento puede ser de endurecimiento medio y fácilmente soldable o bien de dureza alta. Considerando dentro de ésta serie a la aleación Al-Zn-Mg, ella puede clasificarse dentro del grupo que presenta un endurecimiento medio.

La dispersión de partículas precipitadas en los límites de grano en algunas aleaciones de aluminio envejecidas, ha presentado que la SCC (stress corrosion cracking) ocurre más rápidamente cuando las partículas en los límites de grano están mínimamente espaciados (corrosión por esfuerzo y fractura SCC stress corrosion cracking) [52].

II.7 Propiedades físicas y químicas del Al-Zn-Mg

El magnesio, con densidad relativa 1.74, es uno de los metales comerciales por ser muy ligero. El magnesio presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica de tipo urbana y rural (no a la atmósfera marina) debido a la formación de una película protectora de óxido. Esta película se rompe por picaduras en el aire contaminado con sales (cloruros) y hay que tomar medidas de protección como recubrimientos (p. ej. cromado). La resistencia a la corrosión disminuye con las impurezas [53].



Propiedades	Unidad	Mg	Zn	Al
No. Atómico	---	12		13
Peso Atómico	---	24.32	65.38	26.97
Estructura Cristalina	a nm	0.3203		0.4041
	c nm	0.5199		
Peso Específico A 20°C,	g/cm ³	1.74	7.14	2.70
Punto De Fusión	°C	651	419.4	660.1
Punto De Ebullición	°C	1090		2520
Densidad Relativa	---	1.74		270
Módulo De Elasticidad	---	26		26
Calor Específico 0-100°C	JKg ⁻¹ K ⁻¹	1038		917
Conductividad Térmica 20-1001°C	Wm ⁻¹ K ⁻¹	156		238
Coefficiente De Expansión Térmica 0-100°C	10 ⁻⁶ K ⁻¹	26.0		23.5
Resistividad Eléctrica	μohmcm ⁻¹	4.46-6	6.0-6	2.62-6
Valencia		2	2	3
Equivalente-G		12.16	32.69	9.00
Quivalente Elect.	mg/C	0.1260 1	0.3387	0.0931
Capacidad Eléctrica Teórica	A.h/kg	2204	820	2982
Cap. Elec. Teórica	A.h/dm ³	3836	5855	8051
Cap. Eléc. Práctica	A.h/kg	1322	738	1491
Rend. Corriente	%	60	90	50
Consumo Teórico	kg/A.año	3.98	10.69	2.94
Consumo Teórico	dm ³ /A.año	2.3	1.5	1.1
Potencial Normal A 25°C(Vvs.Ag/Agcl)		-2.63	-1.05	-1.93
Potencial Disolución Agua De Mar(Vvs.Ag/Agcl)		-1.55	-1.05	-1.85



II.8 Estructura de aleaciones Eutécticas

Las estructuras eutécticas pueden formar una serie regular de laminillas o varillas en función de la naturaleza y cantidad de fases presentes y condición de solidificación. Se han observado hasta 4 fases creciendo simultáneamente durante la solidificación, sin embargo muchos de los eutécticos usados tecnológicamente consisten de 2 fases. En general, la microestructura eutéctica tiene ciertas características similares que permiten clasificarlas arbitrariamente por su estructura. Cuando se interpretan las estructuras eutécticas es necesario considerar (1) el tipo de fases, dictadas por su cantidad y crecimiento cinético, (2) la escala o rango de tamaño, de las fases, las cuales son determinadas por la forma de la interfase sólido/líquido y la velocidad de solidificación, (3) el rango de composición.

Cuando existen dos fases con una fracción de volumen aproximado, existe una preferencia para la formación de estructuras laminares. Por otro lado, si una fase está presente con una pequeña fracción de volumen, existe entonces una tendencia para formar fase en forma de fibras. Cuando la fracción de volumen de una fase es menor que 0.3, el eutéctico probablemente será fibroso. Si el valor se encuentra entre 0.3 y 0.5, el eutéctico tenderá a ser laminar. Sin embargo las estructuras eutécticas son más complejas de lo que implica éste sencillo modelo, el cual es usado para considerar tres de sus características individuales: estructura de partícula, estructura de colonia y estructura de grano. La partícula de una fase tiene generalmente dimensiones micrométricas. Su tamaño y forma afectan fuertemente las propiedades físicas y mecánicas de los agregados eutécticos. El tamaño y la forma son afectados por la velocidad de solidificación, gradientes térmicos, enlaces atómicos, factores cristalográficos, energía interfacial, contenido de impurezas y composición de la aleación [54].

El espacio entre partículas λ , y la velocidad de solidificación R , para un sistema de aleación son relacionados por la ecuación $\lambda^2 R = \text{cte}$. Ya que el por



ciento en volumen de una fase en particular es fija, la ecuación permite determinar el efecto de la velocidad de solidificación sobre tamaño de la partícula, a partir de la velocidad conocida de un espécimen.

II.9 Principios del envejecimiento

Los requerimientos básicos para que una aleación sea sensible al envejecimiento es un decremento en la solubilidad sólida de uno o más de los elementos aleantes con decremento en la temperatura. El tratamiento térmico normalmente involucran los siguientes etapas:

Tratamiento de la solución a relativamente altas temperaturas en la región de una sola fase, para disolver los elementos aleantes.

Enfriamiento rápido o templado, usualmente a temperatura ambiente, para obtener una solución sólida sobresaturada (SSSS) de esos elementos en el aluminio.

Descomposición controlada de la SSSS para formar precipitados finamente dispersos, usualmente por envejecimiento es conveniente muchas veces una temperatura y en algunas ocasiones dos temperaturas intermedias.

La descomposición completa de una SSSS es usualmente un proceso complejo el cual puede involucrar algunos estados. Típicamente las zonas Guinier-Preston (GP) y un precipitado intermedio se pueden formar además de la fase en equilibrio. La zona GP es ordenada, en grupos de átomos ricos en soluto los cuales pueden solamente tener un espesor con uno o dos planos atómicos. Los cuales retienen la estructura de la matriz y son coherentes con ésta, aunque ellos usualmente producen tensiones elásticas apreciables. Su formación requiere movimientos atómicos sobre distancias relativamente pequeñas de modo que sean dispersados finamente en la matriz con densidades, las cuales puedan ser tan altas como 10^{17} o 10^{18} cm^{-3} . La presencia de precipitados está en función tanto del sistema de aleación y la velocidad de nucleación, como de la estructura actual.



Esta última puede influenciar grandemente en la formación de los precipitados, debido a la presencia de un gran número de sitios vacantes en la red, los cuales son retenidos por el enfriamiento.

Los precipitados intermedios normalmente son mucho más grandes en tamaño que los existentes en la zona GP y son coherentes solo en parte con los planos de la red en la matriz. Tienen una determinada composición y la estructura cristalina es ligeramente diferente con respecto a los precipitados en el equilibrio. En ciertas aleaciones, los precipitados intermetálicos pueden ser nucleados desde, o en los sitios estables de la zona GP. En otras aleaciones, ésta fase nuclea heterogeneamente en los defectos de la red, tales como las dislocaciones. La formación de los precipitados al final del equilibrio involucra menos coherencia con los patrones de la red. Esto se forma solamente a temperaturas de envejecido relativamente altas, y porque son agrupaciones atómicas dispersas, originando como resultado de ello, menor endurecimiento.

El máximo endurecimiento de las aleaciones comerciales ocurre cuando está presente una dispersión crítica de las zonas GP, o un precipitado intermedio, o ambas. En algunos casos las aleaciones que son trabajadas en frío después del templado y antes del envejecido, incrementan la densidad de dislocaciones y proveen un mayor número de sitios en los cuales ocurre la nucleación heterogenea de los precipitados intermedios [55].



CAPÍTULO

III

Desarrollo Experimental

III.1 Preparación del Material

Los lingotes de Aluminio, Magnesio y Zinc fueron adquiridos en una empresa mexicana dedicada a la producción de éstos, los cuales presentan una pureza del 99.98%. El Litio fue usado en forma de alambre con un diámetro de 5.2 mm y 99.99% de pureza con 4.5 mg/cm de Sodio (Na).

III.2 Preparación de Aleaciones Maestra

Los lingotes fueron cortados en trozos cuyo tamaño es de aproximadamente 10 cm de longitud. Posteriormente los trozos se fraccionaron a un tamaño menor, tanto los de magnesio como de zinc, mientras que los de aluminio fueron maquinados con una profundidad de 5 cm.

El proceso de corte y maquinado, se llevó a cabo utilizando cortadoras sierra horizontales y verticales dentro del taller de Maquinado del Instituto de Investigaciones en Materiales, empleando los implementos de seguridad indicados por la norma, tales como bata; goggles, guantes, etc.

El paso inmediato a seguir, consiste en limpiar el área de las fracciones cortadas, correspondientes a cada uno de los elementos Al, Mg y Zn, esto con el objeto de eliminar impurezas superficiales debido al maquinado y al transporte de los lingotes. En el caso del Al y Zn, la superficie del material se limpia usando acetona (CH_3COCH_3), esto se realiza mediante la fricción de estopa empapada de



acetona. Para el Mg, se utilizó una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) diluida al 30% con agua (H_2O).

Con la finalidad de convertir la masa de los elementos en su peso correspondiente, los lingotes de Aluminio, Magnesio y Zinc toda vez que fueron cortados en trozos, se pesaron en una balanza digital, para tener la composición necesaria de acuerdo a los cálculos realizados. Finalmente se prepara el material embazando los elementos aleantes en aluminio, listos para su fundición. De ésta manera, se preparan la carga de las aleaciones maestras de Al-Mg, Al-Zn, Al-Li.

III.2.1 Proceso de Fundición

La fusión de las aleaciones maestras se realizó por medio de un horno tipo mufla. La carga para preparar cada una de las aleaciones maestras Al-Zn, Al-Mg y Al-Li, está basada en el porcentaje en peso que presenta cada elemento en el punto eutéctico del diagrama de fase binario correspondiente. De ésta manera, obtenemos aleaciones maestras de Al-Mg, Al-Zn y Al-Li. Las condiciones para preparar éstas aleaciones consistieron en elevar la temperatura hasta la temperatura eutéctica, y mantenerla durante aproximadamente 5 minutos, a continuación, desgasificar las aleaciones con gas Argón, durante un minuto.

III.2.2 Método de colado

Como la mayoría de los metales se contraen alrededor del 4% en volumen al pasar del estado líquido al estado sólido en su punto de fusión, se tuvo cuidado de asegurar que el lingote enfriara desde el fondo hacia arriba, proponiendo la extracción de calor mediante capas paralelas laterales, enfriando con mayor rapidez en la punta de la lingotera, aumentando esta velocidad hacia la parte superior.

La técnica de colado consistió en manipular la carga caliente de 250 kg empuñando asas en ambos lados del montaje de esta, hasta colocar el crisol en el



piso para ser agitado durante 1 minuto con gas Argón, posteriormente es vaciado el metal caliente hacia la lingotera en forma de V (figura 9).

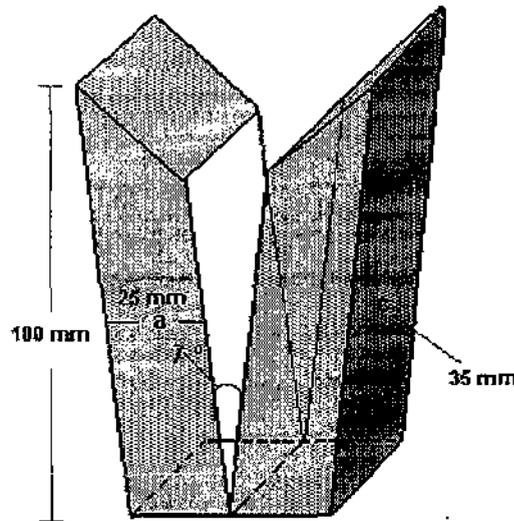


Figura 9. Lingotera de hierro gris en forma de cuña.

III.3 Preparación de Al-Mg-Zn-Li

A partir de cada una de las aleaciones maestras Al-Zn, Al-Mg, Al-Li, se realizan los cálculos necesarios para preparar la carga. Una vez que se tiene el material, se limpia la superficie con acetona para eliminar las impurezas debido al maquinado. La aleación Al-Mg-Zn-Li, se prepara con tres diferentes tipos de composición, Al-5%-at.Zn-5%at.Mg, Al-5%at.Zn-7%at.Mg, Al-7%at.Zn-7%at.Mg. El material, limpio se coloca dentro del crisol, el cual, por norma se especifica que deberá ser de acero inoxidable. Sin embargo, la fundición de una carga anterior realizada sobre éste tipo de crisol, nos permiten modificarlo, debido a que se



presentaron reacciones entre el material del baño líquido y el crisol de acero inoxidable.

III.3.1 Fundición del Al-Mg-Zn-Li

El crisol utilizado para preparar la aleación Al-Mg-Zn-Li es de grafito. Éste fue cubierto con una tapa también de grafito, la cual presenta dos orificios en la parte superior. Esta tapa, especie de campana es colocada con la finalidad de mantener al sistema aislado de una atmósfera oxidante. Puesto que al trabajar con metales de bajo punto de fusión, inferiores a los 600°C, para éste caso básicamente el Litio, la reacción con el aire es drástica debido a que es un elemento muy electropositivo. Considerando al Aluminio y Zinc, pueden trabajarse satisfactoriamente, el aluminio por ejemplo, se protege con una delgada película de óxido, por lo que se puede manejar en aire aun a temperaturas muy por encima de su punto de fusión. Tomando en cuenta las reactividades de los elementos aleantes, de tal manera, que pueda llevarse a cabo la fusión de la aleación, Al-Mg-Zn-Li, bajo una atmósfera inerte, evitando así, la oxidación violenta del Mg con el Oxígeno. El utilizar atmósferas controladas se hace con el fin de regular la composición de la aleación, evitando pérdidas totales de los elementos reactivos.

El rango de temperaturas en el que se efectúa la fusión es de 700°C a 850°C, las que son controladas por un termopar que se encuentra en la parte superior de la cámara, en el horno tipo mufla. Durante la fundición de la carga, se adaptó a la campana de grafito, un conducto para gas, para prevenir la oxidación u otro ataque atmosférico durante el calentamiento y fusión de la carga. Utilizándose Argón, por ser éste completamente inerte a todos los metales. Dado que el flujo de gas enfriará al líquido, éste será recalentado a una temperatura superior por tan solo 100°C.



III.3.2 Proceso de vaciado

Mediante un conducto de acero inoxidable recubierto por una solución de etanol y , se le hace pasar una corriente de Argón durante un minuto por la parte superior del crisol, cuyo propósito es agitar el fundido para mezclar homogéneamente a los elementos aleantes en la base de aluminio y además, elevar las partículas indeseables para que sean mezcladas con la escoria del baño líquido. Al realizar el colado del baño líquido es necesario limpiar el fundido, para ello iniciamos retirando la campana de grafito que cubre al crisol para posteriormente, retirar toda la escoria que exista en el fundido, finalizando con el colado de la aleación en estado líquido sobre moldes de hierro gris.

Al igual que en el caso del crisol, el molde había sido considerado del elemento cobre, sin embargo, en experimentos anteriores éste tipo de moldes reaccionaron con el baño líquido generando vapores, los cuales posiblemente sean dañinos para la salud, por lo que fue substituido por moldes de hierro gris.

El molde a utilizar consiste en dos piezas de hierro gris que cuenta con las siguientes medidas 1x5x10 cm. Los rectángulos de hierro gris son colocados paralelamente dentro de una base de madera que cuenta con un interior en forma de V. Esta cavidad está cubierta de una fibra térmica para evitar la combustión de la madera al momento de ser vaciado el baño líquido. Como puede verse en el siguiente esquema.

Las piezas del molde introducidas presentan una apertura de un centímetro en la parte superior, el cual es proporcional a un grado en la punta.

III.4 Preparación de probetas

El lingote obtenido tiene una base de 1 cm, con un ancho de 5 cm y una longitud de 10cm. El lingote es seccionado longitudinalmente con un ancho de 1 cm con cortadoras verticales y horizontales. Estas probetas serán desbastadas con una serie de lijas que van desde #80 hasta #600, pasando por #240, #320 y #400. Posteriormente serán pulidas utilizando un paño microcloth y un abrasivo



de alúmina de 1.0μ , 0.3μ y 0.05μ . Esto con la finalidad de obtener una superficie final con terminado a espejo, sobre la cual se realizará un estudio metalográfico, así como varios análisis para su caracterización.

III.5 Tratamiento Térmico

Ya que la aleación Al-Mg-Zn, se encuentra en el grupo de las aleaciones tratables térmicamente, a nuestra aleación se le aplicará un tratamiento térmico de envejecido con la finalidad de propiciar la formación de un número mayor de finos precipitados. Estos tratamientos térmicos se efectuarán siguiendo el orden que está especificado en la tabla 8.

Temperatura	Tiempo
400 °C	5 hr
400 °C	1 hr
400°C + 160 °C	5 hr + 2 hr

Tabla 8. Temperatura y tiempo de los procesos de envejecido

III.6 Caracterización microestructural

La caracterización de la aleación base Aluminio, Al-Mg-Zn-Li, se realiza en cada una de las diferentes composiciones, Mg5%-Al, Zn5%-Al, Mg7%-Al, Zn7%-Al, Mg7%-Al, Zn5%-Al, así como también bajo la condición de colada y, con cada uno de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos. Para llevar a cabo tal caracterización, se da inicio empleando diferentes técnicas, las cuales se mencionan a continuación:



III.6.1 Técnica De Difracción De Rayos-X

Es empleada para determinar las fases presentes en la aleación; para ello la probeta una vez pulida, es seccionada en tres partes, debido a que existe en cada región de la probeta diferente velocidad de enfriamiento. Esta técnica se realiza con un Difractómetro Siemens D500 con 30kV y 20mA, a una velocidad de barrido 2° , con un ángulo $2\theta/\text{min}$ y una radiación de $\text{CuK}\alpha$. Una vez obtenidos los difractogramas son analizadas manualmente para determinar con mejor exactitud, cada uno de los picos presentes, y conocer la fase a la que pertenecen. Para hacer la identificación se hace uso de los files existentes a cada una de las fases que presenta ésta aleación.

III.6.2 Microscopía Óptica

Para observar la microestructura en el microscopio óptico, las probetas deben estar terminadas a pulido espejo.

La caracterización de las probetas en el microscopio óptico se llevó a cabo bajo dos condiciones, en la primera la probeta no es tratada con un reactivo químico para su ataque, esto para no revelar la microestructura de la aleación. En el segundo caso, la probeta es atacada con el reactivo de Keller. Son consideradas ambas condiciones debido a que según la norma ASTM E-47 existen precipitados con tamaño menor a 2μ , los cuales pueden ocultarse durante el ataque químico¹⁴³. Estas condiciones son llevadas a cabo para la probeta en condición de colada así como para las envejecidas térmicamente.

Tanto para las probetas antes de ser atacadas químicamente como posterior a su ataque, en condición de colada y bajo los tratamientos térmicos, se toman fotomicrografías de la microestructura. Con las micrografías existentes se realiza una comparación, de ésta manera se identifica si existen precipitados que se hallan oculto durante el ataque y presentar la evidencia. El microscopio utilizado para la caracterización es un microscopio óptico Olympus-Zeiss



III.6.3 Microscopia Electrónico De Barrido

Está técnica se realiza para conocer la naturaleza y tipo de fases, así como determinar la composición de cada elemento dentro de la aleación. Las probetas pulidas a espejo y atacadas químicamente con el reactivo keller, son analizadas a diferentes ampliaciones tanto en matriz como límite de grano y también en los espacios interdendríticos. Con ello se determinaron los diferentes tipos de precipitados, su tamaño, forma y composición. La caracterización se lleva a cabo en un microscopio electrónico de barrido Steroscan 440, conectado a un detector oxford pentafel de Si con ventana de Be y resolución de 163 eV para realizar el análisis químico mediante Espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

III.6.4 Microscopia Electrónico De Transmisión

Este estudio se lleva a cabo para ubicar la posición de las fases primarias y secundarias, tanto en matriz como en límite de grano.

Las muestras fueron preparadas, desbastando la superficie con papel lija de agua No. 600, hasta un espesor de aproximadamente 70μ , posteriormente fueron pulidas electrolíticamente con una solución alcohólica de ácido fosfórico (H_3PO_4), por el Método de la Ventana. En seguida, se limpiaron con agua destilada y alcohol eliminando los residuos de la solución electrolítica. A continuación fueron observadas al Microscopio de Trasmisión JEOL 2100, equipado con un microanalizador SDW.

III.7 Caracterización Electroquímica

Para llevar a cabo el estudio electroquímico, se prepararon muestras de $1cm^2$, tanto en la condición de colada, así como en los diferentes tratamientos térmicos, es decir a las temperaturas de $400^\circ C$ (5 hr) y $400^\circ C$ (5 hr) + $160^\circ C$ (2 hr).

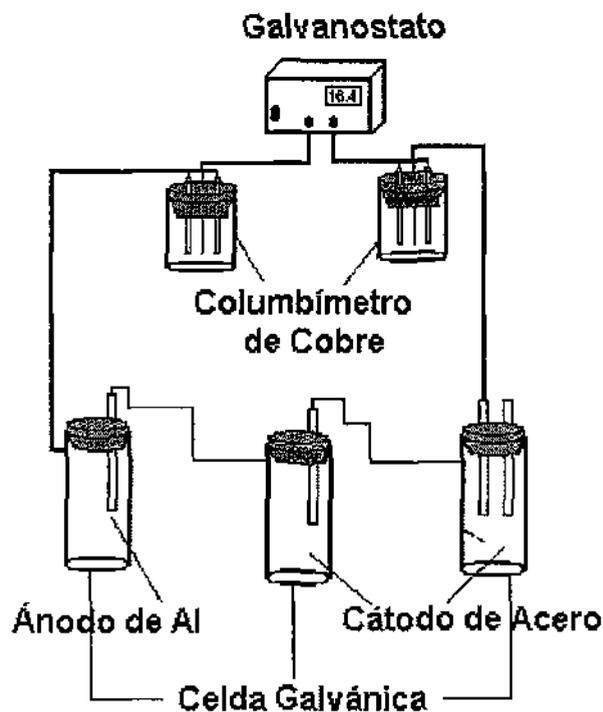
La caracterización electroquímica se realizó por medio de una celda de tres electrodos inmersos en agua de mar sintética (NaCl 3%) a temperatura ambiente. Se pretende conocer el mecanismo de corrosión, el cual se estudiará por medio de la técnica de impedancia electroquímica, y la técnica de ruido electroquímico.



III.7.1 Impedancia Electroquímica

Esta técnica está basada en el análisis de la respuesta de la interfase de corrosión cuando se le aplicó un potencial en forma de onda senoidal sobre un rango de frecuencia (ω) de 10Khz a 100mHz (en 5 puntos de cada 10), de tal modo que se pueden realizar mediciones de impedancia Z (ohms.cm²) de la celda electroquímica. El voltaje impuesto es una corriente directa de 10mV. La razón por la cual se aplica un pequeño voltaje es para no producir disturbios en los procesos de corrosión electroquímicos.

Las mediciones por espectroscopia de Impedancia Electroquímica fueron realizadas utilizando un potencióstato ACM Instruments, Auto AC. FRA El equipo fue controlado usando una Computado Personal que trabaja con un software de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) también de ACM.





El diseño de la celda electroquímica para ésta técnica, es de tres electrodos de uno de trabajo de referencia y un auxiliar, conectados a un potencióstato (figura).

Las muestras de Al-Mg-Zn-Li (electrodo de trabajo) fueron colocadas en un porta muestra, con un área de exposición de 1 cm^2 la cual se encontraba en contacto con el electrolito (solución de agua de mar sintética). Como electrodo auxiliar, se utiliza un calibrador de Platino (Pt). Empleando un electrodo de calomel (SCE) como electrodo de referencia.

III.7.2 Preparación del Electrodo de Trabajo

La superficie del electrodo de trabajo, (Al-Mg-Zn-Li), fue preparada especialmente para su análisis. Su preparación consistió en lijar la superficie con papel esmerilado para agua No. 1200 de Carburo de Silicio (SiC), con la finalidad de tener una superficie plana. Posteriormente se lleva la muestra hasta un acabado espejo, utilizando para ello, se utilizan paños de fieltro embebidos en polvos alúmina (Al_2O_3) de $3 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.

Finalmente la muestra es atacada con una base débil, mediante la inmersión de las probetas en el interior de un vaso de precipitado que contiene el álcali de Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.1M en solución acuosa durante 5 minutos. Para limpiar la superficie de los residuos del Hidróxido de Sodio, limpia sumergiéndola en una vaso de precipitado que contiene agua bidestilada, la muestra es agitada levemente durante un minuto. Inmediatamente después es depositada en la solución de prueba (agua de mar sintética).



III.7.3 Ruido Electroquímico

Se basa en el comportamiento del potencial de corrosión en función del tiempo. A través de éstos datos, es posible determinar el tipo de Corrosión ya sea generalizada o localizada, que se lleve a cabo durante el proceso.

Por ser una técnica no perturbativa, se obtienen fluctuaciones de potencial y corriente en función del tiempo a circuito abierto. Las pruebas tienen una duración de 24 horas, tomando datos a cada hora.

Para éste tipo de prueba, se tiene un arreglo de dos electrodos de trabajo (aleación AL-Mg-Zn-Li) y un electrodo de referencia (electrodo de calomel) usando un potencióstato marca ACM Instruments, Auto AC. FRA.



CAPÍTULO

IV

Presentación de Resultados

IV.1 Resultados Preliminares

Durante el desarrollo de este trabajo y específicamente durante la fusión, se obtuvieron resultados inesperados; de los más importantes se encuentran: 1) la pérdida de material durante el proceso de fundición, 2) la existencia de porosidad a lo largo del lingote de colada, entre otros.

La presencia en un lingote de colada utilizado como material anódico de problemas del tipo porosidad así como de rechupes, atrapamiento de escoria y oxidación; propician que la corrosión del material utilizado como ánodo no sea uniforme, siendo por el contrario del tipo conocido como picaduras[53]. Lo cual origina la falla del ánodo en operación por lo que el material a proteger se encuentra expuesto un ambiente agresivo y por lo tanto a perder funcionalidad. Por tales razones, es conveniente considerar todos los aspectos para un cuidadoso proceso de fundición.

Considerando los inconvenientes encontrados durante la fusión del baño, fue posible a partir de ellos, proponer mejoras al sistema. Los inconvenientes ocurridos así como las propuestas realizadas, serán presentadas a continuación.

IV.1.1 Proceso de Fundición

La primera fundición realizada, fue para obtener directamente de la materia prima Al, Mg, y Zn, la aleación Al-Mg-Zn-Li. Sin embargo, se presentó el inconveniente de no poder colar el baño líquido, debido al diseño del sistema de colado por gravedad utilizado. Este consistió de un horno de resistencia cuya cámara de fusión presenta dimensiones de 30x25x40 cm. En ésta cámara se



coloca un crisol de acero inoxidable con las mismas dimensiones. El sistema se encuentra a una altura del piso de aproximadamente 1m, el cual cuenta con una perforación por la parte inferior del crisol, la que permite el flujo del líquido y la vez lo evita cuando se encuentra puesto en él, una barra de soporte de acero inoxidable (atravesador) de acero inoxidable. Esta perforación, de 2.5 cm de diámetro, tenía la finalidad de que el baño líquido fluyera hacia el molde de 76 cm. Entre el flujo del baño líquido desde el horno y conducto hacia el molde, la distancia era de aproximadamente 15 cm. Por lo que debido a diferencias de temperatura entre el conducto de colada y la temperatura del baño, la aleación se solidificaba antes de llegar al molde. La finalidad del diseño era mantener protegido el baño líquido durante el colado, lo cual se lograría por la capa de escoria.

Por la precaución de evitar accidentes, el baño líquido fue enfriado en el interior del crisol durante 24 hrs. Este inconveniente sugirió que el diseño del sistema de colado a utilizar era inadecuado, proponiendo el sistema tradicional por decantación, para los siguientes experimentos.

Con la finalidad de evitar contaminaciones con grafito o alúmina, se usó un crisol de acero inoxidable, sin embargo, debido a reacciones observadas entre el lingote de colada y el crisol de acero inoxidable, ya que parte de la superficie del lingote se encontró adherida a la pared del molde, por ello, se determina modificar el material utilizado para el crisol, por lo que se propuso reemplazarlo por un crisol de grafito. Observando mediante resultados de composición química que no existe contaminación por el carbono del crisol en las probetas.

De ésta primera fundición, se realizó análisis de rayos X, para determinar las fases presentes en la aleación. El difractograma y las fases halladas se presentan en la tabla 11. Así mismo, se realizaron análisis químicos para conocer la composición química de los elementos componentes en esta aleación. Con ello corroborar si el proceso de fundición es óptimo y se recuperan las cantidades de



aleantes adicionados. Los resultados de composición en por ciento atómico, están esquematizados en la tabla 12.

Es conveniente mencionar, que no es posible conocer el contenido de Litio en la aleación, ya que no existe el estándar para referencia. Por lo que, en todos los experimentos efectuados, no se reportará el contenido de Litio.

# pico	d(A)	I/I ₀	Fase
1.	1.222	100.00	Al
2.	1.2175	77.19	Al _{0.71} Zn _{0.29}
3.	1.4261	26.10	LiMgZn
4.	2.0776	25.26	LiMg ₂ Zn ₃
5.	2.0214	23.29	Al
6.	2.3450	11.24	Al

Tabla 11. Valores de distancia interplanar "d", por ciento de intensidad de cada pico y su correspondiente fase. Primera aleación Al-Mg-Zn-Li

Elemento	Composición (%)
Al	96.27
Mg	0.30*
Zn	4.03

Tabla 12. Composición química de la aleación Al-Mg-Zn-Li.

Estos primeros resultados permitieron evaluar la composición final del lingote, en donde se nota la ausencia de un gran contenido en magnesio, el cual es probable que la casi totalidad de éste elemento se haya perdido durante la fundición por la oxidación con el oxígeno del aire, estimándose una pérdida del 94% at de Mg. El zinc, sin embargo, permanece casi inalterable, calculándose una pérdida de solamente el 19.00 %. Sugiriendo que el zinc haya formado óxidos los cuales fueron a formar parte de la escoria.



A pesar de que en los análisis por rayos-X, existen picos de moderada intensidad (3,4), que representan a fases conteniendo a Mg (LiMgZn , LiMg_2Zn_3), es probable que la mayor parte de este elemento se haya perdido durante el proceso de fundición, ya sea, por una excesiva oxidación o bien por residuos durante la eliminación de escoria. Pues se observó durante el proceso de fundición el desprendimiento de vapores blancos, considerándolos como consecuencia de la oxidación del magnesio. Así mismo, se observaron destellos brillantes de luz blanca en la escoria, característica propia del magnesio al ser quemado.

IV.1.2 Diseño del molde.

El molde para el colado con dimensiones de 70x8x8, y un espesor de pared de 0.5 mm fabricado de cobre, presentó serios problemas debido a su diseño, figura 13. El propósito de que el material utilizado fuese cobre, y la importancia en el espesor de pared, se debe al objetivo de obtener valores altos de velocidad de enfriamiento (aproximadamente 100 K/s) durante la solidificación. Esto debido a que, es posible obtener tamaños de grano cercanos a $15\mu\text{m}$, así como evitar la presencia de partículas en los límites de grano, evitando de ésta manera, la formación de microceldas de corrosión con lo cual se promueve el mecanismo de corrosión uniforme. La importancia dada a éste tipo de corrosión se debe a que el desgaste homogéneo del material utilizado como ánodo de sacrificio, limita la magnitud del voltaje y la capacidad de corriente suministrada por el material anódico; tales características electroquímicas propician el sacrificio del ánodo y permiten mayor eficiencia para la estructura a proteger.

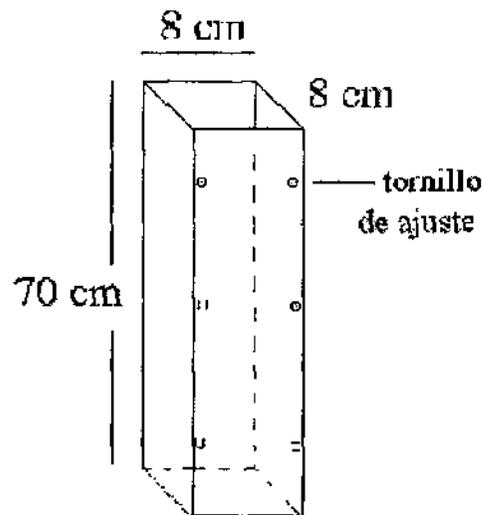


Figura 4.1. Molde de Cu, utilizado al inicio del trabajo.

Durante el segundo proceso de fundición, al colar el baño líquido, la mayor parte de la aleación se perdió por las uniones entre las paredes del molde (figura 4.2), a pesar de haber tomado precauciones en contra de ello. Así mismo, durante el colado se observó el desprendimiento de una cantidad apreciable de vapores en el momento de hacer contacto el baño líquido con el cobre del molde. Esto nos revela que a altas temperaturas existe una reacción entre el aluminio y los elementos aleantes (Mg y Zn) con el cobre. Esto nos llevó a elegir al hierro gris como el material candidato para hacer el molde. Este material es elegido debido a que no se ha reportado la presencia de reacciones en presencia de Al, Mg o Zn.



Figura 14. Material recuperado después del colado de la aleación Al-Mg-Zn-Li. Se observa la gran pérdida de material durante el colado.



Durante el desarrollo de un segundo proceso de fundición, se diseñó un molde en forma de "V" de 10x15x5 cm, el cual consistió en dos placas de hierro gris, con la finalidad de determinar la velocidad de enfriamiento a lo largo del lingote. Esta velocidad de enfriamiento, se estima del orden de 100 K/s en la parte superior y 1000 K/s en la parte inferior del lingote.

La colada llevada a cabo en éste molde, dio como resultado un lingote en forma piramidal con un grado de apertura en la punta (figura 15). Este lingote fue caracterizado vía difracción de rayos-X por el método de polvos, con la finalidad de determinar las fases presentes, la microestructura así como la composición final de la aleación. Estos resultados aunados a los de composición química, son presentados en las siguientes tablas (13, 14).

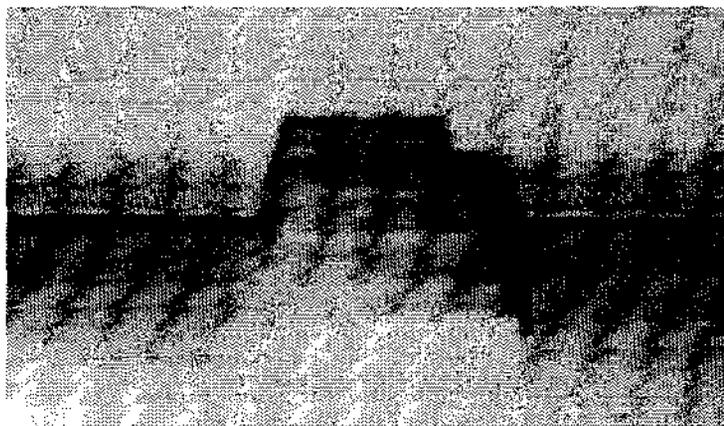


Figura 15. Lingote obtenido a diferentes velocidades de enfriamiento, a partir de un molde en forma de "V"

Debido a que a lo largo de la muestra se presenta diferente velocidad de enfriamiento, existe la probabilidad de que hayan mapas de fases en función de la velocidad. Por esta razón, se analizaron tres zonas de la muestra, figura 16.

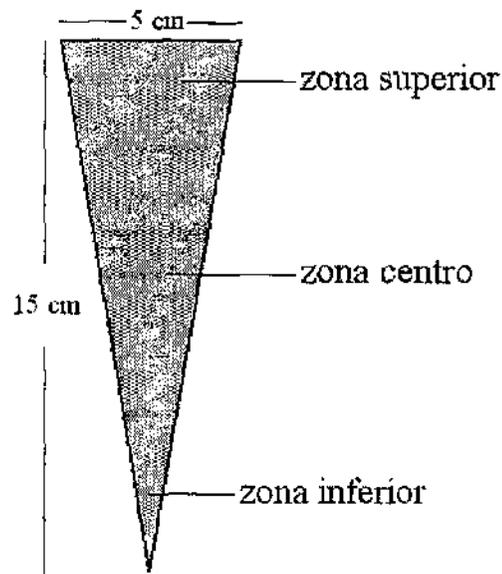


Figura 16. Proyección plana de lingote de colada, seccionada en tres partes para su estudio.

Elemento	Composición (%)		
Al	94.20	94.92	95.31
Mg	-1.93*	-0.62*	-0.12*
Zn	3.87	4.46	4.57

Tabla 13. Composición química de la aleación Al-Mg-Zn-Li

# pico	d(A)	I/Io	Fase
1.	2.3460	100.00	Al
2.	2.0246	40.68	Al
3.	1.4326	18.67	Mg ₂ Zn ₁₁
4.	1.2220	17.13	Al
5.	1.1703	5.63	Zn
6.	2.2890	5.36	Mg ₂ Zn ₃ ,
7.	2.4179	4.71	Mg ₂ Zn ₃
8.	0.9390	4.70	Li

Tabla 14. Identificación de precipitados en la aleación Al-Mg-Zn-Li, (zona superior).



Estos análisis, presentan picos que corresponden a una intensidad muy baja, con una intensidad menor a 5.00%, debido a ello, son descartados considerando únicamente aquellos que se encuentran enlistados

# pico	d	% I	Fase
1.	2.3369	100.00	Al
2.	2.0248	39.90	Al
3.	1.4327	18.33	LiZn
4.	1.2220	16.26	Al
5.	2.2849	5.76	Mg ₂ Zn ₃
6.	1.1703	5.69	Zn
7.	2.4158	5.02	MgZn ₂
8.	0.9060	5.01	Zn
9.	0.9306	4.88	Li

Tabla 15. Valores de distancia interplanar "d", por ciento de intensidad de cada pico y su correspondiente fase. Zona central de la probeta.

# pico	d	% I	Fase
1.	2.3379	100.00	Al
2.	2.0229	40.48	Al
3.	1.4320	18.99	Mg ₂ Zn ₁₁
4.	1.2212	16.31	Al
5.	2.2834	6.92	Mg ₂ Zn ₃
6.	2.4128	6.15	Mg ₂ Zn ₁₁ ,
7.	2.0745	5.15	LiMg ₂ Zn ₃
8.	1.1697	5.17	Zn
9.	0.9313	4.31	Li
10.	0.9062	4.87	Zn

Tabla 16. Fases existentes en la zona inferior de la aleación Al-Mg-Zn-Li.



Los resultados de composición anteriores, indican la necesidad de mejorar el proceso de fundición, ya que no se obtuvo la composición calculada. La cual es importante debido a que la presencia de mayor número de fases finas, permite obtener mejores eficiencias de drenado de corriente, y esto a su vez proporciona un material útil para su uso como ánodo de sacrificio.

De los análisis de Rayos X, no se observa una diferencia marcada respecto a las fases presentes en cada zona, si bien los resultados de composición indican la ausencia de magnesio y la pérdida de ciertas cantidades de zinc, las fases arrojados por el análisis de rayos-X, solamente varían por la presencia de LiMg_2Zn_3 en la zona inferior y LiZn en la zona centro.

Debido a la reactividad del Mg y el Li no asegura su total recuperación, se fabrican aleaciones maestras para cerciorados de obtener la mayor composición de los elementos aleantes.

IV.2 Aleaciones Maestra

Se realizaron aleaciones de Al-Mg, Al-Zn y Al-Li. Las cuales fueron caracterizadas vía análisis químico, para conocer su composición. Reportándose tales resultados en las tablas 17 y 18 respectivamente. Estos resultados constituyen un promedio estadístico, el cual esta basado en cinco diferentes análisis químicos realizados en zonas diferentes de las muestras correspondientes a cada aleación.

Elemento	Composición (%)
Al	94.80
Mg	5.20

Tabla 17. Composición química de la aleación Al-Mg



Elemento	Composición (%)
Al	87.08
Zn	12.92

Tabla 18. Composición química de la aleación Al-Zn.

A partir de estas aleaciones, las cuales nos aseguran la presencia de los elementos Mg y Zn, se procedió a obtener la aleación Al-Mg-Zn-Li a tres diferentes composiciones, con la finalidad de determinar cual de ellas presenta el mayor número de precipitados y a la vez confirmar la presencia de magnesio, zinc y litio en la aleación.

IV.3 Obtención de la Aleación Al-Mg-Zn-Li

Los lingotes resultantes presentaron una forma piramidal, y dimensiones de 1 cm en la base y 10 cm de altura con un ángulo de 1° . Estos lingotes corresponden a cada una de las composiciones Al-5% at Zn-5% at Mg, Al-5% at Zn-7% at Mg y Al-7% at Zn-7% at Mg. En los lingotes obtenidos a diferencia del anterior, la porosidad es mínima. La influencia de la porosidad se encuentra reflejada en la corrosión del material en operación, puesto que propicia la corrosión por picadura. Al ser la corrosión no uniforme sobre la superficie del ánodo, la estructura a proteger se encuentra expuesta a fallas.

La importancia de la forma como ya se mencionó, radica en la influencia que tiene la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura de la aleación. Dado que esta tiene un impacto importante sobre la calidad de un lingote. Son deseables velocidades muy altas para que ellas permitan obtener finos espaciamientos entre los brazos dendríticos, lo cual, alternadamente reduce la microsegregación en regiones interdendríticas.

Los resultados de velocidad de enfriamiento, reportan valores aproximados de 20 K/s en la parte superior que presentaba un espesor de 20mm; 50 K/s en el centro que cuenta con un espesor de 5.0 mm y 180 K/s en la zona inferior de la



muestra cuyo espesor es de 1.5 mm. Los resultados de tales velocidades se moldean en forma de cuña encuentran esquematizados en la siguiente

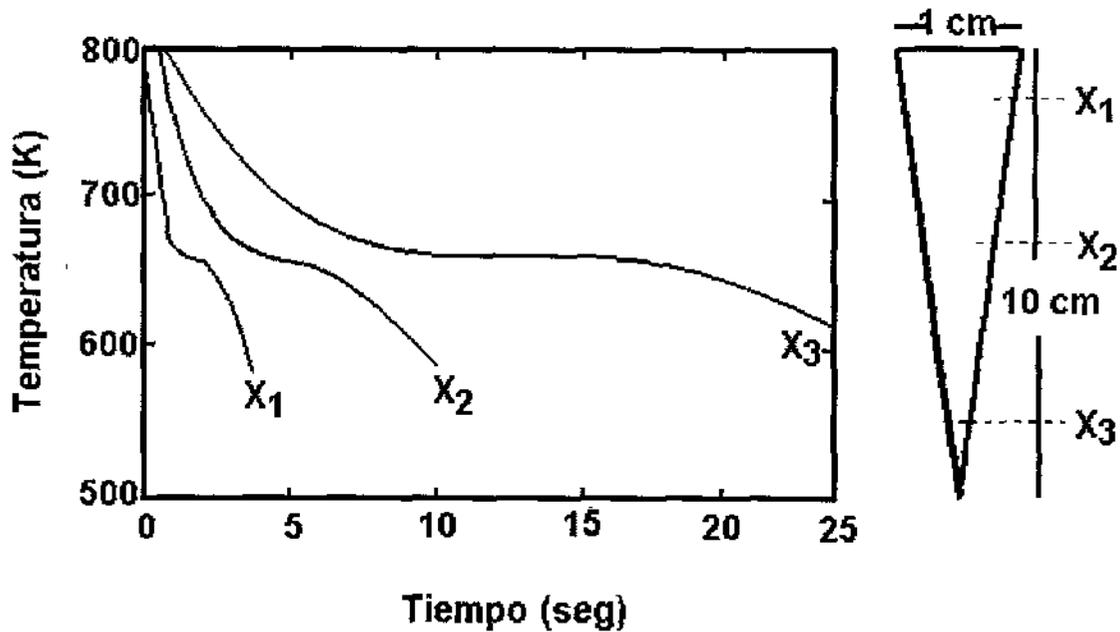


Figura 17 . Curvas de enfriamiento para la aleación Al-Mg-Zn-Li

Cada uno de los tres lingotes resultantes a diferente composición química, fueron analizados arrojando los siguientes resultados.

Elemento	Composición (%)
Al	92.09
Mg	4.68
Zn	3.22

Tabla 19. Composición química de la aleación Al-7%Mg-7%Zn-Li en la condición de colada.



Elemento	Composición (%)	
Al	94.72	94.87
Mg	2.89	2.04
Zn	2.39	3.09

Tabla 20. Composición química de la aleación Al-Mg5%-Zn5%-Li en la condición de colada.

Elemento	Composición (%)	
Al	93.91	94.12
Mg	3.38	3.41
Zn	2.71	2.47

Tabla 21. Composición química de la aleación Al-Mg7%-Zn5%-Li en la condición de colada.

La composición química, reporta ciertas pérdidas en los elementos aleantes, sin embargo se fue posible mantener una composición considerable para la aleación Al-7%Mg-7%Zn. Debido a que esta aleación presenta la mayor composición, siendo esta condición indispensable para la formación de un mayor número de precipitados, es seleccionada para realizar la caracterización microestructural comprendida por el microscopio óptico, y de barrido, así como los análisis de rayos X para determinar las fases presentes. Esta caracterización se considera desde la condición de colada, al igual que para los tratamientos térmicos a 400°C durante 5 hrs y a 400°C (5 hr) + 160°C (2hr).

IV.4 Tratamiento Térmico

Dado que se tiene referencia acerca de que las aleaciones Al-Mg-Zn, pertenecen al grupo de aquellas que pueden sufrir precipitación al ser tratadas térmicamente, pudiendo conducir a la formación de uno o más precipitados finamente dispersos, se preparan dos condiciones de temperatura y tiempo para efectuar sobre la aleación un tratamiento térmico a 400°C (5 hr) y 400°C (5 hr) + 160°C (2hr), debido que a 400°C precipitan fases del tipo Al_3Mg_2 y $Al_2Mg_3Zn_3$, y a



160°C la fase δ' Al-Li, que asegura una precipitación fina de estas fases, posteriormente fueron enfriados con agua, para permitir una fina dispersión de fases intermetálicas, evitando así la pasivación del ánodo.

Durante el tratamiento térmico de 5 horas a 400°C, se realizó a cada hora del tratamiento, una preparación metalográfica a la muestra con la finalidad de tener un seguimiento del efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura, así como en la formación de los precipitados. Esta secuencia también tiene el objetivo determinar las condiciones de temperatura y tiempo para el tratamiento térmico que conlleve a obtener mayor número de precipitados sin que por ello, existan pérdidas de los elementos aleantes. Por lo que se presentan a continuación fotomicrografías representativas de cada tratamiento durante las 5 hrs.

IV.5 Caracterización microestructural

En las muestras, existe también la selección de la zona de trabajo. Puesto que, dentro del lingote existe diferente velocidad de enfriamiento, aquella que presentan la mayor velocidad es la indicada teóricamente para obtener una mejor microestructura. Sin embargo, dada la velocidad de enfriamiento alcanzada en la punta (aproximadamente 180 K/s), es necesario utilizar técnicas sofisticadas de solidificación, como es el caso de la solidificación rápida. El problema actualmente se debe a que las industrias no emplean para el proceso de solidificación este tipo de técnicas, las cuales por ser más costosas, no existen fundamentos para asegurar que puedan llegar a ser utilizadas en un futuro cercano. Estas características, implican seleccionar el área superior del lingote para su caracterización microestructural, cuya velocidad de enfriamiento es del orden de 20 K/s. Siendo en esta zona donde se lleve a cabo los análisis para la identificación de precipitados.

Del análisis de composición química realizado a cada uno de los lingotes, se tomó aquel que presentó mayor cantidad de elemento aleantes, así como la zona



superior de esta muestra, como ya se ha mencionado. La caracterización microestructural realizada a aquella muestra que presenta mayor composición de los elementos aleantes, tiene la seguridad de que en éste material existe la presencia de mayor número de fases precipitadas. Por lo que el resultado de los análisis son los siguientes:

IV.5.1 Difracción De Rayos-X

En efecto, para tener una información cualitativa de la fases presentes en los lingotes de aluminio con y sin tratamiento térmico, se llevó acabo un estudio por difracción de rayosX. De los datos colectados, se obtuvieron siete picos de los especímenes en todas las condiciones, es decir, en la condición de colada, envejecida a 400°C (5 hr) y envejecido a 400°C (5 hr) + 160°C (2 hr).

Puede considerarse que el pico principal ($d = 2.34$), corresponde a la solución sólida α -Al. Sin embargo a ésta magnitud de intensidad, pertenecen fases binarias MgZn, Mg₄Zn₇, AlMg. En el difractograma también, fue detectada la presencia de precipitados binarios del tipo MgZn, AlMg y AlLi. Así como precipitados ternarios del tipo AlMg₄Zn₁₁, Al₂MgLi, Al₂Mg₃Zn₃. Las especies de precipitados y su respectiva descripción se presentan en las tablas 22, 23 y 24 correspondientes a cada condición investigada. Un interesante resultado de los difractogramas de rayos X se encuentra en el incremento de la intensidad relativa (I/I_0) de los picos II,II y VII para ambas condiciones de envejecido, indicando desde un punto de vista cualitativo la precipitación o el crecimiento de partículas las cuales contienen Li.



# picos	d(A)	I/I ₀	Fase
1.	2.34	100	α -Al, MgZn, Mg ₄ Zn ₇ , Mg ₇ Zn ₃ , AlMg, Al ₃ Mg ₂ , Al ₄ Li ₂ , AlMg ₄ Zn ₁₁
2.	2.028	19	α -Al, AlMg ₄ Zn ₁₁ , Al ₂ MgLi
3.	1.434	44	α -Al, MgZn, MgZn ₂ , Mg ₁₇ Al ₁₂ , LiZn, LiMgZn, Al ₃ Mg ₂
4.	1.224	38	α -Al, AlMg, AlLi
5.	1.172	5	Al _{0.9} Li _{34.3} Mg _{64.5} Zn
6.	0.932	6	α -Al, Al _{0.71} Zn _{0.29} , Al ₂ Mg ₃ Zn ₃

Tabla 22. Aleación Al-7%atMg-7%atZn en la condición de colada. Valores de distancia interplanar "d", por ciento de intensidad de cada pico y su correspondiente fase.

# picos	d(A)	I/I ₀	Fase
1.	2.334	100	α -Al, MgZn, Mg ₄ Zn ₇ , Mg ₇ Zn ₃ , AlMg, Al ₃ Mg ₂ , Al ₄ Li ₂ , AlMg ₄ Zn ₁₁
2.	2.023	53	α -Al, AlMg ₄ Zn ₁₁ , Al ₂ MgLi
3.	1.432	49	α -Al, MgZn, MgZn ₂ , Mg ₁₇ Al ₁₂ , LiZn, LiMgZn, Al ₃ Mg ₂
4.	1.223	38	α -Al, AlMg, AlLi
5.	1.171	5	Al _{0.9} Li _{34.3} Mg _{64.5} Zn
6.	0.932	6	α -Al, Al _{0.71} Zn _{0.29} , Al ₂ Mg ₃ Zn ₃

Tabla 23. Aleación Al-7%atMg-7%atZn, en la condición de envejecido a 400°C. Valores de distancia interplanar "d", por ciento de intensidad de cada pico y su correspondiente fase.



# picos	d(A)	I/I ₀	Fase
1.	100	2.344	α -Al, MgZn, Mg ₄ Zn ₇ , Mg ₇ Zn ₃ , AlMg, Al ₃ Mg ₂ , Al ₄ Li ₂ , AlMg ₄ Zn ₁₁
2.	35	2.028	α -Al, AlMg ₄ Zn ₁₁ , Al ₂ MgLi
3.	54	1.435	α -Al, MgZn, MgZn ₂ , Mg ₁₇ Al ₁₂ , LiZn, LiMgZn, Al ₃ Mg ₂
4.	14	1.224	α -Al, AlMg, AlLi
5.	4	1.172	Al _{0.9} Li _{34.3} Mg _{64.5} Zn
6.	5	0.932	α -Al, Al _{0.71} Zn _{0.29} , Al ₂ Mg ₃ Zn ₃

Tabla 24. Identificación de precipitados y/o intermetálicos por rayos-X, en la condición de de envejecida a 400°C (5hr). + 160°C (2 hr)

IV.5.2- Microscopia Optica

Mediante el microscopio óptico, se observa una estructura dendrítica (figura 18), esperada debido a la que el Aluminio, el cual forma la base de la aleación, cuenta con la característica de formar estructuras dendríticas. Se detecta también, la presencia de precipitados con diferente morfología como lo son; esféricos y alargados. Los precipitados de forma esférica son hallados en la matriz de α -Al (figura 19), en su mayoría, mientras que los precipitados con morfología alargada se observan en los espacios interdendríticos (figura 20). En el espacio interdendrítico, se hacen visible por lo menos tres diferentes tipos de especies,

- 1) una fase clara, probable eutéctico en la mayoría de los espacios interdendríticos
- 2) un fase oscura en algunas áreas de entre las dendríticas
- 3) la formación de precipitados tanto en matriz como en límite de grano.

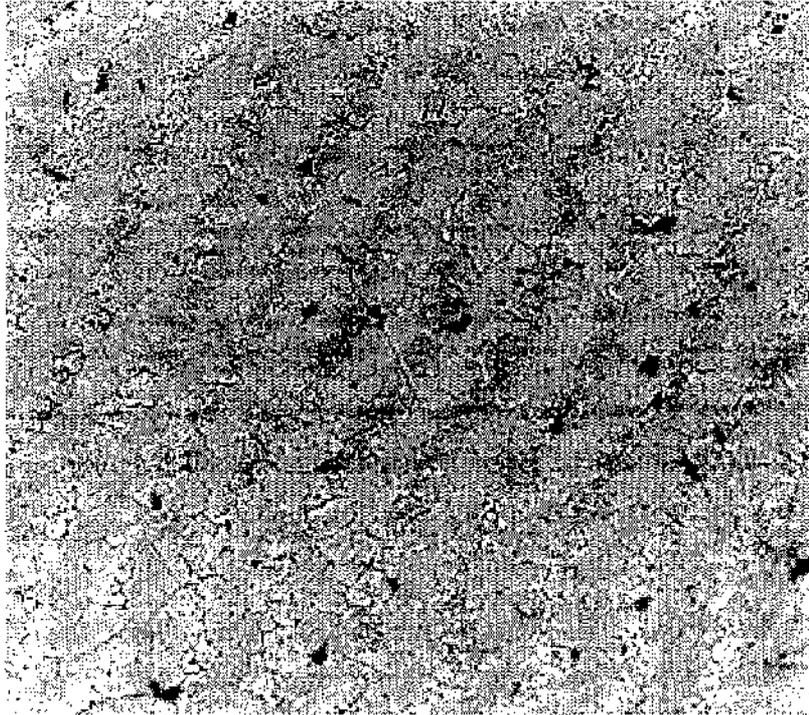


Figura 18. Estructura dendrítica de la solución sólida α -Al, donde se observa la presencia de precipitados distribuidos homogéneamente en la matriz. Condición de Colada

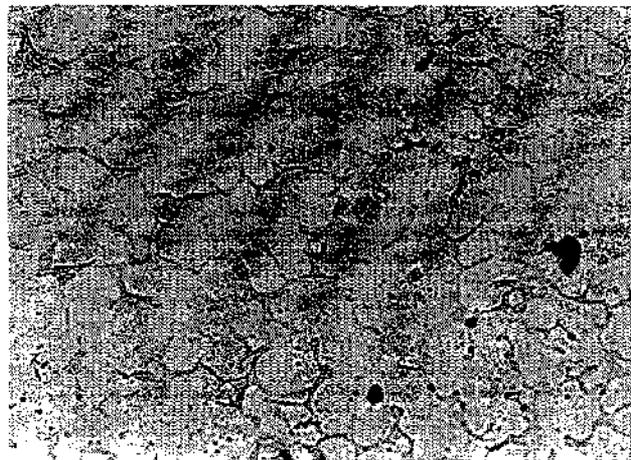


Figura 19. Precipitados en forma esférica en la matriz α -Al. Se observa claramente la fase clara entre la mayoría de los límites interdendríticos.

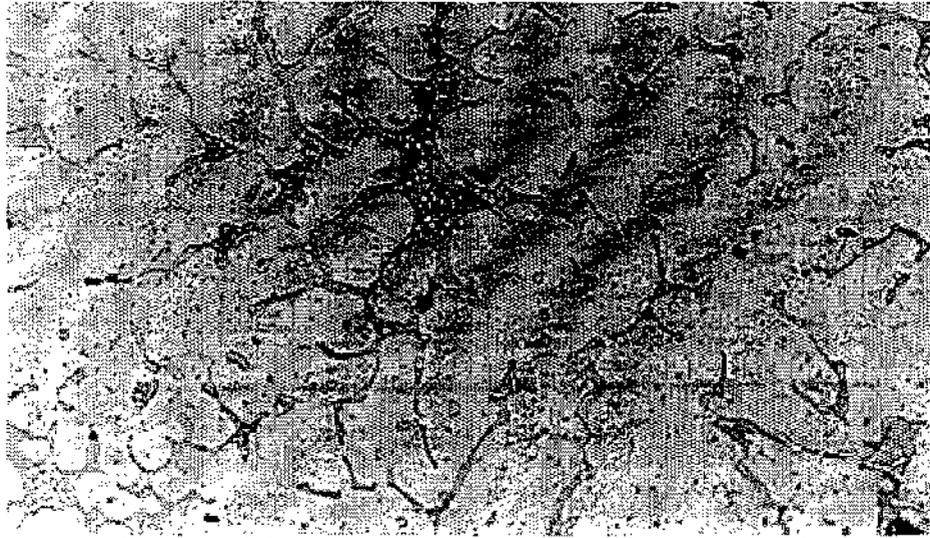


Figura 20. Presencia de precipitados con morfología alargada en la fase clara entre los espacios dendríticos. Muestra envejecida a 400°C durante 5 hrs.

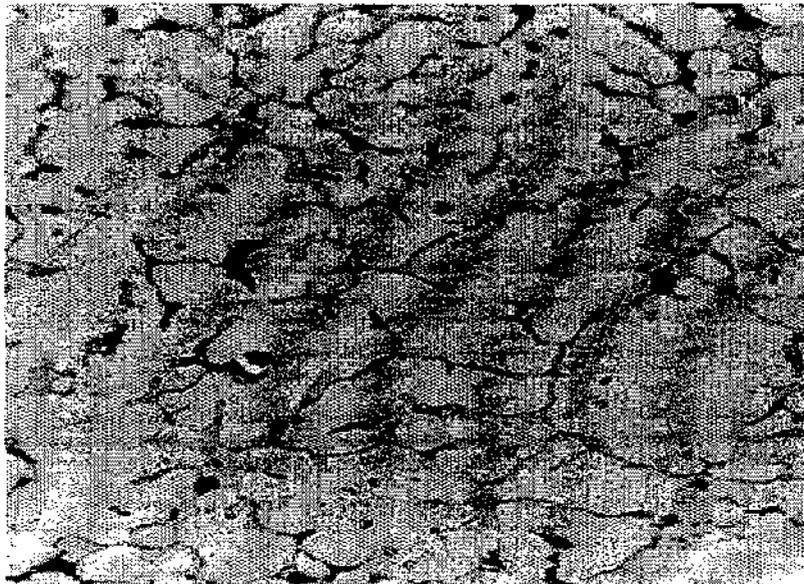


Figura 21. Fase oscura observada en algunas zonas interdendríticas, siendo notoria la disminución de la fase clara o eutéctico.

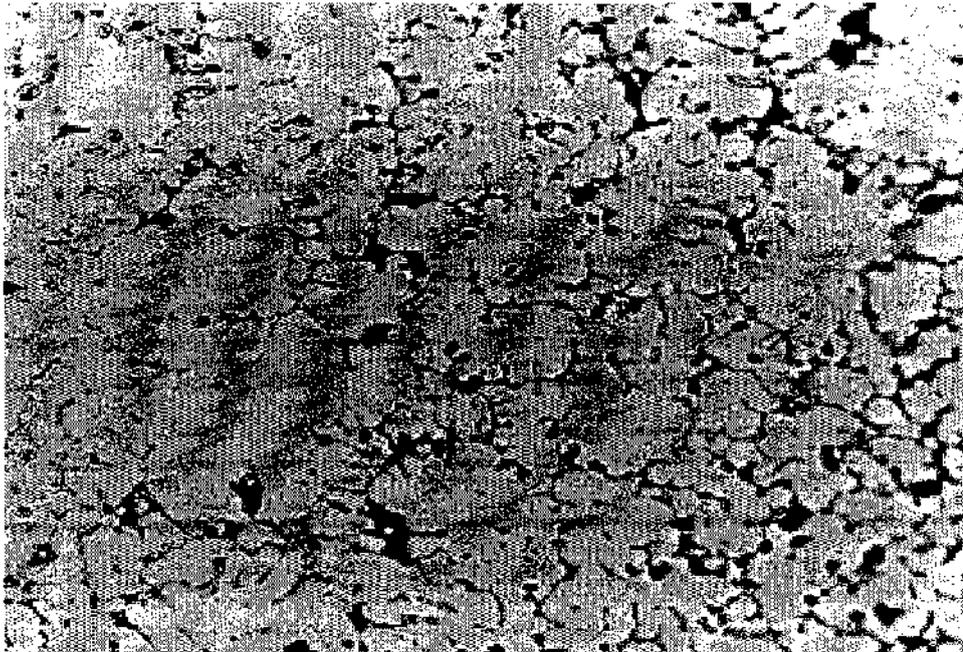


Figura 22. Notoria disminución en la cantidad de precipitados en matriz en comparación con los observados en la condición de colada. Muestra envejecida a 400°C por 5 hrs. + 160°C durante 2 hrs.

IV.5.3- Microscopia De Barrido

Mediante el microscopio de barrido y un analizador de energía retrodispersada (EDS), es posible, conocer la composición química de las fases presentes tanto en las condiciones de colada como de envejecido. Estos resultados se presentan a continuación.

Elemento		Composición (%)
Matriz	Al	91.10
α -Al	Mg	4.20
	Zn	4.70
Eutéctico	Al	50.00
Blanco	Mg	26.00
	Zn	24.00
Partículas	Al	
Negras	Mg	66.00
	Zn	34.00

Tabla 25. Composición química de la aleación Al-Mg-Zn en condición de colada



Elemento		Composición (%)
Matriz	Al	93.28
α -Al	Mg	3.50
	Zn	3.22
Eutectico	Al	46.00
Blanco	Mg	28.00
	Zn	25.00
Partículas	Al	
Negras	Mg	65.00
	Zn	34.00

Tabla 26. Composición química de la aleación Al-Mg-Zn en condición de envejecido a 400°C durante 5hr.

Elemento		Composición (%)
Matriz	Al	
α -Al	Mg	3.50
	Zn	4.00
Eutéctico	Al	23.00
Blanco	Mg	20.00
	Zn	22.00
Partículas	Al	
Negras	Mg	70.00
	Zn	27.00

Tabla 27. Composición química de la aleación Al-Mg-Zn en condición de envejecido a 400°C por 5hr + 1600C por 2hr.

La microestructura observada en los lingotes de colada, figura 22, consiste de dendritas α -Al con un tamaño de grano que entre 130 a 150 μm . En las



regiones interdendríticas, se observa la presencia de un eutéctico y partículas esféricas negras. El eutéctico presenta un color blanco con un ancho máximo de $10\mu\text{m}$, siguiendo el contorno de un brazo dendrítico. Este eutéctico en lugar de presentar placas como se reporta en la referencia 5, se observa la presencia de cilindros llenos de partículas esféricas

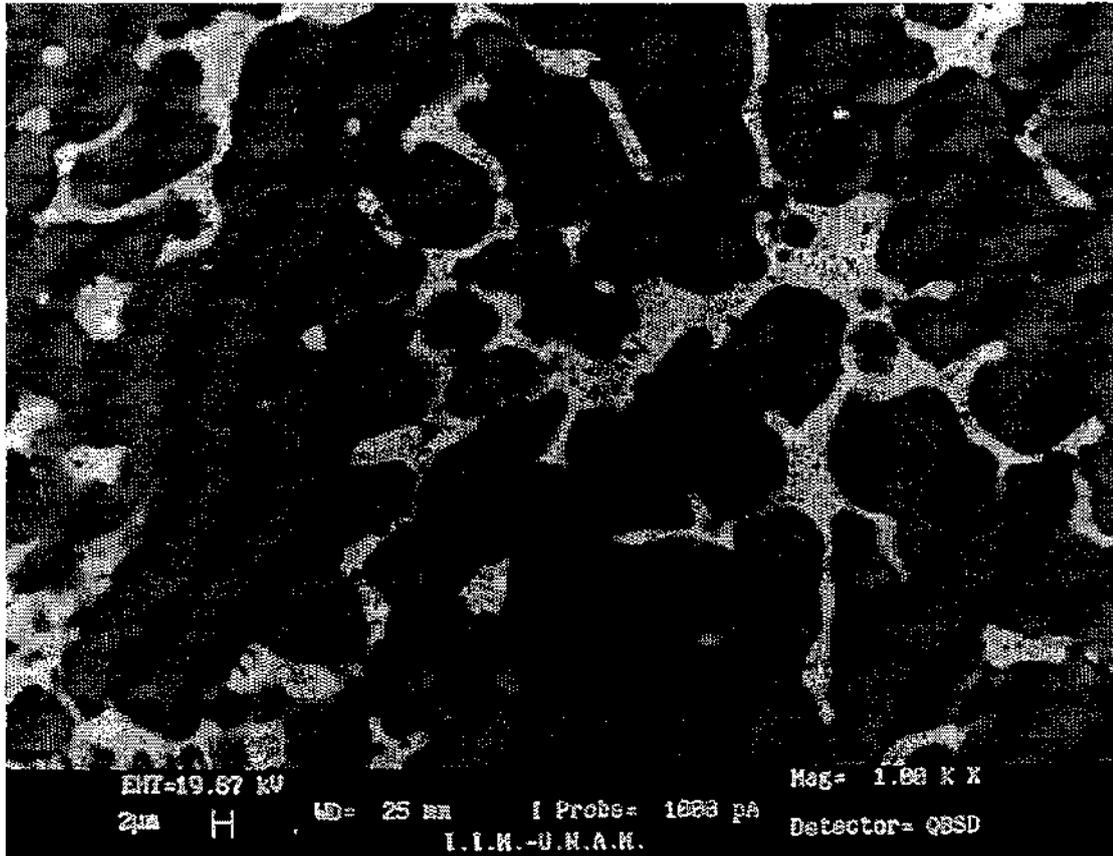


Figura 22. Microestructura en la condición de colada. Fase negra , matriz de solución sólida α -Al. Fase blanca, eutéctico.

En la muestra envejecida a 400°C (5 hr) se observa una modificación en la estructura de colada, por ejemplo como se presenta en la figura 23. Las dendritas comienzan a adoptar la morfología de grano α -Al. El eutéctico blanco con un ancho máximo de $7\mu\text{m}$ comienza a moverse hacia los límites de grano dejando trazas de ese eutéctico en la matriz α -Al tomando la morfología de partículas blancas esféricas, figura 24. También se observa que las partículas esféricas



presentes como cilindros en el eutéctico blanco comienzan a crecer (figura 24). Las partículas esféricas negras localizadas en los brazos dendríticos secundarios no presentaron cambio en este estado. Como las dendritas han sido modificados por el tratamiento térmico, las partículas esféricas han sido atrapadas en la matriz de α -Al, figura 25.

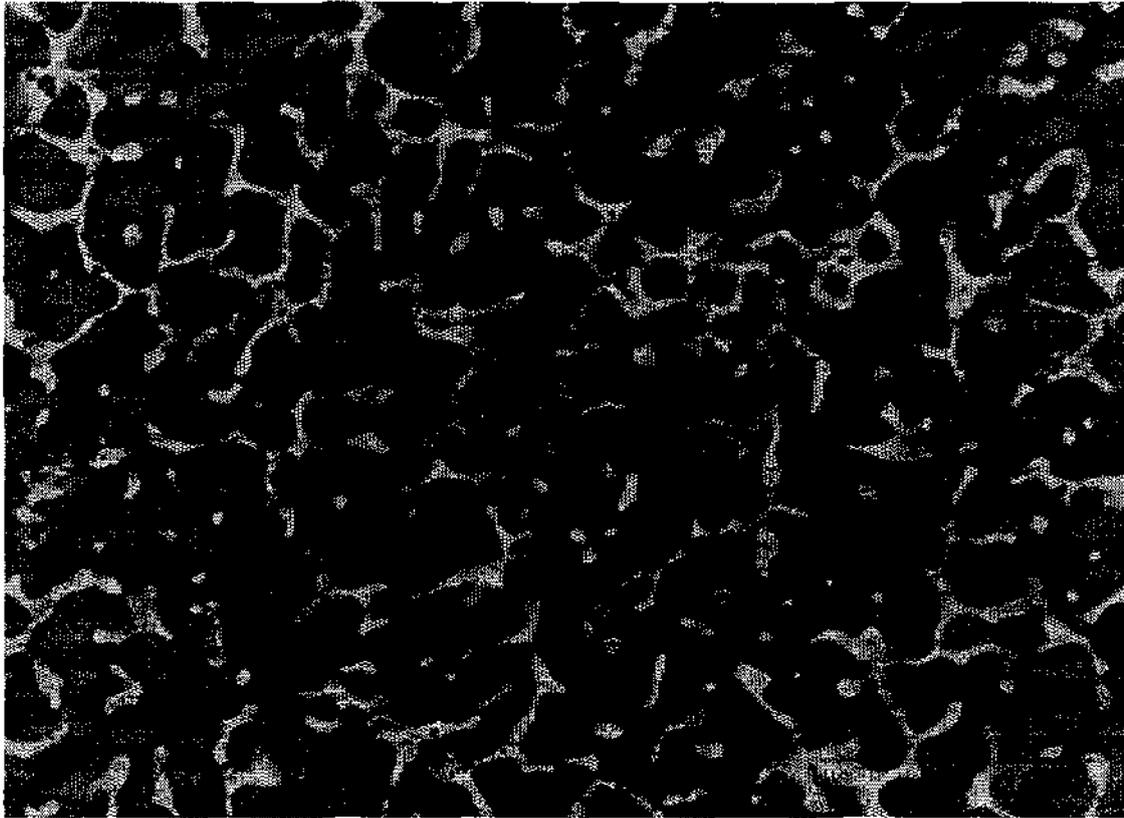


Figura 23. Presencia de la fase blanca hacia los espacios interdendríticos en mayor proporción que en la condición de colada

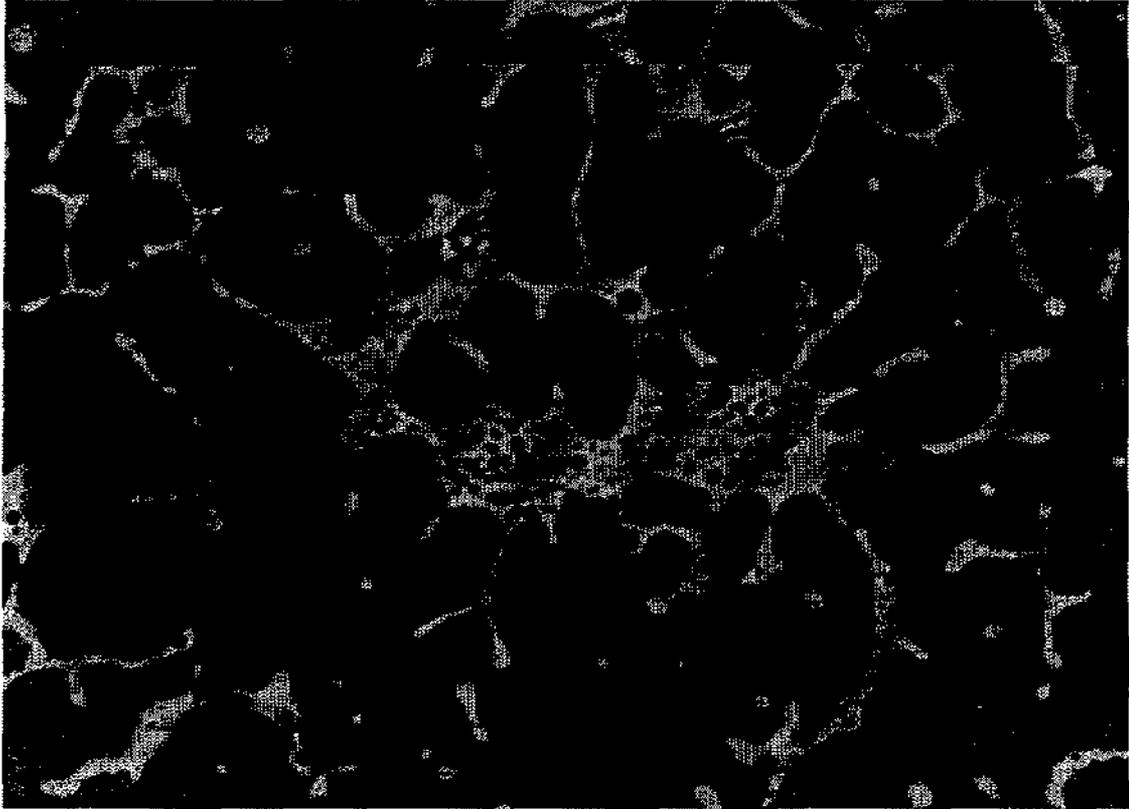


Figura 24. Movimiento del eutéctico blanco hacia el borde de grano dejando trazas de su presencia como partículas blancas esféricas.



IV.6 Comportamiento electroquímico

Debido a que propiedades electroquímicas del material, ayudarán a establecer el funcionamiento del material Al-Mg-Zn-Li para ser utilizado en la Protección Catódica, se llevaron a cabo técnicas electroquímicas a partir de la cuales obtenemos resultados sumamente alentadores.

IV.6.1 Eficiencia Electroquímica

Para determinar la eficiencia del material, probetas de Al-Mg-Zn-Li fueron tratadas a diferentes niveles de densidad de corriente, $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $4.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 26) cada magnitud de densidad de corriente fue aplicado durante periodos de 24 horas. La duración total de las pruebas fue 96 hrs. Los cálculos realizados arrojan una eficiencia del 40% en condición de colada y de envejecido a 400°C (5 hrs) + 160°C (2 hrs) y un valor de 50% para las probetas a 400°C (5 hrs.).

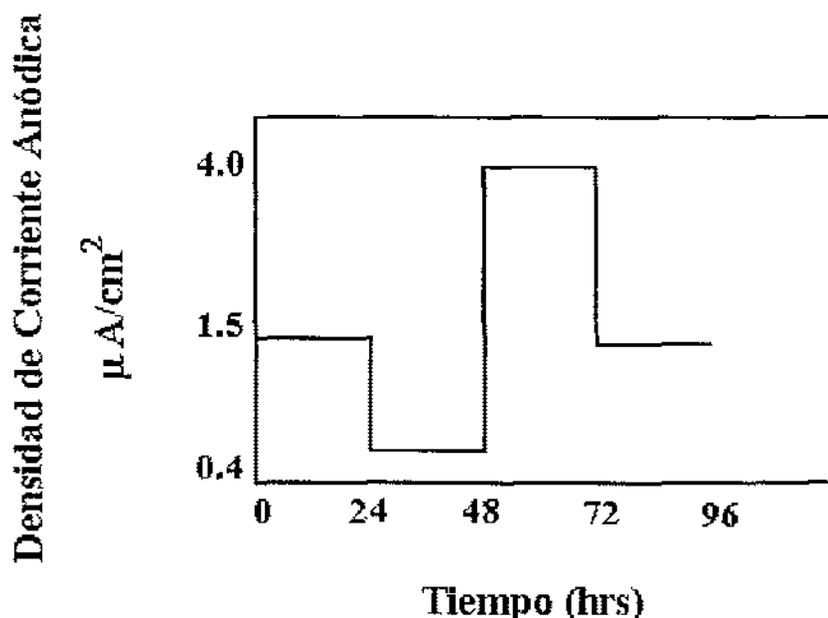


Figura 26. Densidad de corriente contra tiempo.



IV.6.2 Espectroscopia de Impedancia

Electroquímica

Puesto que los resultados son la respuesta de al interfase de corrosión al aplicarle un potencial en forma de onda senoidal con frecuencias de entre 10 kHz a 100mHz, es posible analizar la señal de respuesta, utilizando la Ley de Ohm y la impedancia electroquímica Z . Esto, debido a que una pequeña perturbación de corriente al sistema electroquímico produce variación de la cinética de reacción, lo cual genera resistencias interfaciales [69], expresadas en señales eléctricas, ampliamente dependientes de la frecuencia (ω).

Los resultados reproducibles, fueron obtenidos después de una hora, pudiendo entonces ser expresados en una gráfica conocida como Diagrama de Nyquist, Figura 27.

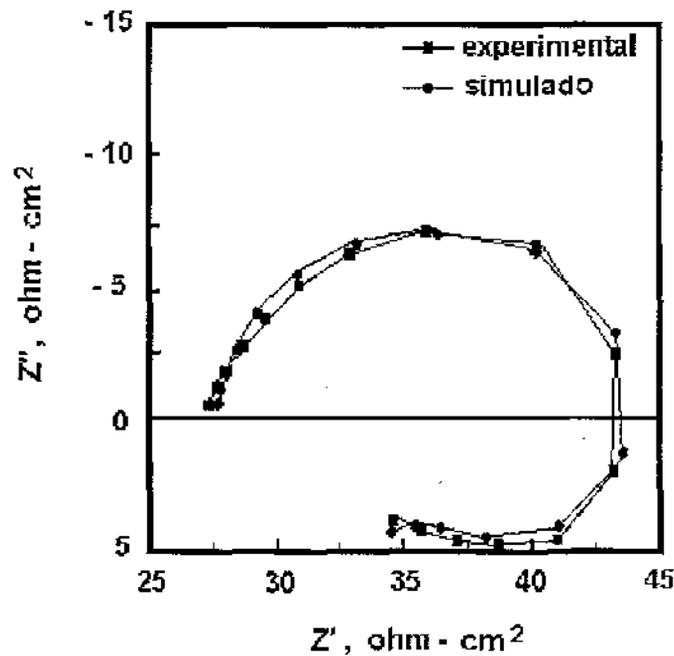


Figura 27. Diagrama de nyquist



En este diagrama se puede observar, la disminución de la corriente capacitiva (eje z'') y un incremento en el tiempo de exposición, también se revela un tiempo más constante que corresponde a una corriente inductiva.

El comportamiento capacitivo puede ser debida a la formación de una película de óxido pasivante, mientras que el comportamiento inductivo puede ser explicado mediante el proceso faradaico o modulaciones de la película pasivante, sin excluir la posibilidad de alguna relajación, debido a una especie intermedia adsorbida.

IV.6.3 Ruido Electroquímico

Dado que la Técnica de Ruido Electroquímico mide las fluctuaciones espontáneas de una señal con respecto al tiempo, es decir el potencial de corrosión de un electrodo o la corriente de un electrodo que se corroe libremente durante un determinado tiempo de exposición, es posible obtener resultados que indiquen el tipo de corrosión llevado a cabo.

Los resultados de ruido en potencial o corriente en función del tiempo pueden ser analizados en términos estadísticos, obteniendo amplitudes de las fluctuaciones del potencial como una distribución. A través de ésta distribución se pueden obtener los valores de la media y la desviación estándar de los datos en corriente y en potencial, los cuales pueden ser comparados cuando un sistema es probado bajo distintas condiciones, el valor más grande de la media indica mayor velocidad de corrosión, sin embargo debido a que se requiere un software especial y un enorme tiempo de trabajo, es usual presentar los resultados de potencial o corriente en función del tiempo Figura 28.

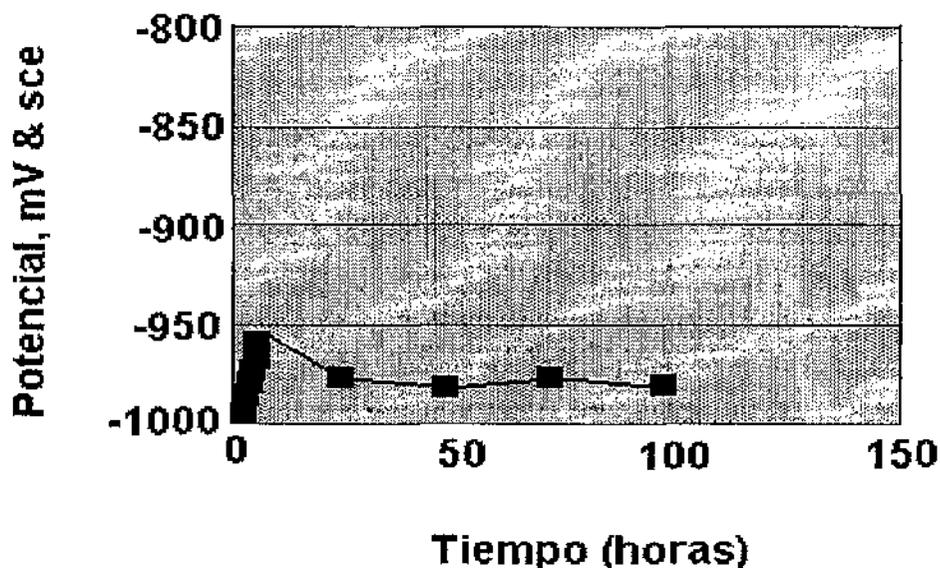


Figura 28. Potencial de Corrosión como una función del tiempo. Condición de Colada.

El cambio en la curva de -950 mV hacia valores un poco más negativo, puede representar el rompimiento de la capa de óxido, debido a la variación del potencial observado hacia valores más negativos en la curva.

La aleación necesita de 48 horas para alcanzar un potencial estable de aproximadamente -980 mV (SCE). Este potencial es muy cercano al potencial de electrodo reportado por Barbucci y Col [39], quienes utilizan una aleación de Aluminio muy similar Al-Mg-Zn, pero sin la adición de Li. El potencial estable indica la presencia de un mecanismo de corrosión uniforme, en donde no se presenta corrosión por picadura o agrietamiento.



CONCLUSIONES

- Es posible obtener la aleación Al-Mg-Zn-Li mediante aleaciones maestras del tipo Al-Mg, Al-Zn y Al-Li. Empleando una atmósfera inerte de gas Argón
- Los resultados de la aleación Al-Mg-Zn-Li, presentan dos clases de especies en el espacio interdendrítico, las cuales corresponden a un eutéctico de Al-Mg-Zn y partículas de Mg_4Zn_3 .
- En base a los resultados de composición química y observación por microscopía óptica y de barrido, se determina la temperatura de 400 °C durante 5 horas para el envejecido de la aleación, debido al mayor número de precipitados observados, así como a que el contenido de los elementos aleantes no disminuye como en el caso de envejecido a 400 °C (5 hr) + 160 °C (2 hr). Y por obtener el valor de eficiencia más alto, el cual determina la capacidad del material a ser utilizado como ánodo de sacrificio.
- Se encuentra una relación lineal empírica, entre la composición de los elementos aleantes y la cantidad de precipitados presentes.
- Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se identificaron precipitados del tipo Mg_2Al_3 y $Al_2Mg_3Zn_3$ en la condición de colada. Mg_2Al_3 y $Al_2Mg_3Zn_3$ y AlLi en la condición de envejecido.



- Por Microscopía Electrónica de Trasmisión, se identifica la presencia de un intermetálico compuesto de la fase τ -Al₂Mg₃Zn₃ y precipitados de Mg₇Zn y δ -Al-Li en matriz. Siendo importante la presencia de estas especies para propiciar la activación del electrodo de Aluminio, mediante la ruptura de la película pasivante, la cual puede conducir a una disolución generalizada de la morfología.
- Se obtienen eficiencias de drenado de corriente del 40%, en la condición de colada y de envejecida a 400°C (5 hr) + 160°C (2 hr), pudiéndola mejorar al aumentar la composición de los elementos aleantes Mg y Zn y al reducir la temperatura y el tiempo de envejecido, pues para las muestras envejecidas a 400°C (5 hr) se determina un valor de drenado de corriente del 50%.
- Para mejorar la eficiencia electroquímica del material se detectó que es necesario disminuir la cantidad del eutéctico en las regiones interdendríticas para los tratamientos de envejecido a 400°C (5 hr).
- Bajo estos resultados, se propone a la aleación Al-Mg-Zn-Li para su uso como ánodos de sacrificio, sustituyendo a las aleaciones del tipo Al-Zn-In, y Al-Zn-In-Hg.

[-

REFERENCIAS

- [1]. John M. West, Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Howoord Limited, 1986, p19.
- [2]. Davy Sir H, Philosophical Transactions the Royal Society, **114** (1),197-204; to, **114** (2), 242-1825; **115** (2) 328.
- [3]. C.F. Schreiber, "Sacrificial Anodes in Cathodic Protection - Theory and Practice", Crest Hotel, Walsgrave, Coventry, England, 1982.
- [4]. J.Ávila y J. Genescá, "Más allá de la herrumbre" I. La lucha contra la corrosión", 2a. edición, Col. La Ciencia para todos, núm. 79. Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1997.
- [5]. I.J. Polmer, Light Alloys, Halsted Press, 3ra edición, 1996, pp105.
- [6]. N. D. Tomashov, V.S. Komissarova and M. A. Timonova, Trudy Inst. Fiz. Khim, Akad Nauk SSSR, No. 5, Issledoran, Korrozii Metal No. 4, (1955)172
- [7]. J. Genescá, C. Rodríguez, J. Juárez, B. Campillo and L. Martínez, "Assessing and Improving Current Efficiency in Magnesium Base Sacrificial Anodes by Microestructure Control", Corrosion Reviews **16** (1-2) 95-125 (1998).
- [8]. (K.R.Trethewey & J.Chamberlan, Corroison for students of science and engineering, Longman Scientific & technical, 1988, pp 310, 311).
- [9]. Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 5ta. Ed., John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- [10]. R. Glicksman, Corrosion, 106(1959)85
- [11]. D.R.Gabe, Principles of metal surface treatment and protection, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall. Oxford, 1985.

- [12]. A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone and A. Saccone, *Electrochimica Acta* **42** (15) 2369-2380 (1997).
- [13]. J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2nd edition, 1983.
- [14]. H. Hanson, *Nace 97*, Aluminium anode composition for cathodic protection in seawater, 1997.
- [15]. J. Genescá, C. Rodríguez, J. Juárez, B. Campillo and L. Martínez, "Assessing and Improving Current Efficiency in Magnesium Base Sacrificial Anodes by Microstructure Control", *Corrosion Reviews* **16** (1-2) 95-125 (1998).
- [16]. D. A. Petrov. In *Terbium alloys*, (Edited by G. Petzow and G. E. Effenberg) p. 57, Vol. 7, VCH Weinheim, Germany (1993).
- [17]. P. Doig and J. W. Edington, *Metallurgical Transactions*, Vol 6(a), 943 (1975).
- [18]. R. J. Kilmer and G.E. Stoner, *Light Weight Alloys for Aerospace Applications II*, TMS, 1991, 3.
- [19]. J. Augustynski. " in *Passivity of Metals*, (Edited by R. P. Frankenthal and J. Kruger), p.960, The Electrochemical Soc. Inc., N.J., (1978).
- [20]. J. A. Juárez-Islas, J. Genescá and R. Pérez, *JOM*, September (1985), p.42.
- [21]. Abelardo Rovira Pereira, *Metalurgia General*, ed.dossat, 2^a . edición, pp 176-180, 1997.
- [22]. *Fabrication and Installation of Anodes for Deep Water Pipelines Cathodic Protection*
- [23]. *Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds*
- [24]. Svein Eliassen and Nina Holdstad Pettersen, *Fabrication and Installation of Anodes for Deep Water Pipelines Cathodic Protection*, .
- [25]. <http://www.waterheaterrescue.com/whr3.html>
- [26]. J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2nd edition, 1983.

- [27]. W. Broniewski, et., JIMMA **4**, 620 ; **5**, 85, 770 ; **6**, 507
- [28]. M. Dumas, CA **29**, 5048
- [29]. A. Evers, JIMMA **2**, 50
- [30]. P. F. George, J.J.Newport and J. L. Nichols, Corrosion, 12(1956)6271
- [31]. K. L. Meissner, JI **40**, 495 ; **42**, 433
- [32]. P. Schwerber, JIM **39**, 481
- [33]. O. Bauer, etc., CZ 1927, **2**, 2346
- [34]. J. B. Hoblyn, JIM **35**, 731 ; 731 ; **36**, 580
- [35]. Anon., JIM **35** 728, 731
- [36]. R. L. Streeter, etc., Brass World, 1925, **21**, 337, 424
- [37]. W.J.Boettinger, Solidification Structures of Solid Solutions, Vol 2, ASM Handbook, 9 ed., American Society for Metals, (1985), p611-617
- [38]. O. Bauer, etc., JIM **27**, 394 ; **38**, 613 ; **29**, 635
- [39]. Souther, Metallurgie, 1911, **8**, 719
- [40]. G.Siebel, D. Altenpohl, and M.H.Cohen, Periodic Segregation in Continuoslu Cast Aluminium, Z. Metallk., 44(1953), p173-183 (in German)
- [41]. W. Loskiewicz, etc., JIM 50, 330
- [42]. E. Gebhardt, JIMMA **15**, 407 ; **16**, 131, 282, 493
- [43]. C.M. Adam, Overview of D.D. Casting, Proceedings of the 1980 Conference on Aluminum-Lithium Alloys, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, (1981), p39-48
- [44]. F. Sauerwald, JIMMA **17**, 164
- [45]. D.J.E. Talbot and D. A. Granger, Secondary Hydrogen Porosity in Aluminium, J. Inst. Met., 92(1964)p 290-297
- [46]. E. Pelzel, JIMMA **22**, 176
- [47]. W. Rosenhain, JIM **26**, 417
- [48]. H. Gibb, Met. Ind. London, 1932, **40**, 27
- [49]. W. Smith, CZ 1904, II, 176

- [50]. O. Greger, JIM **53**, 232
- [51]. E. Gebhardt, JIMMA **15**, 407 ; **16**, 131, 282, 493
- [52]. F. Sauerwald, JIMMA **17**, 164
- [53]. M.E. Straumanis, and Y. N. Wang, Corrosion, 105(1955)304
- [54]. E. Pelzel, JIMMA **22**, 176
- [55]. W. Rosenhain, JIM **26**, 417
- [56]. W. A. McAdams, JIM **28**, 585, 826
- [57]. T. Bayliss, etc., JIM **12**, 283
- [58]. F. C. Lea, CA **14**, 165
- [59]. Tech. Dept. Alcoa, JIM **28**, 585, 826
- [60]. Anon., JIM **30**, 473
- [61]. Abelardo Rovira Pereira, Metalurgia General, Editorial Dossat, 2da. Edición, 1982.
- [62]. Ohring Milton, "Engineering Material Science" pp 23, 1986, Academic Press
- [63]. R. E. McNutty and J. D. Hanawalt, Trans Electrochem. Soc., 81()1942423
- [64]. Microestructure de Alloys, Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, J.E. Hatch, Ed., Ameican Society for Metals, 1984, p58-104
- [65]. Metallography and Microestructures of Aluminum Alloys, Vol 9, ASM Handbook (formerly 9th ed. Metals Handbook).American Society ofr Metals, 1985, p331-338.
- [66]. I.J. Polmer, Light Alloys, Halsted Press, 3ra edición, 1996, pp105
- [67]. Metalografia, microestructura y diagramas de fases, handbook
- [68]. UDIATEM, Corrosion, Facultad de Ingeniería
- [69]. Bruce Chalmers, Principles of Solidification, Hohn Wiley & Sons, Inc., 1964, 2
- [70]. Solidification Structures of Aluminum Alloy Ingots, Handbook of metals

- [71]. Franklin D. Lemkey, Solidification Structures of Eutectic Alloys, Handbook
- [72]. O. Gatty and E. C. P. Spooner, "The electrode potential behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions", p 424, Oxford, at The Claredon Press (1938)
- [73]. H. A. Robinson, Tras. Electrochem, Soc., 96(1946)499
- [74]. R.C. Kirk and A. B. Fry, J. (and Trans.) Electrochem. Soc., 94(1948)277
- [75]. L. Whitby, Trans. Faraday Soc., 29(1933) 1318
- [76]. U.R. Evans, "Metallic Corrosion, Passivity and Protection" 2da. Ed., Edward Arnold & Co., London (1946)

ESTE TRABAJO NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA