



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**"ANÁLISIS COMPARATIVO EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DE UN ÁNODO DE ALUMINIO POR MEDIO DE
TÉCNICAS ELECTOQUÍMICAS EN FUNCIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN DE NaCl"**

**TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
PRESENTA:**

JOSÉ ANTONIO SOLÍS GONZÁLEZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MÉXICO, D.F.



2002

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Paginación

Discontinua

Jurado Asignado

Presidente: Juan Genescá Llongueras

Vocal: Francisco Javier Rodríguez Gómez

Secretario: Miguel Ángel Hernández Gallegos

1^{er} Suplente: José Luis García Villalobos

2^o Suplente: Marco Antonio Talavera Rosales

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio "D"
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión



Asesor : M. en C. Miguel Ángel Hernández Gallegos



Sustentante: José Antonio Solís González

DEDICATORIAS

A:

Mis Papás: Hilda González y Rojas y José Antonio Solís Mijangos por su cariño y apoyo incondicional, porque juntos de alguna u otra manera hemos recorrido este largo camino que ahora termina, pero da la pauta al comienzo de otro nuevo...Gracias

Alejandro Solís González: Gracias por estar conmigo, y brindarme siempre ese amor fraternal muy a tu manera.

Evelyn Hernández Acosta: Gracias por estar ahí, siempre a mi lado, siempre en el momento justo, en toda clase de circunstancias, dándome tu amor y tu consejo.

AGRADECIMIENTOS

A:

A toda mi familia Solís, tías, tíos, primas y primos; a cada uno de ustedes por estar y compartir conmigo cada paso de mi vida, por todo el apoyo y cariño que siento tener en ustedes, gracias.

A mi primo Armando. Bueno me enseñaste el mundo de la metalurgia, y por si eso fuera poco has sabido apoyarme y aconsejarme.

A mis 3 superamigos, Miguel, René y Salvador (por orden alfabético), por estar conmigo en todos los momentos importantes de mi vida, y por la amistad incondicional que me brindan día con día.

M. en C. Miguel Ángel Hernández Gallegos. Por ser un buen amigo y un gran maestro, creo que estas dos cualidades definen lo que eres y has sido para mí.

Dr. Juan Genescá Llongueras. Gracias por enseñarme corrosión, ya que mediante ella el mundo se ve de una manera diferente, lleno de celdas. De la misma manera le agradezco por las oportunidades que me ha brindado.

A mis amigos de la carrera; Miguel Angel G., César, Lalo, Carmen, Fernanda, Flora, Omar, Edgar, Jacobo, Irma, porque luchamos juntos para superar los obstáculos frecuentemente presentados en la facultad, y por todos esos momentos agradables que pasamos, dignos de ser recordados.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez. Por su amistad, el apoyo y los consejos para la realización de este trabajo.

Profe. Carlitos por la confianza que depositó en mi al brindarme todas las facilidades necesarias para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo y muchos otros.

Dr. Juan Mendoza y Rubén Durán por el apoyo y facilidades brindadas para la realización de la fase experimental de este trabajo, también les agradezco por cada uno de los consejos que me dieron.

Pablo de la Universidad de Cincinnati por su apoyo en el análisis de los productos de corrosión por medio de espectroscopia infrarroja.

ÍNDICE

	Página
Resumen.....	i
Objetivos.....	ii
Hipótesis.....	iii
Capítulo 1	
Introducción	
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Conceptos teorías y técnicas	
1.2.1 La electroquímica, los electrolitos y sus interacciones.....	3
1.2.2 Las celdas.....	6
1.2.3 Ecuación de Nernst y los diagramas de Pourbaix.....	8
1.2.4 Cinética y técnicas electroquímicas.....	11
1.2.5 Protección catódica, ánodos y sus aplicaciones.....	24
Capítulo 2	
Técnica Experimental.....	36

Capítulo 3**Resultados y Análisis de resultados**

3.1 Análisis del sistema experimental.....	41
3.1.1 Imágenes de los productos de corrosión.....	41
3.1.2 Análisis de los productos y los fenómenos electroquímicos.....	46
3.1.2.1 Análisis de las condiciones experimentales y sus efectos.....	46
3.1.2.2 Análisis por espectroscopia infrarroja.....	48
3.1.2.3 Valores de potencial en relación a la funcionalidad del ánodo Galvalum III.....	53
3.2 Velocidad de corrosión.....	55
3.2.1 Comparación de la velocidad de corrosión de R_p para cada concentración...	55
3.2.2 Comparación de la velocidad de corrosión por pérdida de peso para cada concentración.....	60
3.2.3 Comparación de la velocidad de corrosión por pérdida de peso (M_1), R_p , y R_p para las soluciones con 0.1, 1, 3 % W de concentración.....	61
3.2.4 Comparación de la velocidad de corrosión entre R_p , pérdida de peso y ruido electroquímico para las soluciones con 0.1, 1, 3 % W de concentración.....	65
3.2.5 Cálculo de la velocidad de corrosión mediante una base de datos.....	70

Capítulo 4

Conclusiones.....	73
-------------------	----

Capítulo 5

Bibliografía.....	74
-------------------	----

APÉNDICE

RESUMEN

El presente trabajo caracteriza y explica la influencia del tipo de arreglo electroquímico en la determinación de la velocidad de corrosión de un ánodo Al- Zn In, mediante las siguientes técnicas: Pérdida de peso, Resistencia a la polarización, y Ruido electroquímico.

Se establece así mismo el tipo de respuesta electroquímica del mencionado ánodo Al- Zn- In con las técnicas electroquímicas anteriores cuando se varía la concentración de NaCl. Las concentraciones utilizadas son al 3, 1, 0.1, 0.01, 0.001 % W. De igual manera se comprenderá el efecto del tiempo en las mediciones electroquímicas en el tipo de ataque corrosivo del ánodo Al- Zn -In para las cinco concentraciones anteriormente mencionadas.

El uso de diferentes arreglos electroquímicos en las mediciones de velocidad de corrosión sobre un mismo sistema provee información cualitativamente similar de acuerdo a lo establecido por la teoría electroquímica en la transferencia de carga. Sin embargo las mediciones cuantitativas difieren por la naturaleza electródica del arreglo de la celda. Esto es existe una misma tendencia en los resultados sin embargo los valores son distintos.

Al variar la concentración de NaCl una décima parte de la resistividad iónica del sistema tiende a aumentar en un factor de 10, por lo que la sensibilidad de la respuesta de las técnicas electroquímicas provee información diferente.

Finalmente son caracterizados los productos de corrosión mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja.

OBJETIVOS

- ✓ Demostrar que la corrosión, el potencial de equilibrio y la velocidad de corrosión que sufrirá el ánodo Galvalum III, estará en función de la concentración de NaCl en la solución.
- ✓ Explicar la diferencia que existe al efectuar el ensayo de resistencia a la polarización (R_p) en un Galvalum III con (R_{p2}) y sin una gran polarización (R_{p1}), al ser comparados con el ensayo de pérdida de peso.
- ✓ Observar el efecto que tiene el grado de polarización en un mismo material de trabajo en la aplicación de la técnica de Resistencia a la Polarización en función de la concentración de NaCl.

HIPÓTESIS

- ✓ La velocidad de corrosión del ánodo marca registrada "Galvalum III" será directamente proporcional a la concentración de NaCl en la solución.

- ✓ La concentración de Indio y Zinc presentes en el ánodo Galvalum III al no ser homogénea, presentarán procesos de activación pobres en contra de la corrosión, por lo que se espera que el grado de protección de éste se encuentre en función de la concentración de NaCl.

- ✓ Las velocidades de corrosión obtenidas por las técnicas de EN, Rp y pérdida de peso, al no aplicar perturbación externa podrán ser equiparadas (correlacionadas) directamente entre sí.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Todo lo existente forma parte del gran círculo de la vida, tanto las especies orgánicas, como lo son la gran variedad de animales, las plantas, etc. también las especies inorgánicas, como lo son toda la variedad de metales conocidos. Ninguna de las especies anteriores se escapa de completar este círculo, esto se muestra mediante el ciclo del hierro en el siguiente esquema.

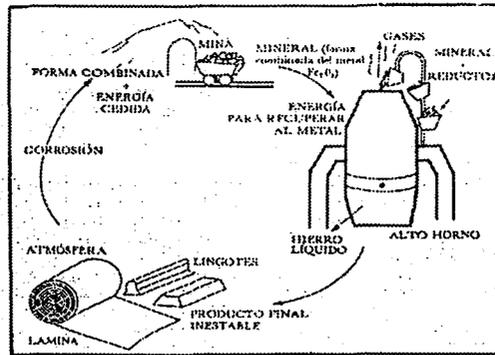


Figura 1.1 (1)

Los elementos pueden ser encontrados en la naturaleza siempre en su forma más estable, tal y como se presentan los metales. Estos suelen

combinarse con otros elementos como el oxígeno, el azufre, fluor, etc. formando óxidos (Fe_2O_3 , CaO , ZnO etc.), sulfuros (PbSO_4 PbS), fluoruros (CaF_2) respectivamente, de una gran estabilidad.

Para que el ser humano pueda emplear estos metales (en su estado basal) y utilizarlos en la vida diaria, desde un cenicero, hasta una pieza que requiera de propiedades específicas físicas y químicas, es necesario llevar a cabo una serie de procesos para liberar los elementos metálicos de su forma estable y darles dichas características, las cuales involucran una increíble cantidad de energía. A partir de procesos de separación y concentración del mineral por vías físicas (gravimétricas, magnéticas, flotación) es donde empieza un largo camino de separación de dichos elementos. Una vez que el mineral se encuentra concentrado se pueden tomar dos vías para obtener el valor deseado, la vía hidrometalúrgica y la pirometalúrgica. La primera involucra como su nombre lo dice, la reacción del elemento metálico en un medio acuoso ácido o básico, dependiendo del material de interés. El segundo término hace referencia al uso de energía en forma de calor para liberar al metal de su forma estable.

Una vez obtenido el producto a partir de esta serie de etapas, como los cátodos (vía hidrometalúrgica), los planchones, las palanquillas etc. (vía pirometalúrgica) es necesario invertir otra cantidad considerable de energía para darles la forma (fundición y conformado mecánico) y las propiedades necesarias para que el metal pueda trabajar óptimamente, cumpliendo con las cualidades mecánicas, físicas y químicas requeridas.

Aún y cuando las piezas metálicas cumplan con los requerimientos deseados, éstos se encuentran afectados por las condiciones de trabajo así como por su entorno, y es precisamente el medio ambiente el que promueve "la corrosión", el cual tiene una repercusión en el tiempo de vida útil de dicho objeto, y así, un reflejo en la economía desde la del hogar hasta la gubernamental.

Debido a lo anterior, el ser humano mediante la ingeniería en corrosión busca incansablemente formas para evitar la oxidación y alargar el importante tiempo de vida de los materiales metálicos. Esta ingeniería se apoya de las teorías electroquímicas (entre otras áreas) y toma teorías cinéticas y termodinámicas, las cuales ayudan a conocer y a predecir el deterioro de estructuras metálicas, es decir, la termodinámica dirá si el fenómeno de la corrosión va a tener lugar y la cinética nos informará en cuanto tiempo.

La electroquímica, aplicada a la ingeniería de corrosión, aporta el conocimiento necesario para generar técnicas que retarden la destrucción de los metales. El empleo de la protección catódica, uso de recubrimientos e inhibidores pueden ser algunas de estas herramientas para retardar y evitar la corrosión.

1.2 CONCEPTOS, TEORÍAS Y TÉCNICAS.

Antes de comenzar a avanzar en la definición de las técnicas empleadas para evaluar la corrosión, es necesario explicar algunos conceptos que ayudarán posteriormente a su mejor comprensión.

1.2.1 LA ELECTROQUÍMICA, LOS ELECTROLITOS Y SUS INTERACCIONES

¿Qué es la electroquímica? El área de la química que se relaciona con la interconversión de la energía química y la energía eléctrica es la electroquímica. Estos procesos se llevan a cabo por reacciones redox (oxido-reducción), en las que la energía liberada por una reacción espontánea es convertida en electricidad o que ésta es empleada para generar reacciones no espontáneas. (2)

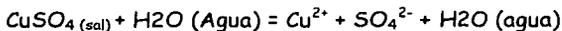
Básicamente existen tres tipos de conductores eléctricos:

- ✓ Metálicos, en los que el paso de la corriente eléctrica tiene lugar por medio de electrones y sin transporte de materia.
 - ✓ Gaseosos, en los que el paso de la corriente eléctrica se acompaña por fenómenos de ionización.
 - ✓ Electrolíticos, en los que el paso de la corriente eléctrica tiene lugar con el transporte de materia a través de iones cargados eléctricamente. (3)
-

La electroquímica se complementa con la química de soluciones iónicas que se enfoca al estudio de los fenómenos electrolíticos, los cuales se desarrollan en lo que llamamos soluciones conductoras y no conductoras.

Existen sustancias, particularmente sales, ácidos orgánicos y bases, que al disolverse en agua u otros solventes apropiados, producen soluciones que conducen la electricidad en mayor o menor grado. Tales soluciones se denominan electrolitos.

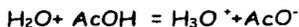
Arrhenius₃ postuló que los electrolitos en solución se disocian en partículas cargadas eléctricamente, llamadas iones, de tal modo que la carga total de los iones positivos es igual a la carga total de los iones negativos. Por consiguiente el resultado neto es que la solución en conjunto es neutra a pesar de que contiene partículas cargadas eléctricamente. La presencia de estos iones explican la conductividad eléctrica de las soluciones, por ejemplo:



También se destaca que un electrolito en solución no requiere estar totalmente disociado en iones sino que también puede estar parcialmente disociado, teniendo así iones en equilibrio con moléculas no ionizadas de la sustancia. Se puede anticipar entonces a partir de las leyes de equilibrio químico, que el grado de disociación variará con la concentración, llegando a ser mayor a medida que la concentración de la sustancia disuelta es menor. (4)

La **conductividad** k de un electrolito se incrementa con el aumento de la concentración, debido al incremento de los iones presentes en la solución, sin embargo el incremento en la conductividad iónica puede tener un doble efecto en la concentración del electrolito o la variación del grado de ionización (fracción de una mol de electrolito ionizado al equilibrio) es de mayor información considerar la conductividad molar Λ , expresada en términos de $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$.

Los **electrolitos débiles** como el ácido acético acuoso, el amoníaco y las soluciones amoniacales, son conductoras débiles debido a que el grado de ionización es pequeño; al equilibrio se tiene que



Al ser una solución diluida la ionización se incrementa y este comportamiento se aprecia en soluciones muy diluidas (0.001M), donde la Λ (conductividad) se incrementa rápidamente conforme la concentración disminuye, y puede no ser calculada a concentraciones cercanas a cero obteniendo un valor límite de la conductividad molar, Λ° (dilución infinita).

Entre los **electrolitos fuertes** se puede encontrar soluciones acuosas de sales, sales cuaternarias de aminas orgánicas, y las bases correspondientes ilustradas por $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{OH}^-$, y sales fundidas. Estas últimas exhiben gran conductividad en comparación con los electrolitos débiles, puesto que están completamente ionizadas a todas las concentraciones. Sales como el KCl y el NaCl son sumamente ionizables. En las disoluciones en agua los iones llegan a ser solvatados y la energía de hidratación es mas grande que la energía reticular, así que el cristal se rompe teniendo como resultado iones hidratados, simplemente dispersados en el medio solvente. En la siguiente figura se muestra la variación de la conductividad molar con respecto a la concentración.

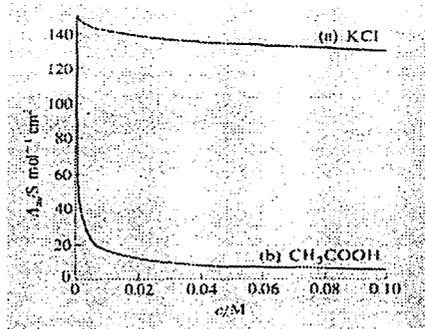


Figura 1.2.1 Conductividad molar con respecto a la concentración de KCl y CH_3COOH (4)

En el caso de los electrolitos fuertes el aumento de la conductividad molar con respecto a la concentración no es debido al cambio de ionización, si

no más bien a las interacciones entre los iones mismos; a continuación se explican varios casos:

Formación del par iónico, ó asociación iónica. Los iones de carga opuesta tienden a unirse por atracción electrostática, la formación del par iónico disminuye la contribución de la conductividad del electrolito. Existen muchas especies en soluciones concentradas pero son fácilmente dispersadas, de esta manera la conductividad molar se incrementa con el decremento de la concentración.

Efecto asimétrico Un ión en solución es rodeado de un exceso de iones de carga opuesta. Así el ión central al moverse en una dirección bajo la aplicación de un campo, el ión tiende a dejar atrás una atmósfera iónica que siendo de carga opuesta tiende a regresar al ión central; éste se mueve a una región de exceso de iones de su propia especie, y así tiende a ser repelido. Después del corto intervalo llamado tiempo de relajación, la agitación térmica reestablece la simetría normal de distribución.

Efecto electroforético. La migración de un ión por la solución tiende a llevar consigo moléculas de solvente. El viaje de los iones en la dirección opuesta tiene un movimiento contrario al del fluido del solvente, esta situación es conocida como efecto electroforético. Como el sistema es diluido los iones y sus moléculas asociadas son más fácilmente dispersadas permitiendo mayor movimiento de los iones, así la conductividad se incrementa conforme la concentración disminuye. (5)

1.2.2 LAS CELDAS

Quando dos metales distintos que tienen reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora (electrolito), y son conectados eléctricamente entre si, se tendrá un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones y trayendo como consecuencia la disolución (corrosión) de este último. Los componentes básicos para que este proceso ocurra son: dos electrodos metálicos eléctricamente conductores (por ejemplo Fe y Al), un medio acuoso donde existan iones conductores de la corriente

eléctrica (solución de NaCl), y para cerrar el circuito un conductor eléctrico que una los dos electrodos conductores (alambre de aluminio).

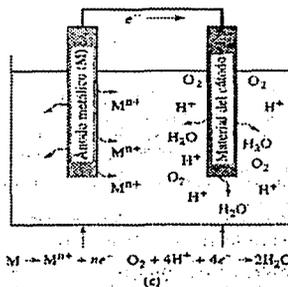


Figura 1.2.2 Celda electroquímica (6)

Así el material anódico (Fe) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de aluminio) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro-aluminio. Cada metal posee una estructura atómica diferente y como consecuencia una reactividad eléctrica local a través de la interfase metal y el medio que lo rodea. Al entrar en contacto estos dos metales se crea una diferencia de potencial eléctrico que hace que se mueva el flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie del material de Fe ceden electrones y se convierten en átomos cargados positivamente (iones Fe^{2+}) los cuales al interactuar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Debido a la diferencia de potencial creada, los electrones viajan por el circuito conductor externo hacia el cátodo (Fe). Ahí los electrones en exceso, presentes en la superficie catódica se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. A este tipo de actividad electroquímica se le conoce como acción galvánica, la cual constituye el principio de las llamadas pilas secas.(7)

1.2.3 ECUACIÓN DE NERNST Y LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX

Se recordará a partir de la segunda ley de la termodinámica que cuando las reacciones tienen lugar a presión y temperatura constantes, el $dG < -\delta W'$, esto denota el trabajo adicional, el trabajo de volumen y el signo de igualdad se refiere a procesos reversibles en tanto al signo de desigualdad se refiere a procesos irreversibles. En los procesos electroquímicos W' es igual a la energía eléctrica que la celda puede producir. Si una reacción electroquímica se efectúa reversiblemente, es decir, a densidad de corriente infinitamente pequeña, el voltaje de celda se denota por E y se denomina por fuerza electromotriz (fem) de la celda. En tal caso:

$$\Delta G = -n F E \quad \text{eq. 1.1}$$

En donde el ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs, n es el número de electrones transferibles, y F es la constante de Faraday $F = 96500 \text{ J / (V eq)}$. E es positiva para valores negativos de ΔG , es decir para reacciones espontáneas y es negativa para valores positivos de ΔG , para las reacciones que no pueden presentarse a menos de que se les aplique un trabajo exterior. E es positiva en el caso de celdas galvánicas y negativa en el caso de celdas electrolíticas.

Si en una reacción de celda todos los componentes se encuentran presentes en estados estándar, la energía de Gibbs se denota por ΔG° y el potencial por E° . Si para una reacción $AX = A + X$ los componentes se encuentran presentes con actividades a_{AX} , a_A , a_X , entonces se tiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (a_A a_X) / a_{AX} \quad \text{eq. 1.2}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/n F) \ln (a_A a_X) / a_{AX} \quad \text{eq. 1.3}$$

y de manera similar para otras reacciones de celda. (8)

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 2.3 (0.059/n) \ln (a_A a_X) / a_{AX} \dots \text{eq. 1.4}$$

Así $0.059 \text{ volts} = 2.3 RT / F$ a $T = 298^\circ\text{K}$. El factor de 2.3 está relacionado con la conversión de \ln a \log . (7)

El diagrama de Pourbaix es la representación esquemática de las zonas de estabilidad termodinámica en función de los valores de pH y del potencial electroquímico. Las principales zonas de este diagrama son: Inmunidad, Pasivación, y Corrosión. (9)

En la zona de inmunidad el metal no sufre oxidación por efecto del medio, en la zona de corrosión el metal presenta una oxidación constante, y en la zona de pasivación, el metal sufre una oxidación generando una capa protectora estable en contra de la corrosión (óxidos y / o hidróxidos).

Los siguientes diagramas de Pourbaix son presentados con la finalidad de ubicar el comportamiento de los elementos constituyentes del ánodo Galvalum III (Al- Zn- In) del presente trabajo en relación al E y al pH.

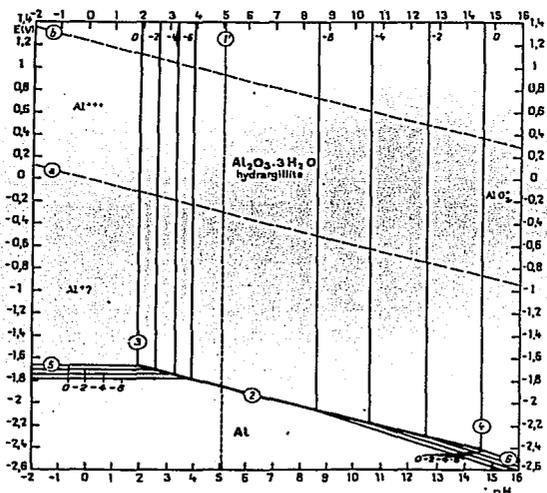


Figura 1.2.3.1 Diagrama de equilibrio E- pH a 25°C para el Aluminio

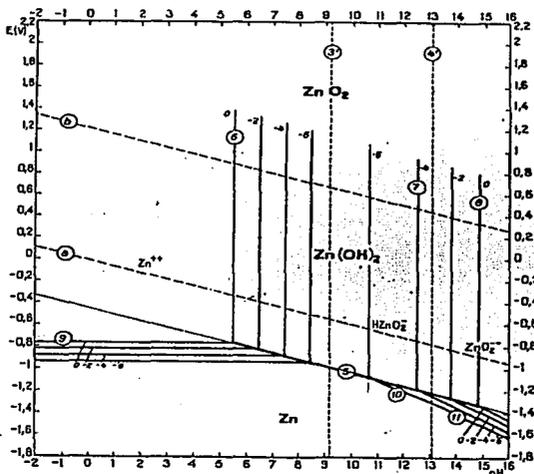


Figura 1.2.3.2. Diagrama de equilibrio E- pH a 25°C para el Zinc

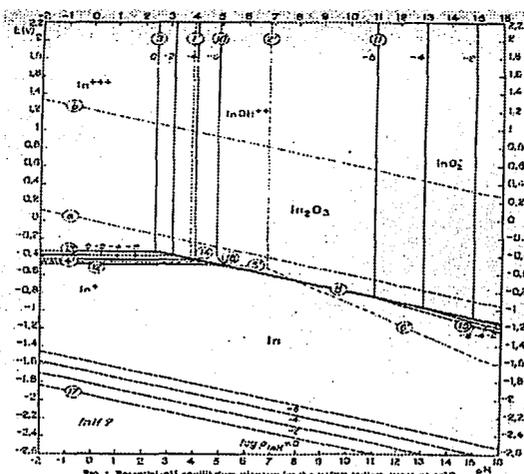


Figura 1.2.3.3. Diagrama de equilibrio E- pH a 25°C para el Indio (10)

1.2.4 CINÉTICA Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas electroquímicas ofrecen una manera rápida de acelerar el proceso de corrosión a un sistema metálico. Por ejemplo, pueden ser utilizadas para incrementar o controlar el potencial de oxidación en un ambiente y revelar características específicas de un material. Las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para medir la velocidad de corrosión del material sin retirar al espécimen de su entorno o sin perturbarlo. Las técnicas electroquímicas son muy atractivas debido a que arrojan resultados casi instantáneos, aun a perturbaciones muy bajas.

Densidad de corriente de corrosión. Las velocidades de corrosión son generalmente expresadas en unidades de penetración, mm que se degrada un metal (corrosión homogénea) o una cantidad de materia perdida por unidad de tiempo. Esta última puede ser equiparada a un promedio de penetración si la densidad y el área del metal son conocidos. Las velocidades de penetración son expresadas generalmente en milímetros por año (mm / y) y (1mm / y = 39.37 mpy) mientras la pérdida de masa por unidad de área es expresada en g / m²d (1g / m²d = 10mg de peso perdido / d² / día (mdd)). Las velocidades de corrosión son calculadas a partir de la densidad de corriente mediante las leyes de Faraday. La conversión entre la velocidad de penetración del metal, CR, y la densidad de corriente de corrosión está dada por la siguiente ecuación:

$$CR = K_1 i_{corr} (eq wt) / \rho \quad \text{eq. 1.5}$$

Dónde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, ρ = densidad de la aleación, eq wt es el equivalente en peso de la aleación y K_1 es una constante que depende de las condiciones mostradas en la tabla 1. La relación de masa perdida por unidad de área, MR, y la densidad de corriente de corrosión está dada por una expresión similar:

$$MR = K_2 i_{corr} eq wt \quad \text{eq. 1.6}$$

De la misma manera los valores de K_2 varían según el sistema de unidades utilizado, esto se observa a continuación:

Velocidades de penetración	I_{corr}	Densidad ρ	K_1	K_2
mm / y	A / m ²	Kg / m ³	327.1	0.8954
mm / y	μ A / m ²	g / cm ³	3.27 E-3	-

Tabla 1.1

Para calcular el equivalente en peso de la aleación se utiliza la siguiente expresión siguiente:

$$\text{eq wt} = \sum f_i M_i / n_i \quad \text{eq. 1.7}$$

Donde f_i es la fracción atómica del componente i en la aleación, M_i es el peso atómico del elemento i , n_i son los electrones que se requieren para oxidar el componente i bajo condiciones del proceso de corrosión. (11)

La velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de la siguiente serie de factores de conversión:

$$VC = i_{\text{corr}}(\text{A}) \times (C / 1 \text{ A} \cdot \text{S}) \times 1 / F (1 \text{ eq} / 96500 \text{ C}) \times 1 / n (\text{mol} / \# \text{eq}) \times PM (\# \text{g} / \text{mol}) \times 1 / \rho (1 \text{ cm}^3 / \# \text{g}) \times 1 / A_r (1 / \text{cm}^2) = \text{cm} / \text{s} \quad \text{eq. 1.8}$$

VC , representa la velocidad de corrosión en cm / seg, i_{corr} es la corriente expresada en amperes (A), los Coulombs son representados por la letra C y, la constante de Faraday está representada por la letra F la cual tiene un valor de 96500 Coulombs, $1 / n$ indica que a una mol le corresponde cierto número de equivalentes químicos ($\# \text{eq}$) de cada elemento, el peso molecular en gramos por mol se expresa como PM, la densidad es identificada por ρ , y A_r es el área en cm².

En la electroquímica, al flujo de electrones generados por la reacción de oxidación, el cual es igual al flujo de electrones consumidos por la reducción, se le llama corriente de intercambio, i_0 , siendo una característica de un metal en estado estacionario. Cada interfase tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee la interfase metal - solución para soltar y aceptar electrones. Cuando i_0 es muy grande existe una mayor facilidad para la transferencia de carga, y viceversa. Como las velocidades de oxidación y de

reducción son iguales en magnitud, pero con sentido opuesto no habrá flujo de electrones neto.

$$i_{\text{Catódica}} = i_{\text{anódica}} = i_0 \quad \text{eq. 1.9}$$

Cualquier desviación que haya de la condición en estado estacionario, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciendo un flujo neto de electrones. El flujo de electrones propiciará que los potenciales de cada una de las fases desvíen su valor inicial, a esto se le llama polarización. (1)

Un **diagrama de Evans**, está construido por la representación de curvas de corriente potencial o $\log i$ - potencial, para los procesos anódicos y catódicos, sobre el mismo esquema, sin tener en cuenta el signo de la corriente.

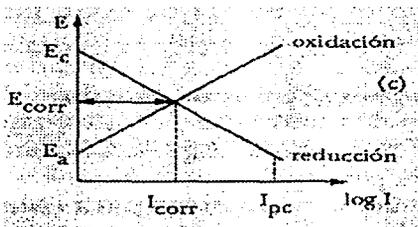


Figura 1.2.4.1. Diagrama de Evans sistema de corrosión (12)

En 1905, **Tafel** encontró que la corriente equivalente para la velocidad de reacción de un simple electrodo sobre la superficie de un metal está dada por el potencial del metal:

$$E = a + b \log i \quad \text{eq. 1.10}$$

Donde E es el potencial del electrodo, WE , i es la densidad de corriente de la reacción electroquímica y a y b son constantes. La constante b en esta ecuación esta referida a la pendiente de Tafel y se expresa usualmente en mV / década, a representa la ordenada al origen. (11)

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la siguiente ecuación:

$$\eta = b \log (i / i_{corr}) \qquad \text{eq 1.11}$$

$$\eta = b (\log i - \log i_{corr}) \qquad \text{eq 1.12}$$

La ecuación corresponde al modelo general de una recta que a su vez se asemeja a la ecuación 1.10. La representación gráfica de η vs $\log i$ debe ser una recta de pendiente b y ordenada en el origen $b \log (i_{corr})$. Las pendientes de Tafel b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica siguiente (9):

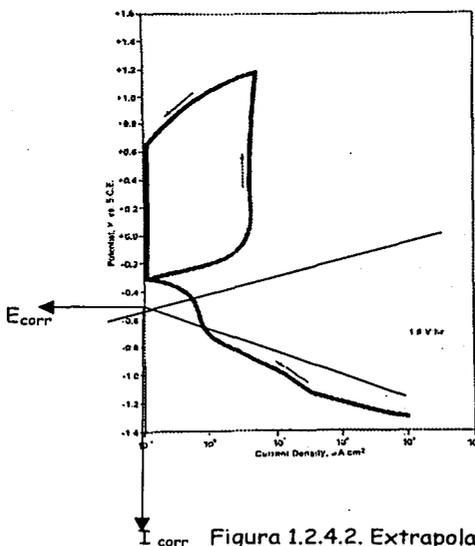


Figura 1.2.4.2. Extrapolación de Tafel (11)

La siguiente técnica puede ser utilizada para medir la velocidad de corrosión por extrapolación de las pendientes anódica y catódica de Tafel.

Experimentalmente el electrodo de trabajo (WE) se polariza como mínimo 300 mV en sentido catódico y anódico con respecto al potencial de circuito abierto, de ésta manera pueden ser tomados los suficientes puntos para trazar una línea recta (pendientes) tanto de la rama catódica como de la anódica, hasta que las dos líneas se intercepten. Así la corriente de corrosión (i_{corr}) puede ser extrapolada con ayuda del potencial de corrosión (E_{corr}).

La extrapolación lineal entre E y $\log(i)$ a E_{corr} corresponde a una reacción controlada por transporte de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión (i_{corr}). Una polarización mayor de alrededor de 1 V por rama electroquímica, puede dar mayor información sobre los mecanismos de activación, de pasivación, de traspasivación para el caso de la parte anódica, (etc. en la rama anódica del WE) y de corriente límite con evolución de hidrógeno y /o oxígeno, en la rama catódica.

Se puede caracterizar la velocidad de barrido de la siguiente forma: Una velocidad de barrido de 60m V/h generalmente es aplicada para indicar las regiones dónde se desarrolla una intensa actividad anódica, mientras que una velocidad de barrido de mayor lentitud indicaría posibles regiones de actividad anódica. Un barrido rápido minimiza la formación de una capa pasiva, mientras que una velocidad de barrido cercana a cero promueve una estabilidad electroquímica en la superficie metálica, siempre y cuando el ambiente corrosivo no modifique las condiciones del metal. (9)

Resistencia a la polarización (R_p). Otra aproximación al problema de la medida de velocidad de corrosión es la aplicación de una pequeña diferencia de potencial al espécimen, midiendo así los cambios producidos en la corriente. Los puntos generados por el potencial y la corriente al ser graficados tienden a formar una línea recta, en un intervalo de 10 a 20 mV alrededor del potencial de corrosión. La pendiente de esta línea en términos de la siguiente ecuación es conocida como resistencia a la polarización.

$$R_p = B / I_{\text{corr}} \quad \text{eq. 1.13}$$

$$I_{\text{corr}} = B (i_{\text{net}} / \Delta E) = B/R_p \quad \text{eq. 1.14}$$

En dónde i_{net} y ΔE son el cambio en la densidad de corriente del espécimen y el de cambio en el potencial respectivamente, B es la constante del sistema de Stern - Geary. Esta constante está relacionada con las constantes de Tafel por la siguiente relación:

$$B = b_a b_c / (2.303 (b_a + b_c)) \quad \text{eq. 1.15}$$

En dónde b_a y b_c pertenecen a las pendientes catódicas y anódicas respectivamente, referidas a un sistema de medición de décadas (medidas en una década).

Se deben de tomar algunas consideraciones en el diseño y en el análisis de las mediciones de la resistencia a la polarización, ya que pueden ser causantes de errores en el cálculo de la velocidad de corrosión. Las equivocaciones son debidas: a la elección de una correcta velocidad de barrido de las medidas potenciodinámicas, abandono de la resistencia de la solución (caída Ohmica), y a experimentos de polarización no lineal. (11)

Impedancia. En un principio un proceso electroquímico puede ser modelado por elementos de circuitos eléctricos como resistores, capacitores e inductores. El propósito de introducir los conocimientos físicos y usar números imaginarios es que porque son importantes para la interpretación de los datos y crear modelos para utilizar la técnica de impedancia (AC). La corriente directa puede ser vista como una corriente alternada en el límite de frecuencia cero. Bajo las condiciones de corriente directa, la ley de Ohm es:

$$E = I R \quad \text{eq. 1.16}$$

En este caso, la resistencia está compuesta de uno o más resistores. Cuando la frecuencia no es cero podemos modificar la ley de Ohm como se muestra a continuación:

$$E = I Z \quad \text{eq. 1.17}$$

Bajo estas condiciones, la resistencia es causada por todos los elementos del circuito. El valor de la resistencia creada por capacitores e inductores depende de la frecuencia. Cuando la onda de seno o un coseno de un voltaje

(AC) es aplicada a través de un circuito compuesto únicamente por un resistor la corriente resultante es también una onda seno o coseno de la misma frecuencia, sin presentar cambio de fase pero con una diferencia de amplitud. Si el circuito consiste de capacitores e inductores la corriente resultante no diferirá únicamente en amplitud sino también cambiará en el tiempo. La relación entre el vector de análisis y los números imaginarios aporta la base para el análisis de impedancia (AC). Una corriente o voltaje senoidal o voltaje puede ser dibujada como un vector rotatorio tal y como se muestra en la siguiente figura

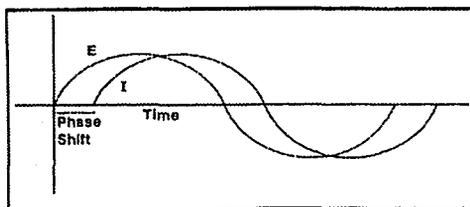


Figura 1.2.4.3. señales de corriente y voltaje senoidales

En esta figura la corriente oscila a un ángulo de frecuencia constante, f (hertz) o ω (radianes $s^{-1} = 2\pi f$). Por ejemplo en la figura 10 el componente X se define como la corriente presentada (componente real). El componente Y es una contribución no observada (componente imaginario del vector rotatorio). La descripción matemática de los dos componentes es:

$$\text{Corriente real} = I_x = |I| \cos(\omega t). \quad \text{eq. 1.18}$$

$$\text{Corriente imaginaria} = I_y = |I| \text{seno}(\omega t). \quad \text{eq. 1.19}$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2 \quad \text{eq. 1.20}$$

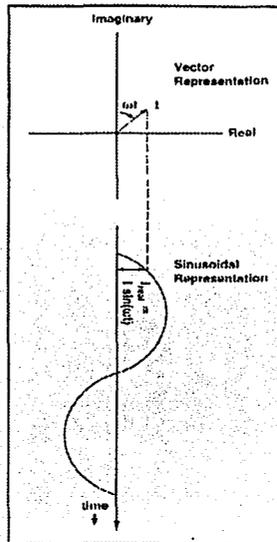


Figura 1.2.4.4. Relación entre la corriente AC senoidal y la representación del vector rotación.

El voltaje puede ser visualizado similarmente como un vector rotatorio con su propia amplitud, B , y la misma velocidad de rotación ω . Como se muestra en la figura 1.2.4.5, cuando la corriente está en fase con el voltaje aplicado los dos vectores coinciden y rotan juntos. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase los dos vectores rotan juntos a la misma frecuencia, pero no están posicionados por el mismo ángulo llamado cambio del ángulo de fase θ . La rotación del punto de referencia y el cambio en el tiempo dependen de las señales (ωt). En adición, la corriente y el voltaje son referidos al mismo punto. El vector de voltaje es dividido por el vector corriente para rendir los resultados finales en términos de impedancia (voltaje entre la corriente), como se muestra en la siguiente figura.

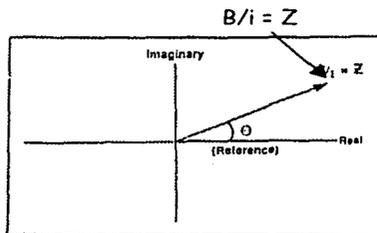


Figura 1.2.4.5

En la convención matemática para separar la parte real y la imaginaria se multiplican la magnitud de la contribución imaginaria por j y se reportan los valores imaginarios y reales separadamente. Las ecuaciones para la impedancia son:

$$E = R^{\text{real}} + E^{\text{imaginaria}} = E' + j E'' \quad \text{eq. 1.21}$$

$$I = I^{\text{real}} + I^{\text{imaginaria}} = I' + j I'' \quad \text{eq. 1.22}$$

$$Z = Z' + j Z'' = E' + E'' / I' + j I'' \quad \text{eq. 1.23}$$

$$\tan \phi = Z'' / Z' \quad \text{eq. 1.24}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{eq. 1.25}$$

La medida de los factores Z , Z' , y Z'' son de gran importancia en la técnica de impedancia AC, de la misma manera lo es la analogía de un circuito simple que sirva para modelar el sistema electroquímico. Si es poco el grado de polarización (10mV o menor), la respuesta a las medidas anteriores puede ser asumida como composición lineal de resistores, capacitores, e inductores.

Si la componente real Z' y el negativo de la componente imaginaria Z'' , medidos como función de la frecuencia son graficados uno contra otro para un proceso de corrosión simple. La gráfica resultante es conocida como diagrama de Nyquist.

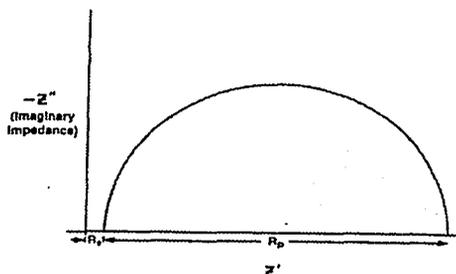
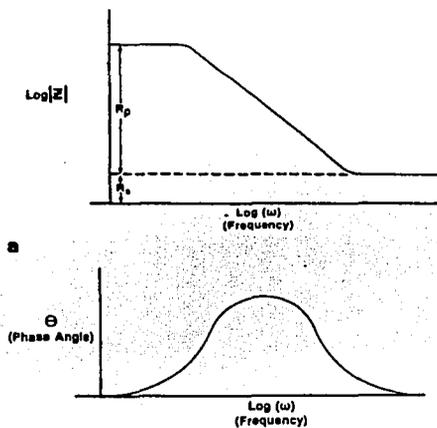


Figura 1.2.4.6. Diagrama Nyquist (II)

R_s representa la resistencia del electrolito, el cual está en función de la concentración y R_t la resistencia a la transferencia de carga. La suma de R_s y R_t da como resultado la resistencia a la polarización, R_p . La aparición de un semicírculo representa la intercara metal solución a conductividad infinita, sin embargo la aparición de dos o más semicírculos representa una o varios fenómenos sobre la superficie del metal. De esta manera la gráfica se leerá comenzando por el semicírculo del extremo izquierdo que representa la película sobre el metal en el caso de un recubrimiento, y la aparición del siguiente semicírculo representará ya sea otro recubrimiento o el metal mismo, dependiendo del caso. Si son uno o más recubrimientos, junto con el metal, aparecerán semicírculos en igual número a las intercara existentes. A cada semicírculo que representa un proceso electroquímico se le conoce como constante de tiempo.

Este tipo de diagrama aporta información sobre mecanismos presentes en el sistema, como activación, difusión, adsorción, doble capa, resistividad, resistencia del recubrimiento, porosidad etc. cada uno de éstos tiene un detalle distintivo entre los demás.

Una manera alternativa de dibujar el circuito anterior, es mediante los diagramas de Bode, para el primer diagrama se grafica el modulo de impedancia, $|Z|$, contra el logaritmo de la frecuencia, $(\log \omega)$, y en el segundo diagrama el ángulo de fase, (θ) contra el logaritmo de la frecuencia $(\log \omega)$. Los diagramas son los siguientes



b
Figura 1.2.4.7. Diagramas de Bode a) , b) (9)

En estos diagramas del mismo modo que en los de Nyquist se puede observar una relación del número de procesos presentes mediante los cambios de pendientes en el diagrama de Bode con sus correspondientes variaciones en la gráfica de ángulo de fase. (11)

El **ruido electroquímico (EN)** es una herramienta útil para la comprensión de varios aspectos de corrosión. Una de las características de la medición del EN es que la información que se obtiene es sin perturbar el sistema a medir. La alta sensibilidad de la técnica permite la detección de la iniciación de la corrosión localizada sobre superficies de metales pasivados.

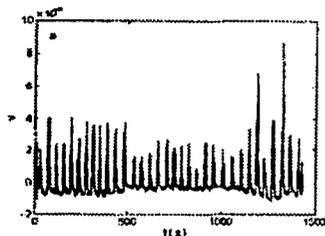
El EN consiste de una generación espontánea de fluctuaciones de la corriente y el potencial. Para la aplicación de esta técnica electroquímica es necesario tener un equipo capaz de registrar datos de potencial y /o corriente en periodos de tiempo entre 0.25 a 1.5 s. Los datos obtenidos durante un periodo de tiempo son llamados series de tiempo. (13)

El EN tiene varias aplicaciones:

- ✓ Flujo de carga en la difusión y en las reacciones electroquímicas.
- ✓ Deterioro, destrucción y recuperación de la película en la intercara metal solución.
- ✓ Evolución de gas durante las reacciones de corrosión. (14)

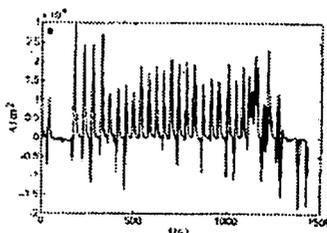
En la recolección de información concerniente al proceso de corrosión, las mediciones de potencial y de corriente de EN son desarrolladas en sistemas de corrosión libre. Existen tres formas típicas, generadas por diferentes tipos de corrosión representadas por distintas señales de EN de potencial y de corriente.

- a) Tipo 1, figuras 1.2.4.8 a y b, El EN generado consiste en fluctuaciones de una alta amplitud con una alta velocidad de repetición. Corrosión Localizada.
- b) Tipo 2, figuras 1.2.4.9 a y b, es una combinación del tipo 1 y de pequeñas oscilaciones en la amplitud de onda. Corrosión Mixta.
- c) Tipo 3, figuras 1.2.4.10 a y b, las series de tiempo son formadas de pequeñas oscilaciones. Corrosión General o Uniforme.

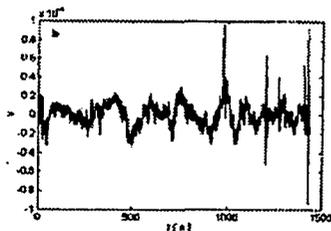


a

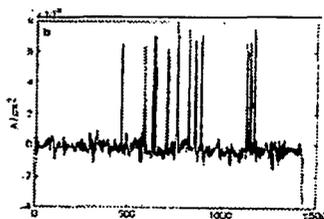
Figuras 1.2.4.8



b

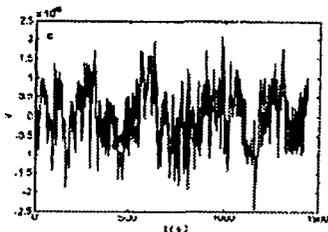


a

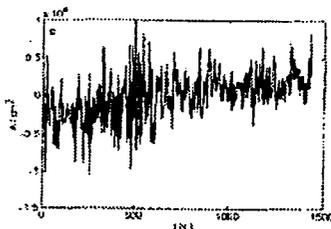


b

Figuras 1.2.4.9



a



b

Figuras 1.2.4.10

Con el análisis de las anteriores series de tiempo, parece indicar que los mecanismos de reacción desarrollados sobre la superficie del metal tienen diferente grado de estabilidad, produciendo un ataque corrosivo con diferentes morfologías. El EN del primer tipo es asociado con la corrosión por picadura, mientras las señales del EN tipo 3 corresponden a una corrosión uniforme, equivalente a un estado de pasivación.

Cuando el rompimiento de la capa pasiva y la repasivación son el mecanismo dominante en el proceso de corrosión por picadura (tipo 1), las series de tiempo de EN presentan una oscilación con alta frecuencia y

creciente amplitud. Este ruido puede manifestarse como la iniciación de picaduras. Todos estos fenómenos pueden estar asociados con la formación de películas pasivas inestables.

El tipo 2 corresponde a una corrosión mixta, representada por una transición de estado de alta a baja periodicidad, claramente mostrada en la señal de la corriente de EN.

Recientemente (la referencia es de 1999) una modificación a la técnica de EN llamada espectroscopia de emisión electroquímica (EES) ha mostrado algunas ventajas sobre la técnica tradicional de EN en el monitoreo de la corrosión uniforme y localizada. En esta técnica un microelectrodo inerte es creado para reemplazar uno de los dos electrodos idénticos de trabajo de la técnica convencional de EN. ⁽¹⁵⁾

Pérdida de peso. Una de las técnicas más usuales para medir la velocidad de corrosión es la técnica gravimétrica. Este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un metal o aleación en contacto con un medio corrosivo en un cierto lapso de tiempo. Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar la pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm /año), pulgadas/ año, o milipulgadas / año. La corrosión también puede ser medida en función del cambio de las propiedades metálicas del metal. La preparación, limpieza de las muestras antes y después del ensayo son realizadas según la norma ASTM G 1 - 88.

1.2.5 PROTECCIÓN CATÓDICA, ÁNODOS Y SUS APLICACIONES

La **protección catódica** puede ser definida como una metodología para reducir o eliminar la corrosión de un metal. Basando este sistema de protección en el concepto de celda electrolítica, el cátodo o una fuente de poder, pueden, mediante la aportación de energía hacer pasar suficiente corriente a través del sistema (reduciéndose el ánodo) para reducir la velocidad de corrosión.

Todos los sistemas de protección catódica requieren de los siguientes componentes:

- ✓ Ánodo
- ✓ Cátodo
- ✓ Electrolito
- ✓ Circuito cerrado (contacto eléctrico)

Los dos tipos de protección catódica frecuentemente usados son: sistema de corriente impresa (activo) y de ánodos de sacrificio (pasivo). Ambos son comúnmente aplicados en el medio marítimo. En años recientes los sistemas híbridos (combinaciones de corriente impresa y ánodos de sacrificio) han sido usados también en estructuras marinas.

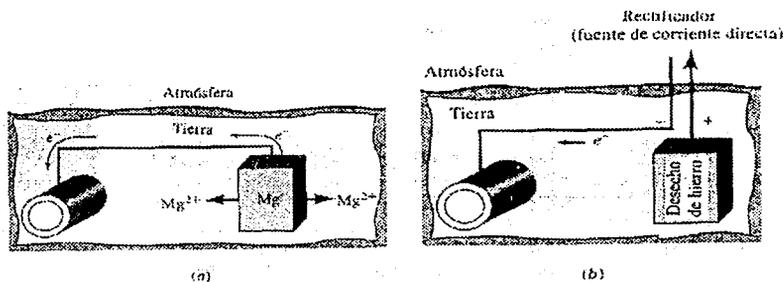


Figura 1.2.4.11. Sistemas de protección por: a) Sistema por ánodos de sacrificio b) corriente impresa (5)



Figura 1.2.4.12 Ánodos de sacrificio

Se puede tomar tres tipos de criterio para la protección catódica:

- ✓ **Medición de potencial.** Se requiere un voltaje de cuando menos -0.80 V entre la plataforma y un electrodo de referencia plata - cloruro de plata, en agua. Normalmente el voltaje de la estructura a proteger es medido cuando la corriente de protección se ha aplicada. El valor de -0.80 V incluye la caída de voltaje a través de la interfase hierro - agua, sin embargo no incluye la caída de voltaje dentro del agua.

La aplicación de una corriente de protección debe de producir un cambio a un voltaje negativo (catódico) mínimo de 300 mV . El cambio de voltaje es medido entre la plataforma y un electrodo de referencia teniendo contacto por medio de agua.

- ✓ **Inspección visual.** Puede indicar el inexistente progreso de la corrosión bajo el límite aceptable en la vida de una plataforma.
- ✓ **Ensayo de corrosión gravimétrico.** Debe de indicar un tipo de corrosión y una velocidad. (17)

Un buen **ánodo de sacrificio** es aquel que tiene un gran potencial electronegativo, pudiendo proveer una adecuada cantidad de corriente a la estructura atacada, así la estructura adquiere un potencial con el cual el fenómeno de la corrosión no se presenta, manteniéndolo así en un intervalo de

protección. Para este propósito las aleaciones de magnesio, zinc, y aluminio fueron descubiertas con diferentes elementos de aleación.

Ventajas	Desventajas
Fácil instalación.	La corriente suministrada es limitada.
No necesita fuentes de corriente ni ningún regulador de voltaje.	Elevado costo inicial.
Bajo costo de mantenimiento.	Ineficaz en ambientes de resistividad alta.
Diseño de larga durabilidad.	Elevado número de ánodos dependiendo del área a proteger (demanda de corriente).
La corriente se distribuye homogéneamente.	Probable pasivación respecto al tiempo de operación.
No provoca problemas de interferencia.	Inicialmente, un alto consumo de ánodos en estructuras enterradas mal enterradas, mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.
Se puede aumentar el número de ánodos, dependiendo del sistema.	Eficiencia limitada (*.80%)

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas sobre el uso de ánodos de sacrificio. (3)

A continuación son mostrados distintos elementos de aleación para los ánodos de aluminio, así como sus propiedades electroquímicas y físicas.

Los ánodos aleados de magnesio han sido usados para la protección de estructuras marinas contra la corrosión en ambientes de alta resistividad. Las características de esta aleación son:

- ✓ Tiene alrededor de un 50% de eficiencia.
- ✓ Requiere una alta dirección de voltaje.
- ✓ Las áreas en las vecindades de los ánodos deben de estar sobreprotegidas.
- ✓ Tiempo de vida de 6 - 20 meses.

Los ánodos de zinc han sido usados para la protección de timones, propelas etc. Las características de estos ánodos son las siguientes:

- ✓ Tiene alrededor de un 95% de eficiencia.
- ✓ Los ánodos son pesados y las estructuras cargan con peso muerto.
- ✓ El ánodo debe de tener una alta pureza 99.99% de Zn. (18)

Los ánodos de aluminio son mucho más populares que los ánodos de aleaciones de zinc y magnesio debido a su superioridad respecto a la capacidad de aportar gran cantidad de energía, su bajo costo, el tiempo de vida, y su ligero peso. Estos ánodos son usados en la mayoría de sistemas de protección catódica en barcos, estructuras expuestas a la intemperie, plataformas, etc. La composición de las aleaciones de aluminio generalmente incluyen de 2 a 5% de zinc (19) con elementos activadores como mercurio, galio, estaño, indio, bismuto, magnesio, zinc, cadmio, bario, antimonio etc., que provocan que la aleación presente potenciales más electronegativos que un aluminio no aleado, haciendo que adquiera una eficiencia superior al 90%, estando muy por arriba de la del aluminio sin alea (eficiencia de 50%) en agua sintética de mar. (18)

Las características electroquímicas del Zn, Mg y Al se pueden obtener a partir de las leyes de Faraday, estos son mostrados en la siguiente tabla.

Características electroquímicas	Aluminio	Zinc	Magnesio
A* h/ Kg (teórico)	2976	820	2198
A* h/ Kg (real)	2400-2800	780	1050-1250
Rendimiento	80-95	95	47-57
Consumo (Kg/ A* año)	2.94	10.64	3.98
Potencial de disolución V Ref. Ag/AgCl	-1.05/-1.15	-1.05	-1.5/-1.7
Potencial de trabajo V Ref. Ag/AgCl	-0.8/-1.1	-0.96	-1.35/-1.5
Densidad de corriente (mA/dm ²)	-	30-120	100-500

Tabla 1.3
Características electroquímicas del Al, Zn, Mg.

Estos valores consideran que el metal no sufre auto corrosión, es decir, se utiliza íntegramente en producción de la corriente. En la siguiente tabla se

dan los valores prácticos de la capacidad de drenaje de corriente ($A^* h/ Kg$) para las aleaciones comúnmente utilizadas.⁽²⁰⁾

Material	CDC ($A^* h/ Kg$)	Consumo ($g/ A^* h$)	Potencial de disolución Ag/AgCl (v)	Potencial de trabajo Ag/AgCl (v)
US. Mil. Espec. Zn	780	1.282	-1.05	-
Al- Zn- Hg	2830	0.353	-1.05/-1.14	-0.8/-1.1
Al- Zn- In	2550	0.392	-1.05/-1.15	-0.8/-1.1
Mg	1330	0.535	-1.5/-1.5	-1.3/-1.4
US. Mil. Zn(T. Amb)Fango	730	1.37	-1.0	-
US. Mil. Zn (60°C)Fango	No recomendable	-	-	-
Al- Zn- Hg(T. Amb)Fango	2500	0.4	-1.5/-1.15	-0.8/-1.1
Al- Zn- In(T. Amb)Fango	2200	.455	-1.0/-1.1	-0.8/-0.9
Al- Zn- In(60°C)Fango	1250	0.8	-	-

Tabla 1.4

Características electroquímicas prácticas para diferentes aleaciones en agua de mar y fango.⁽²⁰⁾

El Efecto de los elementos de aleación en las aleaciones de aluminio, es usado para mejorar las propiedades mecánicas y otras como la resistencia a la corrosión, mientras que otros elementos mejoran las propiedades de protección catódica de los metales.

Magnesio. La solubilidad de éste en el aluminio es de alrededor del 15% a temperatura ambiente. Se ha mostrado que la adición de este elemento mejora las características de protección catódica, la concentración de éste debe ser óptima, un exceso de magnesio reacciona con el aluminio formando el constituyente anódico Mg_2Al_3 , el cual promueve la corrosión intergranular. Las aleaciones binarias aluminio- magnesio no muestran un apreciable endurecimiento por precipitación característica de concentraciones superiores al 7%. La adición de este elemento al aluminio mejora la resistencia a la corrosión promoviendo una alta dureza sin tratamientos térmicos e impartiendo una buena soldabilidad. Una adición mayor al 4% al aluminio puro genera una aleación susceptible a corrosión por esfuerzos. Para el

mejoramiento de esfuerzos es necesario agregar silicio. Es importante mencionar que la densidad del aluminio disminuye con la adición del magnesio.

Zinc. Es un elemento de aleación que debe ser acompañado por elementos como estaño, indio, mercurio, bismuto etc. para la manufactura de ánodos de sacrificio. El zinc acompañado de otros elementos ayuda a desestabilizar la película de alúmina formada sobre aluminio no aleado para un efectivo funcionamiento de la aleación para ánodos de sacrificio.

Cobre. La adición de éste genera corrosión por picadura y los productos de corrosión se adhieren fuertemente a la superficie del ánodo, así mismo decreta la eficiencia de la protección galvánica. La presencia de este metal genera un endurecimiento por precipitación, incrementa la resistencia a la corrosión, y disminuye la soldabilidad. La densidad del aluminio se incrementa.

Silicio. La adición de 0.041 a 0.212% de silicio mejora la eficiencia galvánica y en algunos casos reduce el potencial de ánodo. La presencia de grandes cantidades promueve una corrosión no uniforme reduciendo así la eficiencia galvánica. Éste imparte buenas propiedades como alta resistencia a la corrosión, buena soldabilidad, y una baja gravedad específica.

Níquel. Incrementa la dureza al grado de disminuir la ductilidad, mejora la resistencia de la aleación al ablandamiento a altas temperaturas, sin embargo no puede ser maquinada la aleación. La adición de níquel a aleaciones Al- Si y Al- Cu mejora su dureza a elevadas temperaturas. Mejora la resistencia a la corrosión en productos de pulvimetalurgia.

Hierro. Este reduce la protección catódica e incrementa la corrosión por picadura debido a la formación de $FeAl_3$ al existir elevadas concentraciones. Este efecto puede ser reducido con la adición de 1.25% de manganeso, mejorando la eficiencia galvánica en aleaciones en el caso de aleaciones Al- Zn- In. Reduce la ductilidad e induce al crecimiento de grietas durante procesos de fabricación.

El cromo generalmente mejora la resistencia a la corrosión y puede ser agregado para elevar la fortaleza de las aleaciones. La adición de 0.15 - 0.25%

de Cr a las aleaciones Al- Cu- Zn- Mg mejora la resistencia a la corrosión y reduce la tendencia a la corrosión por esfuerzos.

Al adicionar cantidades de Mn mayores a 1.25% se consigue reducir la corrosión por picadura causada por el hierro presente en la aleación. La adición del manganeso a las aleaciones de aluminio incrementa la temperatura de recristalización haciendo uniforme la dureza de la aleación.

El titanio, el boro y el zirconio (cantidades mayores a 0.25%) son refinadores de grano en las aleaciones de aluminio.

El bismuto al ser adicionado a aleaciones Al- Zn y Al- Zn- Sn, mejora la protección catódica. La adición de este elemento en otras aleaciones de aluminio mejora la maquinabilidad de estos materiales.

La adición de 1 a 2% de cadmio en las aleaciones de Al- Cu mejora la resistencia a la corrosión, a la corrosión por esfuerzos y a la dureza de la aleación.

Debido a la naturaleza de este trabajo es necesario comprender el efecto de activación que tiene el indio en los ánodos de aleación de aluminio.

El indio como activador en las ánodos de aluminio aleado.

Los ánodos compuestos de Al + 5% Zn + 0.003% In presentan una eficiencia del 80%. Estos ánodos trabajan muy bien en agua de mar, es pertinente hacer notar que la presencia de iones cloruro en el electrolito son indispensables para la activación del indio en el aluminio. El indio presente en la aleación se reduce en sitios localizados, esto sucede cuando el ánodo está conectado a la estructura a proteger (acero), así los iones de indio reducidos producen una alta polarización que promueve la migración y adsorción del ión cloruro, derivando a la disolución del aluminio mediante la formación de algunos complejos de cloruros.

La eficiencia del ánodo fue mejorada a un 90 % debido a la adición de 2% de Mg a la aleación Al + 5% Zn + 0.03% In. Otros resultados han demostrado que la adición de magnesio a esta aleación ayuda en realzar las propiedades de protección catódica. La homogeneización de las aleaciones Al + 5% Zn + 0.03%

In y Al + 5% Zn + 0.03% In + 2% Mg muestra mejoras en sus desempeños. La homogeneización de la aleación seguida de un temple en agua incrementa la capacidad del ánodo cambiando la dirección del potencial de circuito cerrado mejorando el E_{corr} y las características de disolución del mismo material.

Diferentes **mecanismos** de activación fueron propuestos por diferentes investigadores, los cuales se basaron en varias suposiciones las cuales serán descritas y comentadas a continuación:

- ✓ **Mecanismo de Keir.** Después de observar dramáticamente el efecto del estaño sobre el cambio de potencial del aluminio, haciendo que tome un valor más negativo. Keir propone el mecanismo siguiente:

El estaño presente en la aleación de aluminio es capaz de entrar en la película de superficie oxidada como ión Sn^{4+} y crear vacancias de cationes adicionales. Como la resistencia iónica resultante de la película se reduce, trae como consecuencia el mejoramiento de la protección catódica, propiedad de las aleaciones de aluminio.

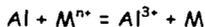
Este mecanismo no puede ser aplicado a el indio o el mercurio como activadores de las aleaciones de aluminio, porque el In^{3+} y el Hg^{2+} no pueden reducir la resistencia iónica de la película.

- ✓ **Mecanismo de Reboul.** Ha propuesto tres pasos para la activación de los ánodos aleados de aluminio. Estos son mencionados a continuación:

Paso 1: El aluminio y los elementos de aleación presentes en la solución sólida de aluminio (Zn, Hg, In, Sn) se oxidan por la formación de pares galvánicos produciendo cationes en el electrolito.



Paso 2: Los cationes producidos durante el paso 1 regresan a la superficie de aluminio, los elementos de aleación son catódicos con respecto al aluminio. Esta es la reacción de intercambio electroquímico.



Paso 3: Este ocurre simultáneamente con el paso 2, la película de óxido de aluminio es separada localmente.

Este mecanismo puede explicar de manera general la activación del aluminio por algunos elementos de aleación. (18)

Resumen de Protección Catódica.

Los sistemas de protección catódica contra la corrosión, pueden aplicarse para proteger las siguientes instalaciones:

- ✓ Exterior de tanques enterrados o sumergidos de cualquier producto como gas, agua, combustibles, productos químicos, etc.
 - ✓ Exterior de tuberías enterradas o sumergidas, que transporten cualquier tipo de fluido o producto sólido, líquido o gaseoso. Fondo exterior de tanques apoyados en el suelo o el agua que contengan cualquier producto.
 - ✓ Exterior de estructuras metálicas de sustentación enterradas o sumergidas. Entre éstas estarían, muelles, plataformas flotantes, fijas, petrolíferas, torres, etc.
 - ✓ Exterior de barcos y construcciones metálicas relacionados con la navegación como boyas, diques flotantes, etc., parcialmente sumergidos, tanto para agua marina como dulce.
 - ✓ Estructuras de hormigón armado con ataque por corrosión exterior, tanto enterradas, sumergidas o aéreas, como en puentes, muelles, edificios, etc.
 - ✓ Interior de tanques y tuberías metálicas que contengan o transporten un producto conductor, como el agua marina, dulce, fría o caliente, para todo tipo de aplicaciones industriales y domésticas. Algunos ejemplos pueden ser el interior de calderas, acumuladores, tanques de reserva de agua, parte baja de tanques de combustible, cubas, decantadores, etc.
-

- ✓ Elementos enterrados o sumergidos de sistemas eléctricos, como las armaduras de cables, puestas a tierra, etc. (21)

Finalmente, es importante recalcar que la protección catódica es de gran importancia en la industria, en especial en la del petróleo, ya que la corrosión tiene en ellas un fuerte impacto en su economía, y este sistema de protección representa una de las opciones para aumentar el tiempo de vida de los metales. Las siguientes gráficas nos muestran el impacto que tuvo la corrosión en las tuberías de la industria petrolera en Estados Unidos de Norteamérica entre los años de 1967 a 1997.

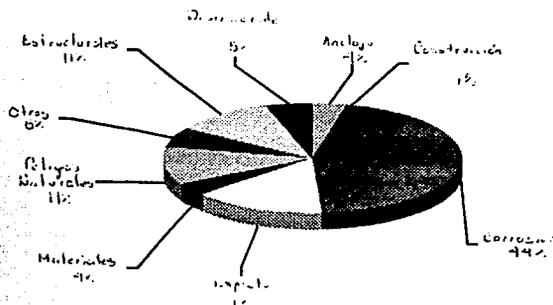


Figura 1.2.4.13. Causas de falla, ductos de transporte de crudo (1967-1997), USA

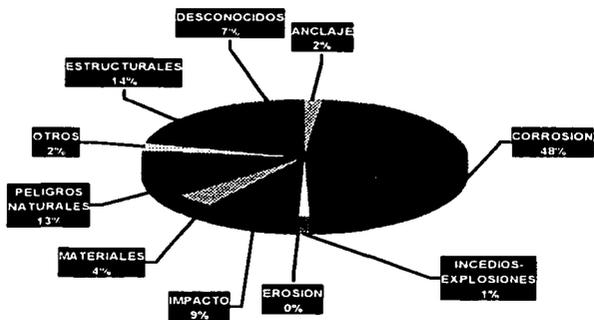
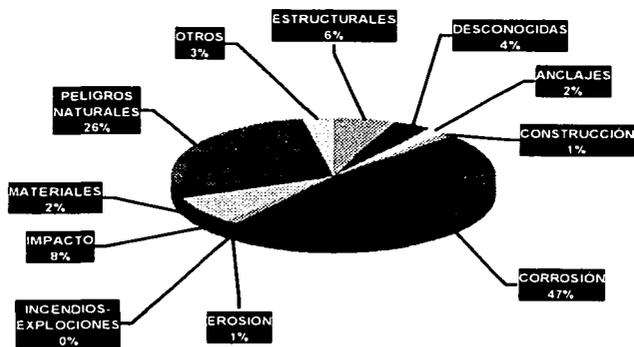


Figura 1.2.4.14. Causas de falla, ductos de transporte de Gas (1967-1997),



USA

Figura 1.2.4.15. Causas de falla, ductos Mar adentro Golfo de México (1967-1997), USA (22)

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2

TÉCNICA EXPERIMENTAL

De acuerdo a la necesidad de cumplir con el objetivo de la presente, se tomaron los datos del trabajo de maestría de M. A. Hernández, con la finalidad de comparar esos resultados con los obtenidos en los ensayos adicionales de este trabajo de investigación. Con ello se obtendrá una información completa sobre el desempeño del ánodo de sacrificio Galvalum III. La discusión y el análisis de resultados englobarán las mismas características electroquímicas del trabajo original.

Basándose en la información reportada en el trabajo de A. Zavala, se realizaron tres cortes a un ánodo de sacrificio Galvalum III (aleación Al- Zn - In), estos fueron realizados transversalmente, a los extremos y al centro del mismo de manera simétrica. Este ánodo fue el utilizado para los ensayos del presente trabajo y los dos mencionados anteriormente, de ahí la importancia de su mención. (20)

Una vez realizados los cortes al ánodo, se realizó un análisis de absorción atómica que arrojó los siguientes resultados promedio.

Composición	Norma	Experimental
Elemento	% en peso	% en peso
Fe	0.10 _{max}	0.07461
Cu	0.0.01 _{max}	0.0024
Si	-	-
In	0.2	0.0382
Zn	1 - 3	5.056
Mg	0.5 -1	0.0052

Tabla 2.1 Composición norma y experimental del ánodo Galvalum III (20)

La composición del ánodo aleado de Al- Zn- In según norma es reportada de acuerdo al procedimiento NACE TMO 190- 98. (23)

Este ánodo se ensayo en 5 diferentes concentraciones de NaCl, estas son 3, 1, 0.1, 0.01, 0.001 %/W. No se utilizó una concentración superior al 3%/w, debido a que en la naturaleza no existe una concentración superior de iones cloruro (Cl^-). La elección de este medio es debida a la alta agresividad de esta sal al ionizarse, ya que ataca con facilidad sistemas pasivados de forma localizada.

Con basé en la técnica y ensayos experimentales realizados por M.A. Hernández (9) se construyó el siguiente diseño de celda para sistemas con 1 electrodo de trabajo (fotografía 2.1), una vez finalizadas las cinco celdas a utilizar (una para cada concentración) se realizaron las diferentes evaluaciones electroquímicas. Este diseño permite un área de exposición del WE de 5.06 cm^2 , estos electrodos de trabajo tienen las siguientes dimensiones 3 x3 x 3 cm. Para ilustrar con mayor claridad, el esquema2.2 ejemplifica el diseño de la celda experimental y sus conexiones.

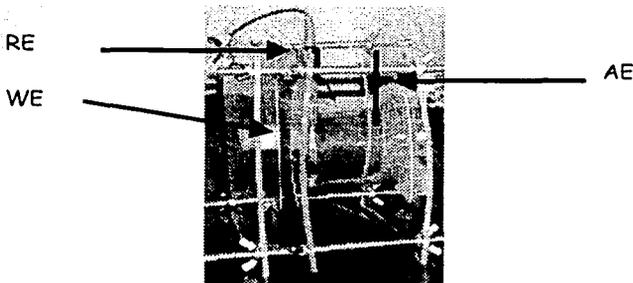


Figura 2.1 Celda con 1 electrodo de trabajo.

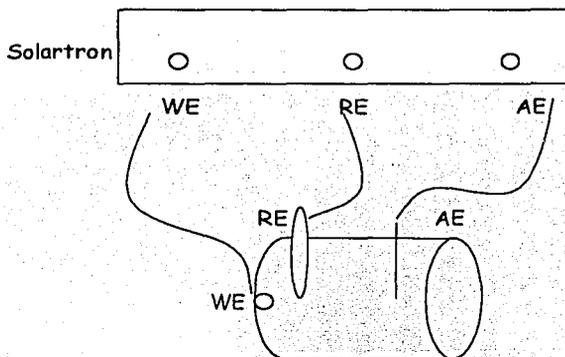


Figura 2.2 Arreglo para sistemas 1 y 2

Se realizaron ensayos de resistencia a la polarización⁽²⁴⁾ - R_{p1} y pérdida de peso a los ánodos en cada una de las 5 soluciones con las concentraciones mencionadas al principio de este capítulo.

La técnica de R_{p1} se empleó únicamente para el segundo sistema electroquímico (RE de calomelanos y AE de Platino), con la finalidad de tener un valor correspondiente a un ánodo sin grandes perturbaciones, es decir, sin haberle aplicado ninguna técnica electroquímica anteriormente. Ya que los primeros ensayos de R_{p2} , realizados diariamente, fueron efectuados cada uno después de realizar una polarización de 1.5 V en sentido anódico el día anterior, lo cual perturba demasiado las piezas metálicas para realizarles alguna prueba posterior.

- ✓ Los ensayos se realizaron durante 15 días consecutivos a partir del día 0 con el equipo Solartron. Durante este periodo de tiempo, se midió el pH de las soluciones cada tercer día mediante papel pH modelo colorpast pH 0 - 14 de marca EM - Reagents.

Los ensayos se realizaron de manera similar a la mencionada anteriormente, con 20 mV de polarización catódica y anódica respecto al E_{corr} .

- ✓ Se realizó un ensayo sobre pérdida de peso. Se tomaron 5 muestras del ánodo de sacrificio y se pesaron en una balanza analítica un mínimo de 3 veces c/u. Cada pieza fue sumergida en una concentración diferente de NaCl por un periodo de 15 días, contando el día 0 (El ensayo se realizó por duplicado). Al término de este periodo de tiempo, los ánodos fueron limpiados con una solución decapante de 5 a 10 minutos tres veces cada uno, y entre cada ciclo de decapado, así como al final de la limpieza fueron pesadas cada uno de éstos. La limpieza se realizó a una temperatura de 90°C, en la cual por cada litro de solución decapante se agregan 50ml de H_3PO_4 , y 20 gr de CrO_3 . En el caso de que el producto de corrosión permaneciera después de la limpieza, la pieza era sumergida en una solución de HNO_3 a temperatura ambiente (20 y 25°C) por un tiempo de 1 a 5 minutos según la norma ASTM G1 - 88 (25).

Debido a la necesidad de tener una imagen de cada uno de los ánodos ensayados anteriormente al final del periodo experimental, se realizó una sesión fotográfica para contrastar el efecto de las diferentes soluciones sobre el ánodo Al- Zn- In.

- ✓ Las imágenes fueron tomadas con un Estereoscopio, se fijó la perilla microscópica a 6.3x a una distancia de trabajo entre 18.1 y 32.7 cm. Se seleccionó a 35% el área de medición de brillantez (esta es homogénea). El tiempo de exposición fue de 25 segundos. El rollo utilizado fue marca Fuji de 35 mm.

- ✓ A cada uno de los ánodos ensayados se le realizó un análisis de Espectroscopia Infrarroja para determinar los posibles productos de corrosión. Esta técnica se realizó en el espectro medio, el cual abarca de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1.1 IMÁGENES DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

Antes de retirar cada pieza de Aluminio de su respectiva celda, se observó que las soluciones correspondientes a concentraciones de 1% y 3% W contenían partículas blancas en suspensión, la cantidad de éstas fue directamente proporcional al incremento de la concentración. A continuación se presentan las fotos de los ánodos que contienen los productos de corrosión, estos fueron los ánodos a los cuales se les efectuaron los ensayos de resistencia a la polarización sin perturbación previa (Rp1) para el segundo sistema electroquímico. Estas imágenes fueron capturadas con un estereoscopio a 6.3x aumentos. El enfoque de estas imágenes se realizó en uno de los extremos, mostrando los alrededores de la frontera entre la parte que no estuvo expuesta a la solución y la que sí (para cada ánodo).

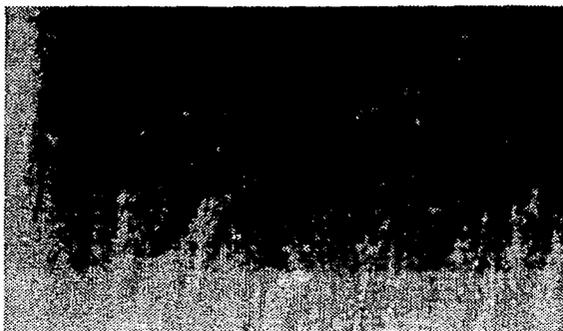


Foto 3.1 Ánodo expuesto al 0.001% w de NaCl

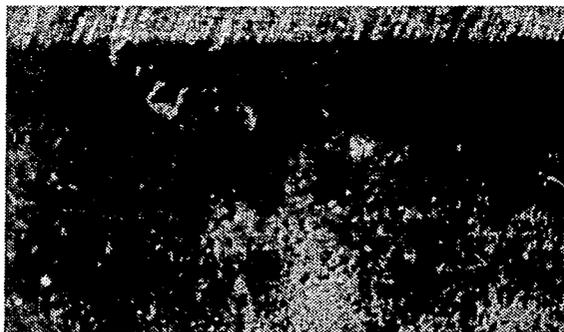


Foto 3.2 Ánodo expuesto al 0.01% w de NaCl

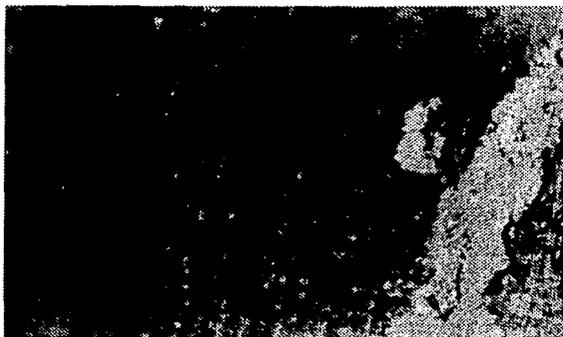


Foto 3.3 Ánodo expuesto al 0.1% w de NaCl

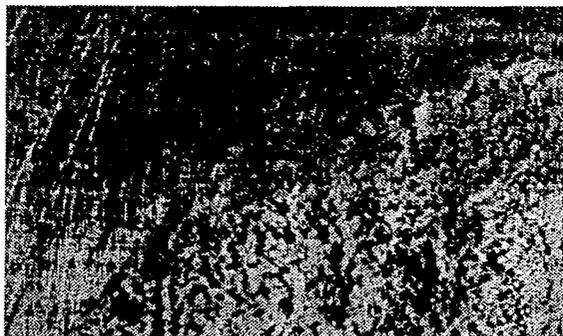


Foto 3.4 Ánodo expuesto al 1 % w de NaCl

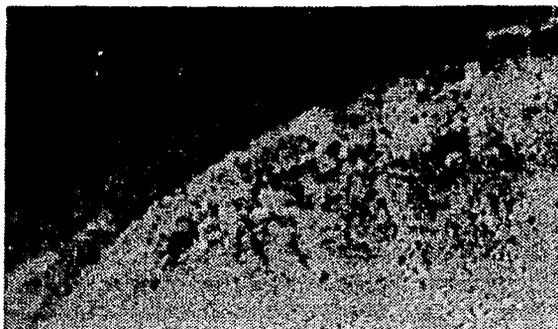


Foto 3.5 Ánodo expuesto al 3 % w de NaCl

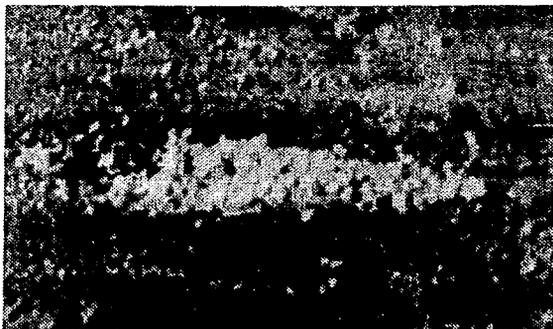


Foto 3.6 Ánodo expuesto al 3 % w de NaCl
Centro de la muestra

En cada una de las fotografías anteriores, se puede observar el daño gradual que sufrieron las muestras de Aluminio al ser expuestas a soluciones

de diferentes concentraciones de NaCl. Es posible apreciar, que conforme se incrementa la cantidad de iones cloruros en la solución, el deterioro de cada ánodo es mayor.

En la fotografía 3.1 se presenta el ánodo expuesto a una solución de concentración de 0.001% W de NaCl. Se puede uno percatar que la línea que divide la zona expuesta y la que no, está muy débilmente marcada. Sin embargo no existe una diferencia de ataque entre las dos zonas por lo que a 0.001% la corrosión generada fue muy pequeña. En el interior del semicírculo se aprecian ligeras trazas amarillas (pequeñas líneas ondulantes), las cuales se encontraban a lo largo de toda el área que estuvo en contacto con la solución, éstas corresponden al ataque de dicho medio.

Se observa claramente en la fotografía correspondiente a 0.01% W (fotografía 3.2) que existe un mayor ataque en la superficie de ánodo, aquí se ve cómo las manchas amarillas son de mayor tamaño y se encuentran distribuidas homogéneamente en esta muestra. Al haber tomado la foto enfocando la zona atacada, es posible observar tenuemente el contraste de la zona expuesta y la que no, así mismo se puede apreciar de manera clara, que la línea limitante (amarillo oscuro) entre estas dos zonas está bien marcada.

El enfoque de la foto 3.3 permite contrastar la zona que tiene y la que no tiene ataque. El producto de corrosión en la concentración de 0.01% W se encuentra cubriendo homogéneamente toda el área expuesta en el ánodo, sin embargo se puede apreciar un producto de corrosión más grueso, de un amarillo de mayor intensidad. El óxido que rodea esta área es de color negro.

La morfología del producto de corrosión del ánodo que estuvo en contacto con la solución de 1% W de cloruro de sodio (foto 3.4), está constituida por pequeños cristales color blanco grisáceo, distribuidos homogéneamente en toda el área expuesta. No se observó ninguna morfología diferente en la parte de la pieza que se encontró en contacto con la solución.

La foto 3.5 muestra un primer producto de corrosión gris oscuro distribuido homogéneamente en el área de la muestra que estuvo expuesta a una solución con concentración de 3% W. Sin embargo, sobre la superficie del primero en el centro de la pieza se pudo observar un producto de corrosión blanco (foto 3.6).

Con las anteriores observaciones de entiende claramente que la cantidad y la forma de los productos de corrosión es una función de la concentración de NaCl en la solución.

3.1.2 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS Y LOS FENÓMENOS ELECTROQUÍMICOS

3.1.2.1 ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES Y SUS EFECTOS

Es necesario indicar que los siguientes valores obtenidos fueron recopilados del ensayo de resistencia a la polarización R_p .

Antes de comenzar el análisis es necesario ubicar el pH de las soluciones de NaCl, para ello se presentan en la siguiente tabla los valores de pH para cada una de las concentraciones en diferentes días.

Valores de pH					
Valores de pH					
Día \ Concentración %/ W de NaCl	0.00	0.01%	0.10%	1%	3%
0	6	6	6	6	5
3	5	4	6	6	6
6	5	5	6	6	6
9	5	4	6	6	7
12	5	4	6	6	6
15	5	4	6	6	6

Tabla. 3. 1 Variación del pH en función del tiempo y la concentración del NaCl

Los valores de potenciales presentados por los ánodos fueron tomados con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS) y tuvieron un valor alrededor de:

Concentración	0.001 %W	0.01 % W	0.1 % W	1 % W	3 % W
Potencial V (ECS)	-0.830	-0.875	-0.990	-1.090	-1.1

Tabla. 3.2 Valores de potencial co respecto a la concentración

así si se toman en cuenta los valores de potencial y pH para cada concentración y se comparan con los diagramas de Pourbaix₍₁₀₎ para el Al, Zn, e In (mostrados en el capítulo 1), es relativamente fácil darse una idea de lo que le sucede a estos elementos, sin embargo es necesario saber la concentración de los iones de los mismos elementos en la solución para poder dictaminar. Basándonos en los valores obtenidos de E y pH, éstos se correlacionan con el diagrama de Pourbaix para el Aluminio, y aparentemente el producto de corrosión obtenido podría ser $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ siempre y cuando el medio hubiera sido únicamente H_2O , pero como fue una solución de NaCl no se asegura que los productos de corrosión observados sean $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Para el caso del Zn el diagrama muestra una posibilidad de que ocurra la reacción de oxidación de este elemento, $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ sin embargo depende de la concentración del Zinc en la solución. El comportamiento del Indio en las condiciones de potencial y pH dadas predice que estará inmune, es decir, en estado reducido, debido a que la transformación a una especie pasiva ó a In^+ tiene un potencial de -0.447 y de -0.493 V respectivamente, de acuerdo a I. Gurrupa₍₁₈₎ quien establece que para que el Indio sea activado es necesaria la presencia de iones cloruro en la solución, así el Indio puede reducirse en sitios localizados, los iones de Indio reducidos producen una alta polarización que promueve la migración y adsorción del ión cloruro, derivando a la disolución del Aluminio mediante la formación de algunos complejos de cloruros. El comportamiento experimental concuerda con lo dicho anteriormente, ya que al haber una mayor concentración de estos iones, se presentará un mayor grado de activación del Indio, lo cual se refleja como una mayor polarización del ánodo.

3.1.2.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Con la finalidad de encontrar qué productos de corrosión se pudieron haber generado se realizó un ensayo de espectroscopia infrarroja. Los resultados aportan los siguientes espectros.

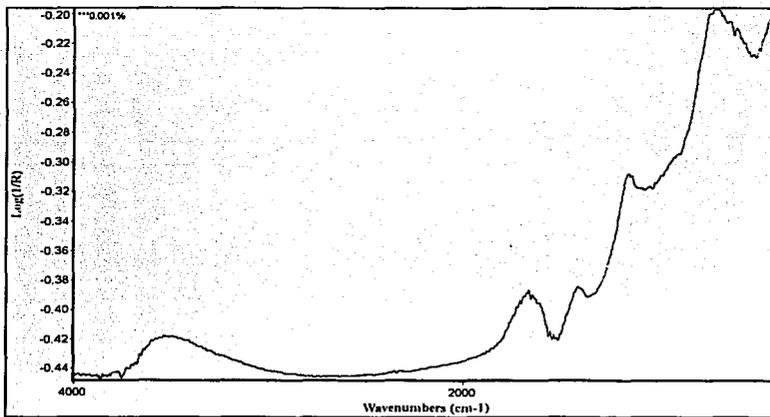


Figura 3.1. IR del ánodo a una concentración de 0.001% W NaCl

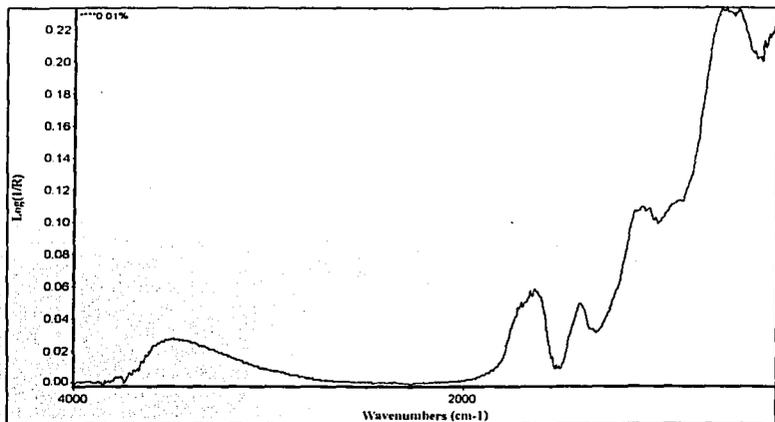


Figura 3.2. IR del ánodo a una concentración de 0.01% W NaCl

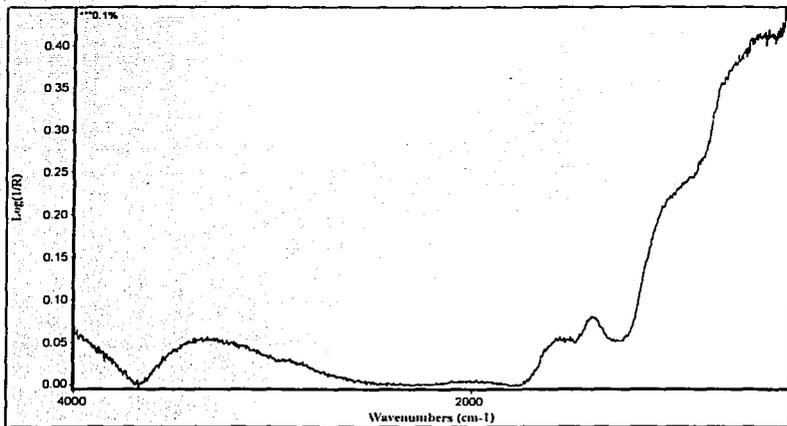


Figura 3.3. IR del ánodo a una concentración de 0.1% W NaCl

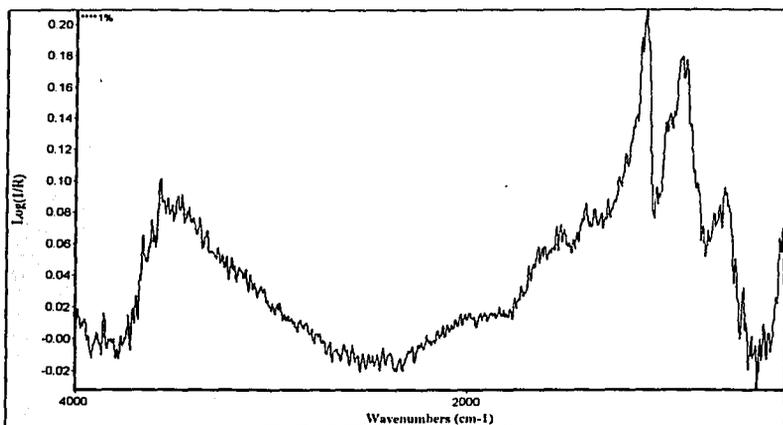


Figura 3.4. IR del ánodo a una concentración de 1% W NaCl

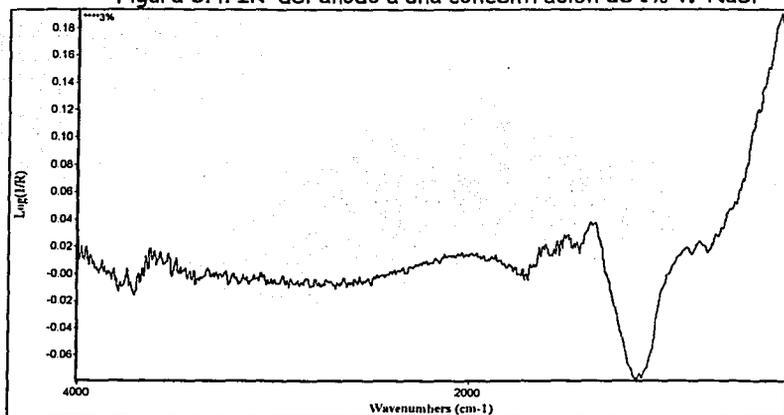


Figura 3.5 IR del ánodo a una concentración de 3% W NaCl

Se puede observar que a medida que la concentración de NaCl se incrementó, también aumentó el ruido generado en el espectro de IR. Esto se debe a una característica y requerimiento principal que exige la técnica de IR,

que es el índice de refracción. Es necesario tener muestras con un alto índice de refracción para obtener espectros característicos de la superficie metálica, sin embargo a medida que se incrementó la concentración de NaCl, también aumentan los productos de corrosión obtenidos (fotos 3.1 - 3.6) y estos poseen un pobre índice de refracción.

Estos espectros (3.1 al 3.5) fueron tomados en el espectro medio, aquí solo es posible observar parte de los productos de corrosión, así de acuerdo con los picos presentados es posible asociar los siguientes compuestos encontrados en la literatura(26) :

Galvalum III en una concentración de 0.001% W de NaCl

Longitud de onda (cm^{-1})	Especie
498	$[\text{AlCl}_4]$
501	Al_2Cl_6
503	ZnCl_2
1084	InO_2
1094	NaO_2
3700	$\text{Al}(\text{OH})_2$

Tabla 3.3

Galvalum III en una concentración de 0.01% W de NaCl

Longitud de onda (cm^{-1})	Especie
498	$[\text{AlCl}_4]$
501	Al_2Cl_6
503	ZnCl_2
988	Zn^{2+}
991	Mn^{2+}
1012	Mg^{2+}
3700	$\text{Al}(\text{OH})_2$

Tabla 3.4

Galvalum III en una concentración de 0.1% W de NaCl

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Especie
3700	Al(OH) ₂

Tabla 3.5

Galvalum III en una concentración de 1% W de NaCl

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Especie
570	[Zn(OH) ₄] ^{-2a}
1084	InO ₂
1094	NaO ₂
3700	Al(OH) ₂

Tabla 3.6

Galvalum III en una concentración de 3% W de NaCl

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Especie
400.3	InCl ₃
415 - 405	Al ₂ I ₆
3700	Al(OH) ₂

Tabla 3.7

Se puede observar la formación de compuestos en donde el Aluminio esté presente como Al³⁺, así en cada una de las concentraciones puede encontrarse el Al(OH)₂ y demás complejos que involucren la oxidación del Aluminio de acuerdo a los aniones presentes en la solución. La presencia de compuestos relacionados al In y al Zn no es homogénea en todas las muestras, debido a que no están distribuidos equitativamente en la superficie del ánodo. Esto puede corroborarse con los análisis de Rayos X realizados por A. Zavala (20) en donde se encuentran compuestos de Indio principalmente precipitados (segregaciones) y algunas impurezas de Fe y Pb en concentraciones variables. Este error fue proveniente del momento en el que se fundió el ánodo, debido a que pudo no haberse cuidado la adición de los elementos aleantes (In- Zn), así como una falta de control del proceso de solidificación, y finalmente debe de

tomarse en cuenta que aunque la concentración del ánodo ensayado cumple con la concentración según la norma NACE TMO 190- 98, la cantidad presente de In en la solución sólida es muy baja y siendo el elemento activador, generará problemas en el funcionamiento del material.

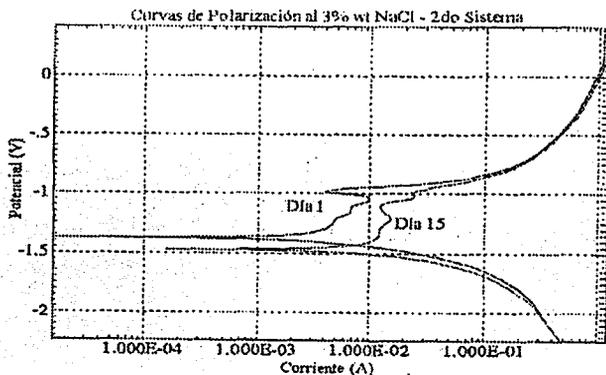
Es válido utilizar los diagramas de Pourbaix para estos sistemas, debido a que aunque los compuestos obtenidos están en función de los demás elementos presentes en la solución, el diagrama potencial - pH puede predecir que podría pasar con los elementos metálicos presentes en el sistema.

3.1.2.3 VALORES DE POTENCIAL EN RELACIÓN A LA FUNCIONALIDAD DEL ÁNODO GALVALUM III

Evaluando el comportamiento del ánodo Galvalum III mediante los potenciales de corrosión presentados, comparándolos con el valor de -0.98 V (SCE) presentado para las aleaciones de Aluminio por NACE (27), se encuentra que para el ánodo en concentraciones inferiores a 1% W la protección que puede aportar el mismo ánodo es deficiente. Sin embargo, en un trabajo presentado por A. Atanasio, J. Murray y R. Hays (28) demostraron que por un periodo de 72 hrs. los ánodos de Aluminio activados por Indio en agua de mar sintética, desarrollaron potenciales superiores a $-0.946 \pm 0.003 \text{ V}$ (SCE) y presentan una moderada eficiencia, mientras que las muestras con potenciales superiores a $-1.077 \pm 0.011 \text{ V}$ (SCE) tuvieron una alta eficiencia. Así, los potenciales reportados por el Galvalum III a una concentración de 3% W corresponden a una eficiencia media.

Pese a que los valores de potenciales a 3% W indican un buen funcionamiento del Galvalum III, las curvas de polarización presentadas en el trabajo de Miguel A. Hernández⁹, muestran un comportamiento fuertemente pasivo, lo cual no es un comportamiento ideal para un ánodo, debido a que el material debe de estar siempre activo para proporcionar la demanda de corriente necesaria para proteger al sistema. El comportamiento de este material a la pasivación a la concentración de 3% W NaCl tiende a ser menor conforme transcurren los días de experimentación. Se presentan a continuación las curvas de polarización para los días 0 y 15 de experimentación.

Para una concentración de 3% W del segundo sistema electroquímico, el comportamiento a la pasivación se aprecia de igual manera en las Gráficas a diferentes concentraciones y para condiciones similares del primer sistema (No se ahonda en la descripción del 1^{er} sistema debido a que su estudio fue concluido en un trabajo previo (9)).



Gráfica 3.1 Curvas de polarización al 3%W NaCl del 2° sistema.(9)

Para analizar más a detalle qué tan buen ánodo es el Galvalum III, Alfredo Zavala (20) reporto valores de capacidad de drenaje de corriente para este material y obtuvo un valor promedio de 2593.84 A*h /Kg, el cual comparando con el propuesto por NACE TM 0190 que es de 2354 - 2742 A*h /Kg, da una buena eficiencia.

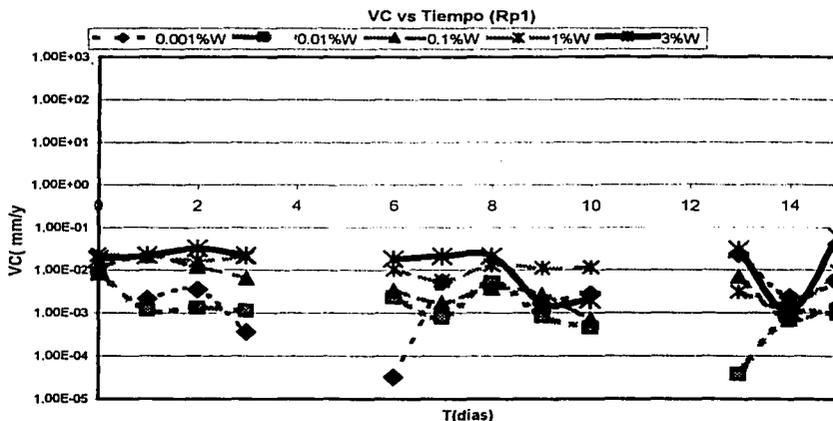
Puede decirse que conforme transcurre el tiempo el efecto del Indio se hace más contundente, activando el ánodo, sin embargo aun se presenta un comportamiento pasivo a la concentración más alta.

3.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Debido a la necesidad de simplificar el análisis de la velocidad de corrosión de los datos acumulados, en este apartado son comparados los datos de velocidad de corrosión en mm / año inicialmente de la R_{p1} (nueva) para cada una de las concentraciones (0.001, 0.01, 0.1, 1, y 3% W) a lo largo de los 16 días de ensayo. De igual forma se analizará la información proporcionada por pérdida de peso para cada una de las concentraciones, Gráficando la velocidad de corrosión de manera similar que en el caso anterior. Posteriormente son comparados las velocidades de la R_{p1} , R_{p2} (de ensayos continuos), pérdida de peso de los ánodos 1 y 2 (A_1 y A_2), para 0.001% W, 0.1% W y 3% W. Finalmente son comparadas los valores de corrosión de los ensayos de impedancia, ruido electroquímico (EN), Curvas de polarización, con R_{p1} para las concentraciones anteriormente mencionadas.

3.2.1 COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA R_{p1} PARA CADA CONCENTRACION.

Este ensayo de R_p se realizó con la intención de obtener la velocidad de corrosión del ánodo Galvalum III sin haberse efectuado ningún ensayo electroquímico previo en las muestras de este material. Se presenta a continuación la gráfica 3.2 que compara las velocidades de corrosión para cada una de las concentraciones (0.001, 0.01, 0.1, 1, y 3% W) a partir del día 0 de experimentación al día 15.

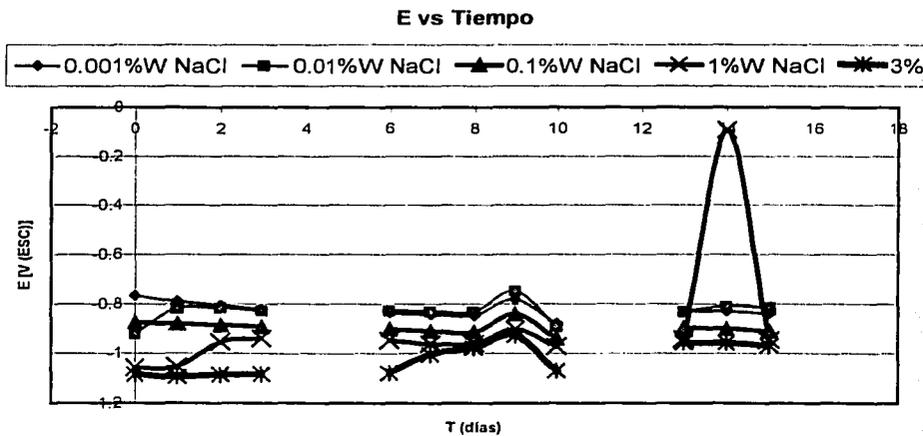


Gráfica 3.2

De esta gráfica se puede observar, salvo el sistema con 0.01%W de NaCl, que se tiene una tendencia a incrementar la velocidad de corrosión conforme se aumenta la concentración de NaCl, lo cual era de esperarse. Esta sal al estar en contacto con una solución, se disocia en partículas llamadas iones (Na^+ , Cl^-), éstas son las encargadas de transportar la carga dentro de la solución. Es sabido que la conductividad de un electrolito se incrementa con el aumento de la concentración (NaCl), debido a la creciente cantidad de iones presentes en el medio. Al poder transportarse la carga en mayor cantidad, las reacciones anódicas ocurren más fácilmente, obteniendo una corrosión superior a concentraciones más altas ($3 > 1 > 0.1 > 0.01 > 0.001 \% W$).

La velocidad de corrosión del Galvalum III a una concentración de 3% NaCl se incrementa ligeramente conforme pasa el tiempo de experimentación, sin embargo a concentraciones inferiores a la mencionada, se tiene una ligera tendencia a la disminución de la VC. Aunado a esto, se puede observar en la gráfica 3.3 un incremento del potencial de corrosión a lo largo del periodo experimental, lo cual en relación con lo mencionado anteriormente en el apartado 3.1.2.3 se puede decir que este material se vuelve menos activo

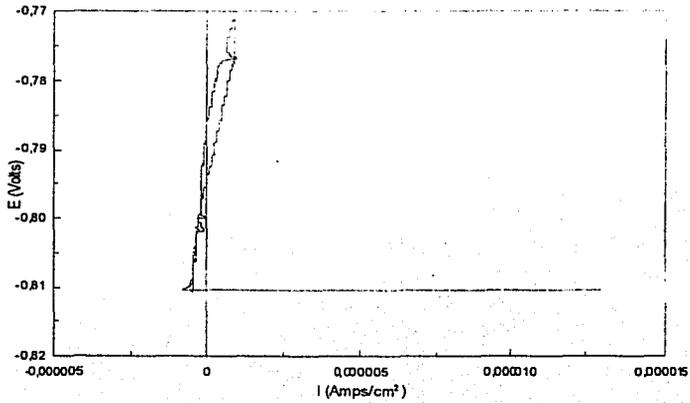
conforme transcurre el tiempo, confirmando así que el ánodo es de mala calidad, ya que se pasiva conforme aumenta el tiempo de exposición.



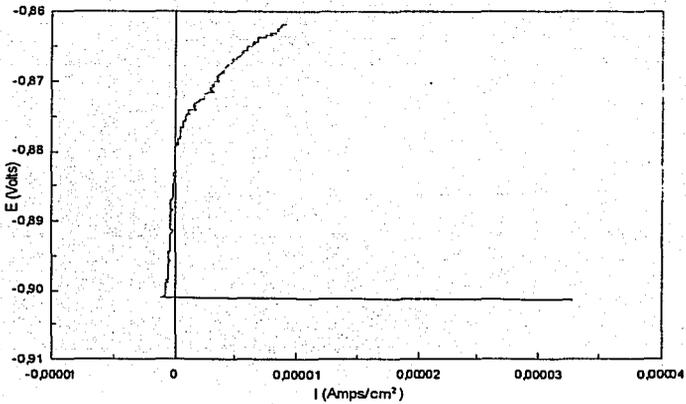
Gráfica 3.3

La variación en la velocidad de corrosión, se debe a que los sistemas electroquímicos son muy inestables, en este caso debido a que la superficie del ánodo (electrodo de trabajo[WE]) está cambiando constantemente.

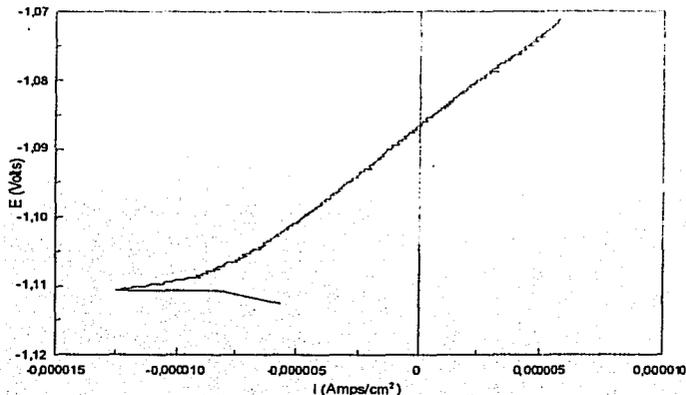
Se puede apreciar el efecto de la conductividad iónica de las soluciones en el barrido realizado en los ensayos de resistencia a la polarización, ya que a concentraciones bajas existe mucha inestabilidad en la señal obtenida y conforme la concentración aumenta se obtiene una lectura menos perturbada, lo que se refleja en una gráfica más definida, con mayor linealidad. En determinados casos, la falta de conductividad sobre todo a concentraciones de 0.001 y 0.01 % W NaCl genera gráficas en las cuales no se puede extraer ningún tipo de información. De esta manera se presentan los resultados de R_{p1} para las concentraciones extremas junto con la de 0.1% W para el día 1.



Rp_1 0.001%W dfa1



Gráfica 3.4 Rp_1 0.1 %W dfa1

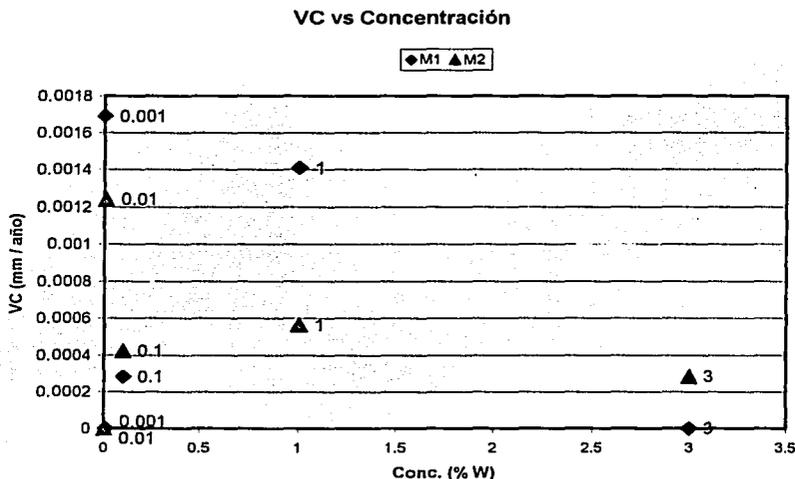
Gráfica 3.5 R_p , 3 %W día1

El grado de disociación del electrolito no se vio afectado al realizar los ensayos con la disolución correspondiente a 3% W (la concentración mayor), debido a que a concentraciones muy elevadas se puede tener un doble efecto en la conductividad debido a interacciones entre los iones mismos y la solución.

Independientemente de las variaciones de cada concentración durante los 15 días, se puede observar que en general hay una tendencia, ya que en la medida que pasa el tiempo la velocidad de corrosión para 3%W aumentó, esto sugeriría que el proceso de activación necesita de tiempos muy largos para que se dé, así al degradarse con mayor facilidad el ánodo puede proporcionar mayor protección a la pieza de interés.

3.2.2 COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO PARA CADA CONCENTRACION.

La velocidad de corrosión de las siguientes Gráficas se determino a partir de la masa perdida durante el periodo experimental. Se representan a continuación las VC para cada ensayo (M1) y su duplicado (M2) en su concentración de trabajo.



Gráfica 3.6

Se puede observar en los valores para el ensayo 1 una tendencia al incremento de la velocidad de corrosión para los ánodos en las concentraciones siguientes: 1% W > 0.1% W > 0.01% W, para las concentraciones extremas las tendencias son invertidas (3% < 0.001%). Los resultados para el ensayo 2 tienen un comportamiento indefinido, debido a que la degradación del material está en función de la corriente que pasa por el sistema y al ser el transporte de

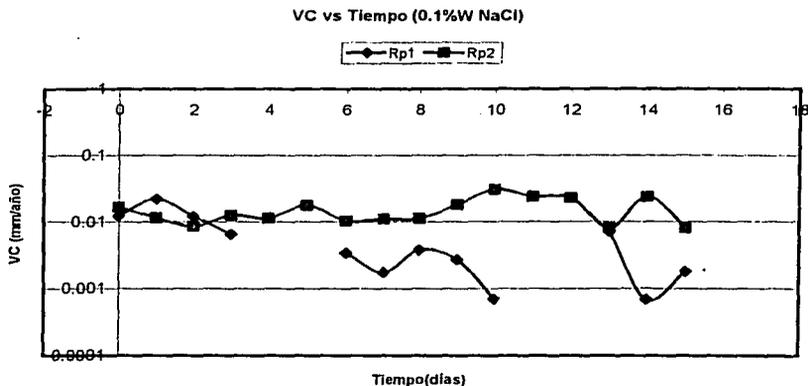
corriente debido y directamente proporcional a la cantidad de sales iónicas dentro de la solución, debió haberse presentado alguna tendencia respecto al incremento de la velocidad en relación a la concentración en M2. Se debió efectuar un tercer ensayo gravimétrico con la finalidad de obtener mayor confiabilidad en la información.

El error de la tendencia en las velocidades de corrosión obtenidas para M1 se debe a la falta en los ciclos de decapado de los ánodos, ya que es probable que los productos de corrosión de los ánodos estuvieran fuertemente adheridos y no se desprendieran con las etapas de lavado. Los productos de corrosión presentes en la muestra que estuvo expuesta a la concentración mas elevada (3% W), fue mas difícil de desprender, los productos de corrosión, sin embargo, en las muestras que estuvieron expuestas a menores concentraciones el producto de corrosión se limpió con mayor facilidad (no estuvo tan pegado), así que es probable que se haya removido material de más en la concentración de 0.001% W, mientras que las concentraciones intermedias tuvieron un comportamiento esperado, contando así con información de gran valía. Sin embargo se obtiene información representativa del sistema comparable con otras técnicas.

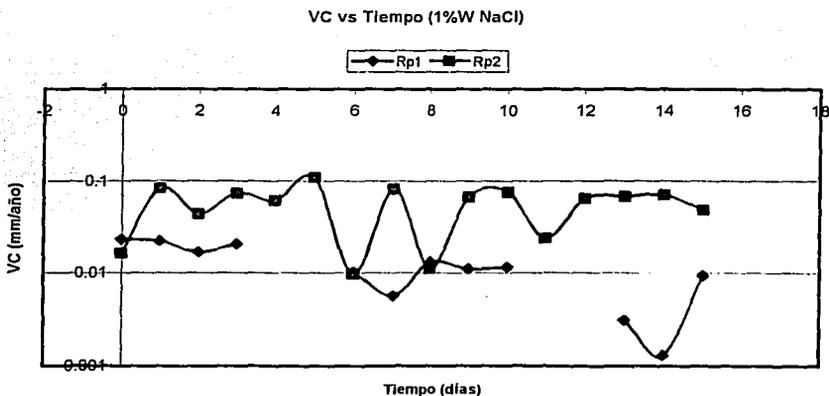
Este ensayo fue realizado con la intención de obtener la velocidad de corrosión de un metal en su medio ambiente de trabajo. Sin embargo tiene la desventaja de ser demasiado largo, no aportan información de los mecanismos que suceden durante la experimentación, y puede no aportar resultados satisfactorios.

3.2.3 COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ENTRE PÉRDIDA DE PESO, R_{p1} , y R_{p2} , PARA LAS SOLUCIONES CON 0.1% W, 1% W, 3% W DE CONCENTRACIÓN.

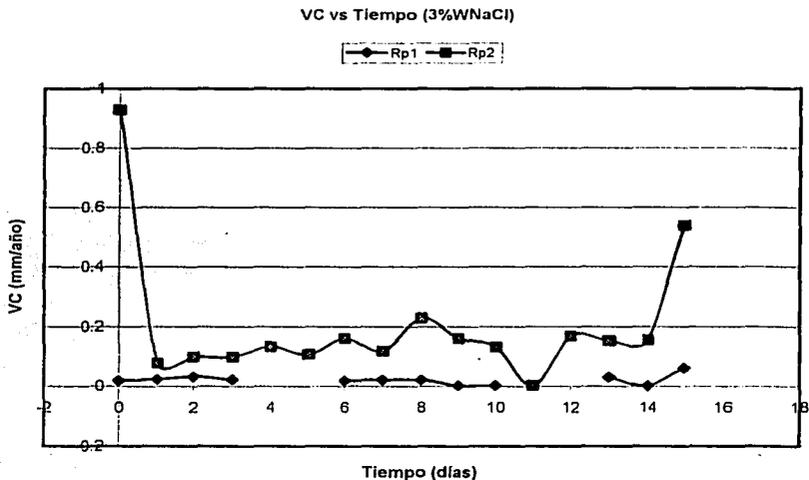
En las siguientes gráficas se pueden comparar las velocidades de corrosión de R_{p1} , R_{p2} a distintas condiciones experimentales, y además pérdida de peso para las concentraciones siguientes 0.1 , 1, 3 % W NaCl. En estas comparaciones son introducidos los valores pertenecientes al ensayo 1 de perdida de peso, debido a que el ensayo 2 no aporta resultados coherentes.



Gráfica 3.7 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y Rp₂ contra el tiempo a 0.1% W NaCl.



Gráfica 3.8 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y Rp₂ contra el tiempo a 1% W NaCl.



Gráfica 3.9 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y Rp₂ contra el tiempo a 3% W NaCl.

Conc. % W	M1
0.001	0.0016898
0.01	0
0.1	0.0002816
1	0.0014081
3	0

Tabla 3.8 Velocidades de corrosión por pérdida de peso para M1.

Es posible observar que en las tres concentraciones presentadas la velocidad de corrosión obtenida por el ensayo Rp₁, tuvo velocidades de corrosión inferiores a la Rp₂ pese a que la diferencia entre ambas es mínima.

Debe de recordarse que el ensayo de R_{p1} se efectuó sin haber polarizado el ánodo de Aluminio, sin embargo el segundo ensayo de R_p se realizó después de efectuar ensayos de ruido, e impedancia electroquímica, y pese a que los ensayos potenciodinámicos se realizaron posteriormente al de resistencia a la polarización (polarización anódica de 1.5 V), el material se transformó físicamente, afectando el potencial de reposo original de la R_{p2} dando como resultado un nuevo potencial de corrosión (más anódico). De esta manera al realizar los ensayos de resistencia a la polarización posteriores (día siguiente) se trabajo sobre un material diferente, así los valores de potencial de corrosión para efectuar la técnica de R_p obtenidos cambiaron siendo más bajos, más negativos (anódicos) conforme transcurrió el tiempo de experimentación. Así disminuyeron de esta manera los valores de potenciales de corrosión para la polarización catódica y anódica del ensayo de R_p , modificando su respuesta en corriente y por consiguiente el valor de la pendiente. Según la siguiente ecuación se puede observar lo siguiente:

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad \text{eq 3.1}$$

para las R_{p1} , el Δi debe de ser menor que para la R_{p2} , de esta manera el valor de la resistencia a la polarización para los ensayos 1 es mayor que para el segundo caso. Una menor diferencia en la cantidad de corriente que pasa por el sistema, indica que la carga se transporta con mayor dificultad, degradando el ánodo en menor proporción. De lo anterior se puede decir que al ser R_{p1} mayor que la R_{p2} presentará una velocidad de corrosión menor debido a la siguiente ecuación.

$$R_p = 0.026 / i_{\text{corr}} \quad \text{eq 3.2}$$

Con lo anterior se pueden descartar los valores de velocidades de corrosión elevados de los ensayos de resistencia a la polarización 1 que están presentes en las Gráficas anteriormente mostradas, tomando como buenas las velocidades de R_{p1} que son inferiores a la R_{p2} , para todas las concentraciones.

La estabilidad relativa de la R_{p2} es debida a que, si bien cambió drásticamente la morfología de la superficie de un día para otro durante estos ensayos, también hizo que los productos de corrosión fueran más estables y se adhirieran fuertemente a la superficie metálica. Corroborando esto al finalizar

los 15 días de pruebas, la superficie fue raspada ligeramente y no se retiró ningún producto de corrosión. Esta estabilidad se ve reflejada en esta Rp.

Una causa probable para el incremento de la velocidad de corrosión de la Rp₂ puede ser, que las especies iónicas encontradas por IR estén en mayor proporción que las generados por el ensayo de Rp₁ (debido a la perturbación del electrodo de trabajo), al mismo tiempo, que sean grandes conductoras y así faciliten el transporte de la corriente, reflejándose en un aumento de la velocidad de corrosión.

Para obtener una información mayor sobre los productos de corrosión habría sido necesario realizar un ensayo de impedancia electroquímica (EIS) después de la Rp₁, para evaluar las características electroquímicas de dichos compuestos. Ya que del trabajo de M.A. Hernández⁹, al observar las gráficas del ensayo de EIS a una concentración de 3% W NaCl se aprecia una 1 constante de tiempo y el comienzo de otra, la primera correspondería a los productos de corrosión y la segunda a la del metal, debe de mencionarse que la resistencia a la transferencia de carga en la primer constante podría ser mayor que el primer semicírculo indicando que la formación de productos de corrosión es el factor que controla el proceso.

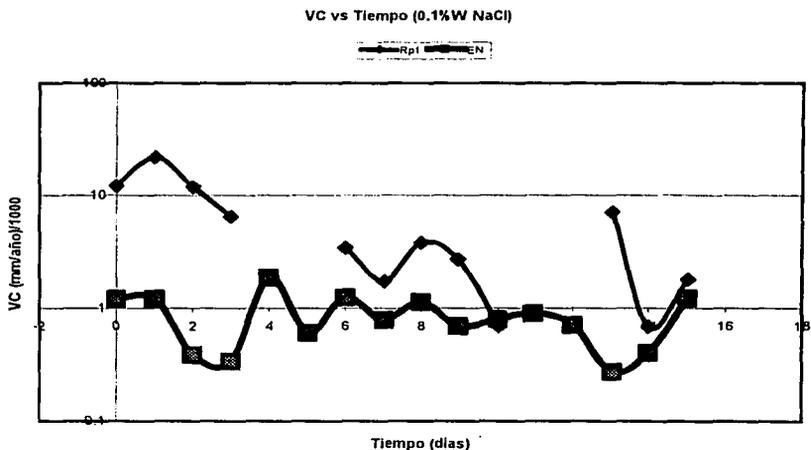
Los valores de las velocidades generadas por pérdida de peso son inferiores a las obtenidas por las técnicas electroquímicas. Aunque los resultados llevan consigo errores debido a la cantidad de ciclos de decapado, estos valores de VC sirven para darse cuenta de la magnitud que tienen los mismos y que en el caso de que llegaran a ser un tanto más altos la velocidad no superaría al de esta técnica electroquímica (Rp).

3.2.4 COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ENTRE Rp₁, PERDIDA DE PESO, RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA LAS SOLUCIONES CON 0.1% W, 1% W, 3% W DE CONCENTRACIÓN.

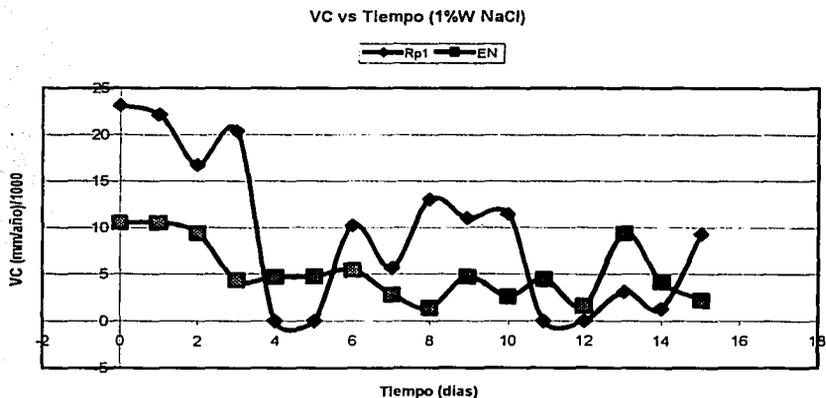
Antes de comenzar esta parte del análisis es necesario indicar que existe una diferencia significativa en la velocidad de corrosión obtenida entre el 2º y el 3º sistema electroquímico reportados por Miguel A. Hernández, lo

anterior seguramente se debe a que las lecturas de corriente y potencial por ruido deben de ser tomadas utilizando dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos como se realizó para el tercer sistema, lo cual está descrito por R. Cottis y Stephen Turgoose ⁽²⁹⁾, sin embargo por la naturaleza del segundo sistema las señales tenían mucho ruido y esto al parecer se vio reflejado en los valores de la velocidad de corrosión (mayores). De esta manera la velocidad de corrosión por ruido del tercer sistema será comparada con el ensayo electroquímico y con el de pérdida de peso generados en este trabajo.

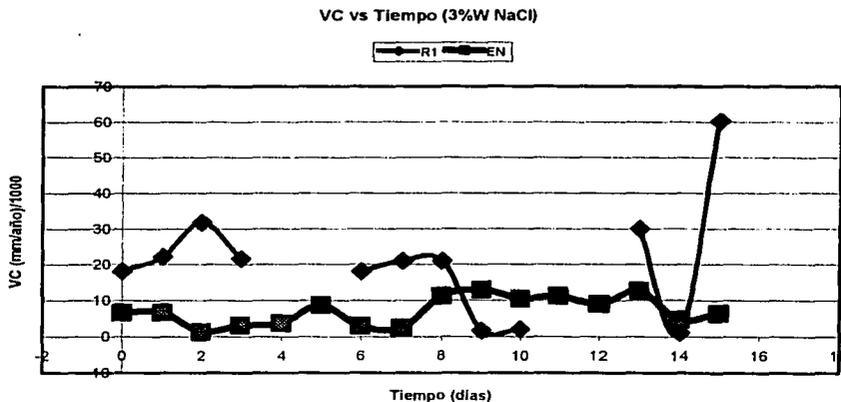
Es necesario indicar que son excluidos de este análisis los ensayos de curvas potenciodinámicas e impedancia electroquímica debido a que son técnicas que por su naturaleza modifican la estructura del material a trabajar y además no son parte del objetivo de la tesis. Aun que el ensayo de impedancia tiene una mínima polarización, lo prolongado del ensayo transforma la superficie del metal. De esta manera, esta parte del análisis está enfocado a técnicas que no perturban el sistema significativamente, considerando a este tipo la resistencia a la polarización, ya que aunque es un polarización de 20 mV, el ensayo fue rápido y tanto la superficie, como el potencial regresan a su estado estacionario con relativa facilidad. Así las siguientes Gráficas muestran la velocidad de corrosión obtenida mediante R_{p_i} , ruido electroquímico (EN, 3^{er} sistema), y pérdida de peso para las concentraciones presentadas a continuación: 0.1, 1, 3% W de NaCl.



Gráfica 3.10 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y EN contra el tiempo a 0.1% W NaCl.



Gráfica 3.11 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y EN contra el tiempo a 1% W NaCl.



Gráfica 3.12 Velocidad de corrosión para la Rp₁ y EN contra el tiempo a 3% W NaCl.

Se puede apreciar en cada una de las gráficas (3.10, 3.11, 3.12) que la velocidad de corrosión perteneciente al ensayo de ruido electroquímico (EN) del tercer sistema es la más aproximada a la velocidad de corrosión promedio obtenida por pérdida de peso.

A medida que la concentración aumenta las técnicas electroquímicas (incluyendo gravimetría) coinciden entre sí, pues ya que a 0.1% existe una diferencia entre dos y tres ordenes de magnitud entre ellas, sin embargo para el caso de 1%, prácticamente coinciden a partir del día 4 hasta el último día del ensayo y para 3% wt, tanto R1 como EN son muy similares. Con lo anterior se puede llegar a las siguientes reflexiones:

1. Se puede observar que la técnica de Rp es la que realmente sufre modificaciones cuando se cambia la concentración de NaCl más que la Rn calculada a partir de EN, pues ya que esta última sí varía ligeramente con el cambio de concentración pero su cambio es gradual, sin embargo no sucede esto en Rp. Con lo anterior se verifica que a menores concentraciones (<1%) la sensibilidad de la técnica de Rp disminuye

notablemente, lo cual no es nada confiable hacer ensayos electroquímicos a estas concentraciones con Rp.

2. Se está corroborando con estos resultados y con los obtenidos por M.A. Hernández (página 90 de su tesis de maestría) que sí existe una diferencia en el cálculo de la VC cuando se aplica perturbación previa al ánodo y cuando no la hay, i.e. en el caso del 2do sistema al aplicársele al electrodo de trabajo la sucesión de técnicas de EN, EIS, Rp y CP, la VC si se ve afectada y la obtenida a partir de cada técnica no es la real, ya que se ve influenciada cada una de ellas por la fuerte oxidación sufrida hacia al ánodo, pues ya que en la gráfica 3.13 se observa que Rp y EN coinciden en su totalidad, mientras que la VC obtenida por el 2do sistema por Hernández a la misma concentración con las mismas técnicas (Rp y EN) no coinciden en lo absoluto. Las gráficas que corresponden a lo anterior son presentadas en el apéndice. En resumen, no es recomendable hacerle a un mismo ánodo todas las técnicas electroquímicas pues ya que el cálculo de las VC difieren y se alteran respecto a lo que debería de dar. Se debe de aplicar Rp, EN e EIS a un mismo ánodo (perturbación insignificante) y curvas de polarización a otro ánodo.

Con base nuevamente en la ley de Ohm, cualquier variación en la corriente que pasa por un sistema se reflejará en el potencial del mismo cuando la resistencia del medio es constante. Así entre mayor sea el grado de perturbación (ΔE) que tenga un sistema, el valor de la diferencia de corriente que pasa por el mismo será mayor en un tiempo inicial y esta Δi irá disminuyendo con el tiempo hasta que el sistema alcance el equilibrio. De aquí es fácil explicar que el ensayo de ruido electroquímico en un metal, que al no polarizar el sistema y limitarse a registrar el potencial y su respuesta en corriente ($E = R i$) tendrá un velocidad de corrosión muy parecida a la obtenida por perdida de peso. El hecho de que la velocidad de corrosión entre M1 a una concentración de 3 % W no sea comparada con EN y Rp, se explicó en el apartado 3.3.2.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

3.2.5 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE UNA BASE DE DATOS

Con la finalidad de facilitar el cálculo de la velocidad de corrosión se generó una base de datos en Excel. Mediante la introducción de la nomenclatura de un elemento metálico, la corriente de corrosión (A) ó el valor de resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), así como el área del metal de interés (cm^2) se obtendrá la velocidad de corrosión del material en cuestión en mm / año y en in / año, lo anterior se puede realizar tomando como base las leyes de Faraday. A continuación se presenta la hoja de cálculo con un ejemplo para la obtención de la velocidad de corrosión del Aluminio, con una corriente 0.000148 A, un área 5.06 cm^2 , y un valor de Rp de 34697 Ω / cm^2 .

Las ordenes de búsqueda y de cálculo se expresan a continuación.

Celdas	Ordenes
C7	=0.026/C\$4
D4	=C\$7*(1/1)*(1/96500)*(1/G\$3)*(H\$3/1)*(1/F\$3)*(1/1/C\$6)*(10/1)*(3600/1)*(24/1)*(365/1)
D6	=D\$4*(1/2.54)*(1/0.001)
E4	=C\$5*(1/1)*(1/96500)*(1/G\$3)*(H\$3/1)*(1/F\$3)*(1/1/C\$6)*(10/1)*(3600/1)*(24/1)*(365/1)
E6	=E\$4*(1/2.54)*(1/0.001)
F3	=Buscarv(B3,B\$12:C\$33,2,verdadero)
G3	=Buscarv(B3,B\$12:D\$33,3,verdadero)
H3	=Buscarv(B3,B\$12:E\$33,4,verdadero)

Tabla 3.10 Algoritmo para el cálculo.

Sin embargo este análisis dimensional tiene la limitación de que solo se aplica a corrosión homogénea, ya que la velocidad de corrosión está expresada como penetración, y como masa perdida. Es necesario especificar que la velocidad dada es relativa, al momento de la medición o al promedio de las velocidades, debido a que ella, por su naturaleza no puede ser constante, es decir, al modificarse constantemente la superficie del metal la velocidad variará necesariamente.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- ✓ La corrosión que sufrieron las probetas del ánodo Galvalum III y la estabilidad de los productos de corrosión (fijación sobre la superficie del WE), fue mayor conforme aumentó la concentración de NaCl en las soluciones.
 - ✓ Mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja fue posible identificar una gran variedad de productos de corrosión a longitudes de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} entre las 5 muestras. Con estos análisis se asegura que la composición para el ánodo es heterogénea. El Galvalum III no tiene la misma composición ni de Indio ni de Zinc.
 - ✓ Conforme se incrementó la concentración del ión cloruro en la solución, el potencial fue más catódico y la velocidad de corrosión aumentó para el ánodo Galvalum III.
 - ✓ La diferencia de VC obtenida entre los ensayos de resistencia a la polarización 1 y 2, se atribuye a la polarización anódica aplicada en la segunda prueba R_{p2} de la curva de polarización potenciodinámica. Por lo cual se recomienda hacer R_p , EN, EIS en un ánodo y curvas potenciodinámicas en otro.
 - ✓ La VC obtenida por el ensayo de EN, $M1$ y R_{p1} son del mismo orden.
-

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5**BIBLIOGRAFÍA**

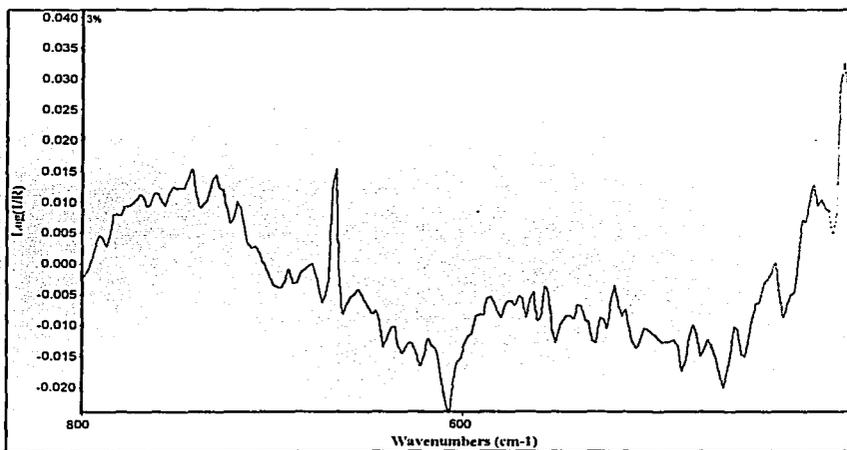
- 1.- J. Ávila, J. Genescá. Más allá de la herrumbre. La ciencia para todos. Vol 9. Fondo de cultura económica. México. Segunda edición. 1986.
 - 2.- R. Chang. Chemistry. Mc Graw Hill. Fifth edition. USA 1994.
 - 3.- Enciclopedia Autodidáctica Océano. Química Vol. 5. Ediciones Océano. Barcelona España.
 - 4.- Samuel H. Maron- Jerome B. Lando. Físicoquímica Fundamental. Limusa. Primera edición. México. 1978.
 - 5.- Robbins. Ions in solution. Clarendon Press. Oxford. 1972.
 - 6.- Donald R. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thomson Editores. 3ª edición. México 1998.
 - 7.- T. Rosenqvist. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. Limusa. México 1987.
 - 8.- M. Bernard. Curso de química Inorgánica. CECSA. Primera edición. México 1995.
 - 9.- M. A. Hernández Gallegos. Técnicas Electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al- Zn- In en función de la concentración de NaCl. Tesis de Maestría. Facultad de Química. U.N.A.M. 2001.
 - 10.- M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. An official NACE publication. Houston 1974.
 - 11.- Symposium on Electrochemical techniques for corrosion. Electrochemical techniques for corrosion engineering. Boston 1986. Editor R. Baboin. National association of corrosion engineers.
-

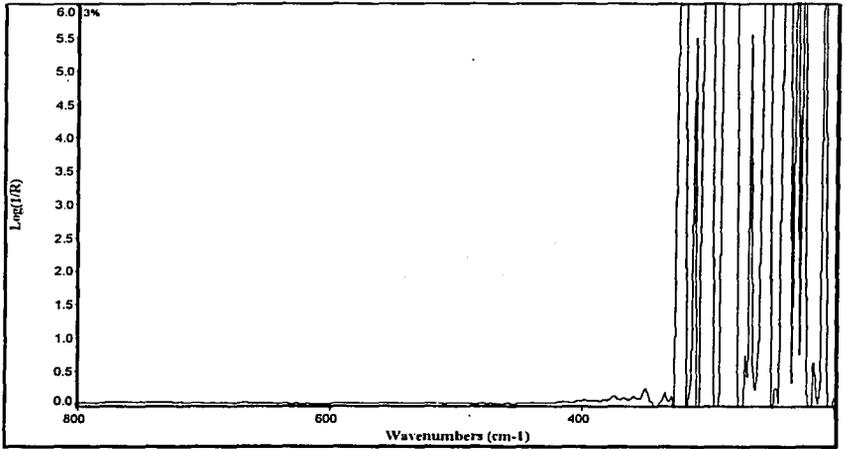
-
- 12.- J. Ávila, J. Genescá. Más allá de la herrumbre II. La ciencia para todos. Vol 79. Fondo de cultura económica. México. Segunda edición. 1997
- 13.- M. A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá, E. García. Oscillation and chaos in pitting corrosion of steel.(San Antonio TX: NACE, 1999, paper 197).
- 14.- Abdulmajeed A. Alawadhi. Electrochemical noise signature analysis using power and cross- spectral densities.(San Antonio TX: NACE, 1999, paper 207).
- 15.- J. F. Chen, J. Shadley and E.F. Rybicki. Pitting corrosion monitoring with an improved electrochemical noise technique. (San Antonio TX: NACE, 1999, paper 193).
- 17.- ASM Handbook. Corrosion. Vol 13. 9^o edition. 1994. United States of America.
- 18.-I. Gurrappa. Aluminium alloys for cathodic protection. Corrosion prevention and control. Vol 44. N^o 3. 1997.
- 19.- M. Lio, S C Chung, W J Tsai y H C Shih. Current efficiency distribution in aluminium anode metallurgical and electrochemical studies. Corrosion prevention and control. Vol. 47 N^o 2. 2000.
- 20.- A. Zavala. Evaluación electroquímica de ánodos galvánicos de aluminio mediante el procedimiento NACE TM 0190. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M. 2001.
- 21.- www.procainsa.com. Ingeniería de protección catódica y sobre tensiones. Protección catódica.
- 22.- J. Mendoza. Curso en "Programa de formación de especialistas (PROFE) en corrosión. Instituto mexicano del Petróleo. 2002
- 23.- Standard test method impressed current laboratory testing of aluminium alloy anodes. NACE standard TM0190 - 98. NACE international, Houston, 1998.
-

-
- 24.- Standard reference test method for making potentiostatic polarization technique measurements. ASTM G5 - 87. Philadelphia Pennsylvania.
- 25.- Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1 - 88. Philadelphia Pennsylvania.
- 26.- NACE TMO190- 90. Impressed current test method for laboratory testing of aluminium anodes. NACE International. Houston, TX 77218 1990.
- 27.- A. Atanasio, J. Murria y R. Hays. Non- Uniform electrochemical behavior of indium- activated aluminium alloy anodes. (San Antonio TX: NACE, 1996, paper 546).
- 28.- R. Cottis, S. Turgoose. Electrochemical Impedance and Noise. . NACE International. Houston, TX 1999.
- 29.- Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. ASTM G59 - 87. Philadelphia Pennsylvania.
-

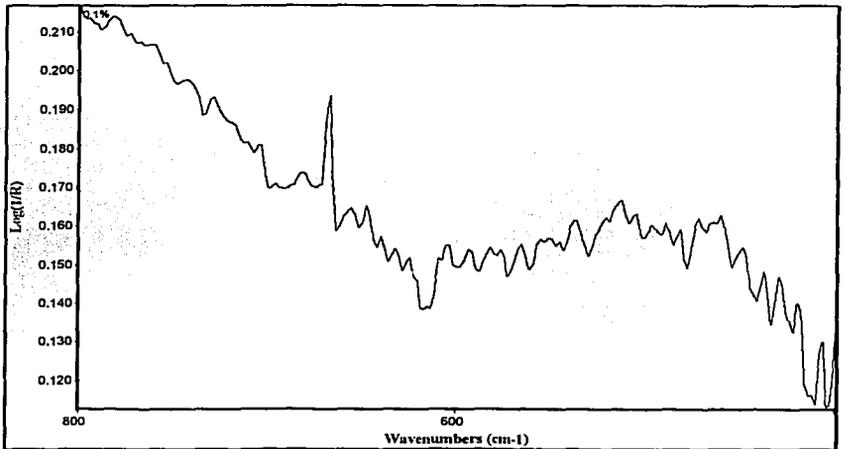
APÉNDICE

A continuación se presentan los espectros de espectroscopia infrarroja a longitudes de onda entre 800 y 200 cm^{-1} para las concentraciones de 3% y 0.1 % W. Éstos no fueron incluidos debido a que es imposible leer alguna información a longitudes de onda menores a 450 cm^{-1} de estas gráficas.

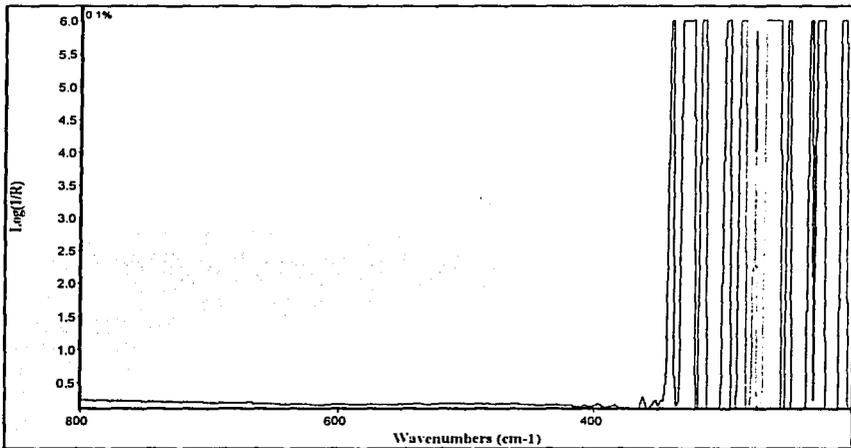
IR 3% W 800 y 400 cm^{-1}



IR 3% W 800 y 200 cm^{-1}



IR 0.1% W 800 y 400 cm^{-1}



IR 0.1% W 800 y 200 cm^{-1}

Los datos presentados de R_{p1} para el primer ensayo y el segundo, así como para la R_{p2} pertenecen al segundo arreglo electroquímico. Sin embargo los datos para ruido electroquímico pertenecen al tercer sistema.

Tabla A.1 !Velocidades de corrosión para el primer ensayo de la R_{p1} el cual se efectuó con un equipo Gill AC, ACM instruments.

Día/conc.NaCl	0.001% W	0.01% W	0.1% W	1% W	3% W
0	1,43E-03	1,61E-03	0,0145741		2,51E-02
1	4,08E-03	1,67E-03			3,46E-02
2	5,14E-03	1,08E-03	8,45E-03	0,01527781	3,93E-02
3	6,45E-04	1,68E-03	8,51E-03	3,94E-02	1,24E-10
4					
5	1,44E-02		5,07E-02	9,20E-01	
6	2,06E+02	1,68E+01	1,26E+01	1,12E+00	1,68E+00
7	3,92E+01	1,11E+02	6,16E+01	3,92E+01	3,08E+01
8	3,50E+01	5,60E+01	7,28E+01	7,28E+01	3,19E-01
9	1,48E-02	4,34E-02	4,91E-03	1,09E-01	3,99E-01
10	1,26E-05	2,95E-03	3,51E-03	8,82E-02	8,82E-02
11	1,12E-02	7,00E-03	7,00E-03	2,94E-02	8,82E-02
12	1,12E-02	5,60E-03	1,19E-02	3,36E-02	1,82E-02
13	9,10E-03	5,60E-03	2,94E-02	2,24E-02	9,80E-02
14	6,02E+01	2,18E+02	1,34E+02	1,40E+02	1,40E+02
15	9,80E-03	3,22E+00	3,50E-02	7,98E-02	2,80E-02

Gráfica A.1 Velocidades de corrosión vs el tiempo para el primer ensayo de Rp1.

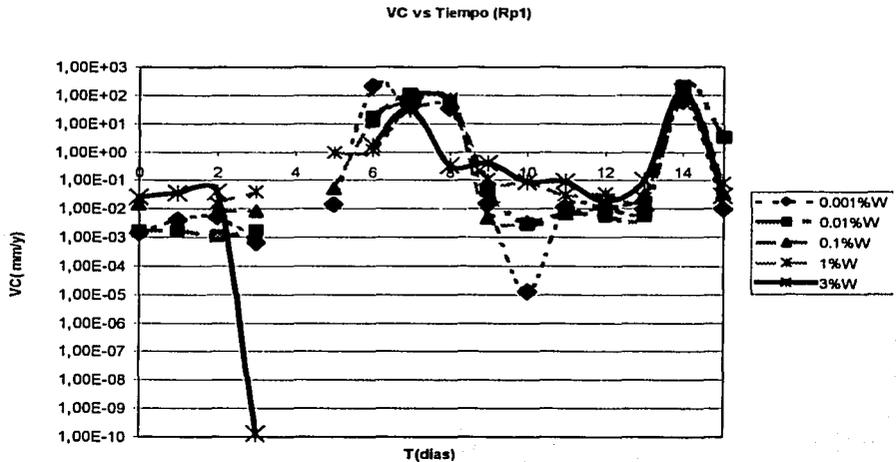


Tabla A.2 Potenciales del segundo ensayo de la Rp1.

Día	0.001%W	0.01%W	0.1%W	1%W	3%W
0	-0,7682	-0,9225	-0,875	-1,0582	-1,0842
1	-0,7906	-0,8199	-0,8811	-1,0532	-1,0938
2	-0,8068	-0,8169	-0,887	-0,9552	-1,0858
3	-0,8239	-0,8276	-0,8931	-0,94	-1,0846
4					
5					
6	-0,8378	-0,828	-0,9037	-0,9486	-1,0793
7	-0,8438	-0,8308	-0,9111	-0,9627	-1,005
8	-0,8467	-0,8328	-0,9151	-0,96063	-0,9771
9	-0,7835	-0,7481	-0,842	-0,90454	-0,9285
10	-0,8811	-0,8929	-0,94	-0,97299	-1,0703
11					
12					
13	-0,8305	-0,833	-0,8975	-0,94538	-0,95743
14	-0,8309	-0,8101	-0,90162	-0,09425	-0,9577
15	-0,84087	-0,8155	-0,91113	-0,9482	-0,969

Tabla A.3 Velocidades de corrosión para el segundo ensayo de la Rp1.

Día/conc.NaCl	0.001% W	0.01% W	0.1% W	1% W	3% W
0		0,00828412	0,01206217	0,02310845	0,01816312
1	0,00212189	0,00116592	0,02174649	0,02211771	0,02211771
2	0,00348787	0,00131755	0,01186528	0,0166935	0,03170393
3	0,00035554	0,00113497	0,00642013	0,02038135	0,02158631
4					
5					
6	3,19E-05	0,00226356	0,00337677	0,01017696	0,0180559
7	0,00534709	0,00078127	0,00171398	0,0056054	0,02095515
8		0,00518415	0,00374779	0,01302765	0,02095593
9	0,00163064	0,00083849	0,00266603	0,01098593	0,0016831
10	0,00269608	0,00044388	0,00069799	0,0114138	0,00197827
11					
12					
13	0,02392021	3,8335E-05	0,00699666	0,00307732	0,02990825
14	0,00231505	0,00085973	0,00068277	0,00128586	0,00109582
15	0,00512201	0,00096689	0,00177226	0,00926082	0,06027838

Tabla A.4 Velocidades de corrosión para la Rp2 presentados en gráficas de capítulo 3.

Día/conc.NaCl	0.1% W	1% W	3% W
0	0,01643938	0,016233	0,92932583
1	0,01140225	0,08372	0,07715772
2	0,00848623	0,04378	0,09799246
3	0,01230144	0,073549	0,09839036
4	0,01121343	0,061229	0,13354001
5	0,01738344	0,10903	0,10739312
6	0,01017421	0,009619	0,16029467
7	0,01088496	0,0815544	0,11756626
8	0,01100145	0,01109	0,22869579
9	0,01788307	0,067345	0,16126821
10	0,0301032	0,075566	0,13148839
11	0,02368518	0,023685	0,00172676
12	0,02253943	0,064159	0,16953385
13	0,00790713	0,067406	0,15278639
14	0,02353164	0,070165	0,15527003
15	0,00790354	0,0483399	0,53815301

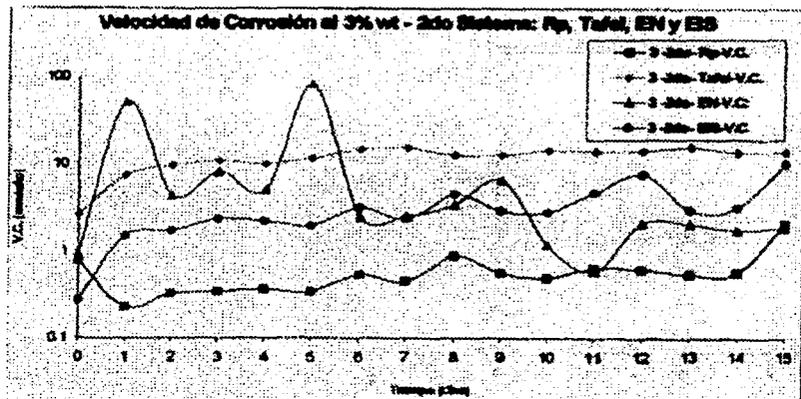
Tabla A.5 Valores de potenciales de corrosión para el ensayo de Rp₂ del 2º sistema electroquímico a las concentraciones de 0.1, 1, 3% W NaCl.

Día	0.1%W	1%W	3%W
0	-1.0004	-1.0405	-1.071
1	-0.934	-1.0644	-1.078
2	-0.965	-1.0429	-1.126
3	-0.973	-1.0729	-1.102
4	-0.947	-1.0647	-1.087
5	-0.988	-1.0922	-1.116
6	-0.949	-1.0842	-1.114
7	-0.995	-1.0815	-1.12
8	-0.997	-1.082	-1.094
9	-0.884	-1.0803	-1.104
10	-0.894	-1.1218	-1.109
11	-0.891	-1.0893	-1.102
12	-0.8966	-1.086	-1.1
13	-0.9786	-1.0809	-1.112
14	-0.8981	-1.0834	-1.136
15	-0.9861	-1.0953	-1.236

Tabla A.6 Velocidades de corrosión para EN presentados en gráficas de capítulo 3.

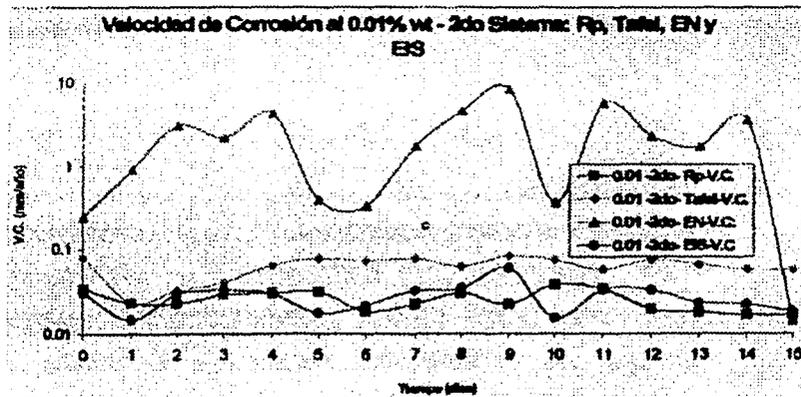
Día/conc.NaCl	0.1% W	1% W	3% W
0	0,00120606	0,0104814	0,00671533
1	0,00120606	0,01048142	0,00671533
2	0,00038791	0,00937403	0,00117057
3	0,00033872	0,00434179	0,00310473
4	0,00184374	0,00467269	0,00367593
5	0,00060523	0,00469855	0,00864683
6	0,00123846	0,00541367	0,00290684
7	0,00078286	0,00277422	0,00243789
8	0,00113644	0,00136851	0,01121411
9	0,00069557	0,00469563	0,01295921
10	0,00079586	0,00256405	0,01048734
11	0,00090272	0,00440896	0,01121789
12	0,0007105	0,00156284	0,0090129
13	0,00027502	0,00933792	0,0127087
14	0,00040406	0,00411082	0,0046659
15	0,00104389	0,00215586	0,00635213

De la tesis de maestría de Miguel A. Hdz. Se presentan las gráficas de las velocidades de corrosión para el segundo sistema de Rp2, EN, EIS, Curvas de polarización.

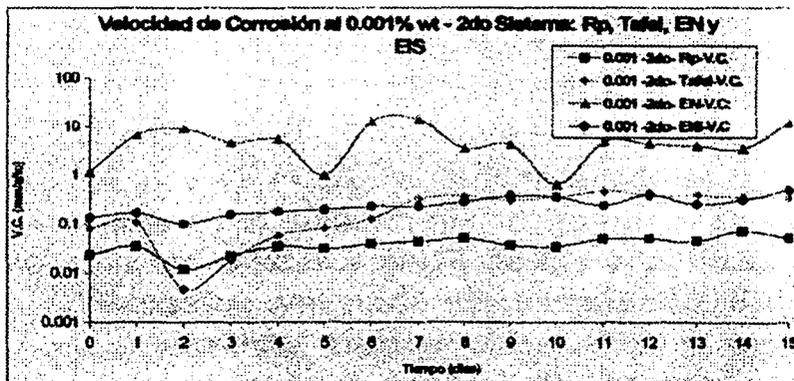


Gráfica A.2 3%W - 2° sistema

VC al



Gráfica A.3 VC al 0.01%W - 2° sistema



Gráfica A.4 VC al 0.001%W - 2° sistema