



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES
Al-Zn-Mg EN CONDICIONES DE FLUJO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A :

GUADALUPE ELIZABETH SAN VICENTE GUZMÁN



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MEXICO D.F.

2005



m. 347120



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente Joan Genescá Llongueras
Vocal Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario Ricardo Orozco Cruz
1er sup. Marco Antonio Talavera Rosales
2do sup. Edgar Onofre Bustamante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: San Vicente Guzmán
Guadalupe Elizabeth
FECHA: 22 Agosto '05.
FIRMA: G. San Vicente

Sitio donde se desarrolló el tema:

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



Sustentante: Gpe. Elizabeth San Vicente Guzmán



Asesor: M en C. Ricardo Orozco Cruz

Agradecimientos:

Al M en C. Ricardo Orozco Cruz, por todo el tiempo que me dedico, las enseñanzas brindadas y por esas platicas que me ayudaron mucho a seguir y sobre todo darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al Dr. Joan Genescá Llongueras, por todo el apoyo y comentarios para el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por todo el apoyo y comentarios en la revisión de este trabajo.

Al I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera, por el apoyo que me brindo en la experimentación de este proyecto y por ayudarme a resolver los pequeños inconvenientes que se presentaban.

Al M en C. Antonio Huerta por darme la oportunidad de realizar prácticas profesionales y hacer que me enamorara más de mi carrera, fue una gran experiencia.

Al M en C. Alejandro García Hinojosa por la motivación que me brindo para estudiar esta carrera.

A la UNAM por ser mi hogar y darme las alas para volar.

D e d i c a t o r i a s :

A mi madre Alicia, por todas las cosas que me ha entregado y por todas esas desmañanadas en las que me procuro durante casi toda mi carrera, por estar incondicionalmente conmigo, por su amor.

A mi padre Jesús, por todo lo que me dio para que pudiera estudiar una carrera y salir adelante...mil gracias.

A mis abuelitos Pedro y María por su infinito deseo por que estudiara una carrera...se los dedico.

A mis hermanas Edith, Sara Clara y Laura Lucia como una muestra de apoyo.

A mis sobrinos, Anahi, Karen, Francisco, Raúl, Kevin, Dayana, Yahir, Yael y Yarely... para ustedes los amo.

A mis tíos en especial Hilario y Consuelo por todo su apoyo y confianza depositados en mí...los amo.

A mis amigos de toda la vida Ángeles y Leonardo, gracias por estar a mi lado, por todo lo vivido...los quiero.

A mis amigos de la facultad Monserrat, Cynthia, Carlos, Juan Pedro, Antonio, Luis, Bart, Checo, Felipe, Papa, Lila, Bere,... al querido peral.

A mis amigos de la carrera Leonardo, Guillermo, Pablo, Miguel, Eslava, Mauro, Gadi, Atahualpa, Quique, Carlos, Francisco, Eva, Erika, Gabriela, Toño, Hugo, Rafael, Omar, Luciano, fue una gran experiencia el compartir el mismo camino.

A mi gran amiga Barbara, gracias por tu complicidad y apoyo.

A ti Israel por quererme, por apoyarme y seguir aquí durante todo este tiempo...te lo agradezco.

INDICE

Prólogo	I
Resumen	III
Abstract	III
Lista de nomenclatura	IV
Lista de tablas y figuras	VI
Introducción	1
Objetivos	3
Justificación del trabajo	3
Capítulo I. Marco teórico	
1.1 Corrosión electroquímica	5
1.1.1 Influencia de las condiciones de flujo sobre la corrosión	7
1.1.1.1 Influencia del flujo	7
1.1.2 Salinidad en el agua de mar	8
1.1.2.1 Variación de la salinidad	9
1.1.2.2 Distribución de la salinidad en superficie	9
1.1.2.3 Distribución de la salinidad en profundidad	9
1.2 Protección catódica	10
1.2.1 Fundamentos de protección catódica	11
1.2.2 Diagramas de Pourbaix	11
1.2.3 Protección catódica con ánodos de sacrificio	13
1.2.3.1 Características de un ánodo de sacrificio	14
1.2.3.2 Aleaciones para ánodos	14
1.2.3.3 Tipos de ánodos	14
1.2.4 Protección catódica por corriente impresa	17
1.2.5 Vida de los ánodos	17
1.3 Aleaciones Al-Zn-Mg	18
1.3.1 Aleaciones del sistema Al-Zn-Mg	20
1.4 Problemática de muestras en condiciones de flujo	21
1.4.1 Tipo de corrosión en el casco del buque	21
1.4.2 Factores controlantes de los mecanismos de corrosión del casco de un buque	23
1.5 Dinámica de fluidos	25
1.5.1 Flujos viscosos y no viscosos	25

1.5.2 Viscosidad dinámica	25
1.5.3 Viscosidad cinemática	27
1.5.4 Fluidos newtonianos y no newtonianos	27
1.5.5 Flujos laminares y turbulentos	28
1.5.6 Numero de Reynolds	31
1.6 Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)	32
1.6.1 Construcción del ECR	33
1.6.2 Comportamiento del fluido en el ECR	33
Capitulo II. Técnicas de evaluación	
2.1 Técnicas de evaluación electrónicas	39
2.1.1 Espectrofotometría de emisión (EFE)	39
2.1.2 Microscopia óptica (MO)	39
2.2 Técnicas de evaluación electroquímica	40
2.2.1 Resistencia a la polarización (R_p)	40
2.2.2 Extrapolación de Tafel	43
2.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	45
Capitulo III. Desarrollo experimental	
3.1 Espectrofotometría de emisión	50
3.2 Microscopia óptica	51
3.3 Material y equipo utilizado	51
3.4 Técnicas electroquímicas	52
Capitulo IV. Resultados	
4.1 Caracterización microestructural	54
4.2 Evaluación electroquímica	54
Capitulo V. Discusión de resultados	67
Capitulo VI. Conclusiones	73
Capitulo VII. Bibliografía	75
Apéndice	80

PRÓLOGO

El fenómeno de corrosión existente en el medio marino hace que diferentes investigaciones sean enfocadas a encontrar materiales o aleaciones alternativas para hacer frente a los problemas y daños que ocasiona este fenómeno.

Esta tesis de licenciatura aborda los estudios llevados a cabo en aleaciones Al-Zn-Mg como principales materiales de sacrificio para proteger estructuras como cascos de barcos en ambiente marino. Si bien es cierto, un casco lleva algún tipo de recubrimiento para protegerlo del ambiente también lleva un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio. Para este trabajo, las aleaciones Al-Zn-Mg fueron las muestras que se utilizaron para hacer los estudios. Estos ánodos utilizados hacen contacto eléctrico con el casco mediante soldadura o atornillamiento y se distribuyen en todo la plancha del casco de acuerdo a las necesidades. La mayor parte de estos materiales se ubican en la parte de popa, ya que en esa parte es donde existe la mayor demanda de corriente debido a los pares galvánicos que se forman como un ejemplo se puede mencionar la hélice de bronce y el casco de acero.

Algunos ánodos van colocados en las palas del timón y, a experiencia propia y por lo acontecido en campo, se desprenden y desaparecen en el fondo marino. Este desprendimiento puede deberse a varios factores pero uno de los más importantes es el efecto del flujo producido por la hélice en el momento de poner en marcha al barco. Este flujo lo que hace es erosionar la parte interna y externa del ánodo desprendiéndolo del alma de acero o a su vez desprendiendo todo el ánodo de la pala.

Debido a la problemática que, por cuestiones de flujo, se encontró durante la experimentación en campo de este tipo de aleaciones se ha llevado a cabo una serie de experimentos que simulan, mediante un equipo de electrodo de cilindro rotatorio, las condiciones de flujo existentes cuando un barco inicia su marcha.

En esta tesis se llevaron a cabo experimentos de laboratorio, en donde se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas, con el objetivo de lograr evaluar las diferentes aleaciones que estaban expuestas a un medio salino.

En el interior de este escrito se podrán encontrar lecturas que tiene como base los conocimientos adquiridos durante los cursos de electroquímica así como los de corrosión y protección de materiales. Los resultados han sido de buena calidad y el alcance es prometedor.

La elaboración de esta tesis, según el asesor, constituyó toda una experiencia en la tesista, ya que el tiempo dedicado a sus experimentaciones y a la lectura de bibliografía la hicieron estar inmiscuida y preparada sobre la problemática existente en esta parte de un buque así como de poder colaborar en el estudio de aleaciones que posiblemente estarían sustituyendo las anteriores comercialmente existentes.

Siendo el asesor de esta tesis, y el trabajar con alumnos como lo fue la tesista: Elizabeth San Vicente Guzmán, reconozco que fue toda una buena experiencia profesional.

R. Orozco-Cruz

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en el estudio experimental del proceso de corrosión de muestras de aleaciones Al-Zn-Mg inmersas en una solución de NaCl al 3%, bajo condiciones de flujo.

Para lograr las diferentes condiciones de flujo del sistema se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) y se realizaron las pruebas electroquímicas de potencial vs tiempo, resistencia a la polarización (R_p), extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), todas ellas para el análisis electroquímico y determinar el efecto del flujo en el proceso de corrosión de las diferentes aleaciones.

Los potenciales de corrosión que presentaron las aleaciones estuvieron en el intervalo de -1010 y -1030 mV vs ECS. Dentro de los resultados obtenidos se observa un claro efecto de las condiciones de flujo sobre la corrosión de las diferentes aleaciones estudiadas.

ABSTRACT

The present work shows the get results of experimental study of corrosion process of alloys simples Al-Zn-Mg immerse in a solution of NaCl at 3% wt, under flow conditions.

To make the different flow conditions of the system was used a rotating cylinder electrode (RCE). The test of electrochemical potential versus time, resistant to polarization (R_p), Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed; all them for the electrochemical analyses and to determine the effect of flow on the corrosion of different alloys.

The corrosion potentials that showed the alloys had been between -1010 to -1030 mV versus SCE. Inside the get results, be watching a clear effect of the flow conditions on the corrosion of different studied alloys.

LISTA DE NOMENCLATURA

τ	Fase del aluminio ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$)
α -Aluminio	Solución sólida
τ_c	Esfuerzo cortante
Re	Número de Reynolds
L	Longitud característica
F	Fuerza
m	Masa
a	Aceleración
d	Diámetro del electrodo
d_i	Diámetro del cilindro
r	Radio del disco
$R_{1 \text{ y } 2}$	Radio externo 1 y 2
mm	Milímetro
cm	Centímetro
m	Metros
V	Volts
A	Ampere
lb	Libra
N	Newton
kg	Kilogramo
Ohm	Ohmio
T	Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)
t	Tiempo
R	Constante de los gases (1.987 cal/mol)
F	Constante de Faraday (96500 c/eq)
β	Constante de Tafel
K_{-1}	Constante de disociación
n	Número de electrones intercambiados
V	Velocidad
v_f	Velocidad promedio del flujo del fluido
\bar{u}	Velocidad media o valor medio temporal
u	Velocidad instantánea
u'	Componente fluctuante
ν	Viscosidad cinemática
μ	Viscosidad dinámica del fluido
ρ	Densidad
ρ_f	Densidad del fluido
D	Difusión de la especie i

D_d	Coeficiente de difusión de las especies electroactivas
C_i	Concentración de las especies electroactivas
C	Concentración de la especie i
ω	Velocidad angular
U	Velocidad de rotación del ECR
ϕ	Ángulo
α	Factor de simetría (≈ 0.5)
E	Potencial
E_{corr}	Potencial de corrosión
E_{est}	Potencial estacionario
I	Corriente
I_{corr}	Densidad de corriente de corrosión
$I_{\text{anódica}}$	Corriente anódica
I_f	Flujo de corriente de respuesta
I_{max}	Flujo de corriente máxima
I_{est}	Corriente estacionaria
I_{ldo2}	Densidad de corriente límite de difusión para la reducción del O_2 .
i	Corriente neta (A)
i_o	Corriente de intercambio
i_{corr}	Corriente de corrosión
i_L	Corriente límite
η	Sobrepotencial
η_a	Sobrepotencial anódico
η_c	Sobrepotencial catódico
b_a	Pendiente de Tafel anódica
b_c	Pendiente de Tafel catódica
V_E	Señal de voltaje de entrada
V_{max}	Señal de voltaje de entrada máxima
EAR	Electrodo de anillo rotatorio
ECR	Electrodo de cilindro rotatorio
EDR	Electrodo de disco rotatorio
EIE	Espectroscopia de impedancia electroquímica
EFE	Espectrofotometría de emisión
MO	Microscopía óptica
R_p	Resistencia a la polarización
Z	Impedancia
Z_{im}	Suma vectorial de una parte imaginaria
Z_{re}	Suma vectorial de una parte real
j	$j = \sqrt{-1}$

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

- Tabla 1.** Serie galvánica para algunos metales en agua de mar. pp. 15
- Tabla 2.** Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos. pp.18
- Tabla 3.** Propiedades de los ánodos de sacrificio. pp. 19
- Tabla 4.** El numero de Reynolds para algunos sistemas hidrodinámicos. pp. 36
- Tabla 5.** Nomenclatura de las aleaciones. pp. 50
- Tabla 6.** Composición química de las aleaciones. pp. 50
- Figura 1.** Diagrama de Pourbaix. pp. 12
- Figura 2.** Gradiente de velocidad en un fluido en movimiento. pp. 26
- Figura 3.** Velocidad en un punto. pp. 29
- Figura 4.** Perfiles de velocidad en el ECR. pp. 34
- Figura 5.** Esquema del electrodo de cilindro rotatorio. pp. 35
- Figura 6.** Grafica esquemática de la técnica resistencia a la polarización. pp. 40
- Figura 7.** Grafica esquemática de la curva de extrapolación de Tafel. pp. 43
- Figura 8.** Desfase de la corriente alterna respecto al potencial. pp. 46
- Figura 9.** Representación vectorial de la impedancia en el plano complejo. pp. 47
- Figura 10.** Diagrama de Argand. pp. 48
- Figura 11.** Diagrama de Nyquist. pp. 48
- Figura 12.** Representación de Bode. pp. 48
- Figura 13.** Lingote obtenido después de la colada y los cilindros maquinados de este. pp. 50
- Figura 14.** Disposición experimental de las pruebas realizadas a las diferentes muestras. pp. 51
- Figura 15.** Metalografía de la aleación 55Mg. pp. 54
- Figura 16.** Grafica del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 55Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 54
- Figura 17.** Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 55
- Figura 18.** Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 55
- Figura 19.** Curvas de Nyquist y Bode para 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 56
- Figura 20.** Metalografía de la aleación 6.5Mg. pp. 57
- Figura 21.** Grafica del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 57

Figura 22. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 58

Figura 23. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 58

Figura 24. Curvas de Nyquist y Bode para 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 59

Figura 25. Metalografía de la aleación 7.5Mg. pp. 60

Figura 26. Grafica del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 60

Figura 27. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 61

Figura 28. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 61

Figura 29. Curvas de Nyquist y Bode para 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 62

Figura 30. Metalografía de la aleación 8.5Mg. pp. 63

Figura 31. Grafica del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 63

Figura 32. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 64

Figura 33. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 64

Figura 34. Curvas de Nyquist y Bode para 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación. pp. 65

Figura 35. Comportamiento del potencial en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones. pp. 66

Figura 36. Comportamiento de la R_p en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones. pp. 66

Figura A1. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 100 RPM. pp. 81

Figura A2. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 100 RPM. pp. 81

Figura A3. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 100 RPM. pp. 82

Figura A4. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 100 RPM. pp. 82

Figura A5. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 1000 RPM. pp. 83

Figura A6. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 1000 RPM. pp. 83

Figura A7. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 1000 RPM. pp. 84

Figura A8. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 1000 RPM. pp. 84

Figura A9. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 5000 RPM. pp. 85

Figura A10. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 5000 RPM. pp. 85

Figura A11. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 5000 RPM. pp. 86

Figura A12. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 5000 RPM. pp. 86

INTRODUCCIÓN

La corrosión se puede definir como el proceso de destrucción o deterioro electroquímico que sufre un metal por acción y reacción de éste con el medio que lo rodea.

La corrosión que existe en los diferentes medios ha llevado a los especialistas en el área a proponer y mejorar los métodos de control y prevención de este fenómeno. Existe una gran cantidad de materiales metálicos en contacto directo con agua de mar como barcos y plataformas marinas de extracción de crudo, otras se encuentran en contacto con la brisa proveniente del mar como las establecidas en la costa; así como también son numerosas las estructuras metálicas enterradas.

La tendencia de los metales a corroerse es un hecho natural y permanente. La corrosión trae consigo un significativo costo en los estudios y el éxito de estos dependerá si es capaz de controlar el fenómeno, dando una vida útil al metal y reduciendo costos de mantenimiento y reparación. El problema radica en controlar este fenómeno destructivo con la mayor economía posible, en la forma técnicamente adecuada, optimizando los recursos existentes.

Una técnica muy importante para prevenir y controlar la corrosión es la protección catódica. Esta técnica cuenta con dos métodos, por corriente impresa y por ánodos de sacrificio. Este último método consiste en conectar eléctricamente un metal menos noble (ánodo) con el metal a proteger (cátodo).

Desde 1966, aleaciones ternarias base aluminio, tales como Al-Zn-In o Al-Zn-Sn se han utilizado como ánodos de sacrificio. A partir de este momento, se ha necesitado tener un mejor conocimiento del funcionamiento y desempeño de diferentes ánodos, así como conocer el efecto de las diferentes variables sobre su eficiencia.

Debido a la problemática que presentan los ánodos, que están en la parte de popa de un barco por corrosión y erosión, por las condiciones hidrodinámicas en que se encuentra esa zona cuando esta navegando es necesaria la investigación de estos materiales en condiciones similares a las que se encuentran expuestas. Conforme aumenta la velocidad, aumenta la probabilidad de que aparezcan fenómenos de corrosión-erosión por turbulencias que aceleran notablemente el proceso corrosivo.

La tesis consta de siete capítulos en los cuales se hizo una recopilación de los antecedentes más importantes acerca de este tema y se describen las técnicas de evaluación electrónicas y electroquímicas utilizadas, todo esto en la parte del marco teórico. Más adelante se presentan los resultados obtenidos, tanto de la evaluación electroquímica y microestructural, de las diferentes aleaciones. Para el análisis microestructural se utilizó el microscopio óptico y la técnica electrónica de espectrofotometría de emisión para obtener las composiciones reales de las muestras. Para el análisis electroquímico se utilizaron las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel así como el monitoreo del E_{corr} vs tiempo. Ambas técnicas, electrónicas y electroquímicas, nos permitirán evaluar el comportamiento de estos materiales como ánodos de sacrificio en diferentes condiciones de flujo. Por último se finaliza con el análisis de resultados y posteriormente las conclusiones.

OBJETIVOS

- ★ El principal objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento electroquímico de aleaciones Al-Zn-Mg que se encuentran expuestos a condiciones de flujo mediante un electrodo de cilindro rotatorio.
- ★ Determinar cual de las aleaciones estudiadas tiene las mejores características para ser utilizada como ánodo de sacrificio, bajo condiciones de flujo.

JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La corrosión en ambientes marinos de estructuras metálicas es un problema muy grave, ya que se da en un ambiente muy agresivo, por la presencia de cloruros, lo que ocasiona daños a las estructuras en poco tiempo. Este trabajo se enfoca en tratar de resolver el problema que se da principalmente en la parte de popa de un buque, ya que además del problema de corrosión por el medio (electrolito), se da el problema de erosión. El movimiento del agua de mar al afectar al transporte de oxígeno a las zonas catódicas, y a la eliminación de los productos de corrosión, puede contribuir en la magnitud del proceso corrosivo.

El interés del proyecto global radica en desarrollar nuevas aleaciones que, teniendo la misma eficiencia electroquímica y un costo semejante, estén libres de elementos contaminantes. Una de estas alternativas son las aleaciones de Al-Zn-Mg por lo que se decidieron estudiar en condiciones de flujo.

Para tratar de resolver el problema que se da en los buques, se estudio el comportamiento electroquímico, así como la microestructura de estas aleaciones base aluminio, para ser utilizadas como ánodos de sacrificio y así poder sustituir a las aleaciones de aluminio convencionales, que por sus elementos aleantes (Hg, In) contaminan el ambiente marino.



**CAPITULO I:
MARCO TEÓRICO**

1.1 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión es la interacción de un metal con el medio que lo rodea produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno es que solo ocurre en presencia de un electrolito ocasionando regiones, plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas.

Se puede decir que, exceptuando los procesos de corrosión a alta temperatura, todos los demás se producen en presencia de agua por medio de un mecanismo electroquímico de intercambio de electrones. Este mecanismo se puede explicar de una forma muy sencilla:



En donde M representa el metal en estado inmune que, al perder uno o varios electrones, pasa a ión metálico M^+ capaz de reaccionar con el medio acuoso que le rodea.

La presencia de agua existe, ya que no sólo aparece alrededor de un metal sumergido sino también en los enterrados, por humedad de la tierra y en la superficie de los metales que se encuentran al aire; por condensación y salpicaduras. La diferencia de potencial que genera el electrolito entre dos zonas del mismo metal genera una circulación de corriente que, saliendo del ánodo, llega al cátodo a través del electrolito cerrándose el circuito a través de la masa metálica.

La zona por donde sale la corriente hacia el electrolito (ánodo), al ceder iones metálicos se corroe y la zona que recibe la corriente desde el electrolito (cátodo), queda inmune a la corrosión. Los electrones libres, procedentes de la zona anódica, circulan por la masa metálica acumulándose en la zona catódica (circulación de electrones en sentido contrario a la circulación de corriente). Las pilas que se forman sobre la superficie del metal tendrán un determinado potencial que será diferente para cada metal y en cada electrolito (agua dulce, agua de mar, tierra, etc.).^[1]

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante la corrosión actuaban micropilas en el metal. La demostración cuantitativa de la relación entre corrientes eléctricas y ataque de metales en corrosión se debe a Evans y Hoar (1932).^[2]

En los procesos de corrosión electroquímica sucede que, en general, circulan sobre el material expuesto a corrosión corrientes eléctricas que originan el ataque. Las causas más frecuentes son:

1. Dos o más metales distintos en contacto (corrosión galvánica). Tal como ocurre con el aluminio en contacto con el cobre o con el grafito.
2. Presencia de fases diferentes en una misma aleación. Por ejemplo: aleaciones termotratables de aluminio, aceros inoxidable sensibilizados, etc.
3. Presencias de capas de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo, óxido de laminación en chapas de hierro o capas de aceite carbonizado en el interior de tubos de cobre.
4. Diferentes grados de aireación de una pieza metálica. Se observa que las zonas en donde escasea el oxígeno se comportan como ánodos cuando están unidas a otras zonas con buena aireación.
5. Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de las corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.
6. Presencia de oxidantes en el medio que causan la disolución electroquímica de un metal aun cuando éste sea puro, sin segundas fases, y aislado de otros metales.

Al sumergir un metal en una solución acuosa se inicia un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y la fase acuosa. La velocidad de intercambio en una dirección no será igual al de la otra. Predominará la que disminuya la energía libre del sistema. ^[2]

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado, el agua condensada de la atmósfera, por lo que la humedad relativa deberá ser mínimo del 70%. ^[3]

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para intentar detener la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos

electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial del metal para prevenir o al menos disminuir su disolución. ^[3]

1.1.1 Influencia de las condiciones de flujo sobre la corrosión

El movimiento del medio o electrolito en la interfase metal-solución tiene una influencia directa sobre el tipo y mecanismo de corrosión, a pesar de que la mayoría de los estudios electroquímicos, y en particular en corrosión se realizan en condiciones controladas de laboratorio que implican condiciones estáticas. La mayoría de los procesos de corrosión que tienen lugar en la industria se llevan a cabo en condiciones muy distintas a las simuladas en el laboratorio, tal es el caso de la corrosión en ductos por la transportación de crudo.

Las mediciones de parámetros electroquímicos pueden proporcionar datos muy importantes sobre el fenómeno de corrosión tales como:

- ★ La velocidad general de corrosión
- ★ La forma del ataque
- ★ La utilización del efecto del flujo para predecir el tipo de mecanismo de corrosión
- ★ Los parámetros hidrodinámicos que caracterizan el sistema metal-solución
- ★ La composición del medio

1.1.1.1 Influencia del flujo

El proceso de la corrosión puede ser influenciado de diferentes formas por el movimiento relativo entre el metal y el ambiente corrosivo (electrolito), este movimiento relativo puede incrementar la transferencia de calor y de masa de los reactivos hacia o desde la superficie del metal que se corroe, lo que puede dar lugar al incremento de la velocidad de corrosión, además, si existen partículas sólidas presentes, puede ocurrir el desgaste y/o erosión de la superficie metálica (películas protectoras).

Debido a la necesidad de describir el proceso de corrosión de los metales bajo condiciones de flujo turbulento se han desarrollado y utilizado sistemas hidrodinámicos de laboratorio con diferentes grados de aceptación.

Dentro de estos sistemas, el electrodo de cilindro rotatorio (ECR), segmentos tubulares, segmentos tubulares concéntricos, circuitos cerrados (loops) han sido utilizados durante los años recientes y han permitido un mejor entendimiento del fenómeno de corrosión en condiciones de flujo turbulento.

Los parámetros hidrodinámicos de estudio son: velocidad de flujo, esfuerzos de corte en la superficie y coeficiente de transferencia de masa, los cuales, pueden relacionarse entre sí mediante números adimensionales (Reynolds, Schmidt, Sherwood, etc.).

Muchos de los casos de corrosión implican el movimiento relativo entre el metal que se está corroyendo y el medio que lo rodea. Tal movimiento puede incrementar o disminuir los procesos que se llevan a cabo en condiciones estáticas e incluso puede promover diferentes tipos de ataque como es el caso de la corrosión-erosión. [4,5]

1.1.2 Salinidad en el agua de mar [6]

Se entiende por salinidad a la concentración de sales disueltas en el agua oceánica. Un valor medio para esta propiedad puede ser de entre 3 a 3,5 % en peso, pero generalmente no se expresa de esta manera sino en partes por millón.

Aunque podemos suponer que la salinidad ronda el valor de 35 (treinta y cinco gramos de sal por litro de agua), lo cierto es que en distintas zonas del planeta este valor varía sensiblemente. Así la salinidad en zonas más cerradas como el Mediterráneo o el Mar Rojo es muy superior a este valor medio y en otras como el mar Báltico, con gran aporte fluvial, desciende del valor medio.

La sal más abundante es el cloruro sódico, que representa la mayor parte de la sal disuelta en el mar, pero existe gran cantidad de otros iones que se encuentran en concentraciones menores pero de forma significativa para el sustento de la vida en el mar. En general se acepta que, aunque el valor total de salinidad varíe de una zona a otra, las proporciones relativas entre estos iones permanecen prácticamente constantes, aunque existen multitud de casos particulares en que esto no se cumple, como son:

- ★ Mares cerrados, estuarios y otras zonas con un considerable aporte fluvial que puede alterar las proporciones iónicas.

- ★ Zonas profundas o de poca circulación en las que las condiciones puedan llegar a ser anóxicas*, y en las que la acción bacteriana extrae del agua los iones sulfato para usarlo en lugar del oxígeno.
- ★ Zonas de aguas cálidas y someras caracterizadas por una intensa precipitación química o biológica del carbonato de calcio, disminuyendo su presencia en disolución.
- ★ Zonas de activo vulcanismo submarino (como las dorsales submarinas), en las que suele darse una intensa liberación de gases.

1.1.2.1 Variación de la salinidad

La salinidad en el océano, fuera de estos casos particulares que hemos observado, varía muy poco. En la superficie el valor de la salinidad depende directamente de la relación entre la evaporación y la precipitación, y, por tanto, de las condiciones climáticas. Por debajo de los 1000 m de profundidad, en cambio, la influencia de estas variaciones superficiales no es aceptable y la salinidad suele mantenerse entre 34.5 y 35 en cualquier latitud.

1.1.2.2 Distribución de la salinidad en superficie

En la superficie del océano, se alcanzan los valores máximos en torno a los 20° de latitud en ambos hemisferios, ya que en estas zonas la evaporación es mayor que la precipitación. Esta zona corresponde con los cinturones desérticos en tierra. Los valores mínimos se alcanzan en bajas latitudes, en las que hay un mayor aporte fluvial y se funden los hielos polares.

1.1.2.3 Distribución de la salinidad en profundidad

Los valores de salinidad suelen ser bastantes altos en los primeros metros en relación con las zonas más profundas. Tras una zona que varía entre los 30 y 100 m de profundidad y que presenta un valor constante (capa de mezcla).

Se produce un fuerte descenso hasta cerca de los 1000 m, en que se estabiliza en torno a 34.5 o 35, como ya se ha dicho. Esta zona de intenso gradiente es conocida como haloclina. ^[6]

*Anóxicas: ausencia de oxígeno o poca oxigenación.

1.2 PROTECCIÓN CATÓDICA

Para atenuar o evitar la corrosión de un metal rodeado por un electrolito acuoso, se pueden utilizar dos métodos:

a) Evitando el contacto del metal con el electrolito. Cubriéndolo con un material impermeable y aislante se habrá impedido la formación de pilas de corrosión por eliminación del electrolito.

Por muy buenas características que tenga un revestimiento no es posible conseguir un aislamiento total entre el metal y el medio que le rodea, ya que siempre quedarán pequeñas zonas de metal al descubierto producidas por porosidad, grietas e impactos sobre el revestimiento. Estas pequeñas zonas del metal desnudo actuarán como ánodos frente al resto de la superficie metálica recubierta, dando lugar a un proceso de corrosión muy acelerado, concentrado en estas pequeñas zonas, en las que pronto aparecerán picaduras producidas por corrosión.

b) Consiguiendo que todos los puntos de la superficie metálica se conviertan en cátodo de una determinada pila el metal no perderá electrones y, por lo tanto, permanecerá inmune a la corrosión.

Este concepto proporciona la idea del segundo método de combatir la corrosión, que es la PROTECCIÓN CATÓDICA.

En la práctica se puede aplicar protección catódica en metales como acero, cobre, plomo, latón y aluminio, contra la corrosión en todos los suelos y en casi todos los medios acuosos. De igual manera, se puede eliminar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones, corrosión intergranular, picaduras o ataques generalizados.

Como condición fundamental los componentes estructurales del objeto a proteger y del elemento de sacrificio, deben mantenerse en contacto eléctrico e inmerso en un electrolito.

La protección catódica presenta sus primeros avances, en el año 1824, en que Sir. Humphrey Davy, recomienda la protección del cobre de las embarcaciones de la Armada Real Británica, uniéndolo con hierro o zinc; habiéndose obtenido una apreciable reducción del ataque al cobre, a pesar de que se presentó el problema de ensuciamiento por la proliferación de

organismos marinos, habiéndose rechazado el sistema por problemas de navegación.^[7]

1.2.1 Fundamentos de protección catódica.

Luego de analizadas algunas condiciones, especialmente desde el punto de vista electroquímico y, dando como resultado la realidad física de la corrosión, después de estudiar la existencia y comportamiento de áreas específicas como ánodo-cátodo-electrolito y el mecanismo mismo de movimiento de electrones y iones, llega a ser obvio que si cada fracción del metal expuesto de una tubería o una estructura pueda captar corriente, dicha estructura no se corroerá porque sería un cátodo.

La protección catódica realiza exactamente lo expuesto forzando la corriente de una fuente externa sobre toda la superficie de la estructura. Mientras que la cantidad de corriente que fluye sea ajustada apropiadamente, venciendo la corriente de corrosión y descargándose desde todas las áreas anódicas, existirá un flujo neto de corriente sobre la superficie de la estructura.

Para que la corriente sea forzada sobre la estructura, es necesario que la diferencia de potencial del sistema sea mayor que la diferencia de potencial de las microceldas de corrosión originales.

Teóricamente, se establece que el mecanismo consiste en polarizar el cátodo, llevándolo mediante el empleo de una corriente externa, más allá del potencial de corrosión, hasta alcanzar por lo menos el potencial del ánodo en circuito abierto, adquiriendo ambos el mismo potencial eliminándose la corrosión del sitio, por lo que se considera que la protección catódica es una técnica de POLARIZACIÓN CATÓDICA.^[7]

1.2.2 Diagramas de Pourbaix

Se sabe que un metal se disuelve con formación de iones metálicos a un potencial dado. A un potencial inferior no hay disolución, y además dicho potencial no es afectado por el pH del medio. Se sabe también que si el metal se disuelve y se forma un óxido o hidróxido, la reacción ocurre a un potencial que depende del pH.

Todo esto es importante en el estudio de la corrosión, pues en las condiciones en que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque corrosivo. En las condiciones en que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aún proteger el metal pasivándolo.

Pourbaix halló una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama. Para ello recurrió a una representación del potencial en función del pH. En las zonas donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), éste no sólo no será atacado, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) estos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama de Pourbaix se clasifica como *zona de inmunidad* a la corrosión. En las zonas del diagrama donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{++} MeO_2^-). Estas son las *zonas de corrosión*. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($\text{Me}(\text{OH})_2$) deben producir un entorpecimiento del proceso de corrosión. Éstas suelen llamarse *zonas de pasividad*. De este modo el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento que se espera de un metal en diferentes condiciones de potencial y pH (figura 1.)^[2]

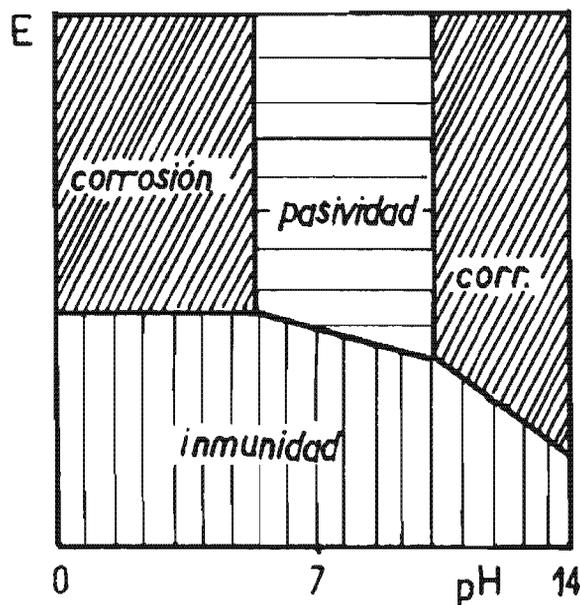


Figura 1. Diagrama de Pourbaix
Tomado de [2]

1.2.3 Protección catódica con ánodos de sacrificio

La corrosión es un proceso electroquímico capaz de destruir una estructura metálica por la acción de numerosas celdas galvánicas que se forman en su superficie. El resultado es que el metal se oxida transformándose en productos de corrosión. La corrosión se detiene cuando se hace fluir una corriente eléctrica de sentido contrario y de magnitud suficiente para contrarrestar dichas celdas. Esta corriente puede obtenerse de un rectificador o generador (corriente impresa) o de un ánodo de sacrificio (corriente galvánica), el que forma una pila natural con la estructura entregando la corriente suficiente para impedir su corrosión.

Estructuras metálicas expuestas a la corrosión por estar en medios agresivos son por ejemplo los cascos de los barcos, barcazas, pontones y pangas. También las estructuras fijas como los diques, boyas, muelles, tablestacados y en general todo artefacto o estructura sumergidos parcial o totalmente en agua, especialmente en agua de mar que es mas agresiva por su salinidad.

Una forma muy eficiente y económica de impedir la corrosión es el uso de la protección catódica por medio de ánodos de sacrificio o de corriente impresa. La protección catódica es un complemento perfecto de una buena pintura, ya que la corriente generada por los ánodos protege de inmediato esos puntos en los que la pintura ha sufrido deterioro. Durante la vida útil de una pintura, ésta se va deteriorando progresivamente por lo que a medida que transcurre el tiempo, la demanda de corriente es mayor y los ánodos aumentarán en forma natural su desgaste entregando la corriente necesaria para la protección.

Cuando la estructura está desnuda, la cantidad de ánodos debe ser mayor para lograr la protección en toda la superficie. Éste es el caso de los puertos, pilotes de muelles y otros, cuyas estructuras detienen su proceso de corrosión gracias a la corriente generada por los ánodos, aún sin la protección pasiva que brinda la pintura. ^[8]

1.2.3.1 Características de un ánodo de sacrificio ^[7]

- ★ Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo, para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a -0.8 V. Sin embargo el potencial no debe de ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto superior, con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a -1.7 V;
- ★ Corriente suficientemente elevada, por unidad de peso de material consumido;
- ★ Buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo;
- ★ Bajo costo

1.2.3.2 Aleaciones para ánodos

La composición de los ánodos tiene gran importancia ya que actúa de una forma muy directa sobre las cuatro propiedades que permiten apreciar el valor de un metal o aleación para poder ser utilizado como ánodo de sacrificio: el potencial de disolución, el rendimiento eléctrico, su tendencia a la polarización y la homogeneidad en la corrosión del ánodo. Así mismo tiene una gran influencia sobre las propiedades de los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación: porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc. ^[9]

1.2.3.3 Tipos de ánodos

Considerando que el flujo de corriente se origina en la diferencia de potencial existente entre el metal a proteger y el ánodo, éste último deberá ocupar una posición más elevada en la tabla de potenciales (serie electroquímica o serie galvánica) hacia la zona más activa. ^[7]

Al realizar una serie de mediciones de potenciales eléctricos se puede obtener un listado de metales en un electrolito dado, de aquellos que poseen la mayor tendencia a corroerse por un lado y de aquellos metales con la mínima tendencia a corroerse en el otro extremo, a esta lista se le conoce como la serie galvánica en donde la secuencia de los metales difiere para electrolitos diferentes. A continuación se presenta una serie galvánica de algunos metales en agua de mar. ^[5]

SERIE GALVÁNICA PARA AGUA DE MAR	
NOBLE	Acero inoxidable 18/8 (pasivo)
	Ni pasivo
	Cu
	Bronce
	Ni activo
	Latón naval
	Sn
	Acero inoxidable 18/8 (activo)
	Hierro
	Acero al carbono
	Al
BASE	Zn

Tabla 1. Serie galvánica para algunos metales en agua de mar.
Tomada de [10].

Los ánodos galvánicos que con mayor frecuencia se utilizan en la protección catódica son: magnesio, zinc, aluminio.

Magnesio: Los ánodos de magnesio tienen un alto potencial con respecto al hierro y están libres de pasivación. Los ánodos de magnesio, son el material básico para la ingeniería contra la corrosión cuando se pretende proteger instalaciones que no son adecuadas para sistemas de protección catódica por corriente impresa. Los ánodos pueden suministrarse en materiales de bajo ó alto potencial para adaptarse a los requerimientos. Los ánodos de magnesio son apropiados para oleoductos, pozos, tanques de almacenamiento de agua, incluso para cualquier estructura que requiera protección catódica temporal. Se utilizan en estructuras metálicas enterradas en suelo de baja resistividad hasta 300 ohm-cm. [7]

Zinc: El zinc es un material anódico de probada eficacia. Las aleaciones convencionales de zinc para la protección catódica, contienen aluminio y silicio para mejorar los efectos de las impurezas presentes en la aleación de Zinc. Además se adiciona cadmio para facilitar la corrosión uniforme con productos derivados de corrosión no adherentes. Una propiedad importante de las aleaciones de zinc para la protección catódica, es que la capacidad del material no se ve afectada por la densidad de corriente de funcionamiento. Esto la hace muy adecuada para su empleo en combinación con sistemas de recubrimientos donde se precisan bajas densidades de corriente en los primeros años de funcionamiento del sistema.

Las aleaciones de zinc se emplean generalmente para la protección del casco de buques de pequeñas dimensiones, tuberías, etc. Donde el efecto

del recubrimiento ó losodos tienden a precisar bajas densidades de corriente anódica.

Los ánodos de zinc son adecuados para su aplicación satisfactoria en agua de mar y lechos marinos con resistividades de hasta 1000 ohm-cm. El potencial a circuito abierto frente al acero protegido por la aleación de zinc es de 250 mV a temperatura ambiente en agua de mar. El voltaje en circuito abierto disminuye cuando aumenta la temperatura y por lo tanto es de escasa aplicación cuando las tuberías son de transporte de productos a elevadas temperatura, donde los ánodos son forzados a operar bajo condiciones de transferencia de calor. En estos casos debería considerarse aleaciones alternativas. [11]

Aluminio: Las aleaciones de aluminio se han empleado extensivamente en la protección catódica de estructuras expuestas a los ambientes marinos contra la corrosión. El aluminio por su situación en la serie electroquímica es el metal más idóneo para la protección catódica porque tiene una capacidad elevada de corriente. Debido a esto, un solo ánodo de aluminio puede ejercer la acción de tres de iguales características de zinc, para una misma duración del ánodo. El problema de utilizar el aluminio como ánodo de sacrificio estriba en que se le forma una película de óxido de aluminio que lo hace muy resistente a la corrosión y por tanto al sacrificio.

Para evitar dicho comportamiento se han desarrollado numerosas aleaciones de aluminio, con la finalidad de romper la película de óxido (película pasiva) del aluminio. Las aleaciones Al-Hg-Zn y Al-In-Zn tienen potenciales de alrededor de $-1.05V$ y rendimientos elevados, estas dos aleaciones son las que alcanzaron rendimientos mas altos, 95% de eficiencia. [12,13,14] Sin embargo, también presentan un problema específico, la acción contaminante del indio y mercurio por ello se ha prohibido su utilización como ánodo de sacrificio. Como ya se menciona, el uso de estos elementos es altamente contaminante además de que resulta peligroso en su manejo al momento de manufacturar los ánodos, estos contaminantes degradan la vida marina y causan un gran daño al ambiente. Estas circunstancias han motivado que los ánodos de aluminio estén siendo muy utilizados en construcción naval, para protección catódica de tanque de lastre. Aunque el precio del aluminio es más elevado que el del zinc, al tenerse que colocar menos ánodos esta diferencia se compensa. El campo de aplicación de los ánodos de aluminio es semejante al de los ánodos de Zn y

su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces. [9]

1.2.4 Protección catódica por corriente impresa

En este sistema se mantiene el mismo principio fundamental, pero tomando en cuenta las limitaciones del material, costo y diferencia de potencial con los ánodos de sacrificio, se ha ideado este sistema mediante el cual el flujo de corriente requerido, se origina en una fuente de corriente generadora continua regulable o, simplemente se hace uso de los rectificadores, que alimentados por corriente alterna ofrecen una corriente eléctrica continua apta para la protección de la estructura.

La corriente externa disponible es impresa en el circuito constituido por la estructura a proteger y la cama anódica. La dispersión de la corriente eléctrica en el electrolito se efectúa mediante la ayuda de ánodos inertes cuyas características y aplicación dependen del electrolito.

La terminal positiva de la fuente debe siempre estar conectada a la cama de ánodos, a fin de forzar la descarga de corriente de protección para la estructura. Este tipo de sistema trae consigo el beneficio de que los materiales a usar en la cama de ánodos se consumen a velocidades menores, pudiendo descargar mayores cantidades de corriente y mantener una vida más amplia.

En virtud de que todo elemento metálico conectado con la terminal positiva de la fuente e inmerso en el electrolito es un punto de drenaje de corriente forzada y por lo tanto de corrosión, es necesario el mayor cuidado en las instalaciones y la exigencia de la mejor calidad en los aislamientos de cables de interconexión. [7]

1.2.5 Vida de los ánodos

Un factor importante que se debe tener en cuenta es la duración o vida de los ánodos. La vida para cada valor de intensidad de corriente será una función del peso del ánodo (Ley de Faraday) y no del número de ánodos que se coloquen. Si se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo (I) y su peso (kg), teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente (Tabla 2.) así como su rendimiento y su factor de utilización, se puede calcular fácilmente su duración.

El factor de utilización puede ser de 85%, ya que, cuando un ánodo se ha consumido, este porcentaje debe sustituirse, pues el material que queda es insuficiente para mantener un porcentaje adecuado de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar. [3]

Metal Anódico	Capacidad Corriente Teórica (A·año/kg)	Rendimiento %	Factor Utilización %
Zinc (Zn)	0.094	90	85
Aluminio (Al)	0.340	90	85
Magnesio (Mg)	0.251	90	85

Tabla 2. Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos. Tomado de [3].

1.3 ALEACIONES Al-Zn-Mg

Los ánodos galvánicos tienen una capacidad de drenaje de corriente según la aleación utilizada, la que se ve muy afectada por la presencia de impurezas y por la mala cristalización del metal anódico, por estos motivos el control del proceso de fabricación de los ánodos es muy estricto. [8]

Los metales que se han estado utilizando como ánodos de sacrificio en los sistemas de protección catódica son el magnesio (Mg), zinc (Zn) y aluminio (Al). El aluminio tiene baja densidad, equivalente electroquímico mayor, disponibilidad y costo razonable. El inconveniente que tiene este metal es la capa de óxido que se le forma, ya que es el causante de su rápida polarización. Sin embargo, la aleación de este metal con otros, llamados elementos activadores, previene la formación de una capa de óxido continua y adherente y permitiendo con esto la actividad galvánica del aluminio. Algunos elementos activadores como el mercurio (Hg), y el indio (In) forman productos que contaminan el ambiente marino. La actividad en este campo de trabajo ha incrementado el interés en el desarrollo de nuevas aleaciones que sean menos costosas y libres de contaminación. [15]

Las aleaciones de Al-Zn-Mg son muy conocidas y utilizadas en aeronáutica y para carrocería por su bajo peso específico y su alta resistencia a la corrosión, pero es una aleación relativamente nueva en el campo de la electroquímica, ya que se empieza a utilizar como ánodo de sacrificio, pero aún no se cuenta con suficiente información. Algunos

trabajos se han enfocado en el estudio de estas aleaciones en condiciones estáticas y se han llevado a campo instalándolos en cascos de buques navales. [9,15,16]

Esta aleación Al-Zn-Mg ha sido estudiada en términos de la distribución de intermetalicos en la matriz de aluminio, así como la capacidad de estos de romper la capa pasiva obteniendo buena eficiencia electroquímica. [15]

PROPIEDAD	Ánodos de Zn	Ánodos de Mg	Ánodos de Al		
	MIL-A 18001-H	MIL-A 24412-A	Tipo A	Tipo B	Tipo C
Composición %	Cd=0,025-0,15 Al=0,10-0,50 Fe=0,005 máx. Pb=0,006 máx. Cu=0,005 máx. Si=0,125 máx	Cu=0,1 máx. Al=5 - 7 Si=0,3 máx. Fe=0,003 máx. Mn=0,15 mín. Ni=0,003 máx. Zn=2 - 4 Otros=0,3 máx.	Si=0,11-0,21 Fe=0,10 máx. Zn=0,3-0,5 Sn= .. Mg= .. Hg=0,02-0,05 In= .. Cu=0,006 máx. Otros=0,02 máx.	Si=0,10 máx. Fe=0,13 máx. Zn=3,5-5,0 Sn= .. Mg=0,3-0,8 Hg= .. In=0,02-0,05 Cu=0,006 máx. Otros=0,02 máx.	Si=0,10 máx. Fe=0,13 máx. Zn=4 - 5 Sn=0,08-0,16 Mg= .. Hg= .. In= .. Cu=0,01 máx. Otros=0,02 máx.
Rendimiento	0.95	0.5	0.95	0.9	0.5
Potencial de trabajo mV & Ag/AgCl	-1050	-1550	-1050	-1100	-1100
Potencial & Acero protegido	-250	-700	-250	-350	-350
Capacidad eléctrica teórica A-h/kg (A-h/lb)	820 (368)	2210 (1100)	2830 (1290)	2700 (1231)	Variable
Capacidad eléctrica real A-h/kg (A-h/lb)	780 (356)	1100 (503)	2689 (1226)	2430 (1110)	Variable
Consumo anódico kg/A-año	11,00	8,00	3,00	10,00	5,50
Densidad Kg/dm ³	7,3	1,77	2,75	2,81	2,81

Tabla 3. Propiedades de los ánodos de sacrificio.

1.3.1 Aleaciones del sistema Al-Zn-Mg

Recientes investigaciones han desarrollado y caracterizado ánodos de sacrificio con este tipo de aleación. La formación y distribución de fases inter-metálicas que pertenecen al sistema ternario Al-Zn-Mg en la matriz de aluminio han sido un factor importante para activar una buena zona del ánodo. ^[17]

Para el desarrollo de estas aleaciones, se ha intentado buscar una microestructura real de la aleación a temperatura ambiente, o en una situación de equilibrio que involucrara la existencia de una matriz de solución sólida α -Aluminio y otra fase τ que tiene una composición que corresponde a $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$. Algunos autores ^[18] revelan la presencia de las dendritas en solución sólida α -Aluminio con un constituyente eutectico entre las dendritas, esto en condición de colada de los ánodos.

Las aleaciones de Al-Zn-Mg debido a sus inmejorables propiedades mecánicas han estado sujetas a estudios masivos para conocer su estructura física y química así como de investigar y mejorar su comportamiento electroquímico y para entender y minimizar su susceptibilidad a fracturarse por la corrosión inducida por esfuerzos. Barbucci et al ha escrito en algunos de sus artículos que “La caracterización detallada de estas aleaciones permite describir la formación de precipitados finos en los límites de grano y en las zonas libres” ^[9]

Las aleaciones de Al-Zn-Mg que se han observado y reportado en la literatura, se habla de la fase τ que existe en equilibrio con una solución sólida de aluminio. La fase $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ existe en un intervalo de composiciones las cuales se puede usualmente obtener una despolarización futura de la aleación cuando se este utilizando en la tecnología de protección catódica. La formación y distribución de la fase inter-metálica en la matriz de aluminio se forma por pequeños precipitados cristalinos que estarían promoviendo el rompimiento de la capa pasiva o la activación de la superficie. ^[9]

1.4 PROBLEMÁTICA DE MUESTRAS EN CONDICIONES DE FLUJO

En un buque de acero sin protección, las dos causas principales de corrosión son el casco de acero y la hélice de bronce. El casco puede ser protegido de la corrosión mediante pintado. No obstante, la capa de pintura no permanecerá intacta durante mucho tiempo, debido a roces, defectos y otros problemas y la corrosión tenderá a penetrar bajo la pintura. Con el fin de proteger el casco de un buque con pintura dañada por la oxidación, se puede utilizar un sistema de protección catódica.

La corrosión que se lleva a cabo tiene como característica fundamental el medio en el que se produce, pues el agua de mar es el electrolito corrosivo por excelencia que tiene la naturaleza. El alto contenido salino del agua de mar, la convierte en un electrolito perfecto para el buen funcionamiento de la pila de corrosión, manteniendo en todo momento en contacto eléctrico los posibles ánodos y cátodos. El mar es el electrolito a través del cual la corriente fluye, y dado que tiene una resistencia finita, aparece una diferencia de potencial en el agua del mar.

El anión cloruro, Cl^- , es el más nocivo debido a su pequeño volumen iónico, que le hace capaz de adentrarse en el producto de corrosión, agrietándolo, pasando posteriormente a la red metálica, iniciando y activando túneles de corrosión en el casco del buque. El oxígeno desempeña un papel principal en los fenómenos de corrosión, ya que suministra la sustancia para que se produzca la reacción catódica. Las incrustaciones biológicas pueden ser causa de varios problemas de corrosión al fijarse al casco del buque. Cuando se lleva a cabo la “botadura” de un buque en el mar no tarda en recubrirse de lo que se llama “velo biológico”. Este velo biológico retiene partículas minerales y orgánicas en suspensión en el agua. Su formación facilita la posterior fijación de organismos vegetales y animales, que constituyen las incrustaciones biológicas. ^[19]

1.4.1 Tipo de corrosión en el casco del buque

La corrosión en el casco del buque es un proceso de naturaleza electroquímica. Hay un flujo de electricidad de unas áreas a otras de la superficie metálica a través del electrolito, que es el agua de mar, capaz de conducir la corriente. Debido a esto, es muy importante tener claro el concepto de potencial de equilibrio que tienen los metales. A nivel práctico se usan las series galvánicas, para determinar quien va a actuar como cátodo y quien como ánodo.

Lo que se encuentra frecuentemente en la corrosión del casco del buque es el ataque localizado en determinadas zonas del componente metálico, permaneciendo inalteradas las restantes. Los fallos más abundantes ocurren por la formación de picaduras, corrosión en resquicios, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, ataque por cavitación, ataque por choque y corrosión selectiva.^[19]

Dentro de este apartado se hace mención de los tipos de corrosión que más frecuentemente se presentan en la obra viva* del buque:

- ★ **Corrosión uniforme:** se da fundamentalmente cuando el ataque se extiende casi por igual por toda la superficie metálica, siendo este de carácter superficial. El remedio más recurrido para este tipo de corrosión es mediante un recubrimiento apropiado o bien mediante la protección catódica.
- ★ **Corrosión galvánica o bimetálica:** siempre que se unen dos metales o aleaciones diversas tiende a la corrosión el más electro-negativo de los dos y tanto más intensamente cuanto más distanciados se encuentran ambos metales en la serie galvánica. Este es el caso generalizado del par galvánico: hélice (bronce) y casco (acero); y el existente antiguamente en buques con remaches.
- ★ **Corrosión localizada:** consiste en un ataque muy localizado y profundo, frecuentemente es difícil de descubrir, dado el pequeño diámetro de las perforaciones y porque las bocas de éstas perforaciones están recubiertas con productos de corrosión. Se requieren meses e incluso años para que los agujeros lleguen a perforar el metal.
- ★ **Corrosión intergranular:** los bordes del grano son más propensos al ataque electroquímico, no solo porque en ellos los átomos metálicos están más débilmente empaquetados en la red cristalina, sino también por las impurezas y segregaciones que allí se acumulan.

*Obra viva: parte sumergida del casco.

Por ejemplo, las áreas inmediatamente contiguas a la soldadura quedan empobrecidas en elementos aleantes por lo que se vuelven activas frente al resto del metal. En las soldaduras se da en paralelo el fenómeno de unión bimetálica, ya que el electrodo de soldadura introduce un compuesto de distintas características electro-químicas. [19]

Corrosión selectiva: se presenta en aleaciones en las que los aleantes difieren bastante entre sí por sus potenciales electroquímicos. El elemento más electronegativo (activo) se disuelve quedando una estructura esponjosa de malas propiedades metálicas.

Cuando se eligen, por razones de economía, hélices de elevado porcentaje de zinc puede tener lugar el fenómeno conocido como descincificación*. [19]

1.4.2 Factores controlantes de los mecanismos de corrosión del casco de un buque

Salinidad

De unos mares a otros, las variaciones en la salinidad no son muy acusadas. La salinidad del mar está comprendida entre 3-4%, dependiendo del lugar geográfico y de las condiciones climatológicas. Después de estudios realizados a este respecto se podría concluir que débiles variaciones en la salinidad del agua de mar no parecen producir cambios apreciables en la corrosión del acero sumergido en este medio. [19]

Temperatura

La temperatura del agua de mar varía en función de la estación del año y de la posición geográfica del lugar. Los valores oscilan entre -2°C y 35°C . Las velocidades de corrosión, previsiblemente más elevadas en aguas calientes tropicales, se van amortiguando por la existencia en este tipo de aguas de abundante crecimiento de organismos marinos, lo que lleva consigo una reducción del oxígeno en la superficie metálica. [19]

*Descincificación: pérdida de zinc en una aleación Cu-Zn, como un bronce y produciendo esto un producto de masa rojiza, porosa y frágil.

Oxígeno

Debido al alto pH del agua de mar, el agente oxidante es por excelencia el oxígeno disuelto. La reducción del oxígeno disuelto está directamente relacionada con el proceso de oxidación del metal, y por lo tanto, todos los factores que influyen en la relación de oxígeno con la superficie del metal, influirán en el comportamiento de la corrosión. Las velocidades de corrosión para los aceros de los buques son más severas cuando el sistema tiene oxígeno en abundancia. ^[19]

Azufre

Para una aleación ferrosa y en una zona donde actúe una colonia bacterial, como es el casco de un buque, la picadura que está formándose se cubre con FeS como producto de corrosión. En la zona de la picadura, la reacción anódica genera iones ferrosos. Y estos iones reaccionan después con iones de sulfuro de hidrógeno.

El resultado es que se forman más FeS, junto con iones H^+ , que hace descender el pH. Todo esto hace que la picadura siga creciendo.

Se ha estudiado que la presencia de sulfuro de hidrógeno H_2S , en el electrolito, promueve el crecimiento de grietas en los cascos debido a la aparición de picaduras. ^[19]

Cloruros

Un alto contenido de cloruros puede bajar el potencial del metal y, de este modo, incrementar la posible reacción de corrosión. ^[19]

Velocidad de flujo

El movimiento del agua de mar al afectar al transporte de oxígeno a las zonas catódicas, y a la eliminación de los productos de corrosión, puede contribuir en la magnitud del proceso corrosivo. Conforme aumenta la velocidad, aumenta la probabilidad de que aparezcan fenómenos de la corrosión-erosión por turbulencias que aceleran notablemente el proceso corrosivo. ^[19]

Profundidad

La velocidad máxima de corrosión del casco del buque se presenta en la zona de salpicaduras. Esto es debido a que el metal en esta zona, está continuamente mojado por una delgada capa de agua de mar, altamente aireada. Las burbujas de aire disuelto en el agua de mar tiende a hacerlas

mas destructivas, al eliminar las partículas de protección y recubrimientos. [19]

La tendencia de los metales a corroerse es un hecho natural y permanente. El problema radica en controlar este efecto destructivo con la mayor economía posible en la forma técnicamente adecuada, optimizando los recursos existentes. Son cinco los principales métodos para esto; pero son cuatro los más usados:

- ★ Eliminación de los elementos corrosivos.
- ★ Mejores materiales de construcción, resistentes a la corrosión.
- ★ Protección catódica.
- ★ Colocar una barrera entre el material y el ambiente.
- ★ Sobredimensionamiento de las estructuras.

1.5 DINÁMICA DE FLUIDOS

1.5.1 Flujos viscosos y no viscosos

En un flujo no viscoso se supone que la viscosidad de fluido, μ , vale cero. Evidentemente, tales flujos no existen. Dentro de la subdivisión de flujo viscoso podemos considerar problemas de dos clases principales. Flujos llamados incompresibles, en los cuales las variaciones de densidad son pequeñas y relativamente poco importantes. Flujos conocidos como compresibles donde las variaciones de densidad juegan un papel dominante como es el caso de los gases a velocidades muy altas. Todos los fluidos poseen viscosidad, por lo que los flujos viscosos resultan de la mayor importancia en el estudio de mecánica de fluidos. [20]

1.5.2 Viscosidad dinámica

Cuando un fluido se mueve, se desarrolla en él una tensión de corte, cuya magnitud depende de la viscosidad del fluido. La *tensión de corte*, denotada con la letra griega τ_c (tao), puede definirse como la fuerza requerida para deslizar una capa de área unitaria de una sustancia sobre otra capa de la misma sustancia. Así pues, τ_c es una fuerza dividida entre un área y puede medirse en unidades de N/m^2 o en $lb/pies^2$.

En un fluido como el agua, el aceite, el alcohol, o cualquier otro líquido común, encontramos que la magnitud de la tensión de corte es directamente proporcional al cambio de velocidad entre diferentes posiciones del fluido. En la figura 2 se muestra el concepto de cambio de velocidad de un fluido mediante la exhibición de una capa delgada del fluido situada entre dos superficies, una de las cuales se encuentra estacionaria, mientras que la otra se está moviendo.^[21]

Una condición fundamental que se presenta cuando un fluido real está en contacto con una superficie frontera, es que el fluido tiene la misma velocidad que la frontera. En la figura 2, entonces, el fluido que está en contacto con la superficie inferior tiene velocidad cero y el que está en contacto con la superficie superior tiene velocidad V .

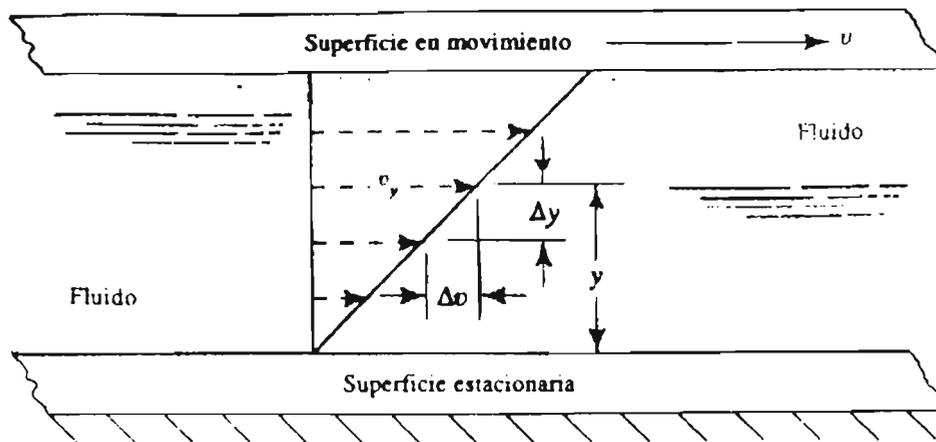


Figura 2. Gradiente de velocidad en un fluido en movimiento.
Tomado de [21]

Si la distancia entre las dos superficies es pequeña, entonces la rapidez de cambio de velocidad con respecto de la posición es lineal. Esto es, varía como una línea recta. El *gradiente de velocidad* es una medida del cambio de velocidad y se define como $\Delta V/\Delta y$. También se le conoce como *rapidez de corte*. El hecho de que la tensión de corte del fluido es directamente proporcional al gradiente de velocidad puede establecerse matemáticamente como:

$$\tau_c = \mu \left(\frac{\Delta V}{\Delta y} \right) \quad (1)$$

en la que la constante de proporcionalidad μ , se conoce como: *viscosidad dinámica* del fluido.^[21]

1.5.3 Viscosidad cinemática

Muchos cálculos en mecánica de fluidos implican el cociente de la viscosidad dinámica entre la densidad del fluido. Como una convención, la viscosidad cinemática, ν , se define como:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

Puesto que μ y ρ son propiedades del fluido, ν también lo es. ^[21]

1.5.4 Fluidos newtonianos y no newtonianos

Una diferencia importante que se debe entender es la de *fluidos newtonianos* y los *fluidos no newtonianos*. Los fluidos se pueden clasificar en forma general, según la relación que existe entre el esfuerzo cortante aplicado y la rapidez de deformación resultante.

Aquellos fluidos donde el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la rapidez de deformación se denomina *fluidos newtonianos*. ^[20] La viscosidad μ es función exclusivamente de la condición del fluido, en particular de su temperatura. La magnitud del gradiente de velocidad, $\Delta V/\Delta y$, no tiene efecto sobre la magnitud de μ . ^[21] La mayor parte de los fluidos comunes como el agua y la gasolina son prácticamente newtonianos bajo condiciones normales.

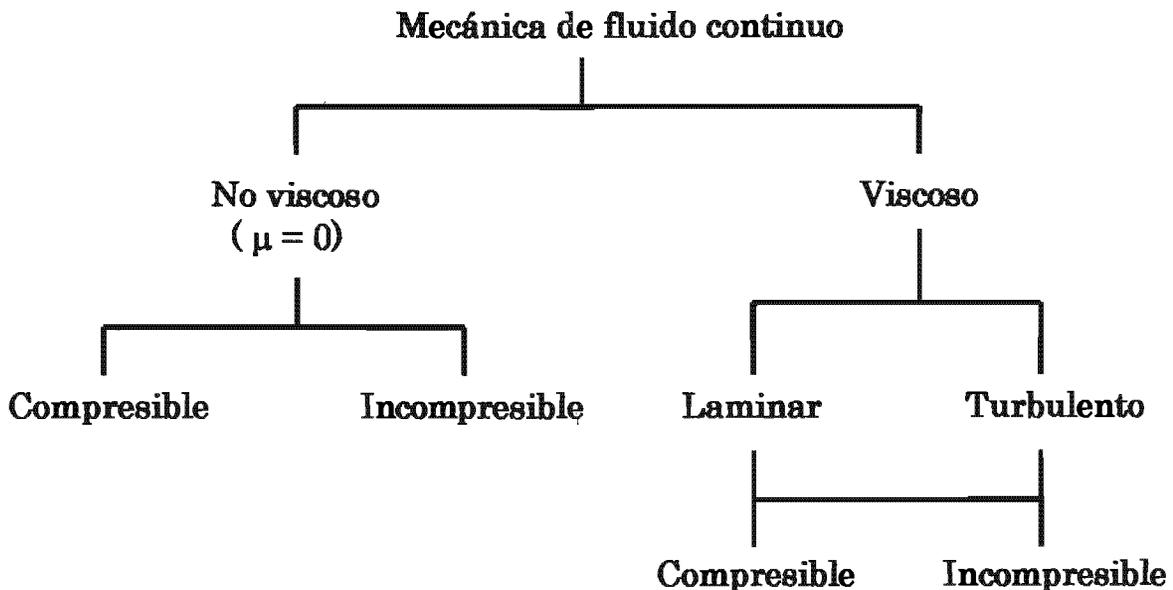
El término no newtoniano se utiliza para clasificar todos los fluidos donde el esfuerzo cortante no es directamente proporcional a la rapidez de deformación. Numerosos fluidos comunes tienen un comportamiento no newtoniano. Un ejemplo claro es la crema dental, esta se comporta como un “fluido” cuando se presiona el tubo contenedor. Sin embargo, no fluye por sí misma cuando se deja abierto el recipiente. Existe un esfuerzo límite, de cedencia, por debajo del cual la crema dental se comporta como un sólido. En rigor, la definición de fluido es válida únicamente para aquellos materiales que tienen un valor cero para este esfuerzo de cedencia. ^[20]

1.5.5 Flujos laminares y turbulentos

Los flujos viscosos se pueden clasificar en laminares y turbulentos teniendo en cuenta la estructura del flujo se caracteriza por el movimiento de laminas o capas. La estructura del flujo en un régimen turbulento por otro lado, se caracteriza por los movimientos tridimensionales, aleatorios, de las partículas de fluido superpuestos al movimiento promedio. Los métodos que se utilizan para calcular la pérdida de energía es diferente para cada tipo de flujo.

La naturaleza del flujo (laminar o turbulento) se puede establecer teniendo en cuenta el valor de un parámetro adimensional, el número de Reynolds, que relaciona las variables más importantes que describen un flujo: velocidad, longitud de la trayectoria del flujo, densidad de fluido y viscosidad. [21]

Descripción y clasificación de los movimientos de un fluido.



En un flujo laminar no existe un estado macroscópico de las capas de fluido adyacentes entre sí. En algunas condiciones, el fluido parecerá que fluye en capas, de una manera uniforme y regular. Se puede demostrar mediante el clásico experimento de Reynolds la diferencia cualitativa entre la naturaleza del flujo laminar y del flujo turbulento.

En este experimento el agua fluye desde un gran depósito a través de un tubo transparente.* Se inyecta un delgadísimo filamento

de tinta (colorante o trazador) a la entrada del tubo para permitir la observación visual del flujo. Para gastos volumétricos bajos (correspondientes a números de Reynolds bajos) la tinta inyectada en el flujo permanece como un solo filamento; no se presenta dispersión de la tinta a través del flujo, excepto una difusión muy lenta debido al movimiento molecular, no existe dispersión de la tinta debido a que el flujo es laminar. Un flujo laminar es aquel en el cual el fluido se mueve en láminas o capas; no existe un mezclado macroscópico de las capas de fluido adyacentes.

Conforme el gasto a través del tubo aumenta, el filamento del trazador se vuelve inestable y se dispersa hasta lograr un movimiento totalmente aleatorio; la línea del trazador experimenta alargamientos y torceduras esparciéndose en numerosas ramificaciones y dispersándose rápidamente en todo el campo de flujo.

Este comportamiento del flujo turbulento se debe a las pequeñas fluctuaciones de velocidad, de alta frecuencia, súperimpuestas al movimiento medio, del mezclado de las partículas del fluido provenientes de capas adyacentes da como resultado la rápida dispersión de la tinta.

En contraste con el flujo laminar, el flujo turbulento parece caótico y no uniforme, y existe bastante mezcla del fluido. Se puede obtener una mejor imagen cuantitativa de la diferencia entre flujo laminar y un flujo turbulento examinando la medición de la velocidad resultante de un dispositivo lo suficientemente sensible que se sumerja en el flujo. Si se mide la componente en dirección x de la velocidad de un punto fijo dentro del tubo tanto para el flujo laminar como para un flujo turbulento estacionario, los registros de velocidad contra el tiempo resultarían como los mostrados en las figuras 3(a) y 3(b).^[20]

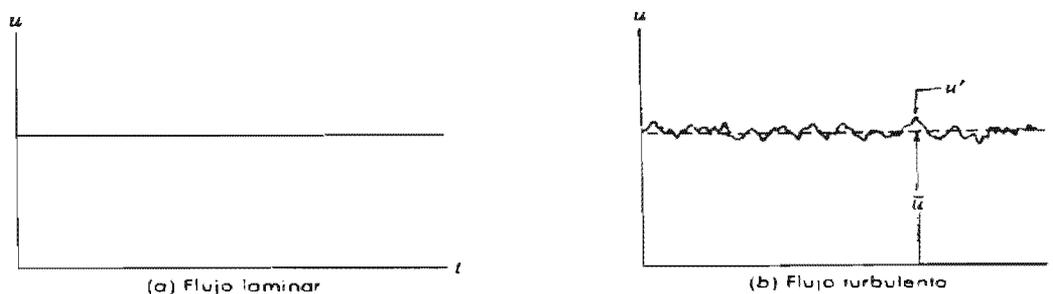


Figura 3. Velocidad en un punto. Tomado de [20]

*Estos resultados obtenidos para el flujo en un tubo se pueden generalizar para diferentes condiciones de flujo, como lo es el caso del electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

Para el flujo laminar estacionario, la velocidad de un punto permanece constante con el tiempo. En un flujo turbulento, el registro de velocidad indica una fluctuación aleatoria de la velocidad instantánea, u , alrededor del valor medio temporal, \bar{u} . De este modo, se puede considerar a la velocidad instantánea, u , como la suma del valor medio temporal, \bar{u} , y de la componente fluctuante, u' , es decir,

$$u = \bar{u} + u' \quad (3)$$

Debido a que el flujo es estacionario, la velocidad media, \bar{u} , no cambia con el tiempo. Sí bien muchos flujos turbulentos de interés son estacionarios en el valor medio (es decir, \bar{u} , no es una función del tiempo), la presencia de las fluctuaciones de velocidad aleatorias, de alta frecuencia, hace que el análisis de un flujo turbulento resulte extremadamente difícil.

En un flujo laminar unidimensional, el esfuerzo constante se relaciona con el gradiente de velocidad mediante la siguiente relación simple.

$$\tau_c = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (4)$$

Para un flujo turbulento en el cual el campo de velocidades medias es unidimensional no existen relaciones tan simples como la señalada. Las componentes de velocidad aleatorias en tres dimensiones (u' , v' y w') transportan cantidad de movimiento transversalmente a las líneas de corriente de flujo medio incrementando el esfuerzo cortante efectivo. En consecuencia, no existe una relación universal entre los campos de esfuerzos y de velocidades medias para un flujo turbulento. El estudio de este tipo de flujos se basa de modo substancial en teorías semiempíricas y en resultados experimentales. [20]

Una importante razón para crear un flujo turbulento es promover la mezcla en aplicaciones como: [21]

1. Mezcla de dos o más fluidos
2. Aceleración de reacciones químicas
3. Aumento de la transferencia de calor hacia un fluido o fuera de éste.

1.5.6 Número de Reynolds

El comportamiento de un fluido, depende bastante de si el flujo es laminar o turbulento. Por esta razón deseamos tener medios para predecir el tipo de flujo sin tener necesidad de observarlo. En la década de 1880, Osborne Reynolds, ingeniero británico, fue el primero en estudiar la transición entre el flujo laminar y turbulento a través de un tubo. Reynolds pudo descubrir que el parámetro (que ahora lleva su nombre)

$$\text{Re} = \frac{\rho dv_f}{\mu} = \frac{dv_f}{\nu} \quad (5)$$

constituye un criterio mediante el cual se puede determinar el estado de un flujo. Experimentos posteriores han demostrado que el número de Reynolds es un parámetro clave también para otros casos. Se tiene entonces, en general

$$\text{Re} = \frac{\rho v_f L}{\mu} = \frac{v_f L}{\nu} \quad (6)$$

donde L es una longitud característica descriptiva del campo de flujo. El significado físico del número de Reynolds se puede establecer más claramente si se escribe en la siguiente forma:

$$\text{Re} = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{\rho V L}{\mu} \frac{V}{V} \frac{L}{L} \frac{1}{L} = \frac{\rho V^2 L^2}{(\mu V/L) L^2}$$

En esta forma final, la expresión se puede interpretar como sigue:

$$\rho V^2 L^2 \approx (\text{presión dinámica}) \times (\text{área}) \approx \text{fuerza de inercia}$$

$$\frac{\mu V}{L} L^2 \approx (\text{esfuerzo viscoso}) \times (\text{área}) \approx \text{fuerza viscosa}$$

y

$$\text{Re} \approx \frac{\text{fuerzas}_\text{inerciales}}{\text{fuerzas}_\text{viscosas}}$$

El número de Reynolds es uno de varios números sin dimensiones que son útiles en el estudio de la mecánica de fluidos.

La fuerza de inercia se deriva de la segunda ley de Newton del movimiento, $F = ma$. La fuerza viscosa está relacionada con el producto de la tensión de corte por el área. ^[20] De este modo, el número de Reynolds se puede considerar como el cociente de las fuerzas inerciales entre las fuerzas viscosas. Los flujos que tienen un número de Reynolds grande, típicamente debido a una alta velocidad o a una baja viscosidad, o a ambas, tienden a ser turbulentos. Aquellos fluidos que poseen una alta viscosidad y/o que se mueven a bajas velocidades tendrán un número de Reynolds pequeño y tenderán a ser laminares. ^[21]

Sí bien para $Re > 2300$ el flujo suele ser turbulento, y para $Re < 2300$ el flujo es laminar, no existe en realidad un único valor del número Reynolds para el cual el flujo cambie de laminar a turbulento. Propiamente se tiene un intervalo de valores de Re en el cual el flujo puede cambiar de laminar a turbulento. ^[20]

1.6 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

Los electrodos rotatorios como el electrodo de disco rotatorio (EDR), el electrodo de anillo rotatorio (EAR) y recientemente el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) han sido utilizados de manera más extensa en electroquímica ^[22], debido a sus ventajas prácticas sobre otro tipo de electrodos. Es evidente que en la actualidad los electrodos rotatorios han adquirido una posición importante en electroquímica, en los estudios de transporte de masa, transferencia de calor, hidrodinámica y por supuesto en el área de la corrosión.

El ECR resuelve la mayoría de los problemas relacionados con los electrodos sólidos, desde el punto de vista teórico y experimental, ya que facilita la limpieza de su superficie mediante el pulido, sin modificar su geometría, y permite cambiar fácilmente las condiciones experimentales, como son la velocidad del fluido, mediante la velocidad de rotación del ECR. En general, los diferentes parámetros obtenidos con el ECR, pueden ser relacionados y graficados vs la velocidad de rotación.

1.6.1 Construcción del ECR

Los primeros diseños del ECR pusieron poca atención en las condiciones hidrodinámicas del sistema ^[23]. Su enfoque estuvo centrado en desarrollar una velocidad de rotación particular. La tendencia general de la literatura es la de no considerar la hidrodinámica del fluido en el ECR y la de no describir la construcción de los diseños utilizados en la construcción del ECR. Por ejemplo, Swalheim ^[24] realizó una aportación importante tanto al diseño como a la aplicación del ECR, pero no investigó los efectos de la geometría de la celda, lo cual fue posteriormente investigado por Eisenberg ^[25]. El diseño del ECR posee características similares al electrodo de disco rotatorio, EDR, en cuanto puede rotar tanto a bajas como a altas velocidades, manteniendo la velocidad constante. Una de las descripciones más detalladas para el diseño del ECR es la que proporcionan Swalheim y Eisenberg en sus respectivos trabajos.

Swalheim ^[24] realizó un diseño que se enfocó en la celda que contenía al ECR. Para ello utilizó placas para disminuir los vórtices y asegurar un flujo turbulento. Posteriormente, Eisenberg ^[25] mostró que el variar los tamaños de la celda tenía poca influencia en el comportamiento hidrodinámico del fluido, ya que la presencia del estado de turbulencia depende del número de Reynolds, el cual se define por el diámetro del ECR.

1.6.2 Comportamiento del fluido en el ECR

La viscosidad de un fluido está relacionada mediante la ley de Newton, con el esfuerzo de corte requerido para causar un esfuerzo entre placas adyacentes de un fluido en movimiento y el gradiente de velocidad a través de las placas:

$$\tau_c = \mu \frac{dV}{dy} \quad (7) \quad \{\text{Véase la ec. 1 y 4}\}$$

Para el caso de un ECR como el diseñado por Eisenberg ^[25], se tienen dos cilindros concéntricos con radios externo y interno, R_1 y R_2 respectivamente y sus velocidades angulares ω (para el cilindro exterior $\omega=0$).

Los perfiles de velocidad para el flujo laminar y turbulento se muestran en la figura 4. El perfil del flujo laminar se expresa con frecuencia mediante una relación parabólica, en tanto que el perfil para el flujo turbulento presenta una relación más compleja.

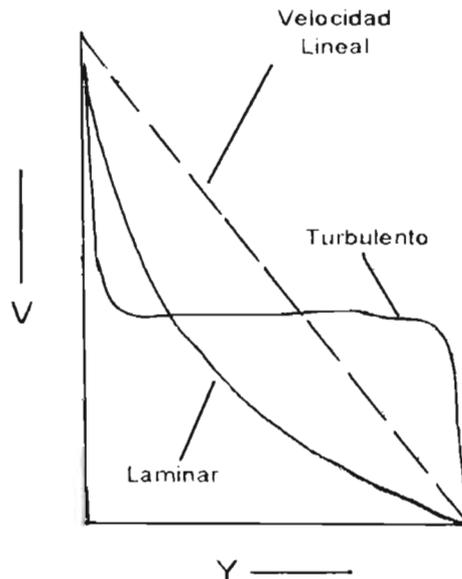


Figura 4. Perfiles de velocidad en el ECR.
Tomado de [5]

El uso del ECR como un sistema hidrodinámico de laboratorio ha ido ganando popularidad en estudios de corrosión durante los años recientes, debido principalmente a sus características, ya que permite trabajar en condiciones de flujo turbulento. La figura 5 muestra el esquema simplificado de un electrodo de cilindro rotatorio.

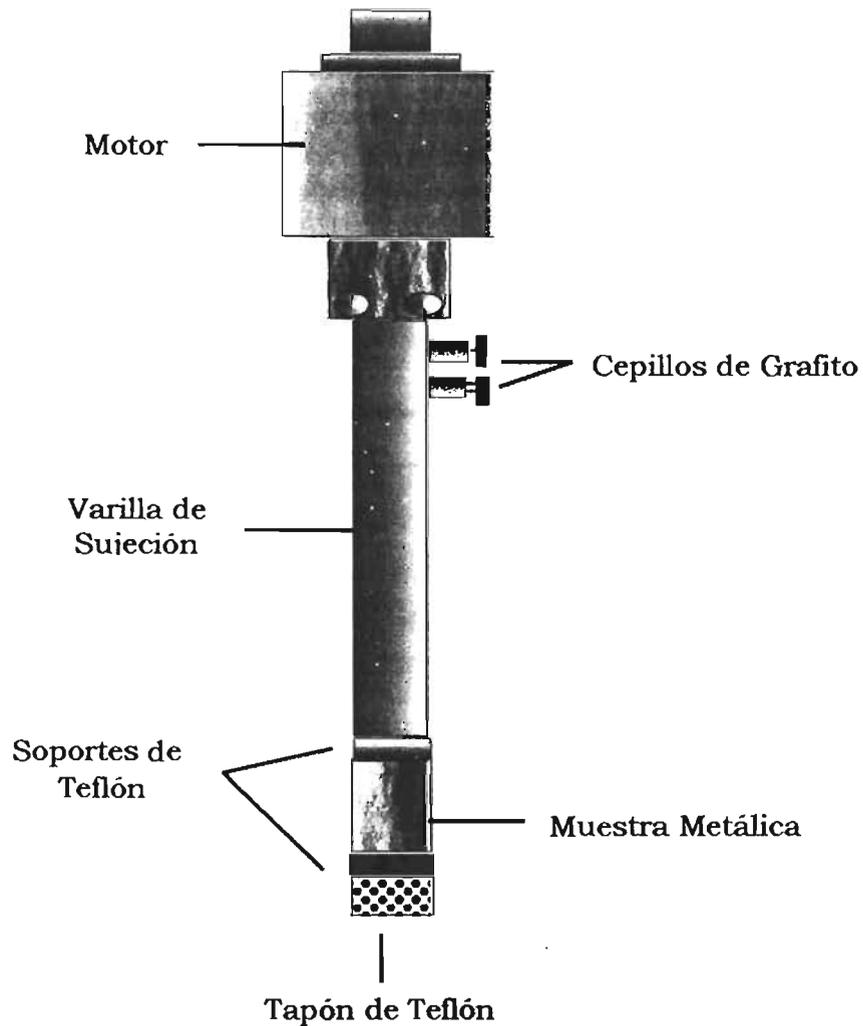


Figura 5. Esquema del Electrodo de Cilindro Rotatorio.
Tomado de [5]

Poulson ^[26] realizó un análisis teórico completo de la influencia que tiene el movimiento del medio sobre el comportamiento de los metales frente a la corrosión. Poulson resume las condiciones hidrodinámicas de los diferentes tipos de aparatos para simular condiciones de flujo mediante el número adimensional de Reynolds, en el siguiente esquema.

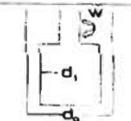
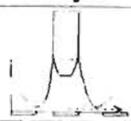
Disco Rotatorio		$Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$	$Re_c = 1735 \times 10^5$
Cilindro Rotatorio		$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} = \frac{\omega d^2}{2\nu}$	$Re_c \approx 200$
Jet de Impacto		$Re = \frac{dV}{\nu}$	$Re_c \approx 2000$
Tobera		$Re = \frac{d_0 V_0}{\nu}$	$Re_c \approx 500$
Tubo		$Re = \frac{dV}{\nu}$	$Re_c \approx 2000$

Tabla 4. El número de Reynolds para algunos sistemas hidrodinámicos. Tomado de [5]

Para el caso del cilindro rotatorio, Poulson [26] señala que al igual que en el disco rotatorio el movimiento del fluido formará remolinos debido al arrastre en la superficie. La intensidad de estos remolinos dependerá de la geometría del sistema. Eisenberg [25] sintetiza en su trabajo el efecto de la velocidad de rotación sobre la rapidez de transferencia de masa, en primer término estudiada por Brunner [27]. Brunner encontró que el espesor de la capa difusa, δ , disminuye de acuerdo a $2/3$ el valor de la potencia. Sin embargo, Brunner no consideró el efecto del diámetro del rotor y/o la dependencia de las propiedades físicas del electrolito.

Eisenberg estableció:

- ★ Las correlaciones entre las propiedades físicas de un sistema bajo diferentes condiciones geométricas e hidrodinámicas. Así como la rapidez a la cual se transfieren los iones de o hacia el electrodo rotatorio.
- ★ Que las correlaciones generales de transferencia permiten realizar predicciones sobre la polarización por concentración y la corriente límite en estado estacionario.

La aportación más importante de Eisenberg ^[25] al estudio de los procesos electródicos influenciados por el movimiento del electrodo de trabajo es la de la relación que permite determinar la corriente límite i_L :

$$i_L = 0.0791 n F C_i V^{0.70} d_i^{-0.30} \nu^{-0.344} D_d^{0.644} \quad (8)$$

Finalmente, Gabe ^[28-29] realizó el análisis de la teoría y las aplicaciones del ECR en términos de los procesos de transferencia de masa.

**CAPITULO II:
TÉCNICAS DE
EVALUACIÓN**

2.1 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTRÓNICAS

2.1.1 Espectrofotometría de emisión (EFE)

La supervisión de la composición química de las aleaciones de aluminio en el proceso de producción se realiza con sistemas automáticos de análisis modernos. Se cuenta en este aspecto, sobre todo, con el análisis del espectro de emisión, el cual se ha calificado especialmente como un método idóneo para el análisis rápido y seguro de los metales ligeros. ^[30]

Aplicaciones:

La aplicación de esta técnica analítica no está limitada a zonas de concentración concretas. Es utilizada con éxito rotundo para el análisis de aluminio puro y de aleaciones de forja y laminación, como también de aleaciones para moldeo. Sin embargo, el calibrado con muestras patrones, así como los parámetros de excitación para los análisis mencionados en primer lugar, son distintos de acuerdo con el tipo de aleación. Lo que si es uniforme es el tipo de las muestras, su forma y la preparación de las mismas. En general se somete a análisis una superficie torneada lo más fina posible.

2.1.2 Microscopia óptica (MO)

Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura. Sistemas ópticos y de iluminación son los principales elementos. En aquellos materiales que son opacos a la luz visible sólo la superficie es susceptible de ser observada, y la luz del microscopio se debe usar en reflexión. Las distintas regiones de la microestructura originan diferencias en la reflexión y éstas producen contrastes en la imagen. Esta investigación se suele denominar metalografía, ya que los metales fueron los primeros en ser examinados con esta técnica. ^[31,32]

Aplicaciones:

El uso de la microscopía óptica tiene una amplia área de disciplinas científicas de aplicación. En el caso de la Microscopia de luz reflejada, este puede ser analizar algún material sólido, este es usado en la observación de especímenes metalúrgicos pulidos para la determinación de inclusiones o distribución del tamaño de grano. ^[33,34] En estos casos, debido a la limitación de la profundidad de campo, las muestras deben ser montadas y pulidas cuidadosamente.

El modo de reflexión puede ser usado en conjunto con la iluminación de campo oscuro. Esta combinación permite la observación de discontinuidades superficiales (huecos, granulometría, etc) y proporciona información similar a la que se puede obtener usando imágenes de electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido.

2.2 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.2.1 Resistencia a la polarización (R_p)

La resistencia a la polarización, R_p , se define como: la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión. (E_{corr}). Figura 6. En el caso de una reacción controlada por el mecanismo de transferencia de carga, la corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la R_p a través de la ecuación de Stern-Geary. [35,36,37]

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta}{R_p} \quad (9)$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente.

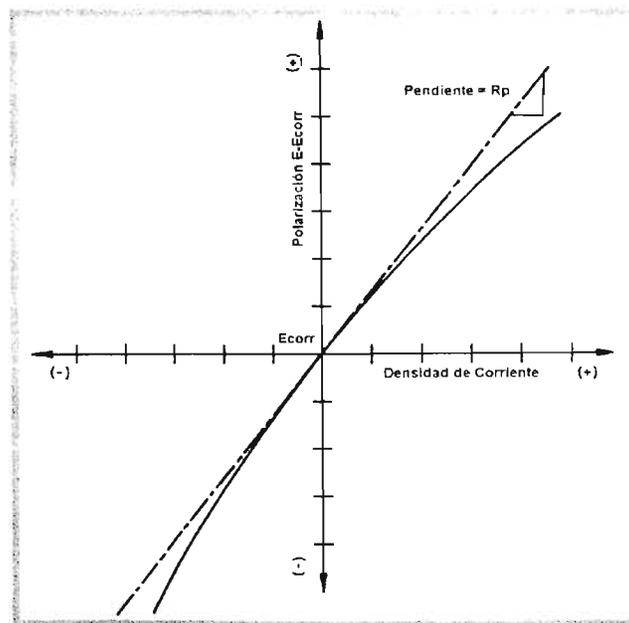


Figura 6. Gráfica Esquemática de la Técnica Resistencia a la Polarización.
Tomado de [38]

Esta técnica de corriente directa está sustentada por la norma ASTM G59 [39], en donde se establecen las aproximaciones experimentales para la determinación de la R_p a partir de una polarización potenciodinámica en la vecindad del E_{corr} , es decir:

$$|\eta| = |E - E_{corr}| \ll \frac{RT}{F} \quad (10)$$

profundizando con la ecuación de Stern-Geary y desarrollando las ecuaciones correspondientes para los siguientes casos, se tiene que: si el proceso catódico está controlado por difusión ($b_c \rightarrow \infty$), la ecuación principal se reduce a:

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a}{2.3 R_p} \right] \quad (11)$$

a partir de la ecuación de Butler-Volmer que describe la cinética electroquímica de un proceso de óxido-reducción, en el supuesto caso de que no existan caídas óhmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración, y además de que el E_{corr} se presente lo necesariamente desplazado del potencial de equilibrio, las reacciones entre corriente y potencial, dan como resultado:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right\} \quad (12)$$

La cual en función de la pendiente de Tafel se transforma en:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right] \quad (13)$$

La ecuación se torna lineal cuando $\Delta E = (E - E_{corr}) \rightarrow 0$. La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto $E = E_{corr}$ (esto es $\Delta E=0$),

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{corr}} = 2.3 i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) = \frac{1}{R_p} \quad (14)$$

despejando i_{corr} y resolviendo la suma factorial se tiene que:

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \right] = \frac{\beta}{R_p} \quad (15)$$

esta última deducción corresponde a la que se presentó previamente como la ecuación de Stern-Geary.

Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} , de acuerdo con las ecuaciones anteriores, R_p y β , deben de calcularse simultáneamente, tal y como ha sido establecido por Mansfeld. ^[40]

El procedimiento experimental de esta técnica es muy sencillo. Si se aplica un pequeño voltaje ($\Delta E = \pm 30$ mV) a un metal o aleación que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se calcula la velocidad de corrosión tomando en cuenta la imprecisión de ésta cuando β no se puede determinar experimentalmente.

Ventajas y desventajas ^[41]:

La determinación de la velocidad de corrosión por la densidad de corriente ofrece una sensibilidad prácticamente ilimitada, dado que la velocidad medida es instantánea, a diferencia de otros procedimientos clásicos que sólo proporcionan una velocidad media de ataque. La adecuada sensibilidad permite reproducir las condiciones de servicio en diferentes sistemas reales metal/medio. Es una prueba relativamente rápida y precisa. Electroquímicamente, se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

Es necesario determinar las constantes de Tafel, b_a y b_c , de manera independiente, esto es; mediante la técnica de Extrapolación de Tafel. Es necesario que no se produzcan caídas óhmicas apreciables en las capas de los productos de corrosión que eventualmente puedan recubrir los electrodos o a través del electrolito.

2.2.2 Extrapolación de Tafel

La extrapolación de la relación lineal entre E y $\log(i)$ a E_{corr} corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión, i_{corr} , tal y como se presenta en la figura de abajo.

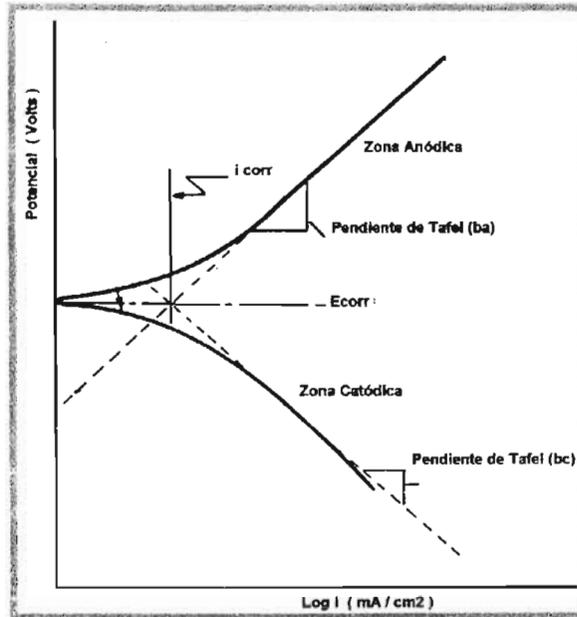


Figura 7. Gráfica Esquemática de la Curva de Extrapolación de Tafel
Tomado de [38]

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

$$\eta = b \log \left(\frac{i}{i_{\text{corr}}} \right) \quad (16)$$

$$\eta = b(\log i \pm \log i_{\text{corr}}) \quad (17)$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ($y = mx + a$). Luego, una representación gráfica de η vs $\log i$, debe ser una recta de pendiente b y ordenada en el origen de $b \log(i_{\text{corr}})$. Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica

y catódica de la representación gráfica η vs $\log i$, y sus unidades se expresan en mV/década.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

Retomando nuevamente esta expresión:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \right\} \quad (18)$$

Para un $\eta > 120$ mV, se tiene:

$$i_a = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) \quad (19)$$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta_a}{2.303 RT} \quad (20)$$

despejando η_a

$$\eta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (21)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollado por Wagner y Traud. [42]

2.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La espectroscopia de impedancia clásica emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, aproximadamente entre 5-10 mV, y un intervalo de frecuencias suficientemente amplio que permite detectar la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la interfase metal/electrolito. ^[43,44,45] La respuesta del sistema es otra señal de tipo sinusoidal, proporcional a la perturbación y con la misma frecuencia que la señal incidente más una serie de armónicos secundarios. ^[46]

Por tanto, la respuesta del sistema es una señal de intensidad de corriente con la misma frecuencia que el incidente, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase.

$$V_E = V_{\max} \text{sen} \omega t \quad (\text{señal de perturbación}) \quad (23)$$

$$I_f = I_{\max} \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (\text{respuesta del material}) \quad (24)$$

Donde el valor de la amplitud de la señal de respuesta está referido a la amplitud de la señal de entrada.

En este caso se define la impedancia como la relación entre la señal de voltaje de entrada (V_E) y el flujo de corriente de respuesta (I_f), su módulo es: $|Z| = |V_E|/|I_f|$, y su argumento viene dado por la diferencia de fase entre las señales. Cuanto menor es la amplitud de la señal aplicada, menor será la perturbación y, por tanto, obtendremos una información más real sobre el comportamiento del sistema.

Una modulación sinusoidal de débil amplitud $\Delta E = E - E_{est}$ se superpone a un potencial estacionario (E_{est}) de un electrodo. ^[47]

$$\Delta E = |\Delta E| \text{sen}(\omega t) \quad (25)$$

Donde $|\Delta E|$ representa la amplitud, $\omega = 2\pi f$ es la pulsación en rad/seg. Para conseguir una respuesta lineal del electrodo, la amplitud no debe sobrepasar de 10 mV. La perturbación sinusoidal del potencial induce una corriente sinusoidal, ΔI , superpuesta a la corriente estacionaria, I_{est} , y desfasada un ángulo ϕ con respecto al potencial.

$$\Delta I = |\Delta I| \text{sen}(\omega t'') = |\Delta I| \text{sen}(\omega t - \phi) \quad (26)$$

siendo

$$\phi = \omega(t - t'') \quad (27)$$

La figura 8 representa las funciones ΔE y ΔI normalizadas frente al producto de la pulsación por el tiempo.

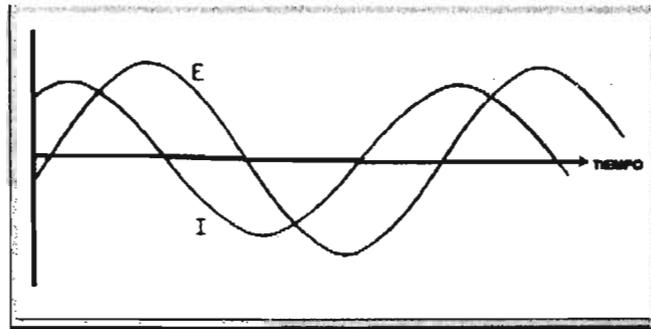


Figura 8. Desfase de la corriente alterna respecto al potencial.

Las funciones descritas (ΔE y ΔI), se representan fácilmente en forma de números complejos. En el plano complejo (figura 8) se muestra una perturbación sinusoidal del potencial para un vector, ΔE , que corresponde a la suma de un término real y uno imaginario:

$$\Delta E = \Delta E_{re} + j\Delta E_{im} \quad (28)$$

donde $j = \sqrt{-1}$, ΔE_{re} representa la parte real y ΔE_{im} la parte imaginaria de ΔE .

En el plano complejo la impedancia Z representa un vector, caracterizado por un módulo $|Z|$ y un ángulo de fase ϕ (figura 9). Así, se puede representar Z como una suma vectorial de una parte real y una imaginaria.

$$Z = Z_{re} + Z_{im}$$

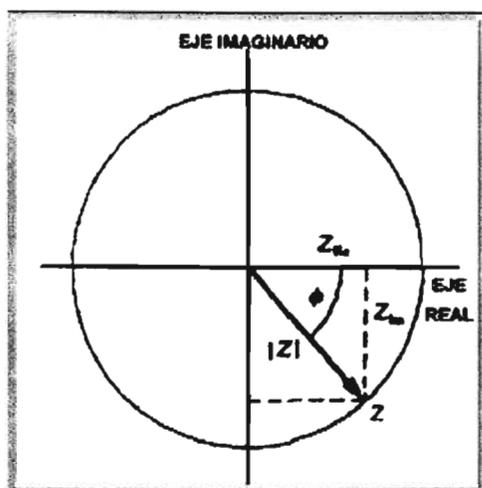


Figura 9. Representación vectorial de la impedancia en el plano complejo.

Para medir la impedancia de un sistema electroquímico se utiliza un potencióstato y se superpone al potencial estacionario una perturbación sinusoidal proporcionada por un generador programable en frecuencia, incorporado al analizador de respuesta en frecuencia.

La interpretación teórica de las medidas de impedancia electroquímica se apoya en modelos de reacción. Las ecuaciones del modelo permiten un cálculo de la impedancia electroquímica en función de la frecuencia. Una comparación de las impedancias teóricas y experimentales confirma o rechaza un modelo. [48]

El vector de la impedancia se puede representar gráficamente de varias formas: mediante el diagrama de Argand (figura 10) que representa la impedancia en el plano complejo, caracterizándola por el módulo o su argumento. Mediante el diagrama de Nyquist, donde se representa la componente real de la impedancia frente a la imaginaria en función de la frecuencia (figura 11), mediante la representación de Bode en la que se obtiene el módulo de la impedancia frente a la frecuencia y el ángulo de fase (figura 12).

El plano complejo es muy útil desde el punto de vista del análisis del mecanismo, pues permite analizar el número de constantes de tiempo de cada uno de los mecanismos implicados. El primero de ellos se caracteriza por la existencia de dos tramos horizontales, uno a altas frecuencias que representa la resistencia del electrolito, y otro a bajas frecuencias que representa la suma de la resistencia del electrolito y la resistencia de transferencia de carga, de modo que con él se puede determinar la

velocidad de corrosión mediante el conocimiento del valor de la resistencia a la transferencia de carga y empleando la ecuación de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \beta \Delta I / \Delta E = \beta / R_t$$

El segundo diagrama que muestra el ángulo de fase frente a la frecuencia es el más útil para observar los cambios de mecanismos y la existencia de varias constantes de tiempo, [49] y es el mejor método para analizar los datos de EIE. [50]

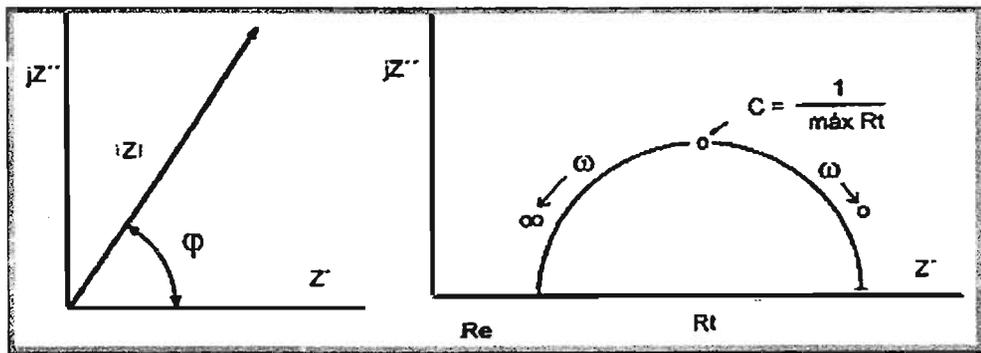


Figura 10. Diagrama de Argand. Figura 11. Diagrama de Nyquist.

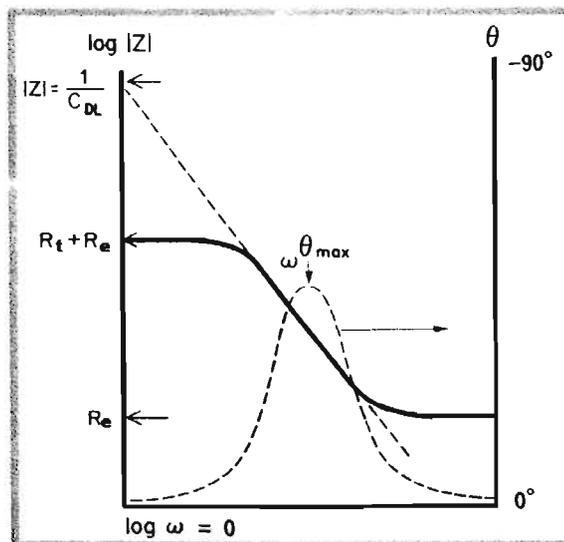


Figura 12. Representación de Bode.

**CAPITULO III:
DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

3.1 Espectrofotometría de emisión

La fabricación de las aleaciones Al-Zn-Mg se realizó en un horno de inducción al vacío, utilizando crisoles de grafito y atmósfera de argón durante la fusión. El vaciado se realizó por gravedad en un molde metálico de acero. Los elementos metálicos utilizados en la aleación fueron de pureza comercial (99.5%) previamente pesados. Las aleaciones fueron de diferente composición como se presenta a continuación:

Nomenclatura	5.5Mg	6.5Mg	7.5Mg	8.5Mg
Al (% en peso)	89.2	88.2	87.2	86.2
Zn (% en peso)	5.3	5.3	5.3	5.3
Mg (% en peso)	5.5	6.5	7.5	8.5

Tabla 5. Nomenclatura de las aleaciones.

La forma, después del vaciado, fue en pequeños lingotes debido a la forma del molde. De cada lingote se tomaron muestras de sección transversal con el propósito de obtener la composición química de la aleación, la cual se determinó con la técnica de espectrofotometría de emisión, dando los siguientes resultados:

Aleación	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe
5.5Mg	Bal.	12.00 wt.	4.59wt	0.0575 wt.	0.0060 wt.	0.1745 wt.
		5.30 at.	5.48 at.			
6.5Mg	Bal.	12.08 wt.	5.57 wt.	0.0797 wt.	0.0093 wt.	0.2106 wt.
		5.33 at.	6.61 at.			
7.5Mg	Bal.	12.19 wt.	6.30 wt.	0.0870 wt.	0.0099 wt.	0.2246 wt.
		5.37 at.	7.47 at.			
8.5Mg	Bal.	12.12 wt.	7.21 wt.	0.0657 wt.	0.0072 wt.	0.1856 wt.
		5.34 at.	8.51 at.			

Tabla 6. Composición química de las aleaciones.

De acuerdo a la norma establecida y a las dimensiones del electrodo de cilindro rotatorio, se maquinaron de los lingotes obtenidos, las diferentes muestras para su correspondiente evaluación electroquímica.

Figura 13. Lingote obtenido después de la colada y los cilindros maquinados de este.



3.2 Microscopía óptica

Con el objetivo de observar la microestructura de las diferentes aleaciones se utilizó un microscopio metalográfico. Las muestras utilizadas fueron seccionadas del lingote y preparadas mediante el desbaste con papel lija hasta num. 600 para después pulir a paño fino con polvo de alúmina. Las muestras fueron atacadas con reactivo de Kéller para revelar la microestructura.

3.3 Material y equipo utilizado

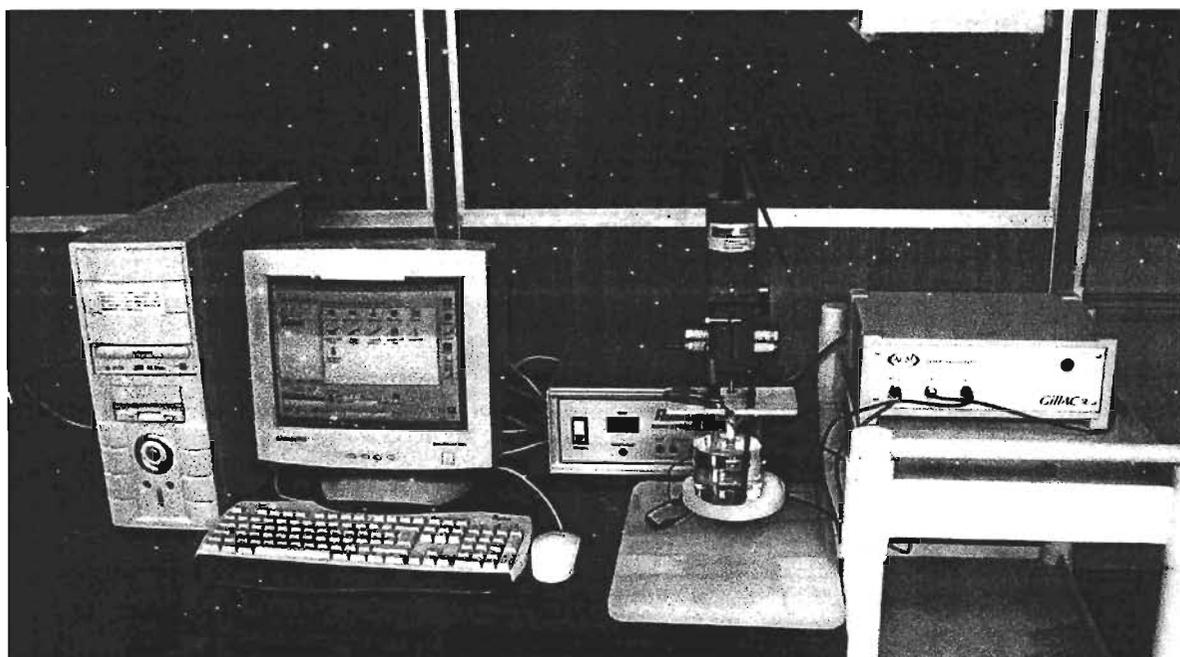


Figura 14. Disposición experimental de las pruebas realizadas a las diferentes muestras.

El equipo que se utilizó para la realización de las pruebas electroquímicas fueron:

- 1.- Controlador de velocidad: PINE Instrument Company MSR Speed Control.
- 2.- Equipo de cilindro rotatorio: PINE Instrument Company 101 Industrial Drive.
- 3.- Potenciostato: ACM Instrument Gill A.C. #847.
- 4.- Equipo de computadora con software de la compañía ACM Instruments.

Se montó un sistema de tres electrodos:

- ★ Electrodo de Trabajo: ECR, cilindros de Al-Zn-Mg
- ★ Electrodo de Referencia: Electrodo Saturado de Calomel (ECS)
- ★ Contra electrodo: Grafito

3.4 Técnicas electroquímicas

Se utilizó una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3%, simulando agua de mar. El área de exposición del cilindro fue de 1.27 cm².

La evaluación electroquímica con la técnica de Rp se realizó bajo las siguientes condiciones: la velocidad de barrido fue de 60 mV/min, el sobrepotencial aplicado a la muestra fue de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico, y el número de lecturas por prueba está dado de manera automática por el equipo, (Gill A.C.). Antes de realizar esta prueba se esperó a que el potencial se estabilizara durante 35 min., para después iniciar las mediciones.

Antes de aplicar la técnica de EIE se esperó a que se estabilizara el potencial durante 10 min. La evaluación electroquímica con la técnica de EIE se realizó con los siguientes parámetros: barrido de frecuencia: 10 kHz al inicio de la prueba, altas frecuencias, y 0.1 Hz al final de la prueba, bajas frecuencias, se tomaron 60 lecturas por prueba e imponiendo una señal de 10 mV.

Para la obtención de información mediante la técnica de extrapolación de Tafel, se llevó a cabo utilizando un barrido de 60mV/min, aplicando un sobrepotencial catódico y anódico de 300 mV.

También se realizaron pruebas de potencial vs tiempo y Rp alternadamente por un tiempo de 2 h. Para la técnica de Rp la velocidad de barrido fue de 60 mV/min, el sobrepotencial aplicado a la muestra fue de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico.

Estas mismas técnicas fueron utilizadas en las diferentes velocidades a las cuales estuvo sujeta cada muestra. Las velocidades estuvieron en el intervalo desde la condición estática hasta 100, 500, 1000, 2500 y 5000 RPM.



**CAPITULO IV:
RESULTADOS**

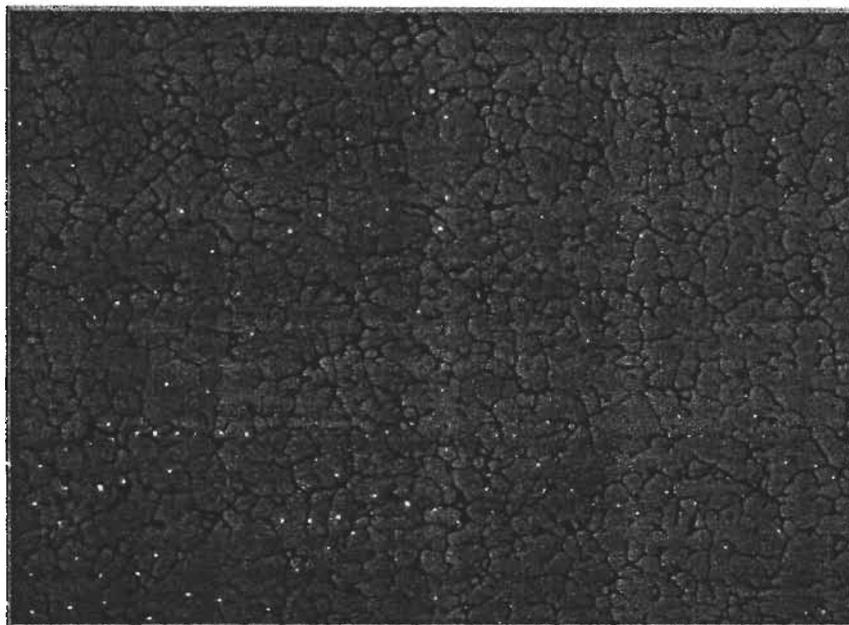


Figura 15. Metalografía de la aleación 5.5Mg.

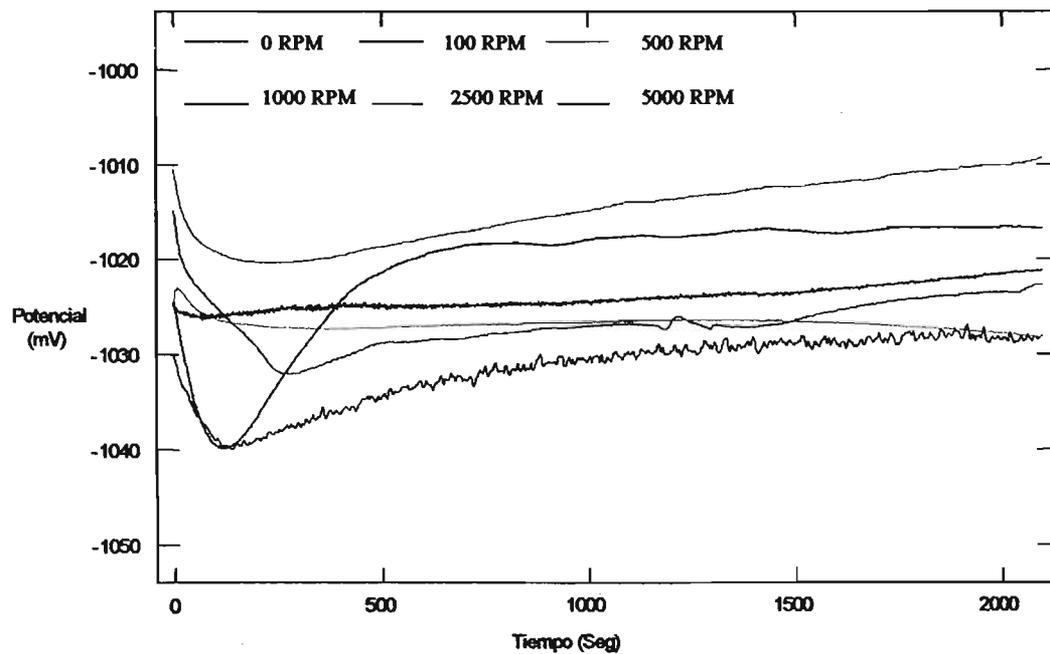


Figura 16. Gráfica del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

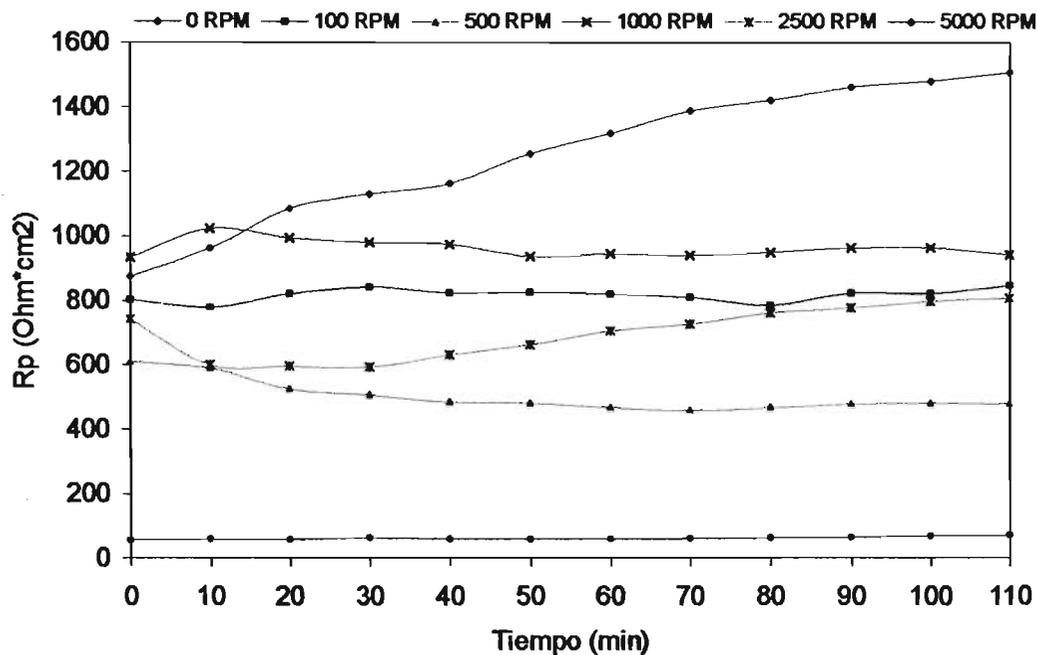


Figura 17. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

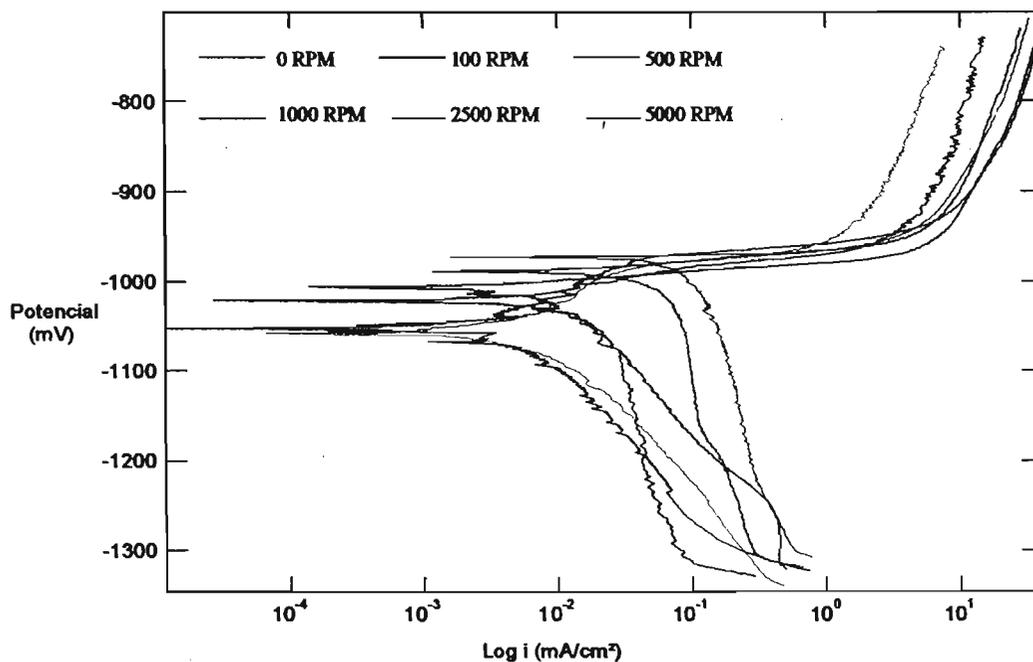


Figura 18. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

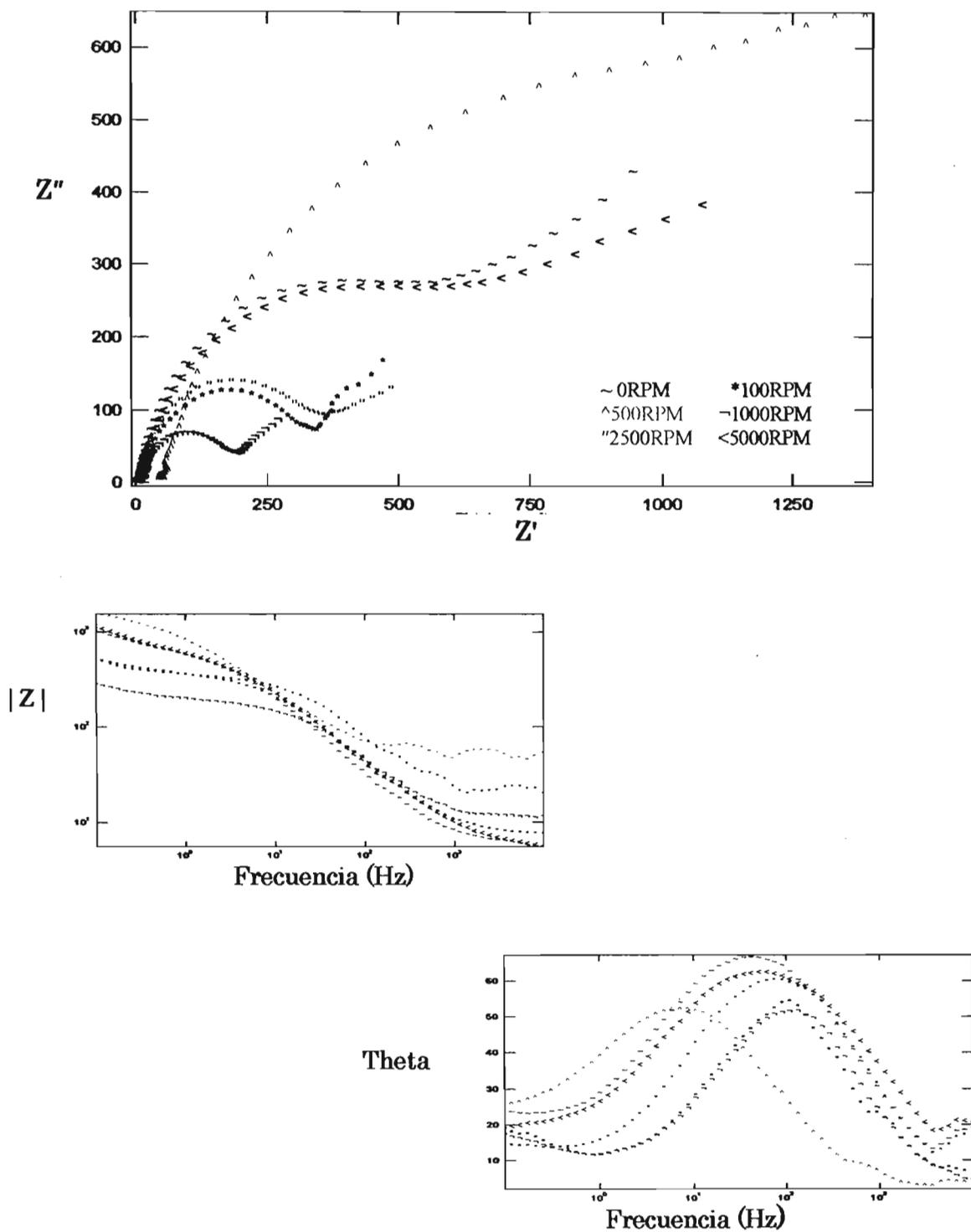


Figura 19. Curvas de Nyquist y Bode para 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

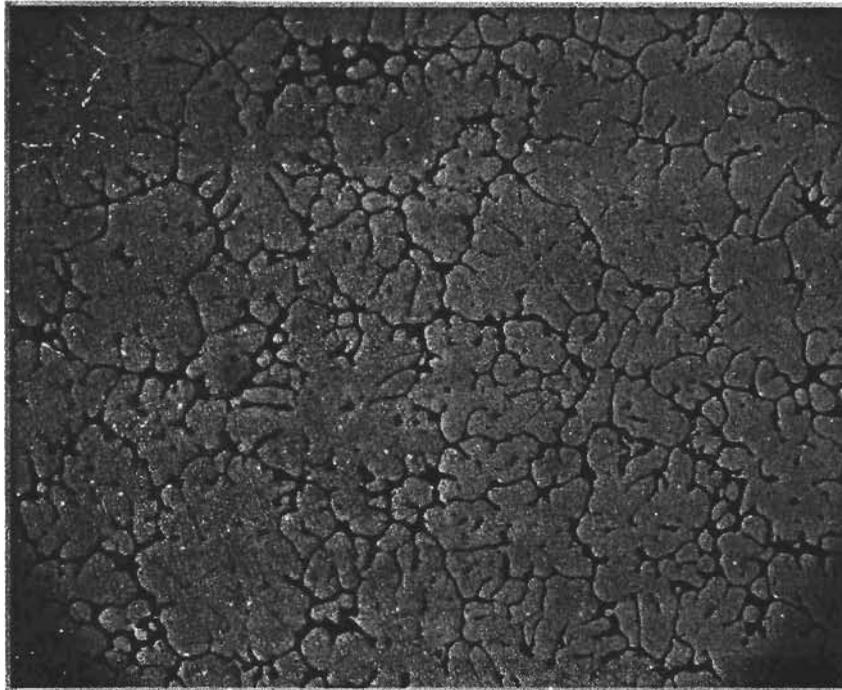


Figura 20. Metalografía de la aleación 6.5Mg.

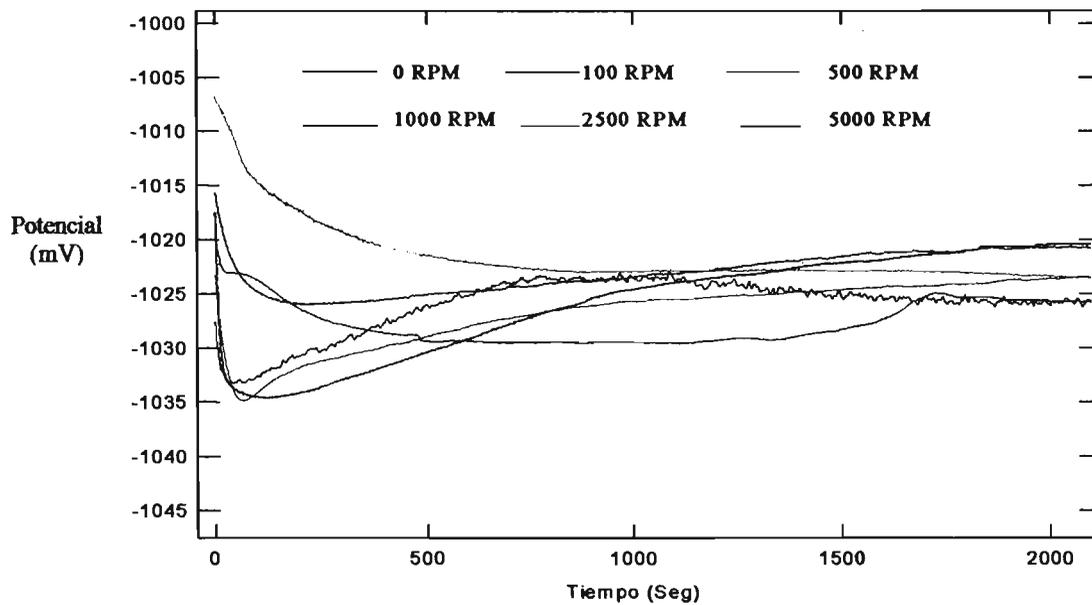


Figura 21. Gráficas del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

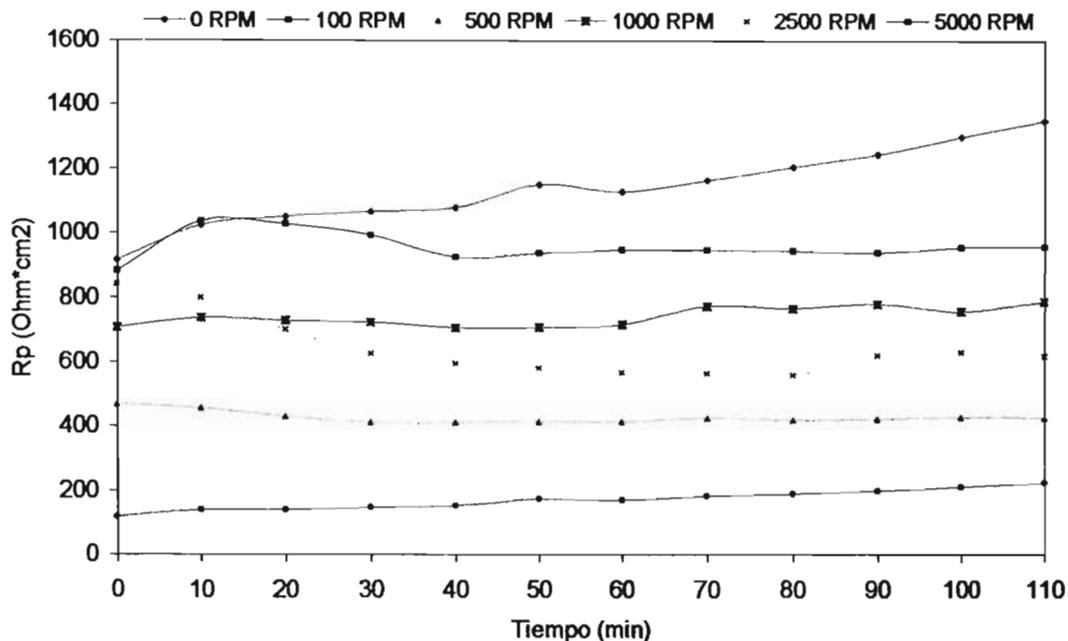


Figura 22. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

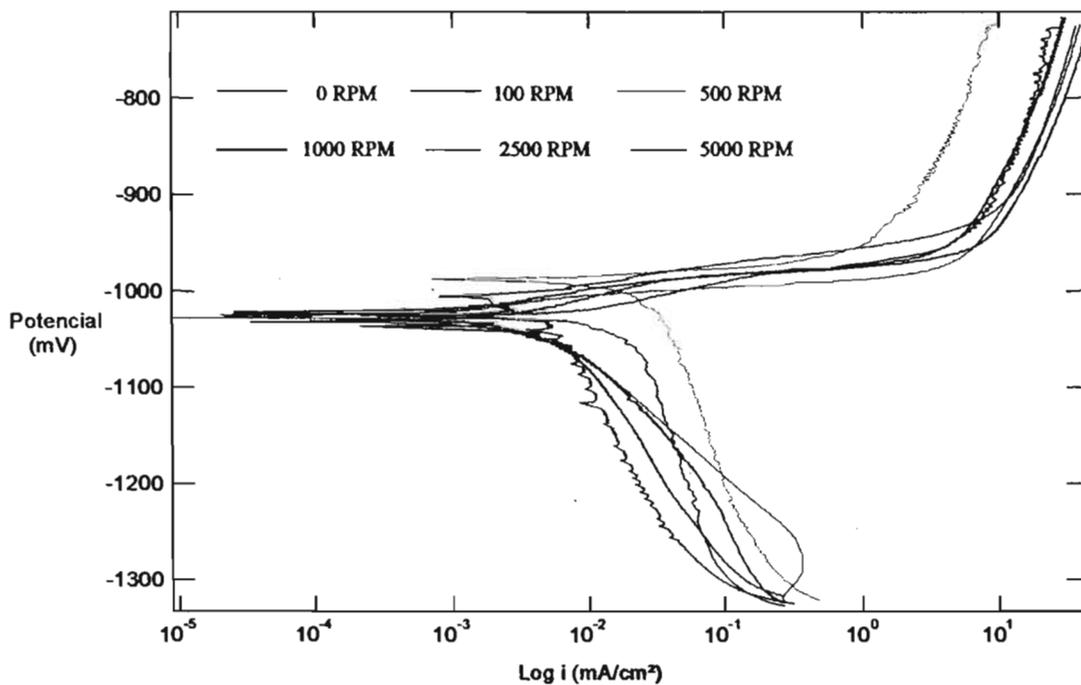


Figura 23. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

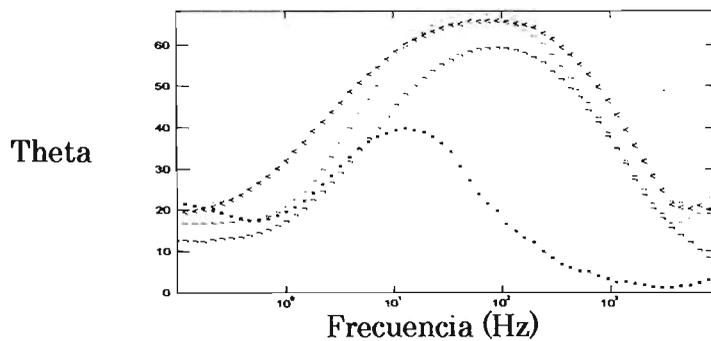
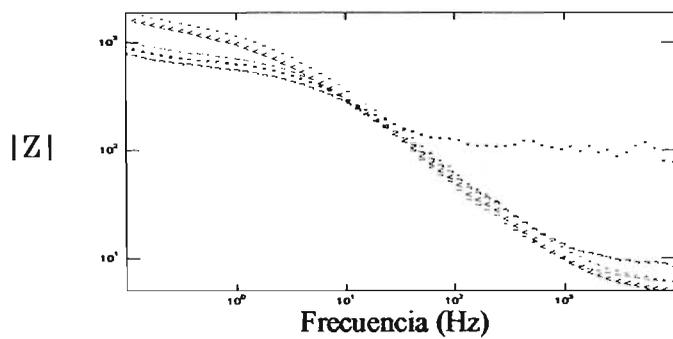
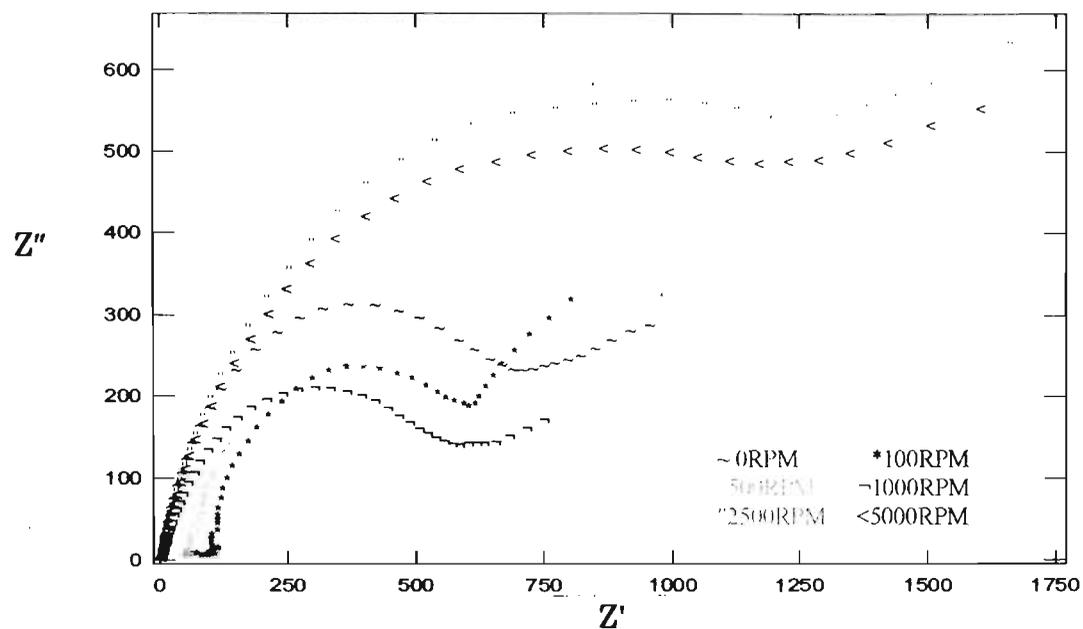


Figura 24. Curvas de Nyquist y Bode para 6.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

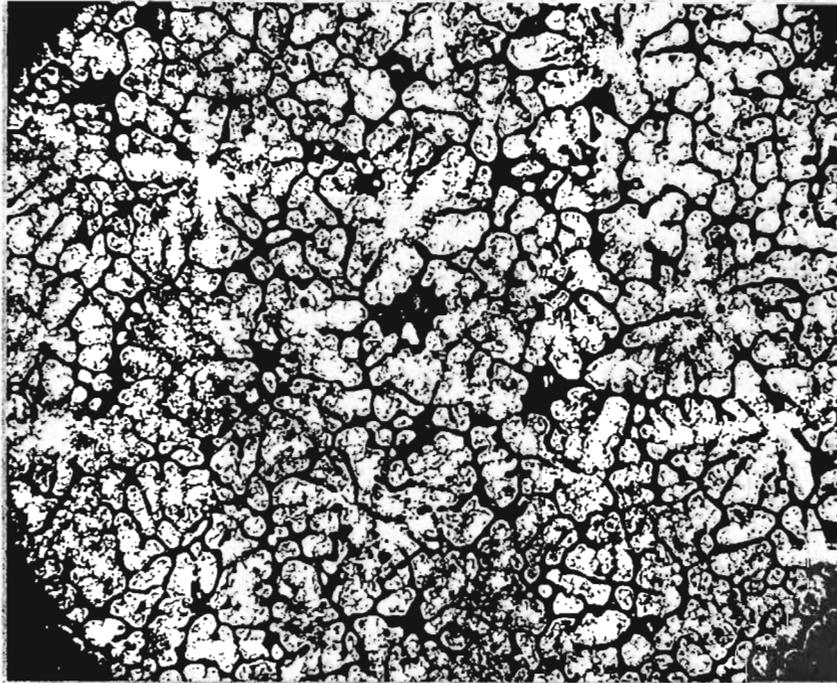


Figura 25. Metalografía de la aleación 7.5Mg.

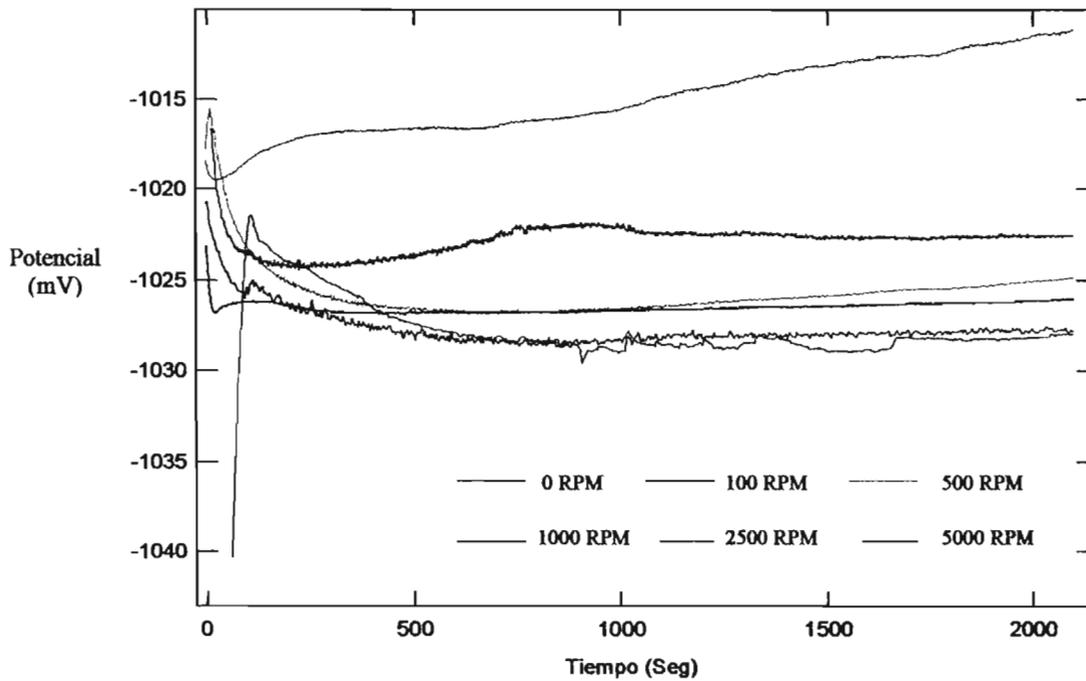


Figura 26. Gráficas del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

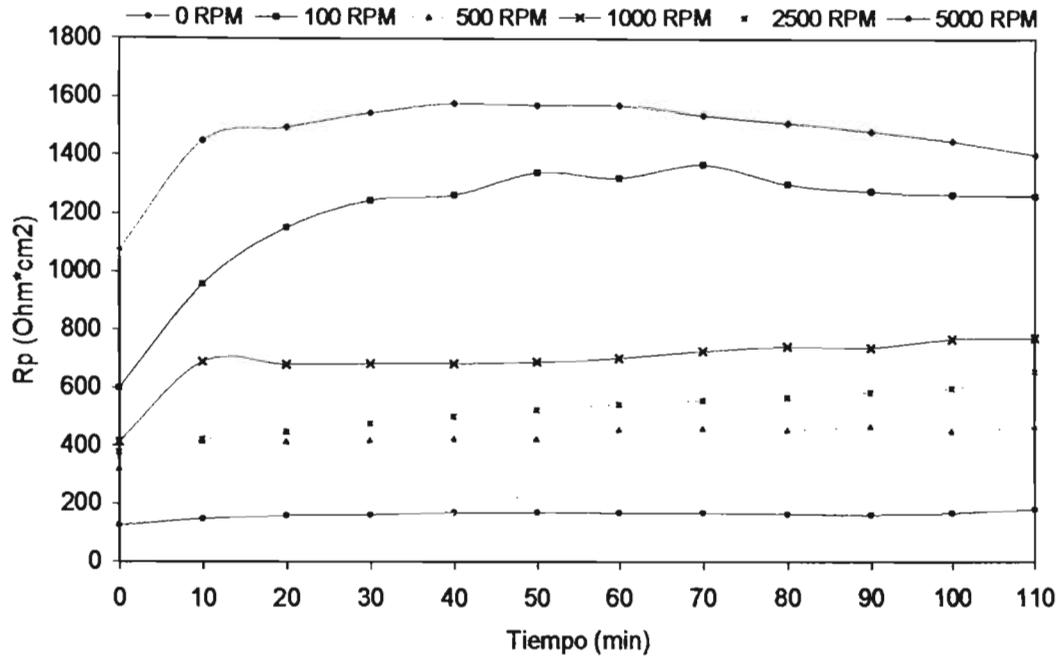


Figura 27. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

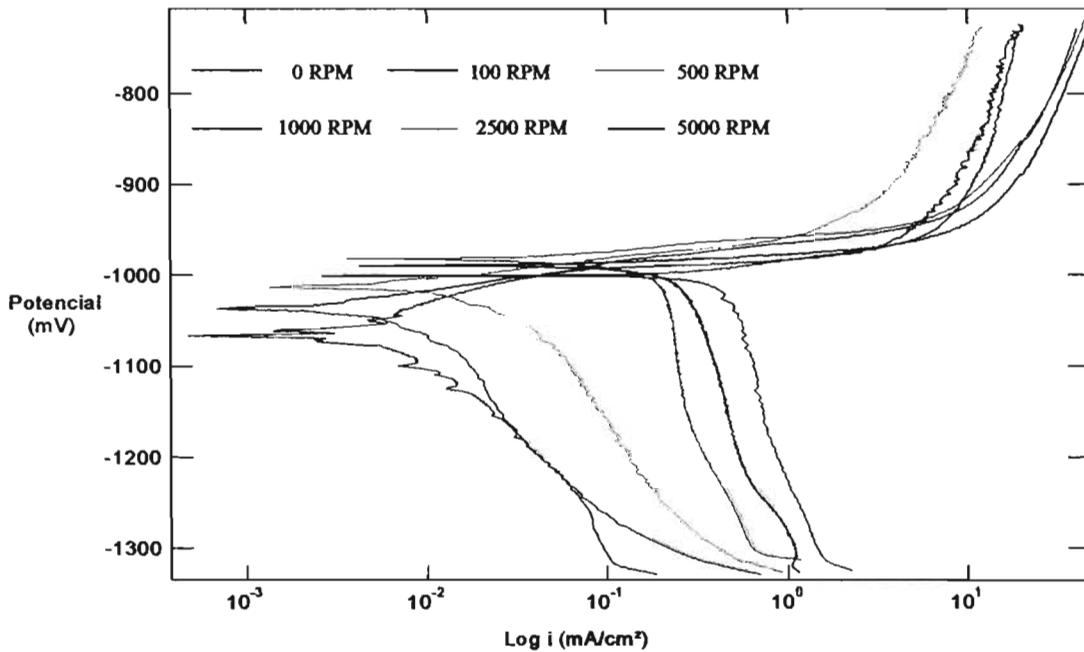
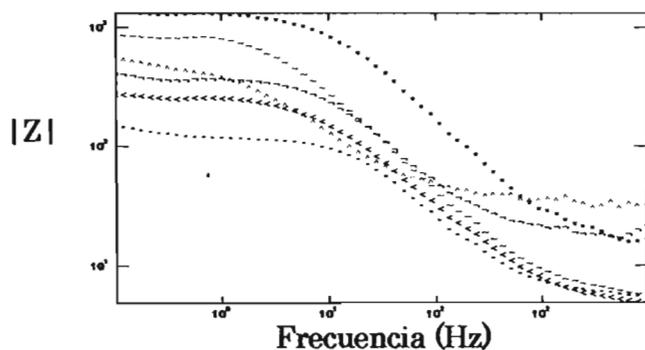
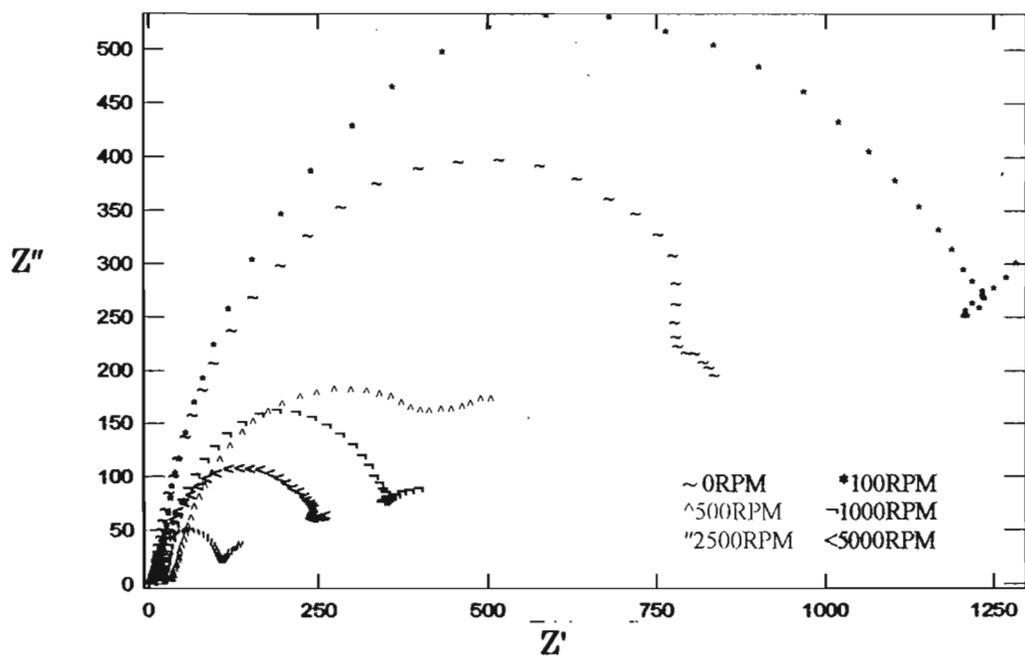


Figura 28. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación.



Theta

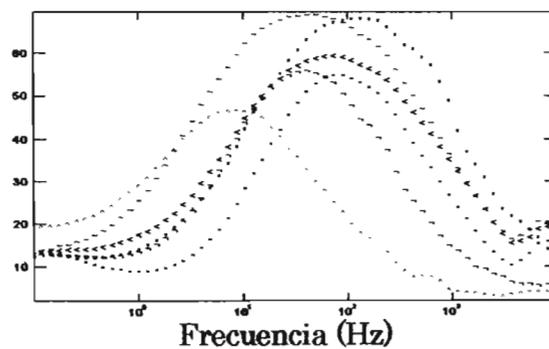


Figura 29. Curvas de Nyquist y Bode para 7.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

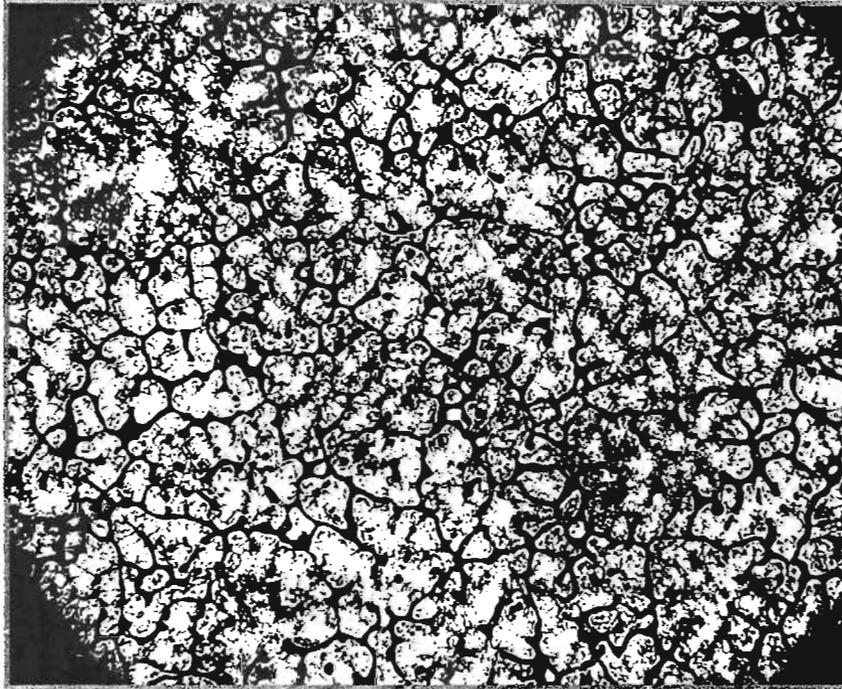


Figura 30. Metalografía de la aleación 8.5Mg.

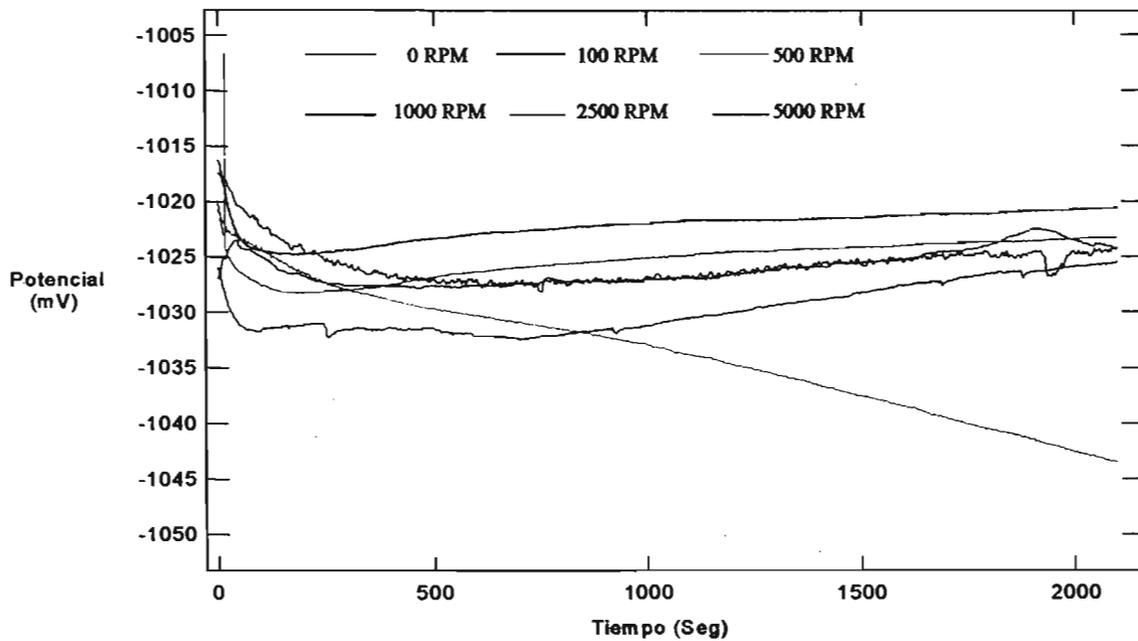


Figura 31. Gráficas del comportamiento de E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

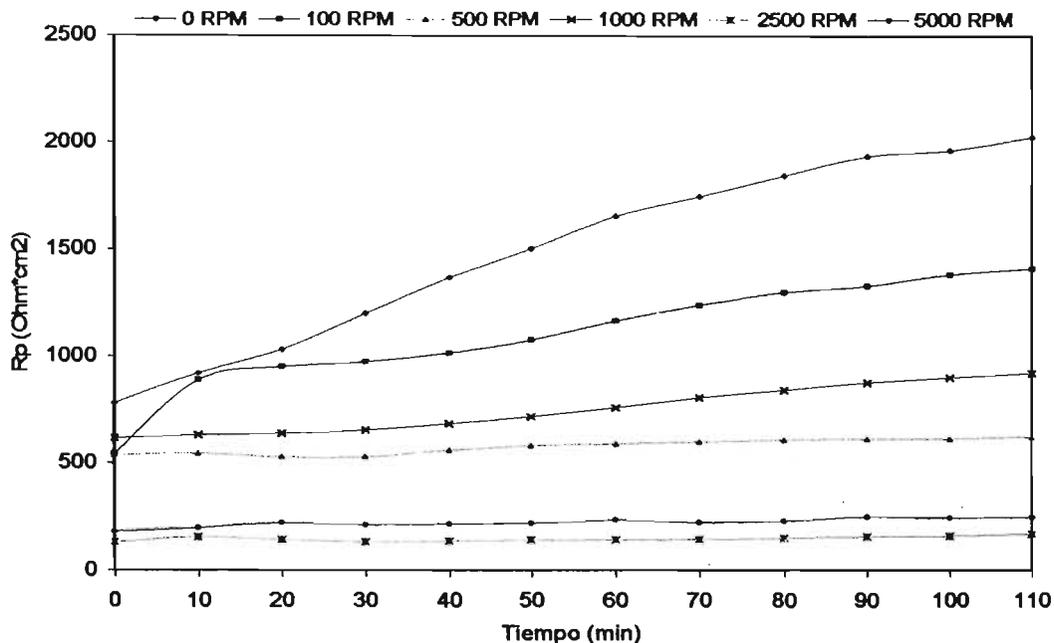


Figura 32. Curvas de la R_p vs tiempo para la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

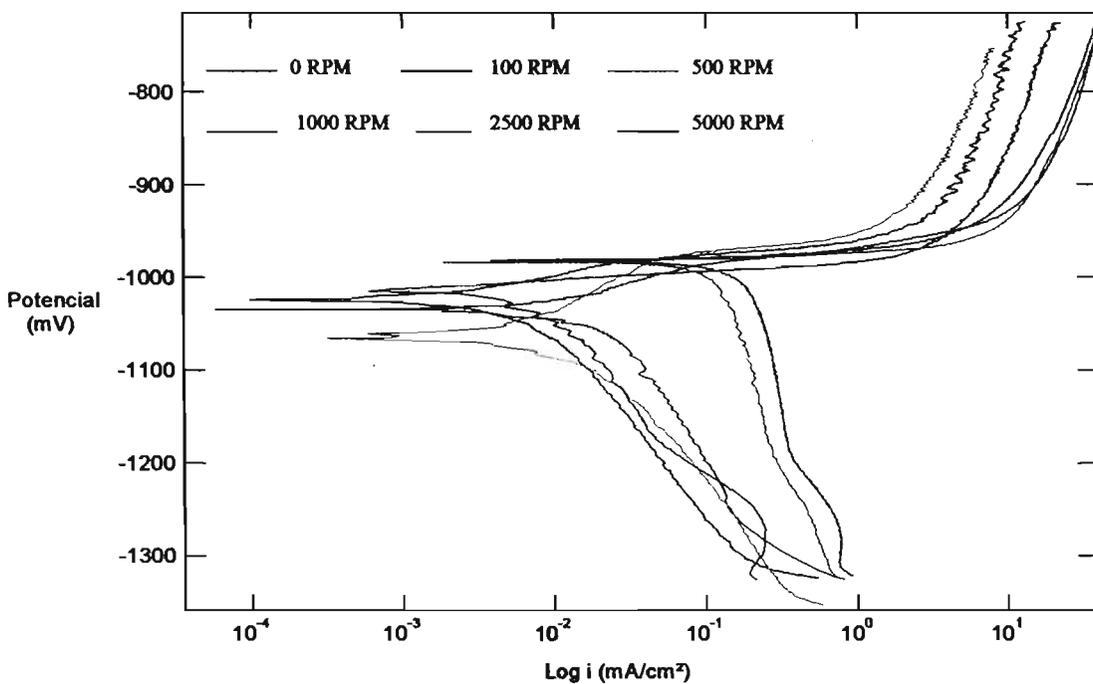
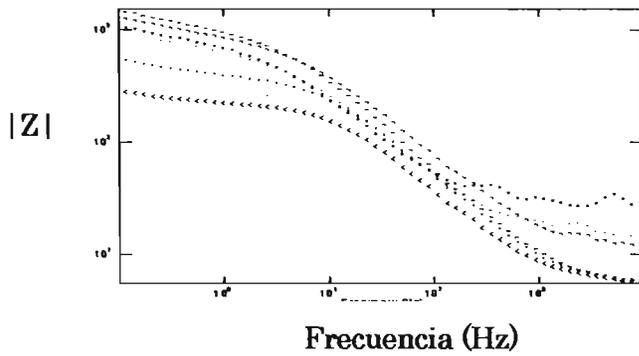
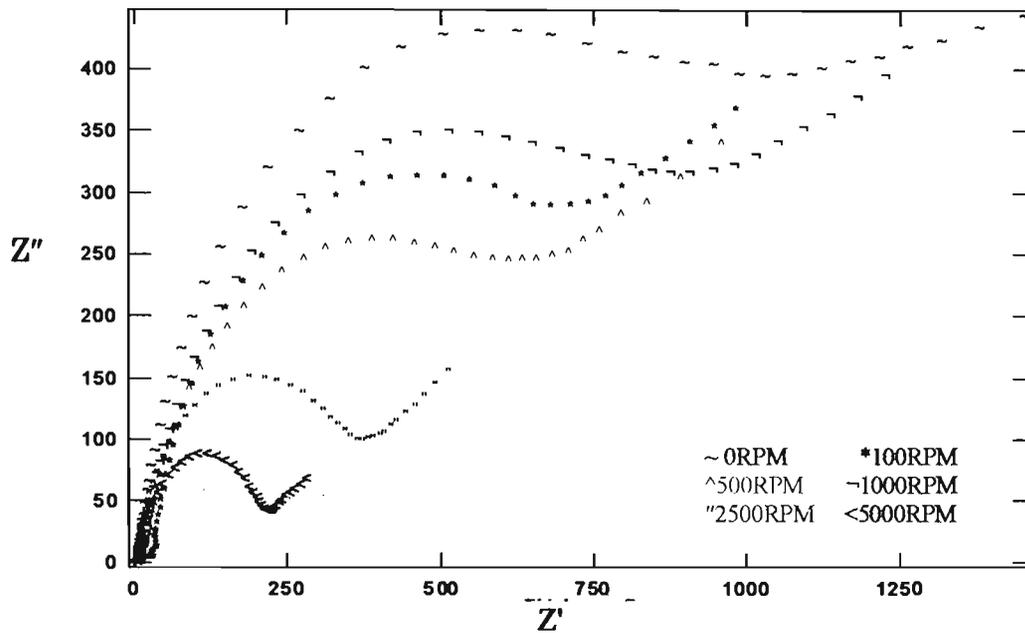


Figura 33. Curvas de extrapolación de Tafel para la aleación 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación.



Theta

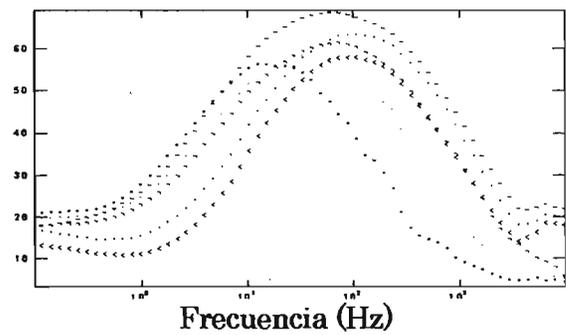


Figura 34. Curvas de Nyquist y Bode para 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación.

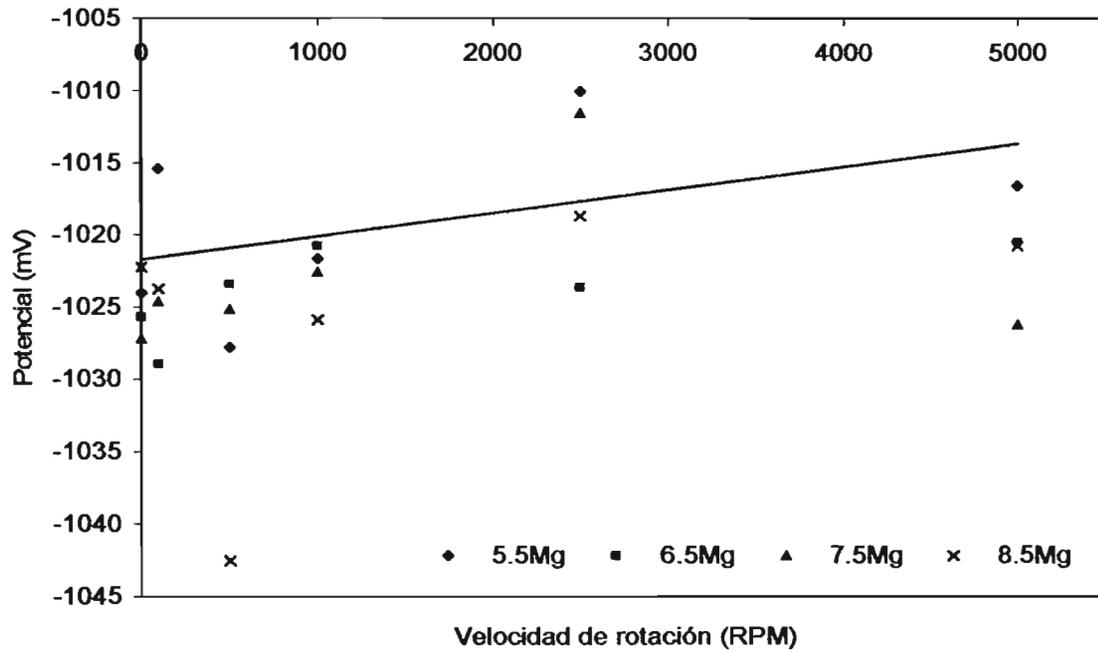


Figura 35. Comportamiento del potencial en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones.

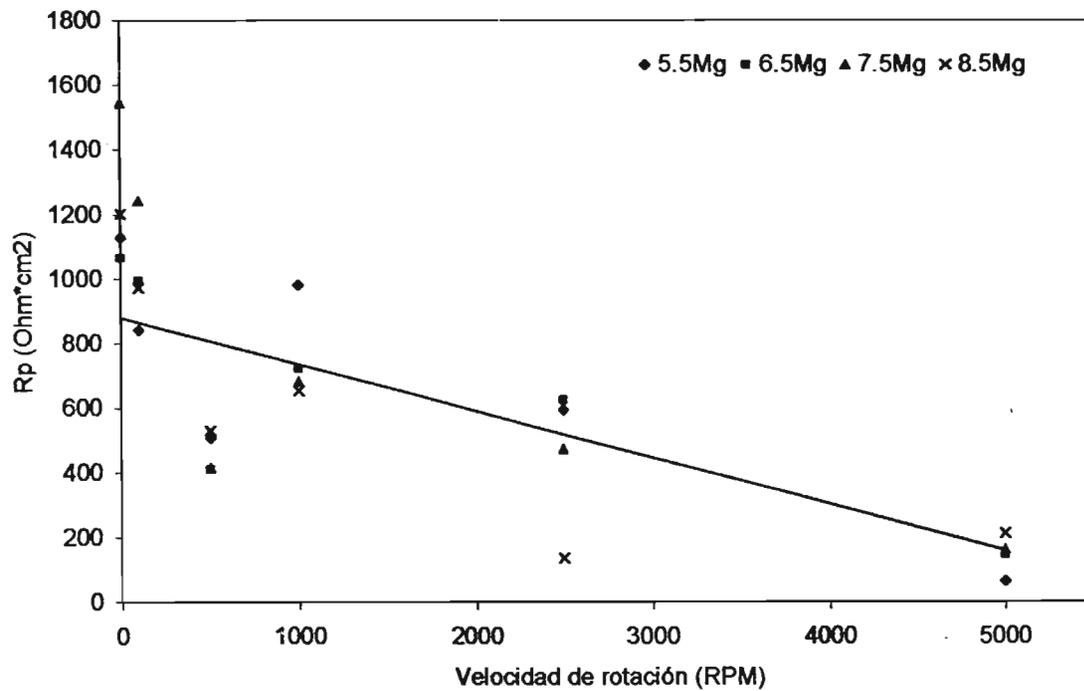


Figura 36. Comportamiento de la Rp en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones.

**CAPITULO V:
DISCUSIÓN DE
RESULTADOS**

En primera instancia se presentan los resultados y discusión de la aleación 5.5Mg. En la figura 15 que se presenta en el apartado de resultados se puede observar la metalografía obtenida mediante el microscopio metalográfico y en la cual se observa el patrón característico de solidificación para este tipo de aleaciones. Aparece crecimiento dendrítico cuya matriz es la solución sólida α -Aluminio, en el espacio interdendrítico aparece el eutéctico formado por α -Aluminio+ τ . Bruzzone et al. [17], Valdez et al. [51] y Orozco-Cruz et al. [15,16] han reportado estas mismas características en sus trabajos de investigación llevados a cabo. Las fases antes mencionadas fueron halladas mediante el análisis con microscopia electrónica de barrido en el trabajo reportado por Valdez et al. [51]

Para las muestras 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg mostradas en las figuras 20, 25, y 30 respectivamente, el patrón de solidificación es con crecimiento dendrítico, conteniendo las mismas fases eutéctico e intermetálico.

En la figura 16 se representa la gráfica del comportamiento del E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg en diferentes condiciones de flujo. Puede observarse que al inicio de la exposición el potencial inicial varía dependiendo de la velocidad de rotación a la que se encuentra sometido. Cabe destacar que en este mismo inicio de exposición los valores de los potenciales se desplazan hacia valores negativos para después regresar hacia valores menos negativos y encontrar una zona de estabilización; todo esto sucede en las diferentes condiciones, a excepción de la muestra a 1000 RPM y 500 RPM. La muestra sujeta a 2500 RPM, después del monitoreo durante 35 min, es la que presenta el valor más positivo de E_{corr} aproximadamente -1010 mV vs ECS, a diferencia de la muestra a 100 y 500 RPM que presentaron el valor más activo, de aproximadamente -1030 mV vs ECS.

Para la muestra 6.5Mg, figura 21, se vuelve a presentar el mismo comportamiento al inicio de la exposición. El intervalo de desplazamiento del potencial de corrosión es más pequeño que la muestra anteriormente analizada. Por mencionar algún valor esta muestra sujeta a 5000 y 1000 RPM presenta el valor más positivo de aproximadamente -1022 mV vs ECS y la muestra a 100 RPM y condición estática presenta el valor más activo, aproximadamente -1026 mV vs ECS.

En la figura 26 se presenta la muestra de 7.5Mg. Se observa al inicio de la prueba que no en todas las condiciones de flujo el potencial se desplaza hacia valores más negativos, como en las dos aleaciones anteriores. Por ejemplo, en condiciones estáticas la muestra inicia con un potencial negativo, desplazándose hacia potenciales más nobles, para después estabilizarse a un valor de -1028 mV. También se observa que la muestra a 2500 RPM es la que tiene el potencial de corrosión más noble, de -1012 mV vs ECS, a diferencia de las muestras a 0 y 100 RPM que fue de -1028 mV vs ECS, aproximadamente.

Para la última muestra de 8.5Mg, todos siguen el mismo comportamiento al inicio de la prueba, como en las muestras 5.5Mg y 6.5Mg. Hacia el final de la prueba los valores del potencial de corrosión no varían mucho en las diferentes condiciones de flujo, a excepción de la muestra a 500 RPM que presenta un valor de potencial de corrosión más negativo, de -1044 mV vs ECS; y puede observarse que no hay una zona de estabilización de potencial para esta muestra.

En cuanto a las gráficas presentadas de la R_p vs tiempo de cada una de las muestras estudiadas a diferentes revoluciones, se observa que para la aleación 5.5Mg (figura 17), en condiciones estáticas, es la más resistente a la polarización con valores de la R_p de hasta 1500 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ aumentando acorde al incremento del tiempo; en cambio la de menor resistencia a la polarización fue la muestra a 5000 RPM, manteniendo un valor de la R_p en el tiempo de hasta 71.5 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$. De la misma forma para las aleaciones 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg, la muestra en condiciones estáticas es la que presenta la mejor resistencia a la polarización, en la mayoría de ellas aumentando su resistencia con el tiempo.

Para las muestras 6.5Mg y 7.5Mg a 5000 RPM, estas presentan la menor resistencia a la polarización manteniéndose mas o menos constantes con el tiempo; pero para la muestra 8.5Mg la que presenta la menor resistencia a la polarización es la de 2500 RPM, seguida de la de 5000 RPM, aunque sus valores no difieren mucho y se puede decir que se mantienen ambas muestras constantes con el tiempo.

Y comparando las cuatro aleaciones, que se presentan en la figura A10 del apéndice, a la misma velocidad de 5000 RPM, la que tiene la mayor resistencia a la polarización es la aleación 8.5Mg y la que tiene la menor resistencia a la polarización es la aleación 5.5Mg, con una diferencia entre ellas de un intervalo de 150 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$.

Respecto a la figura 27, se presenta el comportamiento de la Rp vs tiempo para la aleación 7.5Mg, en donde se observa que para el comportamiento de esta aleación a 0 RPM la curva no es ascendente, como en el caso de las demás aleaciones 5.5Mg, 6.5Mg y 8.5Mg en condiciones estáticas, una posible contribución al comportamiento de esta aleación es su defecto de fabricación. Observando la figura de SEM se pueden notar que existen pequeños poros que fueron provocados por lo anteriormente mencionado. ^[9]

Para las figuras 17, 22 y 32 se tienen las graficas de las aleaciones 5.5Mg, 6.5Mg y 8.5Mg a diferentes velocidades de rotación, en condiciones estáticas. Se observa en las curvas un comportamiento ascendente, lo que podría deberse a que en estas condiciones se esta formando algún producto de corrosión sobre la superficie de la muestra y esto estaría provocando un aumento en la resistencia a la polarización del material.

Posteriormente se aplicaron las curvas de polarización a las diferentes aleaciones mediante la técnica de extrapolación de Tafel que se presentan en las figuras 18, 23, 28 y 33. En donde se observa para la aleación 5.5Mg (figura 18) que el potencial más activo se muestra a 500 RPM casi igual que en condiciones estáticas, y el menos activo a 2500 RPM, en estas graficas se observa la formación de una corriente límite para casi todas las diferentes velocidades de rotación empleadas, esto indica que se están llevando a cabo procesos, que son controlados por difusión de especies en la superficie metálica.

Esto mismo se puede apreciar para las demás aleaciones 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg en casi todas las velocidades de rotación.

En cuanto a la zona anódica de las graficas 18, 23, 28 y 33 para las diferentes aleaciones 5.5Mg, 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg respectivamente. En condiciones estáticas así como a velocidades de rotación bajas se logra observar la activación de estos materiales y el inicio de una pequeña pendiente, que va desapareciendo con forme se aumenta la velocidad de rotación. Este comportamiento podría deberse a la formación de un producto de corrosión sobre la superficie de la muestra. De acuerdo al comportamiento inmediato se observa de nueva cuenta la activación del material mostrando esto una corrosión continua de la muestra. Lo mismo sucede para todas las muestras ensayadas.

Conforme aumenta la velocidad de rotación ya no se logra observar esta pendiente y se presenta una activación completa de todas las muestras. Esto se logra observar muy bien en el apéndice en las figuras A3, A7 y A11. En esta última no se logra observar ninguna pendiente en la zona de activación.

En la figura 19 se presenta las curvas de Nyquits y Bode para la aleación 5.5Mg a diferentes velocidades de rotación. No se logra observar una tendencia clara de las condiciones de flujo aunque todas presentan un semicírculo a altas frecuencias y un posible comportamiento difusivo a bajas frecuencias. Para esta aleación la muestra a 1000 RPM es la que presenta el menor valor de impedancia y la muestra en condiciones estáticas el mayor valor de impedancia.

Para la muestra 6.5Mg, véase figura 24 también logra observarse las mismas características que la muestra anterior y la muestra a 2500 RPM presenta el mayor valor de impedancia y la de 1000 RPM la menor.

Para las muestras 7.5Mg y 8.5Mg figuras 29 y 34 respectivamente, el efecto de la velocidad de rotación es claro. Puede observarse que a 2500 RPM y 5000 RPM los valores de impedancia son bajos en comparación con las otras velocidades. La disminución del diámetro de los semicírculos decrece conforme aumenta la velocidad de rotación indicando esto que la resistencia a la transferencia de carga va disminuyendo.

En la figura 35, se presentan las cuatro aleaciones a diferentes velocidades de rotación, en donde se observa la línea de tendencia que se desplaza hacia potenciales mas positivos al aumentar la velocidad de rotación y en la figura 36, también se observa la línea de tendencia en donde los valores de la R_p disminuyen conforme aumenta la velocidad de rotación lo que nos indica que la velocidad de corrosión aumenta. Teóricamente, si un proceso estuviera controlado por transporte de masa, el comportamiento de la densidad de corriente de difusión en función de la velocidad de rotación aumentaría gradualmente conforme aumenta la velocidad de rotación. De la misma manera, conforme se aumenta la velocidad de rotación se estaría desplazando hacia zonas más positivas.

Al término de cada prueba experimental las muestras eran retiradas para llevar a cabo una observación visual de algún producto de corrosión formado.

En condiciones estáticas se lograba observar cristales de color blanco en zonas localizadas, estos cristales solidificados, posiblemente cloruro de sodio, únicamente fueron observados en puntos específicos de las muestras proporcionándonos esto un posible indicio de pequeñas picaduras sobre la superficie de la muestra. Este comportamiento se logra observar desde el estado estacionario hasta las 1000 RPM. A partir de las 2500 y hasta las 5000 RPM ya no se deposita en forma de puntos, sino que se adhiere a la superficie rugosa de la muestra provocada por el fenómeno de corrosión-erosión que se presenta a altas velocidades de rotación. El depósito formado sobre la muestra a altas velocidades de rotación era mucho más significativo que a bajas velocidades de rotación.

Una característica del depósito formado es que tenía poca adherencia ya que era fácilmente desprendible.

**CAPITULO VI:
CONCLUSIONES**

Después de haberse llevado a cabo el desarrollo experimental y la discusión de resultados de este trabajo, se llegaron a las siguientes conclusiones:

Todas las aleaciones estudiadas presentaron los mismos patrones de solidificación con un crecimiento dendrítico de matriz α -Aluminio y una fase eutéctica α -Aluminio + τ .

En cuanto a la caracterización electroquímica de las aleaciones estudiadas, se observa un claro efecto de las condiciones de flujo sobre el proceso de corrosión de cada una de las aleaciones, presentándose el mayor daño a altas velocidades de flujo.

Los valores de potencial de corrosión más activos se obtuvieron a las mayores condiciones de flujo de 2500 RPM y 5000 RPM. Todas las aleaciones presentan potenciales de corrosión en el intervalo de -1010 a -1045 mV vs ECS, siendo potenciales activos, cumpliendo esto con la característica de un material de sacrificio anódico.

De acuerdo al comportamiento a la resistencia a la polarización, y tomando en cuenta la mayor velocidad de flujo, se concluye que la aleación 5.5Mg presenta los valores más bajos de la R_p y la aleación 8.5Mg los valores más altos.

Observando las figuras 35 y 36 se puede concluir que si el proceso estuviera controlado por transferencia de masa, las graficas hubieran sido líneas rectas, lo cual no sucede a bajas velocidades de rotación, lo que nos indica que quizá los productos de corrosión están jugando un papel importante dentro del proceso.

**CAPITULO VII:
BIBLIOGRAFÍA**

-
- [1] http://www.argo-es.com/PDF/principios_basicos.pdf.
- [2] Galvele J., *Corrosión*, Ed. SGOEA Washington, D.C. 1979.
- [3] Ávila J., Genescá J., *MÁS ALLA DE LA HERRUMBRE II, La lucha contra la corrosión*. Ed. Fondo de Cultura Económica. México D.F. 1989.
- [4] La Que, F.L. *J. Electrochem. Soc.* (1969)116,73.
- [5] Arzola S. *Determinación del mecanismo de corrosión de un acero X-70 en medios amargos*, Tesis Doctoral. México D.F. 2004.
- [6] <http://greenfield.fortunecity.com/meadow/82/ccm/oceanog/salin.htm>
- [7] http://members.tripod.com/~lizgarcia_2/catódica.htm/
- [8] <http://www.sorena.cl/es/pcatodica.htm>
- [9] Canto C. *Comportamiento Electroquímico de una Aleación Al-Zn-Mg Utilizada como Ánodo Galvánico para Estructuras de Acero en Agua de Mar*, Tesis de Licenciatura. UNAM. México D.F. 2004.
- [10] Chang, P., "*Fluid mechanics*", Iowa State University Press, Ames. Iowa USA, 1979.
- [11] <http://www.incorr.com/anodozinc.htm>
- [12] Despic A., *J. Appl. Electrochem*, (1978)499,6.
- [13] Salleh M., Ph. D. Tesis, UMIST, Manchester United Kingdom, 1978.
- [14] Clark J. *Trans. Am. Soc. Met.* (1961)295,53.
- [15] Orozco R., Genescá J., Juárez J. *Desarrollo y Evaluación Electroquímica de una Aleación Al-Zn-Mg*. Sociedad Mexicana de Electroquímica. Chihuahua, Chih., 2003.
- [16] Orozco R., Genescá J. *Comportamiento Electroquímico de Aleaciones Al-Zn-Mg*. Sociedad Mexicana de Electroquímica. San Luís Potosí 2004.

- [17] Bruzzone G., Barbucci A. *Effect of Intermetallic compounds on the Activation of Aluminium anodes*. Journal of alloys and compounds (1997)247,210-216.
- [18] Kuznetsov G.M., Barsukov A. D., *Izv, Akad. Nauk, SSSR Met.* (1986)198,4.
- [19] http://usuarios.lycos.es/batidoradigital/article.php3?id_article=14
- [20] Fox R.W., *Introducción a la Mecánica de Fluidos*, 2a Edición Ed. Mc Graw-Hill. Purdue University 1989.
- [21] Mott R. L., *Mecánica de Fluidos Aplicada*, 4ta Edición. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- [22] Gabe D.R.J. *Appl. Electrochem.*, (1974)91,4.
- [23] Operkar F. y Beran P. J. *Electroan. Chem.* (1976)69,1.
- [24] Swalheim D.A. *Trans. Electrochem. Soc.*, (1944)86,395.
- [25] Eisenberg, M., Tobias, C.W. and Wilke C.R.J. *Electrochem. Soc.*(1954)101,6.
- [26] Poulson, B. *Corr, Sci.* (1983)23,4.
- [27] Brunner, Z. *Physik. Chem.* (1904)47,56.
- [28] Gabe, D.R. and Walsh, F.C. *J. App. Electrochem.* (1983)13,3-21.
- [29] Ávila J. y Genescá J. *"Cinética y termodinámica de un proceso de corrosión"*. CFE, LAPEM, Irapuato 1986.
- [30] Slickers, K. *"Automatic Atomic Emisión Spectroscopy"*. Typography and Production, Germany, 1993. Chap. 2, 3 and 4.
- [31] Callister, W. D. *"Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*. Edit. Reverté, S. A. Vol. 1. 1998. Pag. 84.
- [32] *"A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis"* Edited by: John P. Sibilía. 2nd. Ed., 1996. VCH Publishers, Inc.

- [33] Mason, C. W., *Handbook of Chemical Microscopy*; John Wiley and Sons, Inc.; New York, 1983.
- [34] Spenser, M., *Fundamentals of Light Microscopy*, Cambridge University Press; Cambridge, 1982.
- [35] Stern M, Geary L. *J. Electrochem. Soc.*, (1955)102, 609.
- [36] Stern M, Geary L. *J. Electrochem. Soc.*, (1955)109,56.
- [37] Stern M. *A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data.* *Corrosion.* (1958)19,60.
- [38] Norma ASTM G3-89 p.40 *Annual Book of ASTM Standards* 2000.
- [39] *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM G59-97 Philadelphia, Pennsylvania 2000.
- [40] Mansfeld. F. *Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance.* *Corrosion* (1973)29,397.
- [41] Rodríguez F. J. *Resistencia a la Polarización, "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión"*, XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro 2001.
- [42] Wagner C., Traed W. *Journal Electrochem.* (1938)44,391.
- [43] Gabrielli C., *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Instruments Group, SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Farnborough, Hants, U.K., 1980.
- [44] Darowicki K., *Corros. Sci.*, (1995)37,913.
- [45] Orozco R., *Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos*, Tesis de Maestría UNAM, México 2001.
- [46] Conde A. *"Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio - litio de interés aerospacial"*, Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas UCM (1996).

- [47] *“Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)”* EG&G Princeton Applied Research (1989).
- [48] *“Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques”*, Technical Report. Schlumberger Instruments 1993.
- [49] *“Electrode Kinetics for Chemist, Chemical Engineers and Material Scientist”*, (1993).
- [50] *“An introduction to Electrochemical Impedance Measurement”*, Technical Report Number 006/91 Schlumberger Tech 1993.
- [51] Valdez S., Genesca J., Mena B., Juárez J. A. *“Evaluation of Al-Zn-Mg-Li alloy/potencial candidate as Al-sacrificial anode”* Journal of Materials Engineering and Perform. 2001.



APÉNDICE

Las cuatro aleaciones a 100 RPM

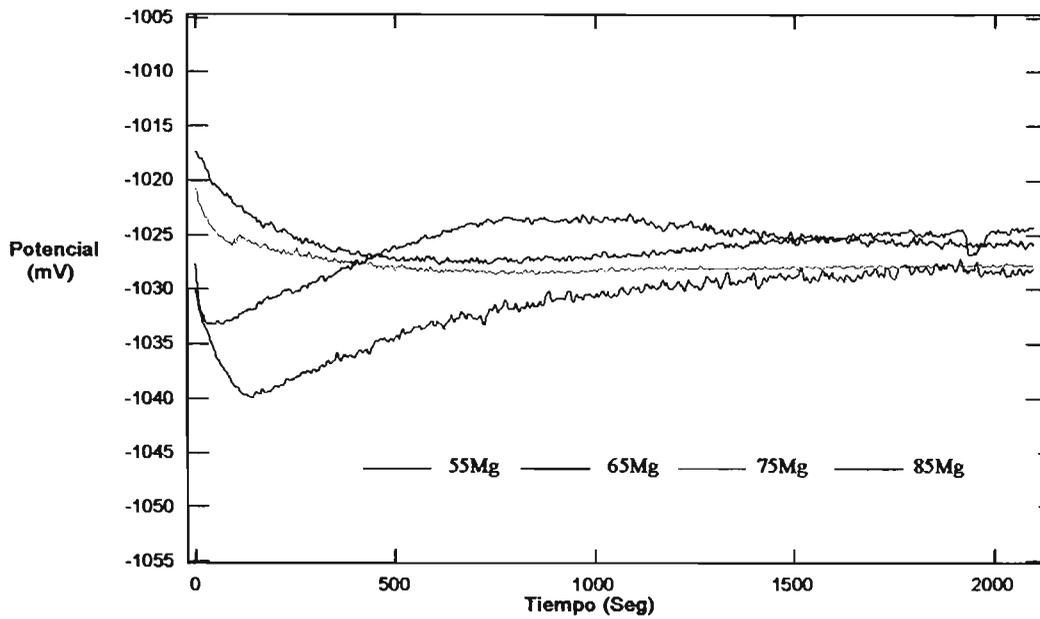


Figura A1. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 100 RPM.

Las cuatro aleaciones a 100 RPM

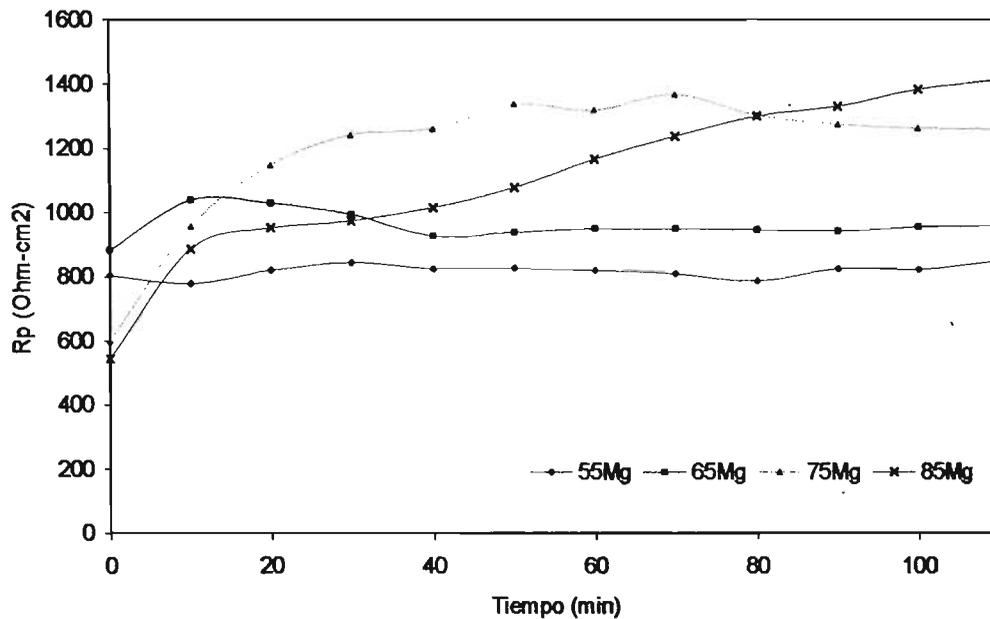


Figura A2. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 100 RPM.

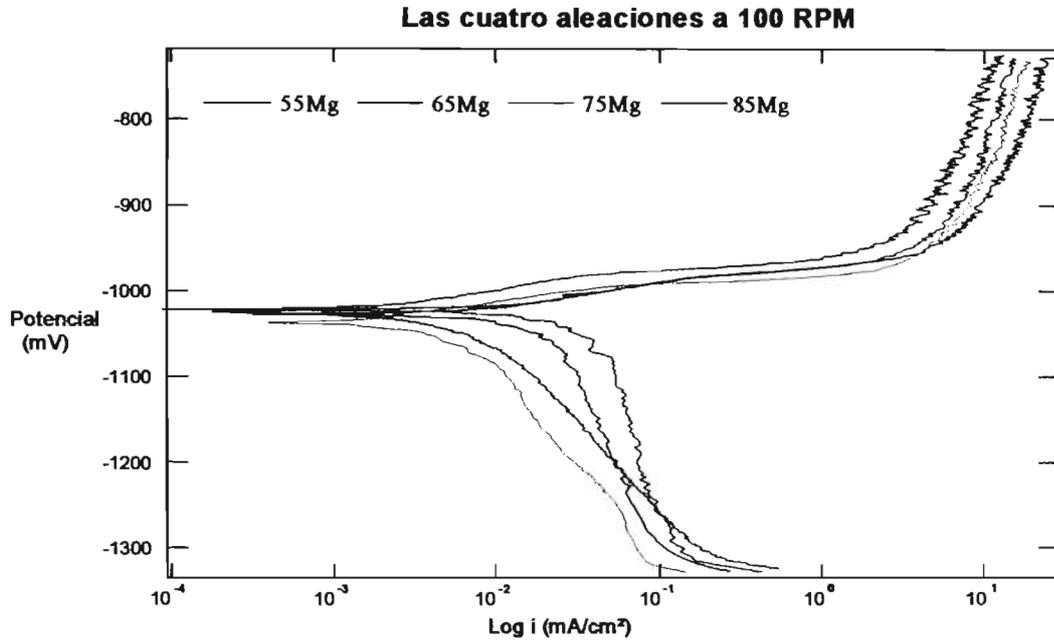


Figura A3. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 100 RPM.

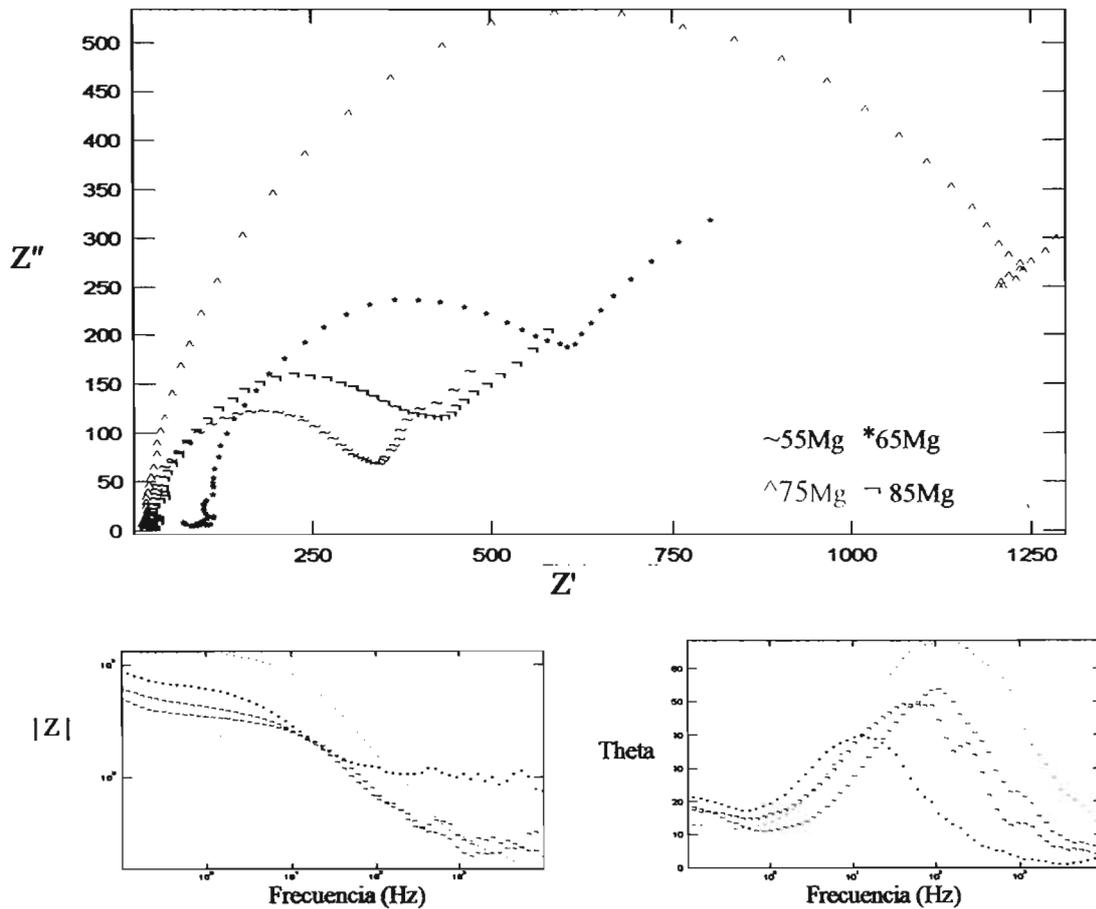


Figura A4. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 100 RPM.

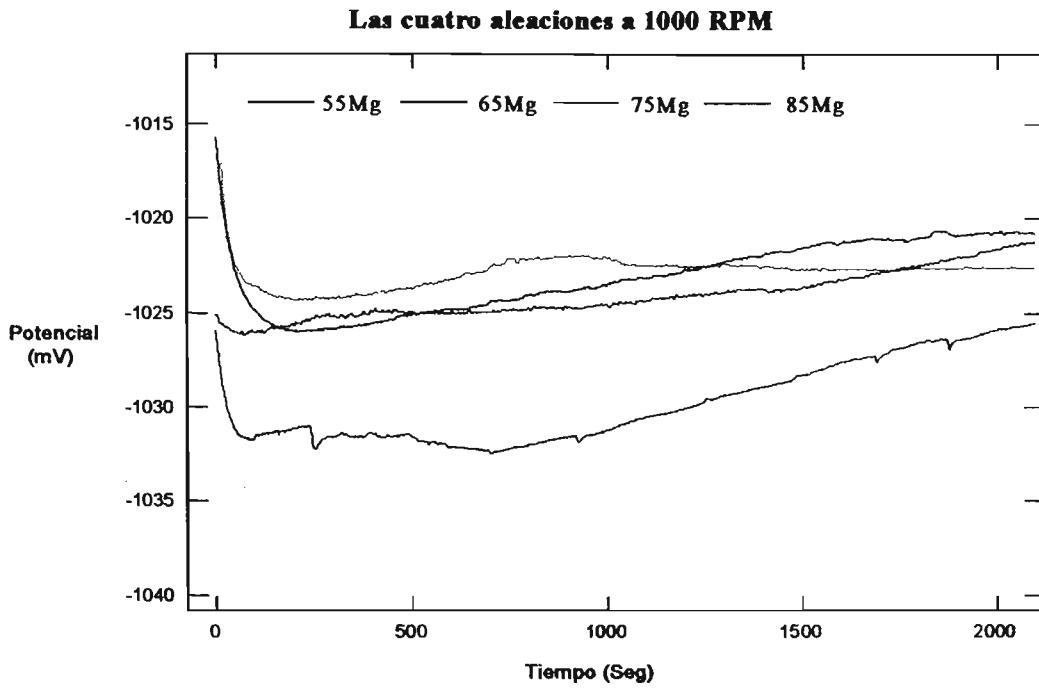


Figura A5. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 1000 RPM.

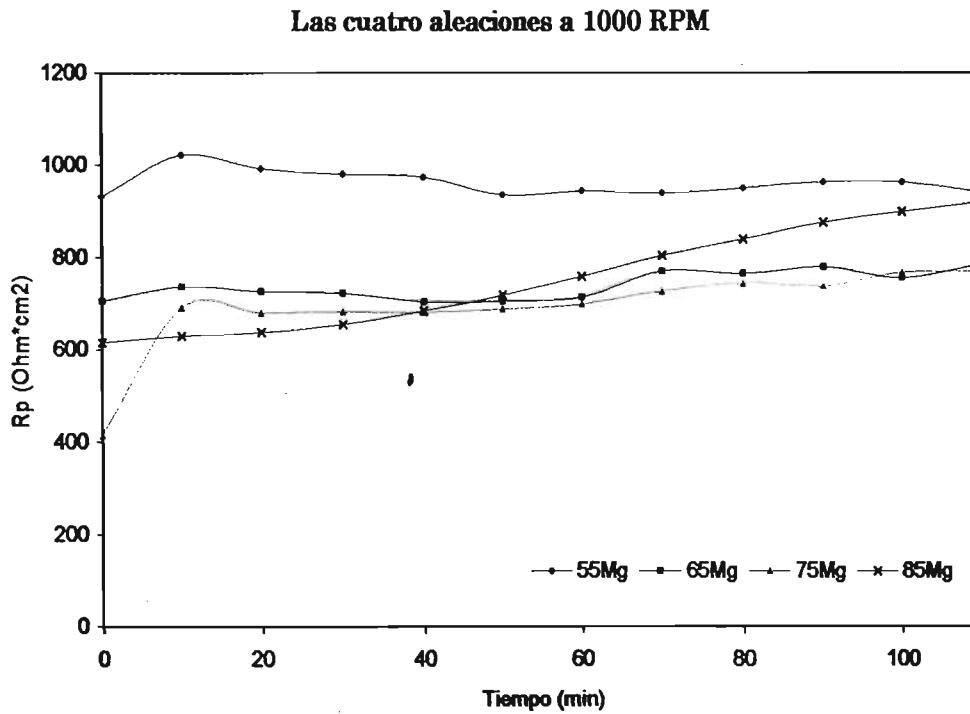


Figura A6. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 1000 RPM.

Las cuatro aleaciones a 1000 RPM

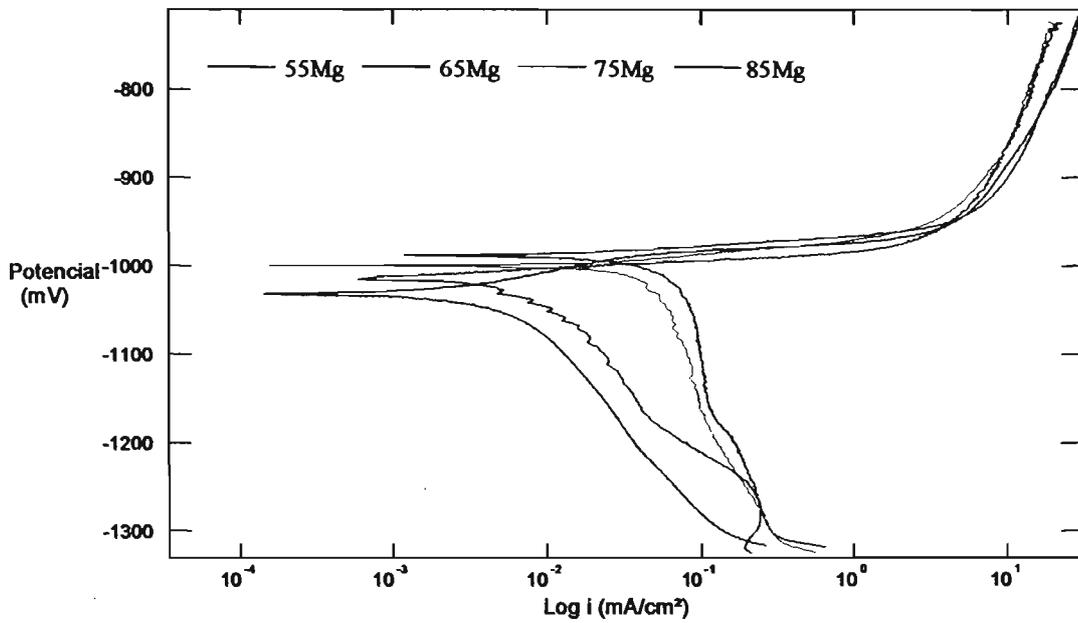


Figura A7. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 1000 RPM.

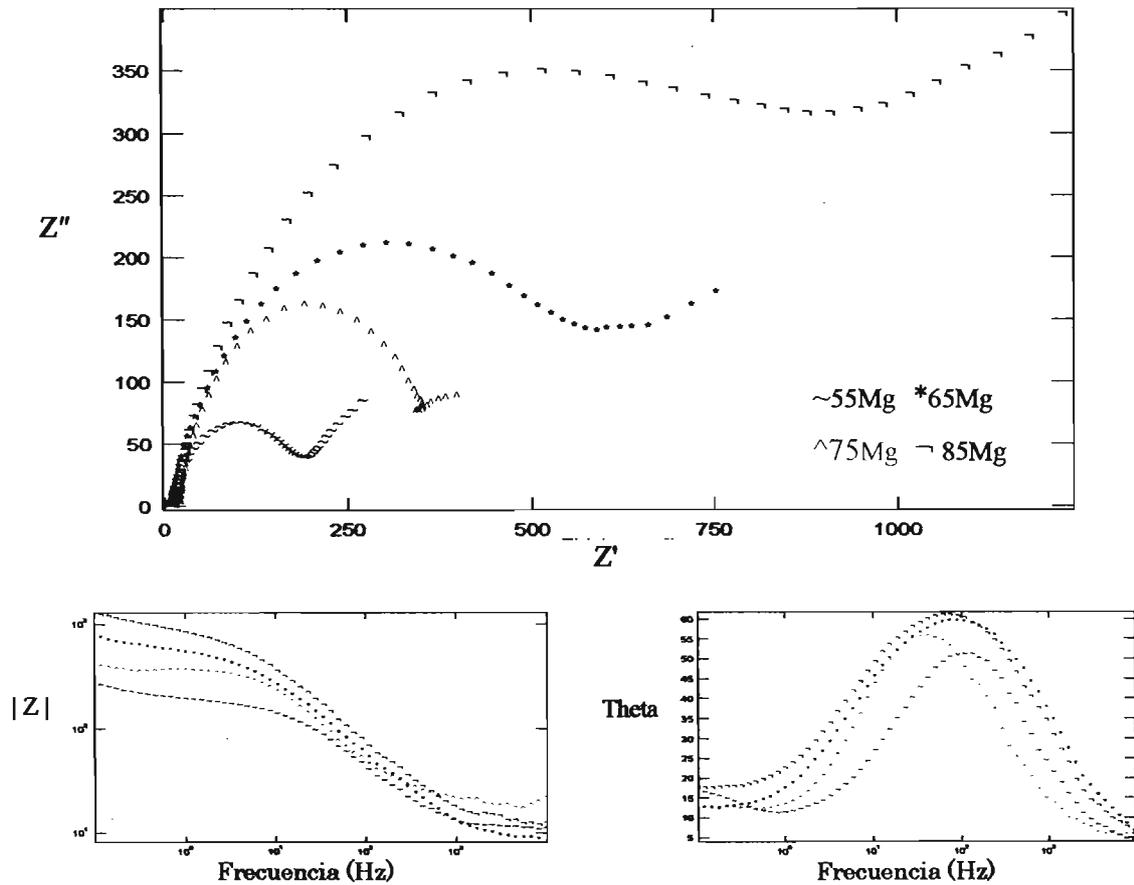


Figura A8. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 1000 RPM.

Las cuatro aleaciones a 5000 RPM

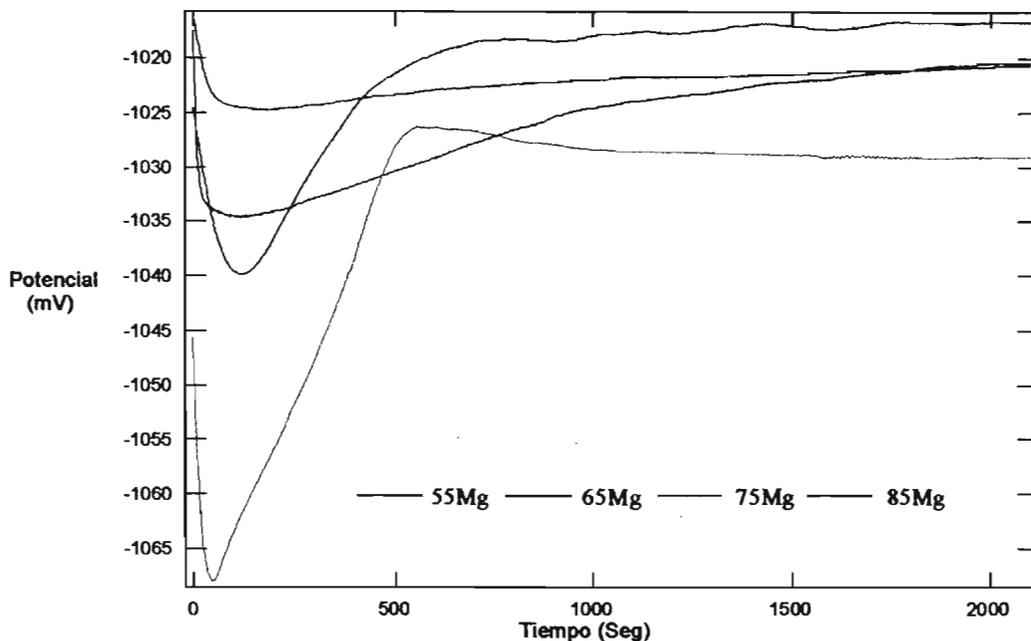


Figura A9. Comportamiento de E_{corr} vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 5000 RPM.

Las cuatro aleaciones a 5000 RPM

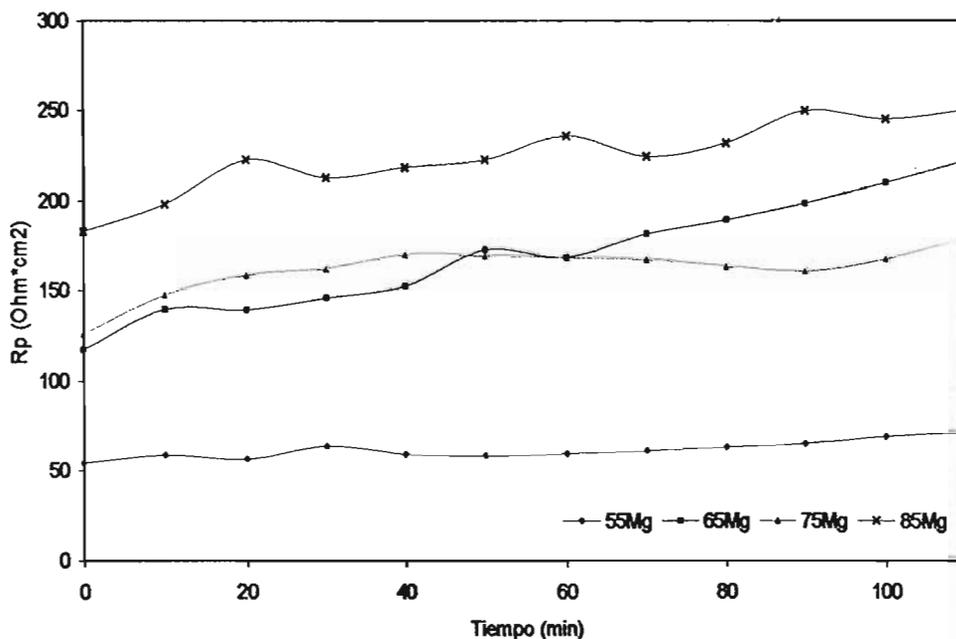


Figura A10. Comportamiento de la R_p vs tiempo, para las cuatro aleaciones a 5000 RPM.

Las cuatro aleaciones a 5000 RPM

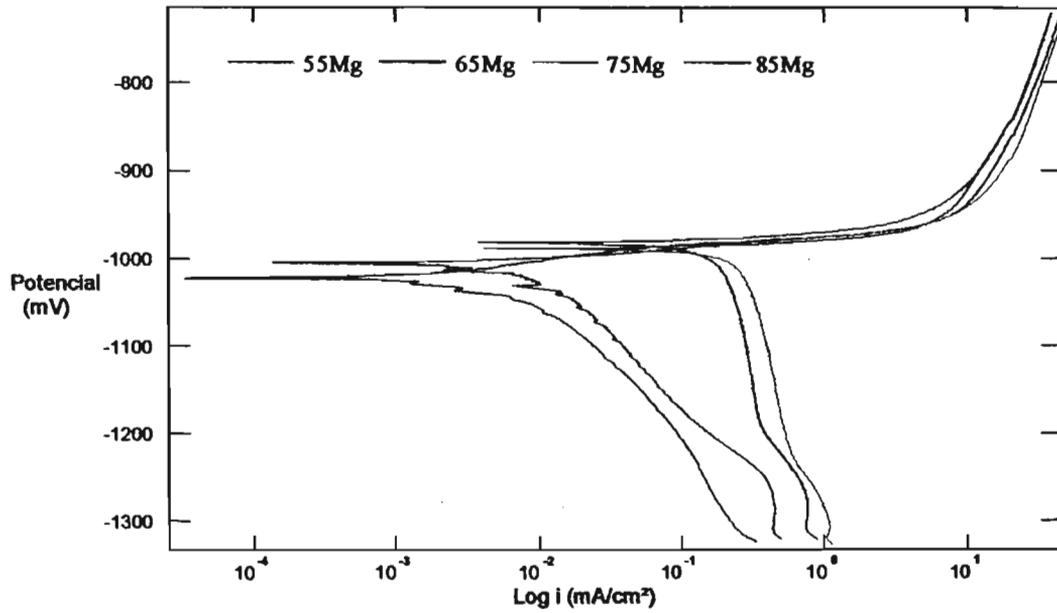


Figura A11. Curvas de extrapolación de Tafel para las cuatro aleaciones a 5000 RPM.

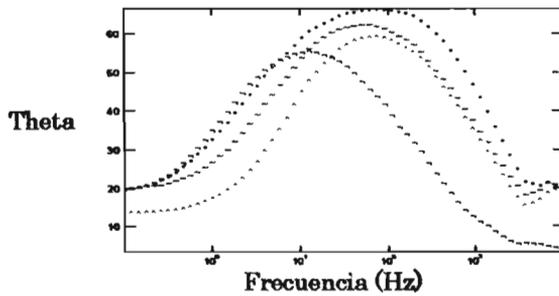
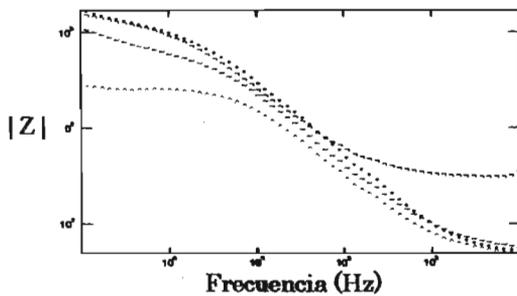
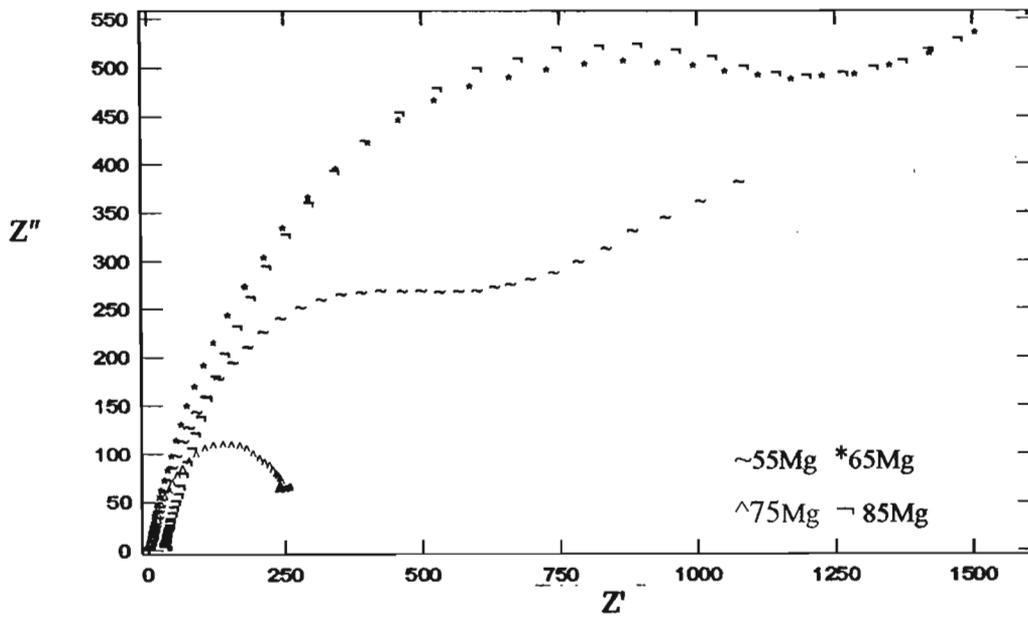


Figura A12. Curvas de Nyquist y Bode para las cuatro aleaciones a 5000 RPM.