

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA
DE ALEACIONES Al-Zn-Mg COMO ÁNODOS DE
SACRIFICIO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

PRESENTA:

M en C. RICARDO OROZCO CRUZ

TUTOR:

DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2005



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

H: 350384



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: Dr. Julio Alberto Juárez Islas

Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

1er. Vocal: Dr. Lorenzo Martínez Gómez

2do. Vocal: Dr. Tezozomoc Pérez López

3er. Vocal: Dr. Miguel Angel Hernández Gallegos

1er. Suplente: Dr. Juan Mendoza Flores

2do. Suplente: Dr. Bernardo F. Campillo Illanes

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Corrosión y Protección
Dpto. Metalurgia. Edif. D. Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR DE TESIS:



Dr. Juan Genesa Llongueras

FIRMA

A mi ESPOSA: Imelda Fernández Gómez

A mi HIJO: Alejandro Orozco Fdez.

AGRADECIMIENTOS

A mis papas: Telesforo Orozco y Ofelia Cruz

Gracias por apoyarme siempre.

A mi hermana: Gaby y mis sobrinos: Rolando, Citlalli y Edsel.

Siempre han sido parte importante en mi formación profesional.

A mi asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras.

Por todo el apoyo otorgado durante el tiempo de mi formación profesional y por sus recomendaciones. Gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para llevar a cabo las investigaciones de este trabajo doctoral.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado, por la beca complementaria otorgada.

A los proyectos:

“Ciencia e Ingeniería de Materiales Aplicada a la Explotación y Exploración Petrolera”, Proyecto-CONACyT. No. Ref. NC-204/2034

“Desarrollo de Nuevos Ánodos de Sacrificio base Aluminio, Libres de Indio y Mercurio, para la Protección Catódica de los Cascos de Unidades Navales”, Proyecto-CONACyT-SEMAR. Fondo Sectorial. No. Ref. Proyecto-marina-2002-C01-1553.

ÍNDICE

RESUMEN
ABSTRACT
OBJETIVO
JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO
HIPÓTESIS
NOMENCLATURA

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	1
1.1.- Corrosión básica	2
1.1.1.- Corrosión electroquímica	2
1.1.2.- Reacciones electroquímicas	4
1.1.3.- Termodinámica de la corrosión	5
1.2.- Problemática de corrosión en ambiente marino	7
1.2.1.- El medio marino	8
1.2.2.- Problemática del fenómeno	10
1.2.3.- Corrosión en buques navales	11
1.3.- Principios de protección catódica	15
1.3.1.- Protección catódica mediante corriente impresa	17
1.3.2.- Protección catódica mediante ánodos de sacrificio	18
1.3.2.1.- Materiales para ánodos de sacrificio	22
1.4.- Comportamiento a la corrosión del aluminio y sus aleaciones	24
1.4.1.- Problema del aluminio. La capa de óxido	24
1.4.2.- Propiedades de disolución	25
1.4.3.- Efectos de los elementos de aleación constituyentes	26
1.4.4.- Aleaciones Al-Zn-Mg	27
1.5.- Técnicas de caracterización	30
1.5.1.- Técnicas de superficie	30
1.5.1.1.- Espectrofotometría de emisión (EFE)	30
1.5.1.2.- Microscopía óptica (MO)	31
1.5.1.3.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
1.5.1.4.- Difracción de rayos X (DRX)	33
1.5.2.- Técnicas electroquímicas	34
1.5.2.1.- Resistencia a la polarización (Rp)	34
1.5.2.2.- Extrapolación de Tafel	38
1.5.2.3.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	40

1.5.2.3.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	40
1.5.2.4.- Norma DNV RP B401 (1993)	50
1.5.2.5.- Norma NACE TM0190-98	50
CAPÍTULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
2.1.- Preparación de las aleaciones	52
2.1.1.- Preparación de elementos constituyentes	52
2.1.2.- Proceso de fundición	53
2.2.- Técnicas de análisis superficial	54
2.2.1.- Composición química. Espectrofotometría de emisión	54
2.2.2.- Caracterización microestructural. Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)	55
2.2.3.- Difracción de rayos X. (DRX)	56
2.3.- Dispositivo experimental	57
2.3.1.- Pruebas de 336 h de exposición	57
2.4.- Técnicas de evaluación electroquímica	58
2.4.1.- Verificación del potencióstato Gill AC	58
2.4.2.- Medición de potencial vs tiempo (E_{corr} vs t) y resistencia a la polarización (R_p)	58
2.4.3.- Extrapolación de Tafel. Curvas de polarización	60
2.4.4.- Espectroscopia de impedancia electroquímica	60
2.4.5.- Pruebas de eficiencia electroquímica: DNV RP B401	60
2.4.6.- Pruebas de eficiencia electroquímica: NACE TM0190-98	62
2.5.- Condiciones de flujo turbulento	63
CAPÍTULO 3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	65
3.1.- Aleación Al-5.3%at. Zn- 5.5 %at. Mg	67
3.1.1.- Evaluación microestructural (MO, MEB, DRX)	67
3.1.2.- Evaluación electroquímica (R_p , Tafel, EIE)	69
3.1.3.- Productos de corrosión (MEB-EDX)	71
3.2.- Aleación Al-5.3%at. Zn- 6.5 %at. Mg	72
3.2.1.- Evaluación microestructural (MO, MEB, DRX)	72
3.2.2.- Evaluación electroquímica (R_p , Tafel, EIE)	74
3.2.3.- Productos de corrosión (MEB-EDX)	76
3.3.- Aleación Al-5.3%at. Zn- 7.5 %at. Mg	77
3.3.1.- Evaluación microestructural (MO, MEB, DRX)	77
3.3.2.- Evaluación electroquímica (R_p , Tafel, EIE)	79

3.3.3.- Productos de corrosión (MEB-EDX)	81
3.4.- Aleación Al-5.3%at. Zn- 8.5 %at. Mg	82
3.4.1.- Evaluación microestructural (MO, MEB, DRX)	82
3.4.2.- Evaluación electroquímica (Rp. Tafel, EIE)	84
3.4.3.- Productos de corrosión (MEB-EDX)	86
3.5.- Gráficas comparativas	87
3.6.- Discusión de resultados	91
3.6.1.- Evaluación microestructural (MO, MEB, DRX)	91
3.6.2.- Potencial a circuito abierto (E_{corr} vs tiempo)	92
3.6.3.- Resistencia a la polarización (Rp vs tiempo)	94
3.6.4.- Curvas de polarización (Extrapolación de Tafel)	95
3.6.5.- Espectroscopia de impedancia electroquímica	98
3.6.6.- Productos de corrosión	100
3.6.7.- Eficiencia electroquímica	101
3.7.- Simulación de circuitos eléctricos	103
3.8.- Condiciones de flujo	108
3.8.1.- Al-5.3%at. Zn- 5.5 %at. Mg	110
3.8.2.- Al-5.3%at. Zn- 6.5 %at. Mg	112
3.8.3.- Al-5.3%at. Zn- 7.5 %at. Mg	114
3.8.4.- Al-5.3%at. Zn- 8.5 %at. Mg	116
3.8.5.- Curvas de polarización comparativas	119
3.8.6.- Discusión	121
 CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES	 125
4.1.- Conclusiones	126
 CAPÍTULO 5.- REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	 128
5.1.- Bibliografía	129
 APÉNDICE A.- Normas establecidas para el cálculo de eficiencia electroquímica	
APÉNDICE B.- Galería de fotos del proyecto	
APÉNDICE C.- Artículos del proyecto	
APÉNDICE D.- Lista de tablas y figuras. Terminología naval.	

RESUMEN

La protección catódica de estructuras de acero que se encuentran sumergidas en ambiente marino comúnmente utiliza ánodos de sacrificio base aluminio. En este trabajo se llevaron a cabo evaluaciones electroquímicas de aleaciones Al-Zn-Mg, manteniendo constante la cantidad de zinc en 5.3% atómico y variando la composición de magnesio de 5.5 a 8.5 % atómico. El objetivo principal fue estudiar el efecto del contenido de magnesio, así como las condiciones de flujo, en el desempeño de estas aleaciones como ánodos de sacrificio. Se utilizaron las técnicas de resistencia a la polarización, curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), así como el seguimiento del E_{corr} vs tiempo. Para evaluar la eficiencia electroquímica se utilizaron los métodos de NACE TM0190-98 y DNV RP B401. La microestructura que presentaron las aleaciones correspondió a un crecimiento dendrítico con una matriz de aluminio, α -Al y una fase eutéctica formada por α -Al y una fase secundaria τ . La aleación 8.5Mg, fue la que presentó mayor eficiencia electroquímica del 75%. A mayor velocidad de flujo la velocidad de corrosión aumentaba.

ABSTRACT

Aluminum sacrificial anodes are widely used in cathodic protection of steel structures in sea water. In this work samples of Al-5.3 at. % - X at. % Mg (X= 5.5 to 8.5) alloys were electrochemically characterized to evaluate the performance as Al-sacrificial anodes for cathodic protection of structures exposed to marine environments. The experiments focused on the influence of Mg content and flow conditions on the electrochemical behavior and efficiency. Mg was used in different concentrations ranging from 5.5 to 8.5 at. %. Short-term electrochemical test, DNV RP B401 and NACE TM0190-98 standards, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, EIS, were performed to obtain electrochemical behavior and efficiency and to reveal any tendencies to passivation. It is shown that by increasing Mg content an improvement of electrochemical properties of Al-alloy such as current capacity and then electrochemical efficiency can be obtained. The microstructure observed in chill-cast ingots showed the presence of α -Al dendrites and eutectic $\alpha+\tau$ in interdendritic regions. 8.5Mg alloy reached values of electrochemical efficiency up to 75%.The corrosion rate increase as the rotation rate of the electrode increases.

OBJETIVO

GENERAL

- * Estudiar el comportamiento electroquímico de aleaciones Al-Zn-Mg en condiciones estáticas y dinámicas.

ESPECÍFICOS

- a) Determinar, de acuerdo a los estudios anteriores, la aleación que presente las mejores características para ser utilizado como ánodo de sacrificio en ambiente marino.
- b) Evaluar el efecto del contenido de magnesio en el comportamiento de la eficiencia electroquímica en cada una de las aleaciones.

JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Debido a la gravedad de los daños causados por corrosión en ambiente marino se han diseñado sistemas de protección catódica mediante ánodos de sacrificio para controlar y reducir este problema. Los ánodos de sacrificio existentes, los de base aluminio, presentan eficiencia electroquímica superior a 90 %. Esta eficiencia alta se ve empañada por el daño al medio marino debido a los elementos aleantes, cuya característica principal es que son activadores de la aleación pero dañinos por su toxicidad.

En condiciones de operación estos ánodos presentan desgaste acelerado debido al flujo de agua provocado por el oleaje, corrientes marinas, corriente generada por la hélice en el desplazamiento del buque, etc.

El interés del proyecto global radica en desarrollar nuevas aleaciones que, teniendo alta eficiencia electroquímica, estén libres de elementos contaminantes. Una de las alternativas es el desarrollo de aleaciones Al-Zn-Mg.

HIPÓTESIS

Las aleaciones Al-Zn-Mg han sido propuestas como nuevos materiales para usarse como ánodos de sacrificio. El problema que tienen es que se les forma una capa pasiva que hace que disminuya la eficiencia electroquímica de la aleación y es lo que no se desea. Además, los procesos de corrosión que están involucrados en este sistema se ven afectados por el movimiento de algún líquido, en este caso el medio marino. La información al respecto, sobre estas aleaciones es muy escasa.

Teniendo en cuenta estas premisas, la hipótesis es:

“ El contenido de magnesio tiene injerencia, con la formación de la fase τ , sobre el desempeño en la eficiencia electroquímica de las aleaciones Al-Zn-Mg, y estas muestras expuestas a diferentes condiciones de flujo presentan una velocidad de corrosión acelerada conforme aumenta la velocidad de rotación “

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión es un problema que aqueja a toda estructura metálica que se encuentra expuesta al medio donde esté operando. Este fenómeno se da de manera natural en todos los materiales metálicos y día con día los especialistas en el área suman esfuerzos con el objetivo de controlar y disminuir las pérdidas provocadas por este fenómeno. Específicamente, en el ambiente marino se encuentran estructuras metálicas, tales como plataformas de extracción petrolera, tuberías para transporte de combustible, cascos de barcos, hélices, así como diferentes sistemas de enfriamiento que utilizan el agua de mar. Ante la necesaria exposición de estos materiales para sus diferentes objetivos, es claro que se encuentran expuestos al medio y tienen un serio problema de degradación. Gran parte de esta problemática ha tratado de solucionarse con diferentes métodos de prevención, tales como recubrimientos, inhibidores y sistemas de protección catódica. Es en esta última técnica donde tiene injerencia este trabajo de investigación.

Los sistemas de protección catódica se han utilizado como suplemento, por lo general, de un sistema de recubrimiento. En particular, el sistema de protección catódica mediante ánodos de sacrificio es un método que asegura la protección de una estructura.

Existen varios tipos de ánodos de sacrificio dependiendo de la aplicación. Por mencionar algunos existe el de magnesio para sistemas enterrados, el de zinc para ambiente marino y finalmente el de base aluminio. El aluminio por si solo es un elemento que tiene características que lo hacen un buen material electroquímico, ya que tiene baja densidad, equivalente electroquímico alto, disponibilidad y costo razonable. Por comparar, este elemento tiene 1.6 y 1.35 veces más equivalente electroquímico que el zinc y el magnesio, respectivamente.

El aluminio está aleado con otros elementos, tales como zinc, titanio, mercurio, indio, galio y estaño con el objetivo de activarlo, ya que el aluminio forma una capa natural de óxido de aluminio que hace que la característica principal de un ánodo de sacrificio, su eficiencia electroquímica, disminuya.

A pesar de que los elementos de aleación han demostrado que activan al aluminio, en medios con cloruros, estos buenos resultados contrastan con el aumento

con la contaminación del medio, principalmente por el uso del mercurio.⁽³⁴⁾ Las investigaciones llevadas a cabo para la sustitución de elementos peligrosos y contaminantes, como el mercurio, requieren del conocimiento científico de los procesos de solidificación, cinética de precipitación, distribución de fases antes y después de un tratamiento térmico, así como los mecanismos de corrosión que se desarrollan durante el fenómeno de disolución del material.

Las aleaciones Al-Zn-Mg fueron el objetivo de estudio. En su evaluación microestructural presentaron una solución sólida α -Al y una fase secundaria τ . Se formó una fase eutéctica α -Al+ τ que se encontraba segregada en los límites de grano. El comportamiento electroquímico de estas aleaciones fue esencial para conocer el desempeño que pudieran tener éstas, como ánodos de sacrificio, en una exposición posterior en campo. Algunos de los principales objetivos globales fueron: a) tener una buena superficie de activación de la aleación y b) que los productos de corrosión que se llegasen a formar fueran similares a aquellos encontrados en las sales del agua de mar y así prevenir la contaminación del medio marino.

El trabajo desarrollado durante el estudio de estas aleaciones se encuentra repartido en esta tesis la cual consta de cuatro capítulos. En el capítulo 1 se presentan las generalidades de los temas que se consideraron convenientes anexar para el entendimiento de la problemática de corrosión. Se abordan temas sobre protección catódica, así como el comportamiento del aluminio y sus aleaciones. Se hace una revisión de las técnicas, tanto microscópicas como electroquímicas, utilizadas. En el capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental en donde se definen los procedimientos y características de lo llevado a cabo. En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales de las distintas técnicas utilizadas, así como su posterior discusión. En el capítulo 4 se presentan las conclusiones obtenidas y por último se presentan tres apéndices en donde se concentran las dos normas para evaluación de eficiencia electroquímica de las aleaciones, una galería de fotos de la exposición en campo y la producción de artículos resultado de este trabajo.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1.- CORROSIÓN BÁSICA

La corrosión esta definida como la destrucción o deterioración de un material debido a su reacción con el ambiente, provocando con esto la pérdida de propiedades del material.

Los metales se encuentran en la naturaleza en forma combinada (por ejemplo óxidos, cloruros, etc.) formando minerales. Estos minerales constituyen el estado más estable de los metales. Los metales se obtienen mediante procesos de metalurgia extractiva, posteriormente son procesados hasta obtener una pieza metálica útil. Para todos estos procesos, se requiere de grandes cantidades de energía.

La corrosión de un metal se lleva a cabo de manera espontánea (cede energía) y provoca que el metal retorne a su estado combinado. Por estas razones algunos autores mencionan que la corrosión es el proceso metalúrgico extractivo en sentido inverso.⁽¹⁻⁴⁾

1.1.1.- CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Como todo proceso electroquímico la corrosión requiere de condiciones mínimas para que pueda llevarse a cabo.^(1,4)

1.- conductor, el cual transportará corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (conductor metálico).

2.- un electrolito o conductor iónico, el cual transportará corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.

3.- una zona anódica, la cual sufrirá la corrosión y, por consiguiente, producirá electrones.

4.- Una zona catódica, la cual consumirá los electrones producidos.

5.- una fuerza impulsora o diferencia de potencial.

La falta de alguno de estos componentes impedirá que la corrosión se desarrolle. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el hierro (Fe) inmerso en un medio ácido,⁽¹⁾. Véase la figura 1.1.

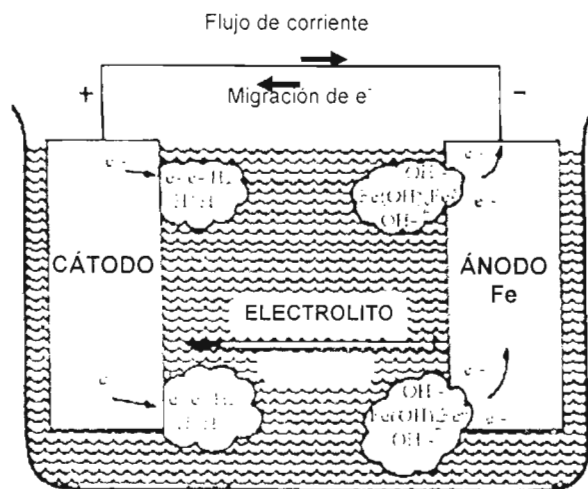


Figura 1.1.- Celda de corrosión del hierro en un medio ácido.

Es importante mencionar que los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión, se conocen como electrodos que son conductores eléctricos, usualmente metales. En el electrodo anódico se lleva a cabo la corrosión, mientras que en el electrodo catódico, se lleva a cabo la reducción de las especies iónicas en solución.

En la figura 1.1, se puede observar un electrodo anódico y un electrodo catódico, inmersos en un electrolito (sustancia que puede conducir electricidad debido al movimiento de iones). La diferencia de potencial creada entre los dos electrodos, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo. Cuando la corrosión sucede, se presentan dos reacciones electroquímicas al mismo tiempo:

a) Reacción de oxidación o anódica:

Esta reacción libera un número "n" de electrones al oxidarse el metal y es la causante de la destrucción del metal. La reacción anódica de la figura 1.1 esta representada como:



b) Reacción de reducción o catódica.

En esta reacción se consumen los electrones producidos en la reacción anódica. alguna especie iónica se reduce para transformarse en una especie con menor estado de oxidación. La reacción catódica de la figura 1.1 esta representada como:



por lo tanto la reacción total de la corrosión estará dada por la suma de las reacciones de las ecuaciones anteriores, dando:

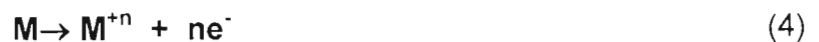


1.1.2.- REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

En términos de consumo y producción de electrones, en un proceso de corrosión metálica, la velocidad de reacción de oxidación es igual a la velocidad de reacción de reducción. ⁽¹⁾

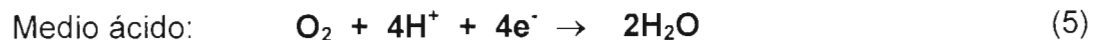
Siendo M la representación de un metal, las reacciones de oxidación y reducción en corrosión, pueden ser expresadas en forma general como:

Reacción anódica:

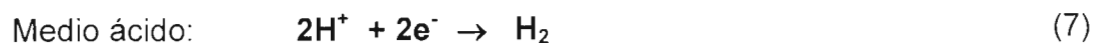


Reacciones catódicas:

Aereada:



Desaereada:



1.1.3.- TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

La viabilidad de una reacción química esta indicada por parámetros termodinámicos, entre las cuales se pueden mencionar, cambios de energía, temperatura, presión, etc. En el fenómeno de la corrosión, los criterios termodinámicos permiten predecir la espontaneidad o dirección del proceso de la corrosión.

Potencial de electrodo

Cuando un electrodo es sumergido en un medio electrolítico, una serie de fenómenos electrostáticos provocará que los iones presentes en el electrolito, sean rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como "solvatación". Estos iones solvatados se ordenaran en la zona próxima a la superficie del metal. El electrodo responderá a los estímulos del campo producido por la carga del electrolito cercano a la frontera con una carga de signo opuesto, en la superficie del mismo, entonces una separación de cargas sucede espontáneamente.⁽⁴⁾

Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase metal-electrolito, llamada "potencial de electrodo". De acuerdo con la ley de Ohm, este potencial es el causante del movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito.

Diagrama de Pourbaix

La aplicación de la termodinámica al fenómeno de la corrosión ha sido más generalizada por medio del gráfico Potencial-pH, denominado "diagrama de Pourbaix"^(1,5-7) Este gráfico condensa la información termodinámica para diferentes metales inmersos en diferentes medios.

Los diagramas de Pourbaix toman en cuenta los equilibrios que pueden suceder entre un metal puro y los medios, en condiciones de presión y temperatura estándar. Los equilibrios son representados como líneas rectas, en función del pH de la solución (eje horizontal) y del potencial del electrodo (eje vertical). La construcción de estos diagramas está basada en la ecuación de Nernst.

Esta ecuación de Nernst ayuda a estimar la variación del potencial de electrodo, ya que al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones), la energía libre del sistema variará, de la misma manera el potencial de electrodo variará también.^(4,5)

Considerando la reacción electroquímica presentada en la ecuación 4, la ecuación de Nernst correspondiente a esta media celda será:

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + 2.303 \frac{R}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (9)$$

donde: $E_{M/M^{n+}}^0$ es el potencial estándar y $a_{M^{n+}}$ es la actividad del ión metálico.

En los diagramas de Pourbaix, es posible representar en un solo gráfico equilibrios dependientes únicamente del pH de la solución, equilibrios dependientes del potencial y dependientes de ambos, potencial y pH. Se pueden encontrar las siguientes regiones:

Región de corrosión. Es la región de pH y E donde la forma termodinámicamente estable del metal (forma iónica o disuelta) será en solución. Con estas condiciones, es posible que la corrosión se lleve a cabo. Región de las especies Fe^{+2} , Fe^{+3} y $HFeO_2^-$. Véase la figura 1.2.

Región de inmunidad. En esta región, la forma sólida del metal es termodinámicamente estable, por lo tanto, en esta región el metal no sufrirá daño por corrosión. Región de la especie Fe. Véase la figura 1.2.

Región de pasivación. En esta región, la formación de un producto sólido óxido o hidróxido es termodinámicamente estable. Si el producto sólido formado se adhiere a la superficie metálica en forma compacta y uniforme, probablemente la corrosión se vea disminuida debido a la presencia de este producto sólido. Región de la especie $Fe(OH)_3$. Véase la figura 1.2.

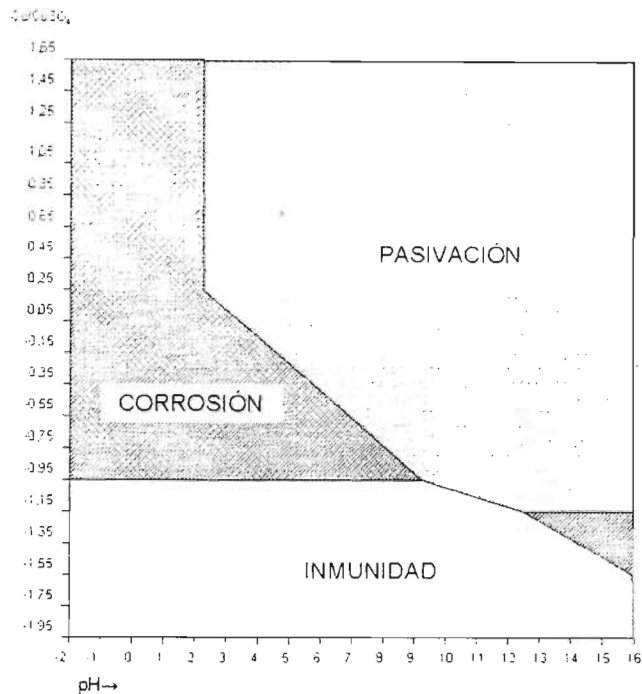


Figura 1.2.- Diagrama de Pourbaix donde se presentan diferentes zonas para el hierro (Fe)

1.2.- PROBLEMÁTICA DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE MARINO

Año tras año el costo de los problemas causados por la corrosión ha ido en aumento y hasta hace unos años se había estimado en un 4% del Producto Interno Bruto en los países industrializados.⁽⁸⁾ Una buena selección de materiales, así como la protección y control de este fenómeno reducirían el problema en diferentes aplicaciones.

Existen diferentes tipos de ataque destructivo que sufren algunas estructuras, barcos y otros equipos usados en servicio en el medio marino. Y por lo general estos ataques se deben a la "corrosión acuosa", cuyo término define la mayoría de los problemas de corrosión que se presentan en contacto con agua de mar. Debido a esta problemática es necesaria la debida atención para poder prevenirla o controlarla mediante diferentes técnicas.

1.2.1.- EL MEDIO MARINO

El electrolito más abundante es el agua de mar que cubre la mayoría de la esfera terrestre y salvo algunas variaciones entre el ártico y los trópicos, su composición es uniforme. El agua de mar en los océanos tiene un contenido de sal cerca de 3.5%, el cual no varía mucho. Esta "sal" es cloruro de sodio (NaCl) y de esta manera lo hace conductor de la electricidad que lo convierte en un electrolito corrosivo.⁽⁸⁾ El total de sales contenidas en el agua de mar se expresa generalmente como salinidad (S), que es el peso total en gramos de sal inorgánicas presentes en un kilogramo de agua de mar,⁽⁹⁾ que puede variar de 32 a 36 %.⁽¹⁰⁾ La forma más simple de medir y reportar el contenido de sales en agua de mar es en términos de clorinidad (Cl) que se relaciona con la salinidad por medio de la siguiente expresión:

$$S(\%) = 1.80655Cl(\%) \quad (10)$$

En mar abierto, la clorinidad cae de 20 a 18 %. La concentración de la mayoría de los iones y moléculas se puede calcular si la concentración de uno de ellos se mide, usualmente el ión cloruro.

El peso específico del agua de mar incrementa cuando aumenta la cantidad de cloro y entonces, a 17.5 ° C el peso específico específica será:

$$P.E. = \left(\frac{1 + 1.4 * Cl(\%)}{1000} \right) \quad (11)$$

De la ecuación anterior se obtiene una cantidad de cloro que proporcionará un peso específico de 1.014 g/cm³.

El principal efecto de la salinidad sobre la corrosión de metales expuestos al agua de mar es la conductividad, lo que permite corrientes iónicas altas que intervienen directamente en la diferencia de potencial entre los metales y el agua de mar.⁽¹⁰⁾ La alta conductividad se ve manifestada con la presencia de iones cloruro que intervienen en el rompimiento de la capa pasiva en metales activos/pasivos, como los aceros inoxidable y aluminio. Estos iones cloruro tiene efecto sobre el potencial crítico de picado dando origen a corrosión localizada por picaduras. Los mares en los trópicos tienen valores de salinidad relativamente altas, el mar mediterráneo tiene 39% y el mar rojo tiene 41%,

mientras que cerca de la costa la salinidad disminuye, particularmente si los mares tienen afluentes importantes de ríos y pocos accesos al océano.⁽¹⁰⁾

El ambiente marino incluye una gran diversidad de sub-ambientes como los océanos, las costas, los mares y las atmósferas marinas. Existen los componentes químicos mayoritarios y los constituyentes minoritarios que incluyen elementos traza, algunos gases disueltos, componentes orgánicos y microorganismos vivos. Componen este medio un total de aproximadamente 77 elementos químicos, de los cuales los mas importantes son aquellos que se encuentran presentes en concentraciones mayores a 1 mg/L.

Las características del agua de mar varían de un sitio a otro. La variación en la salinidad, temperatura, oxígeno disuelto, pH, presión, velocidad de flujo, contaminantes y micro-organismos, que influyen en el comportamiento de los metales expuestos a este medio, esta directamente relacionada con las diferentes profundidades.⁽¹⁰⁾

Los iones y moléculas enlistados en la tabla son mas del 99.85% de los agentes disueltos en el agua de mar.

Ion o molécula	Concentración (g/Kg)
Na ⁺	10.77
K ⁺	0.399
Mg ²⁺	1.290
Ca ²⁺	0.412
Sr ²⁺	0.008
Cl ⁻	19.354
Br ⁻	0.067
F ⁻	0.0013
HCO ₃ ⁻	0.140
SO ₄ ²⁻	2.712
B(OH) ₃	0.416

Tabla 1.1.- Concentración de componentes químicos mayoritarios del agua de mar (Tomado del libro ASM Handbook⁽¹¹⁾)

En la aplicación de la técnica de protección catódica el parámetro más importante es la resistividad y ésta variará con la salinidad y la temperatura. El agua de mar generalmente tiene una resistividad en un intervalo de 16 - 40 ohm-cm. En equilibrio

con el aire, el agua de mar contiene oxígeno disuelto cuya concentración es de alrededor de las 8 ppm.⁽¹²⁾

La máxima velocidad de corrosión del acero al carbono en una disolución de cloruro de sodio se presenta en un intervalo de concentración de 3 y 3.5%,⁽¹³⁾ que es la cantidad aproximada de NaCl que se encuentra en el agua de mar. Véase la curva que se presenta en la Figura 1.3.

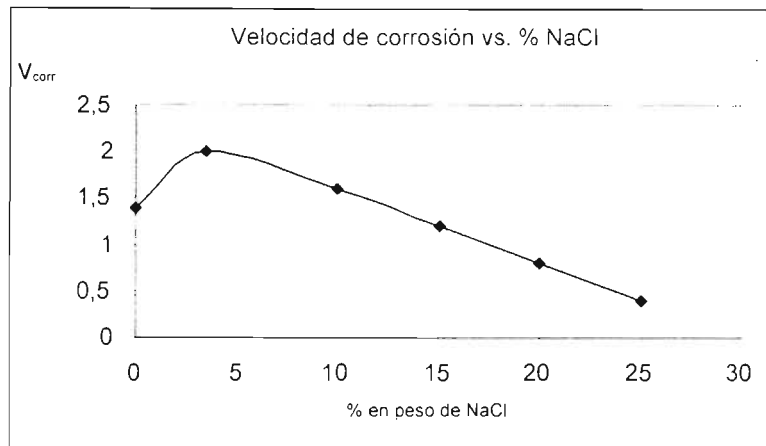


Figura 1.3.- Efecto de la concentración de NaCl en la velocidad de corrosión del acero a temperatura ambiente. (Tomado del libro ASM Handbook⁽¹¹⁾)

1.2.2.- PROBLEMÁTICA DEL FENÓMENO

La corrosión de los metales constituye uno de los principales problemas a los que se ha enfrentado el hombre moderno. Existen diferentes ejemplos en los cuales se puede mostrar el daño que puede causar la corrosión en ambiente marino. Por mencionar algunos se tiene el derrumbe de puentes, daños en alguna estructura de instalaciones marinas, así como el hundimiento de buques.

Considérese la reparación del casco de un buque afectado por problemas de corrosión interna o externa. Además de la reparación de la zona (cuaderna) afectada, se tienen que agregar otros daños importantes como el causado al ambiente por derrame de combustible, más aún si se trata de un buque-tanque, en la mayoría de los casos resulta irreparable. Igualmente un buque que no cuente con sistemas de protección adecuados presentará daños causados por corrosión que pueden llegar a ser muy costosos, por ejemplo, la limpieza y recubrimiento del barco requiere de horas-hombre, y que el barco se encuentre en dique, fuera de navegación. El cambio de la

maquinaria interna y en casos extremos el daño del barco puede provocar su hundimiento arrastrando con ello daños en el ecosistema y, en el peor de los casos, pérdidas humanas.

1.2.3.- CORROSIÓN EN BUQUES NAVALES

Teóricamente, la velocidad de corrosión de barras de acero al carbono totalmente desnudas, inmersas en agua de mar, varía en pequeñas proporciones con la temperatura o la salinidad y es razonablemente constante alrededor del mundo, llegando a ser de 5 milipulgadas por año (mpy).⁽⁸⁾ En la práctica, la velocidad de corrosión es mayor atacando al acero al carbono de manera localizada y generalizada, esto puede atribuirse a una serie de influencias aceleradoras. El acero corroído en agua de mar forma iones ferrosos que se oxidan para después formar iones férricos que forman la herrumbre y que cubre la superficie del acero disminuyendo la velocidad de corrosión.

En el acero pintado la velocidad de corrosión es lenta y el ataque puede llegar a ser uniforme, no siempre; mientras que en el acero desnudo las estructuras pueden sufrir de corrosión uniforme y localizada. Cuando el acero se manufactura, o se encuentra en uso, se cubre con una capa delgada y adherente de humedad, provocando la aparición del óxido, el cual es catódico en comparación al acero. En ambiente marino se le forma una capa de incrustaciones biológicas adherida a la superficie que puede proteger pero a la vez acelerar el proceso de corrosión como se puede observar en la figura 1.4. Una pequeña falla en esta película descubriría con rapidez al acero produciendo una celda de corrosión y con la baja resistividad del agua de mar causaría una rápida y profunda picadura en el metal expuesto.

Recubrir la superficie del acero es un método recomendable para proteger la estructura. Cuando existen zonas que no se pueden pintar, tales como las hélices de barcos o los bloques que están debajo de la quilla, que cuando se encuentran estos casos se presenta simultánea y consecuentemente una velocidad de corrosión rápida, entonces se tiene que buscar otra alternativa como la protección catódica. Los productos de corrosión que se forman generalmente se remueven de manera continua y la velocidad de corrosión aumenta. La velocidad normal del flujo de agua o el

aumento en la velocidad por la hélice en un barco causan este tipo de corrosión acelerada.

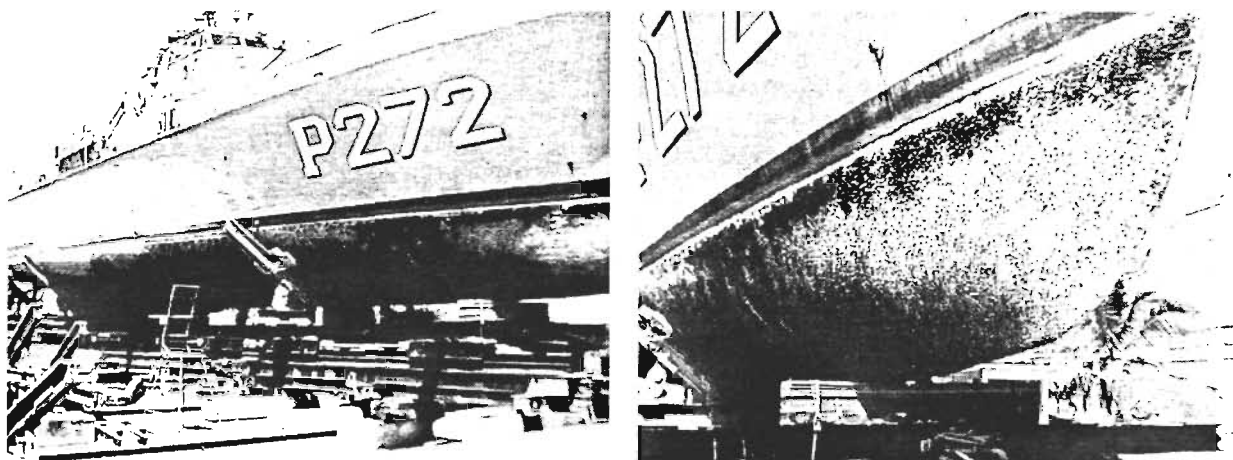


Figura 1.4.- Buque naval en dique para reparaciones mayores y menores. Se puede observar la capa de producto marino en la parte de la obra viva.

Los efectos de la concentración de oxígeno disuelto tienen una relación directa y lineal con la velocidad de corrosión de metales activos, tal como el acero en electrolitos aireados a temperatura constante como el agua de mar. El efecto del oxígeno sobre los metales activo-pasivos, como el aluminio, puede ser totalmente variable. En algunas aleaciones el efecto de la elevada concentración de oxígeno es promover la formación de películas pasivas que retardan el inicio de la corrosión por picaduras. Por otro lado, altas concentraciones de oxígeno favorecen una reacción catódica vigorosa que incrementa la velocidad de corrosión localizada con la propagación de las picaduras después de su inicio.

Para todos los sistemas metálicos, las condiciones de corrosión se presentan cuando la diferencia en el oxígeno disuelto se desarrolla entre dos regiones de la superficie metálica que se encuentre húmeda que entonces estaría provocando una celda de concentración de oxígeno.⁽¹²⁾ La porción de la superficie metálica en la cual la concentración de oxígeno es menor se comporta como el ánodo quedando expuesta a corrosión localizada.

El pH en el mar abierto está en un intervalo de 7.5 a 8.3.⁽¹⁰⁾ Cualquier cambio en este parámetro no tiene efectos directos en la corrosión de las estructuras metálicas. El aumento en el pH localmente se debe a la reducción del oxígeno en la superficie de

cualquier metal y este aumento disminuirá la solubilidad de los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sales, dando origen a depósitos calcáreos. La disminución en el Ph originará que el metal que forma capa pasiva sea susceptible a la corrosión localizada.⁽¹⁰⁾

Los barcos no solamente flotan en agua sino que también una gran cantidad de esta se desplaza alrededor de ellos. La idea esencial es que una cierta porción de áreas del barco están en contacto con el agua. Además, la sal en las atmósferas marinas se acumula en toda la superficie en forma de cristales. La consecuencia de esto son los problemas de zonas con potenciales de corrosión mayores que el casco del buque. Aunque son muchos los componentes metálicos que se encuentran dentro de un barco, ha disminuido el número de aleaciones con que se fabrican estos componentes y por lo tanto se ha tratado de disminuir el problema de corrosión galvánica. Cuando prevalece el ambiente agresivo, la corrosión galvánica ocurre en una pequeña extensión de área que puede llegar a tener serias consecuencias y requiere de atención constante en todos los pasos de diseño, construcción y mantenimiento. La prevención de la corrosión galvánica es importante en la construcción de buques, porque en principio están sujetos al ambiente marino y, por ende, agresivos y segundo porque están diseñados para tener larga vida de funcionamiento.

El oxígeno en el agua de mar es el agente despolarizador y usualmente se encuentra en condición de saturación. La magnitud de despolarización, la velocidad a la cual ocurre y la densidad de corriente requerida para la protección catódica dependerá de la velocidad con la que el oxígeno llegue al cátodo. El movimiento relativo entre el agua de mar y el metal será la influencia principal sobre la transferencia del oxígeno.

La gran mayoría de los cascos de buques navales están pintados de manera metódica y se encuentran protegidos catódicamente hasta donde se encuentran sumergidos. Esta protección catódica intenta proteger a la estructura, usualmente acero, de la corrosión generalizada y también reducir muchas de las formas de corrosión incluyendo la corrosión galvánica. La protección catódica puede detener el proceso de corrosión y entonces las placas del barco no reducirán su espesor, las soldaduras no se consumirán y las picaduras no aparecerán. Por otro lado, la protección catódica puede utilizarse para mantener el acabado de los cascos de los

barcos. El acabado es una propiedad de la película inicial de pintura y la protección catódica retiene y previene la corrosión del metal del casco.

La corrosión tiene lugar por algunos mecanismos de transporte a través de la delgada capa de pintura y la herrumbre que se va produciendo. Si la pintura del casco se desprende, el metal desnudo podría sufrir de picaduras, generalmente con cráteres poco profundos. En general, el comportamiento electroquímico mejorará por el uso de un recubrimiento delgado de pintura y un buen sistema de protección catódica.

La corriente total requerida para proteger un barco no solo varía con su velocidad de desplazamiento sino también con la calidad de la pintura y su correcta aplicación. La densidad de corriente requerida para proteger catódicamente al casco del barco depende de la polarización aplicada y del área de la superficie del metal en el agua de mar. Pintar o colocar otro tipo de recubrimientos en el metal proporcionará una interfase con una gran resistencia y con un sistema de protección catódica solamente será necesaria la corriente de protección catódica para esas imperfecciones del recubrimiento.

La corrosión inducida por el flujo en las zonas del casco que se encuentran sumergidas en el agua de mar (puntales, timones, etc.), no representan ningún problema cuando están bien protegidos, a pesar de que la alta velocidad de los barcos produce una corrosión/erosión que se encuentra dentro de los límites.⁽⁸⁾ Pero en otros casos, aunque se encuentren protegidos, el efecto del flujo es tan agresivo que el daño por erosión puede llegar a ser catastrófico, véase la figura 1.5. Muchos de los problemas de corrosión han disminuido y se atribuye al diseño hidrodinámico y a las fuerzas adyacentes en los bordes de la superficie metálica, así también la protección catódica es un factor que contribuye.

La corrosión galvánica en las tuberías y tanques, en el interior de los buques navales, aumenta significativamente en las áreas de contacto entre diferentes materiales que pudieran ser el casco, los tanques de almacenamiento o las mismas tuberías. Este contacto provoca que el casco, estando protegido catódicamente, no se corra y que los tanques y las tuberías actúen como ánodos.



Figura 1.5.- Efecto del flujo generado por la hélice sobre los componentes de la pala y algunos ánodos ubicados en la parte de popa del buque.

Los tanques y las tuberías internas se encuentran en operación junto con la maquinaria del barco manteniendo una similitud galvánica con los materiales importantes que se encuentran en ellos. Los componentes importantes de las tuberías, como válvulas y bombas, necesitan una cuidadosa selección para poder utilizarlas en medio marino. El hecho de emplear materiales inapropiados producirá irremediablemente la corrosión galvánica. Este tipo de corrosión puede ocurrir cuando el mismo material tiene diferentes condiciones de superficie.

1.3.- PRINCIPIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

Desde que el hombre ha descubierto la forma de obtener metales ha necesitado de métodos de prevención para que los metales extraídos no sufran el problema de corrosión, ya que este fenómeno ocurre por propia naturaleza del metal, al estar en un ambiente dado.

La protección catódica es uno de los métodos que generalmente se ha utilizado para prevenir y controlar la corrosión. En principio puede aplicarse a cualquier sistema metálico inmerso en un electrolito, sin embargo se ha desarrollado en torno a las aleaciones de acero al carbono (Fe-C).^(11,13)

Recordando una reacción de corrosión como la que se presentó en el apartado 1.1.1 en las ecuaciones 1, 2 y 3., y en donde se puede comentar que en ellas existe el rompimiento de hierro en sus propios iones y la respectiva evolución de hidrogeno. En la primera o reacción de oxidación (zona anódica), se produce electrones mientras que la segunda o reacción de reducción (zona catódica), se consume electrones. Cuando se llega a presentar el fenómeno de la corrosión no hay posibilidad de medir la carga eléctrica ya que, la velocidad de la reacción anódica estaría siendo igual que la velocidad de la reacción catódica. En otras palabras la velocidad de producción de electrones es igual a la velocidad de su consumo.

La corrosión electroquímica se lleva a cabo por un mecanismo en la cual se encuentra presente la oxidación de un metal y la reducción de especies en un ambiente acuoso. La reacción de corrosión puede controlarse con la alteración de las dos reacciones electroquímicas. Y esto se puede llevar a cabo por el suministro de electrones al metal desde una fuente externa, y entonces la degradación disminuye.

La protección catódica produce y suministra electrones disponibles a la reacción catódica con el objetivo de disminuir el consumo del metal ferroso. Esto se lleva a cabo por el consumo de un metal alternativo, ánodo de sacrificio, de acuerdo a la reacción de la ecuación 4 conocido como Protección Catódica mediante Ánodos de Sacrificio (PCAS) o por una fuente de corriente directa (rectificador) conocido como Protección Catódica mediante Corriente Impresa (PCCI).

De todo lo anterior se deduce que la protección catódica requiere el desarrollo de electrones para suministrarlos a la estructura que será protegida. Esto se lleva a cabo haciendo una conexión eléctrica entre el material estructural a ser protegido y el material anódico alternativo o rectificador, así como se debe asegurar una conexión electrolítica entre ellos, con el objetivo de completar el circuito eléctrico.

La figura 1.6, presenta una gráfica del potencial (E) vs Log i para una estructura metálica en un ambiente conductor. La reacción anódica está presentada por la línea con el gradiente positivo y representa las características de la corriente anódica. La reacción catódica está presentada por la línea con el gradiente negativo y representa las características de la corriente catódica. Cuando se presenta la corrosión en el punto etiquetado como el potencial de corrosión, E_{corr} , las velocidades de las reacciones

anódica y catódica son iguales en magnitud y opuestas en signo. La corriente anódica total es igual a la corriente catódica total, $|I_a| = |I_c|$, y no hay flujo de corriente en el punto de la corriente de corrosión, I_{corr} .

El objetivo principal de la protección catódica es el suministro de electrones, así como una corriente aplicada, para disminuir la corriente anódica, I_{corr} , a un valor más bajo de corriente anódica. Para llevar a cabo esto, el potencial del metal, E_{corr} , se debe desplazar desde el E_{corr} a E_{anod} , o en su caso a algún valor de E_{aplic} , lo cual reduce la velocidad de corrosión para proporcionar mayor tiempo de vida. Para polarizar (alteración del potencial) el metal desde su E_{corr} hasta E_{aplic} , la corriente correspondiente que se debe aplicar (I_{aplic}), debe ser igual a la diferencia entre la corriente anódica total y la corriente catódica total en el E_{aplic} :

$$I_{aplic} = |I_a| - |I_c| \quad (12)$$

En este punto, E_{aplic} , la corriente anódica, I_a , sería la velocidad de ataque, la cual es significativamente menor que la velocidad de corrosión I_{corr} .

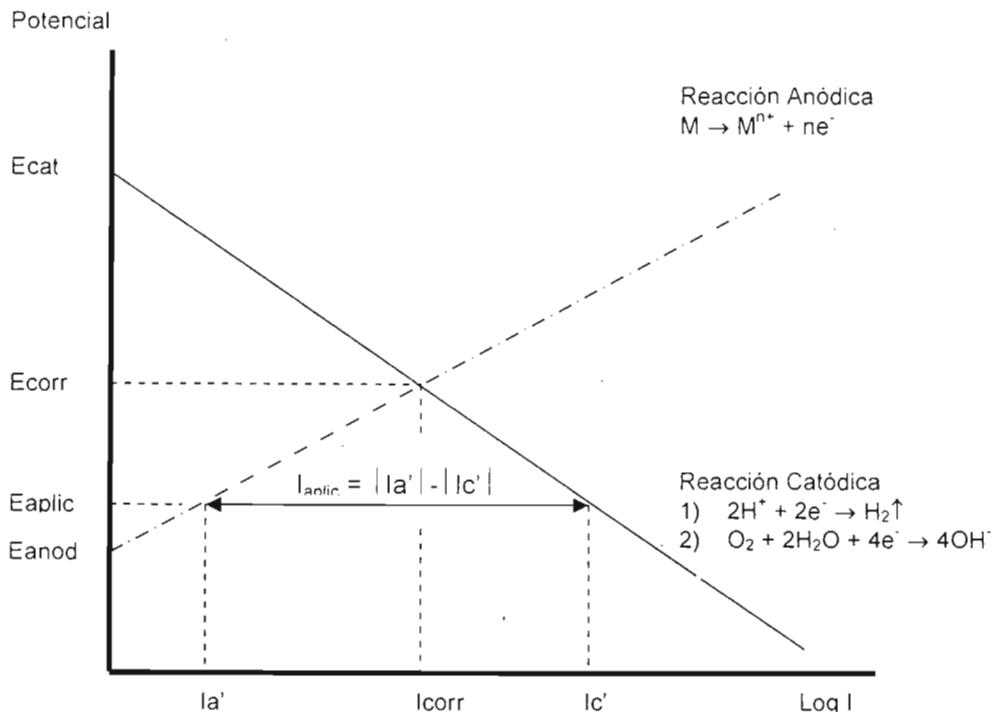
Para llevar a cabo una buena protección el metal tendrá que ser polarizado en la dirección más negativa por debajo del E_{anod} .

Se considera a Sir Humphrey Davy,⁽¹⁴⁾ como el primer personaje que utilizó, en 1820, la protección catódica como medio para proteger los cascos de los buques de la Armada Real Británica.

1.3.1.- PROTECCIÓN CATÓDICA MEDIANTE CORRIENTE IMPRESA

En este sistema de protección catódica se utiliza la corriente suministrada por un rectificador para suministrar la corriente necesaria para la protección de una estructura metálica. Este procedimiento consiste en unir eléctricamente la estructura que se va a proteger con el polo negativo de un rectificador y el positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Los electrodos auxiliares son de chatarra de hierro, aleación de hierro-silicio, grafito, titanio platinado, etc. Es completamente indispensable la existencia del electrolito que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico.

Este sistema de protección tiene la característica de que utiliza como ánodo auxiliar materiales metálicos que en menor o mayor grado se consumen con el paso de la corriente.



1.6.- Diagrama de Evans para mostrar los principios de la protección catódica

1.3.2.- PROTECCIÓN CATÓDICA MEDIANTE ÁNODOS DE SACRIFICIO

Este método de protección utiliza material anódico para proporcionar la corriente necesaria a la estructura a proteger. La protección catódica en aceros de bajo carbono tiene aplicación en tuberías que normalmente transportan gas, aceite, crudo o algún otro agente agresivo para el acero. Aunque usualmente las tuberías así como las estructuras que se encuentran en el medio marino, especialmente los buques, están protegidos por algún tipo de recubrimiento se les suele aplicar la protección catódica como medida de seguridad adicional.

En la figura 1.7 se presenta esquemáticamente la disposición del método de PCAS. De la misma manera, en la figura 1.8 se presenta mediante diagramas de Evans la cinética de esta técnica. En esta figura, la reacción de reducción es la evolución del hidrogeno, de acuerdo a la reacción presentada en la ecuación 2. Se puede observar

que para el material estructural así como para el ánodo galvánico, sus respectivos potenciales de corrosión son: $E_{corr'}$ y $E_{corr''}$. Como $E_{corr''}$ es menor que $E_{corr'}$, entonces existe una diferencia de potencial entre la estructura metálica y el ánodo de sacrificio. Esta fuerza electromotriz (FEM) es la fuerza impulsora para el flujo de electrones del ánodo a la estructura. El potencial de la estructura disminuye (polarizada catódicamente). De acuerdo a lo explicado anteriormente en la figura 1.5, la corriente anódica I_a disminuye y por lo tanto la velocidad de corrosión se hace menor. La corriente total del sistema tiene ligeros cambios debido a la resistividad del medio en el que se encuentra la estructura metálica, y entonces se observará una caída de potencial (I.R). Esta es la diferencia de potencial requerida para mover electrones a través de un medio conductor. El potencial final asumido por la estructura metálica es un potencial entre el $E_{corr'}$ y $E_{corr''}$ tomando en consideración el requerimiento de la caída de potencial.

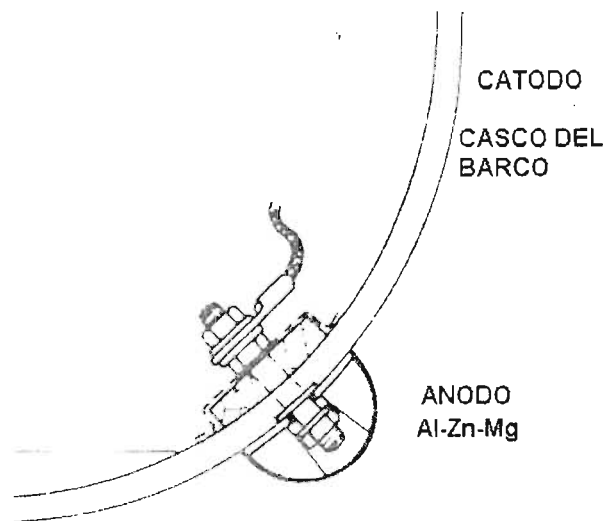


Figura 1.7.- Protección catódica por ánodos de sacrificio.
(Tomado del libro Metal Corrosion in Boats de Nigel Warren⁽⁸⁾)

Existen diferentes criterios que se han desarrollado para evaluar la protección catódica aplicada a la estructura. Para esto la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés), ha propuesto los siguientes criterios de evaluación para estructuras de hierro enterradas, véase también la norma NACE RP-01-69.⁽¹⁵⁾

1.- Obtención de un potencial electroquímico de la muestra enterrada de -850 mV vs. Cu/CuSO₄. Este potencial se recomienda usualmente para una protección efectiva de estructuras de acero en condiciones aeróbicas. Para condiciones anaeróbicas se requiere de un potencial de -950 mV vs Cu/CuSO₄ y esto se debe a la posibilidad de poder presentarse corrosión microbológica.

2.- Para tener una adecuada protección, es necesario polarizar catódicamente a la estructura entre 200 o 300 mV por debajo del potencial de corrosión.

3.- Un cambio mínimo en el voltaje catódico de 100 mV se debe de registrar cuando se interrumpe la corriente y se mide la caída de potencial.

4.- El criterio de la pendiente de Tafel indica que una polarización negativa, descrito por el criterio de las pendientes de Tafel, en la curva E-log I se tiene que registrar.

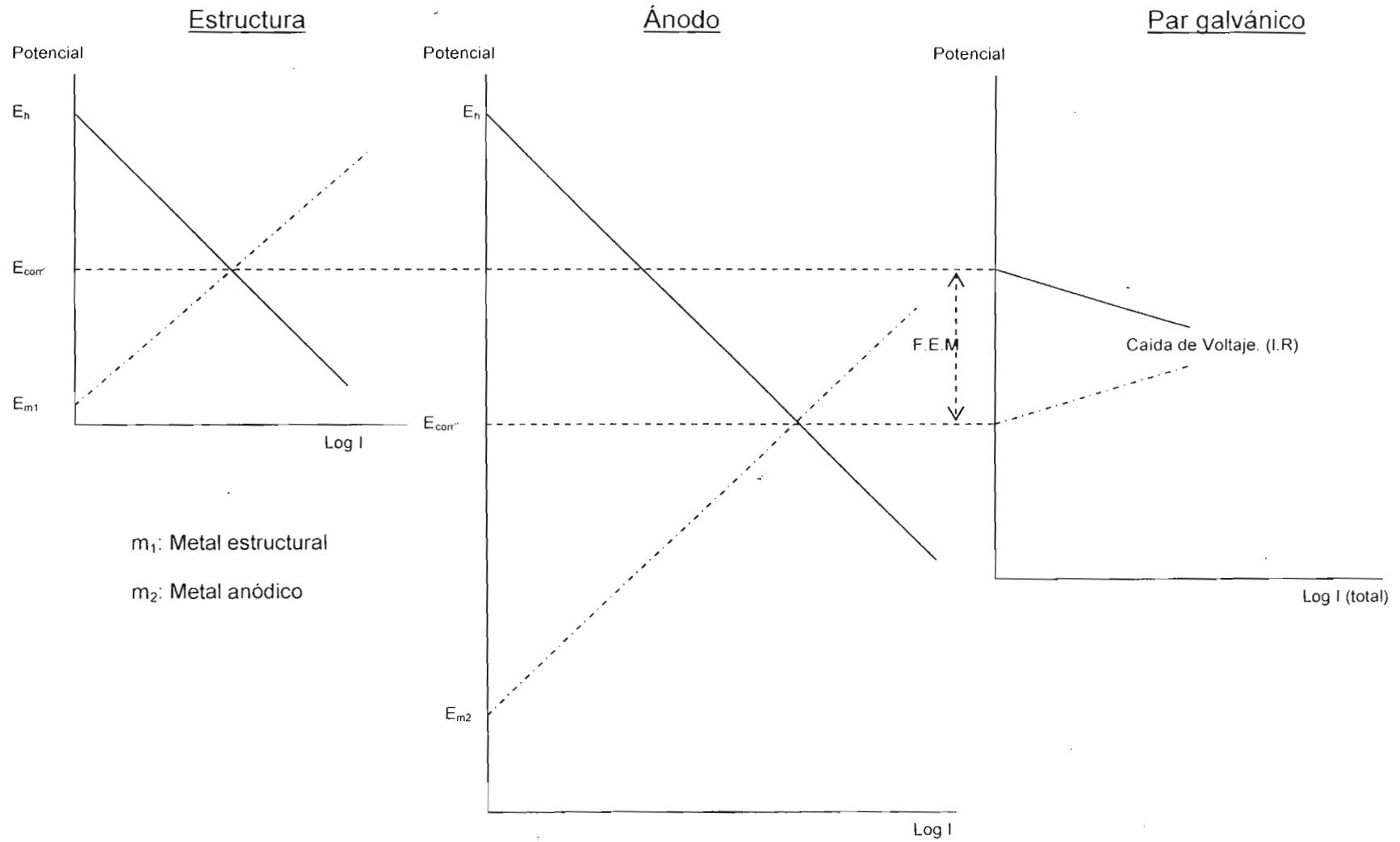


Figura 1.8.- Explicación de la técnica de protección catódica mediante ánodos de sacrificio usando diagramas de Evans.

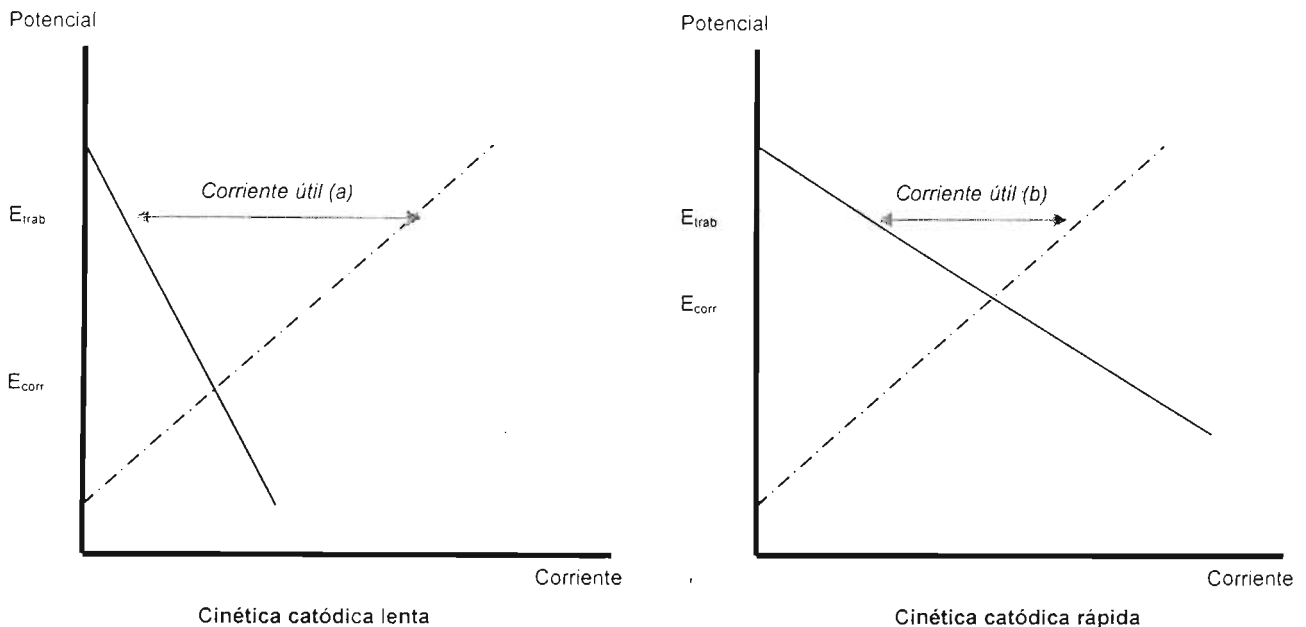
1.3.2.1. MATERIALES PARA ÁNODOS DE SACRIFICIO

Los materiales que se pueden utilizar como ánodos de sacrificio son aquellos que, basándose en la serie electromotriz, cumplen con las condiciones electroquímicas requeridas tales como:

- a) El potencial del ánodo debe de ser lo suficientemente negativo para poder polarizar la estructura relativamente rápido. El uso de varios elementos de aleación es necesario para disminuir el potencial del metal base sin aleación. La composición del material anódico es gran importancia.
- b) La capacidad de drenaje de corriente (CDC), y la eficiencia electroquímica (ϵ), son importantes. La CDC es la corriente que se puede producir por unidad de masa del ánodo (Amp-h/kg). La ϵ del ánodo esta definida como el porcentaje de la capacidad de corriente teórica que se desarrolla en la forma de corriente útil. El significado de la eficiencia del ánodo es que proporciona un medio de predicción de la capacidad del ánodo actual de un material dado bajo condiciones de servicio. Consecuentemente, la CDC y la ϵ deben ser altas para cualquier material anódico.
- c) El ánodo no debe pasivarse como resultado de la formación de la capa pasiva o productos de corrosión.
- d) Un patrón de disolución uniforme es esencial para el desempeño de un buen ánodo de sacrificio. El ataque intergranular podría ser la causa de perdida de material la cual no podría proporcionar corriente útil. Esto se ve reflejado en eficiencias electroquímicas bajas.
- e) El material no debe ser caro y debe estar disponible.
- f) Los ánodos deben tener un proceso catódico lento así como un sobrepotencial anódico elevado (la diferencia entre E_{anod} y E_{corr}) que proporcionará corriente eficientemente. (Véase la figura 1.9)
- g) En algunas aplicaciones, los ánodos con menor densidad tienen mayor ventaja. Como ejemplo se puede presentar el diseño estructural para

plataformas marinas que podría ser menos costosa si el peso de los ánodos fuera menor.

h) Los ánodos sin adición de elementos tóxicos



1.9.- Diagrama para ilustrar el efecto de la cinética catódica., a) cinética catódica lenta y b) cinética catódica rápida .

Este tipo de material anódico debe poseer carácter reductor, ya que de esta manera puede proteger a la estructura metálica. Desde hace tiempo se han venido estudiando una serie de metales y aleaciones que por excelencia cumplen tanto con los criterios electroquímicos como los termodinámicos. Estos materiales son las aleaciones base aluminio, magnesio y zinc.

Ánodos base magnesio: este tipo de ánodos de sacrificio presentan altos potenciales (positivos), tendencias a la autocorrosión (debido a la corrosión intergranular y la formación de micropilas locales) así como bajo rendimiento de corriente (50%). Las impurezas de estos ánodos como son el Fe, Ni y Cu favorecen la desintegración anódica (localizada), sin embargo aleándolo con Al, Zn y Mn se ha observado que se reducen los efectos nocivos de dichas impurezas. ⁽¹⁶⁾

Ánodos base zinc: este tipo de ánodos se han utilizado mucho en ambiente marino sumergidos en el agua de mar. Ciertas impurezas como el Fe (<0.01 %) y Pb (<0.006 %) ocasionan la disminución de la eficiencia electroquímica en el ánodo. Sin embargo, se ha demostrado que al añadir aluminio (0.1 – 0.5 %) se restablecen los valores altos de eficiencia electroquímica que caracterizan a este ánodo.⁽¹⁶⁾

Ánodos base aluminio: este tipo de ánodos, que son aleaciones de aluminio, son ampliamente utilizados para la protección catódica de estructuras sumergidas en agua de mar, a pesar de que tienen tendencia a la pasivación, la presencia de elementos activadores, tales como el mercurio (Hg) e Indio (In), les permite permanecer activos, obteniéndose eficiencias superiores al 90%.⁽¹⁶⁾

La evaluación electroquímica de estos ánodos se realiza de acuerdo a dos normas recomendadas, la DNV RP B401⁽¹⁷⁾ y la NACE TM0190-98.⁽¹⁸⁾

Debido a que este trabajo está enfocado específicamente al uso de aleaciones de aluminio como posible ánodo de sacrificio, se hace una revisión de las características de este material así como sus aleaciones y se presentan en la siguiente sección.

1.4.- COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

1.4.1.- PROBLEMA DEL ALUMINIO. LA CAPA DE ÓXIDO

El aluminio es un material adecuado para su uso como ánodo galvánico debido a su alta capacidad de drenado de corriente, 2980 A-h/kg, su baja densidad y su bajo costo. Sin embargo, el aluminio puro forma una capa de óxido protectora que limitaría el drenaje de corriente y por ende no podría ser considerado para actuar como tal.⁽¹⁹⁾

Como consecuencia de la formación de esta capa de óxido protectora el potencial de corrosión se desplaza en la dirección positiva cuando este se sumerge en un medio salino.⁽¹⁶⁾ La naturaleza de la capa de óxido es generalmente compleja con propiedades de resistencia a la corrosión muy buenas. Para que un material sea un

buen ánodo de sacrificio no se requeriría de resistencia a la corrosión sino que la capa de óxido sea capaz de romperse cuando la demanda de corriente aumente. Debido a esto, cualquier efecto que disminuya la capacidad protectora de la capa de óxido y desactive el material sería muy benéfico para la activación de éste.

1.4.2.- PROPIEDADES DE DISOLUCIÓN

Conocer los mecanismos y procesos de disolución de un material en particular proporcionaría información importante para proponer alternativas, para algún uso en específico, de mejoría para otorgarle alguna otra propiedad. El medio con el cual el presente trabajo está relacionado es el agua de mar y con una solución de NaCl al 3%. La corrosión localizada (picaduras) es la forma más comúnmente encontrada en soluciones de cloruro de sodio o agua de mar. Esto ocurre solamente en la región de pH en la cual la superficie del aluminio está cubierta con la capa de óxido de pasivación (pH 4.5 – 9.0) producida por corrosión. Fuera de este intervalo de pH el ataque es del tipo generalizado.

La combinación de iones cloruro en solución así como la presencia de impurezas, tales como hierro o cobre, que se encuentran en aluminios comerciales son parámetros que pueden propiciar y propagar la picadura.⁽²⁰⁾ La iniciación de una picadura puede ocurrir por varios mecanismos, aunque para generalizar se identifican dos etapas principales en el desarrollo de estos mecanismos:

- a) Nucleación o iniciación de picaduras sobre el metal pasivado.
- b) Propagación o desarrollo de picaduras alrededor de las ya formadas.

El proceso de iniciación de la picadura implica un cambio en la capacidad protectora de la capa pasiva, formada sobre la superficie de un metal, en sitios discretos tanto que puede llevar a cabo la disolución del metal.⁽²¹⁾ Cuando se lleva a cabo la disolución del metal, o se encuentra firmemente establecido, siguiendo alguna ruptura de la capa o los cambios de transientes activación/pasivación, entonces se dice que el proceso de iniciación de la picadura en el sitio particular ha finalizado.⁽²²⁾

Muchos aspectos de corrosión por picaduras están, en su mayoría entendidos y han sido explicados satisfactoriamente tal es el caso del proceso de crecimiento.⁽²³⁾

Algunos otros como el proceso de nucleación son sujeto de controversia. Hoar⁽²⁴⁾ ha mencionado que elementos comunes se encuentran en todos los modelos de picadura, y si un modelo verdadero para la ruptura es desarrollado es probable que contuviera elementos de todos los mecanismos propuestos. Existen algunos grupos de mecanismos de iniciación de picaduras y de los cuales se presentan los siguientes:

- 1.- Desplazamiento del ión adsorbido.
- 2.- Migración iónica o penetración.
- 3.- ruptura de la capa
- 4.- formación de capa salina
- 5.- Acidificación localizada

1.4.3.- EFECTOS DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN CONSTITUYENTES

Se ha observado que el aluminio expuesto a un ambiente salino forma una capa de óxido que lo pasiva. Debido a esto, el metal se funde con otros para obtener aleaciones con diferentes propiedades. Los elementos de aleación son usualmente aquellos que intencionalmente se agregan a una fundición para modificar las propiedades del metal. Sin embargo, los elementos que están presentes como impurezas, también afectan las propiedades de la aleación.

De la tabla 2.2, que se presenta en el apartado 2.2.1, algunos de los elementos presentes con el aluminio en las cuatro muestras de la tesis son: cobre, silicio, hierro, zinc y magnesio. Las cantidades difieren en cada muestra y cada uno de ellos tiene cierta influencia en la aleación. Con la adición de estos elementos, algunos por necesidad y otros por ser impureza del aluminio comercial, se esperaría que tuvieran efectos ideales sobre la aleación como: disminución del potencial de corrosión de la aleación, una capa menos protectora y un ataque de tipo uniforme.

Los efectos de algunos elementos de aleación se describen a continuación:

- a) **Cobre:** se encuentra presente en 0.006 – 0.01 % en todos los ánodos comerciales. Este elemento es catódico con respecto al aluminio y reduce su resistencia a la corrosión. La corrosión localizada tiende a ser mayor debido a altas concentraciones de cobre.⁽²⁵⁾

- b) **Silicio:** este elemento es la impureza más abundante en el aluminio, formando sílica o silicatos en la bauxita.⁽²⁵⁾ También es catódico respecto al aluminio, y tiene un efecto pequeño en el potencial de electrodo cuando se encuentra en solución sólida.⁽²⁰⁾ Este elemento tiende a formar intermetálicos con otros elementos tales como el cobre o hierro. Estos intermetálicos son más nobles que el aluminio y tienden a promover la corrosión por la formación de celdas locales, disminuyendo así la eficiencia electroquímica.
- c) **Hierro:** este viene presente como una impureza en el aluminio. Se trata de eliminar en la mayor parte posible a este elemento con el objetivo de disminuir la formación de intermetálicos. Estos intermetálicos de hierro forman zonas catódicas promocionando así corrosión localizada.
- d) **Zinc:** con la adición de este elemento, aproximadamente en 2% en peso, se logra disminuir el potencial de electrodo de la aleación de -800 mV a -1000 mV contra un Electrodo de Calomel Saturado (ECS). Cuando el contenido es de 5% en peso disminuye el potencial a -1100 mV vs ECS.⁽²⁶⁾ Con adiciones mayores no tiene el mismo comportamiento. Este elemento tiende a prevenir la formación de la capa pasiva y no tiene un efecto apreciable sobre el tamaño de grano manteniendo la eficiencia electroquímica del ánodo.⁽²⁷⁾
- e) **Magnesio:** proporciona una disminución de potencial de electrodo, ya que este metal posee el potencial de corrosión más negativo de todos los elementos mencionados. Debido a la adición de este elemento se puede tener corrosión intergranular y disminuir la eficiencia electroquímica debido a la auto-corrosión.

1.4.4.- ALEACIONES Al-Zn-Mg

En los años sesentas, Schreiber y Reading⁽¹⁹⁾ desarrollaron una aleación Al-Hg-Sb con un potencial relativamente negativo y una eficiencia electroquímica del 95%. Años más tarde, el mismo Schreiber⁽¹⁶⁾ presenta un programa de ensayo didáctico sobre aleaciones de aluminio como ánodos de sacrificio. Reading and Newport,⁽²⁸⁾ indicaron que el estaño (Sn), galio (Ga) y el cadmio (Cd) entre otros, también activan al aluminio en agua de mar, pero indiscutiblemente la aleación Al-Zn-In y Al-Zn-Hg son los ánodos galvánicos comunmente empleados para el servicio marino. La aleación Al-Zn-

Hg fue todo un éxito en su tiempo ya que no presentaba una capa pasiva debido a la activación, eficiencia electroquímica del 95% y corriente galvánica alta para protección de estructuras de acero.^(16,28) En pruebas realizadas en campo esta aleación indicaba una alta y reproducible eficiencia electroquímica, potencial y drenaje de corriente estable además de que se corroía uniformemente.^(29,30) Sakano et al.⁽³¹⁾, en los mismos años sesentas, desarrollaron paralelamente un ánodo de Al-Zn-In con una eficiencia superior al 90%, aunque la corrosión no fue uniforme y se tuvo que adicionar una pequeña cantidad de cadmio (Cd) para controlar la morfología de disolución.

También, Despic⁽³²⁾ y Salleh⁽³³⁾ corroboraron la acción de estos elementos "activadores", en sus respectivos trabajos, en un medio neutro que contenía cloruros. Sin embargo, los buenos resultados que se han obtenido contrastan con el daño que se podría causar al medio ambiente debido a la adición de mercurio e indio, ya que son elementos pesados y tóxicos.

Debido a esta problemática, la actividad en este campo de trabajo se ha incrementado por el interés de desarrollar una aleación alternativa que, teniendo las mismas características electroquímicas, esté libre de elementos contaminantes para satisfacer las demandas ambientales y de contaminación.

Una de estas aleaciones alternativas y que se están estudiando para su uso como ánodos de sacrificio son las aleaciones Al-Zn-Mg, las cuales han sido abordadas por algunos autores.⁽³⁴⁻³⁸⁾

Barbucci y col.⁽³⁴⁻³⁶⁾ en sus diferentes trabajos abordaron las aleaciones Al-Zn-Mg llevando a cabo diferentes estudios sobre el efecto de los compuestos intermetálicos en la activación de estas aleaciones así como la relación de los resultados microestructurales con los electroquímicos. Concluyeron que la presencia del eutéctico ($\alpha+\tau$) tiene un papel relevante en la activación del electrodo de aluminio así como llevar a cabo una dispersión de la fase τ en la matriz resultaría en una buena eficiencia electroquímica. Los intermetálicos hallados son los responsables del rompimiento de la capa pasiva formada sobre la superficie de la aleación y lo más importante es que se requiere un contenido mínimo de 5 % atómico de Mg y Zn en la aleación para desarrollar una cantidad apropiada de compuestos intermetálicos que provoquen el rompimiento de la capa pasiva y su respectiva activación anódica.^(34, 36)

En otra publicación obtuvieron varias aleaciones como las de Al-Ca-Zn, Al-Ca-In y Al-Zn-Mg con el objetivo de evaluar la influencia de las fases intermetálicas sobre la activación de las aleaciones fabricadas. Ellos concluyeron que el calcio tiene un efecto de despolarización anódica sobre el aluminio.⁽³⁶⁾

Talavera y col.⁽³⁷⁾ desarrollaron aleaciones Al-Zn-Mg, partiendo de algunos resultados de Barbucci y col. pero con adiciones de litio. A estas aleaciones se le practicaron pruebas de eficiencia electroquímica mediante la norma DNV RP-B401 y durante el tiempo de exposición se le practicaron ensayos de impedancia electroquímica. En sus resultados destacan que la presencia de una fase secundaria afecta severamente, disminuyendo la eficiencia electroquímica, el comportamiento electroquímico de la aleación.

Valdez y col.⁽³⁸⁾ estudiaron el ámbito microestructural de las aleaciones que abordaron Talavera y col.⁽³⁷⁾ y encontraron que estas aleaciones presentan dos tipos de especies en los espacios interdendríticos y los cuales corresponden al eutéctico α -Al + $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ y precipitados de Mg_7Zn_3 así como de δ -AlLi en la matriz α -Al. Concluyen que las próximas investigaciones deberían estar enfocadas sobre el papel que juegan estas fases intermetálicas halladas ya que esto podría resultar en la prevención de la formación de una capa protectora y promocionaría una disolución uniforme.

1.5.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.5.1.- TÉCNICAS DE SUPERFICIE

1.5.1.1.- 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 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.

Principio:

Cuando se hace incidir suficiente energía sobre la superficie del metal, cada elemento emite un espectro discreto de líneas propias en forma de radiación. Se pueden reconocer los elementos mediante cada una de las longitudes de onda características y determinar la cantidad de ellos por la intensidad. La ventaja del análisis espectral estriba en que permite determinaciones cualitativas o cuantitativas de casi todos los elementos de una muestra. Así se reduce a un mínimo el tiempo necesario para un análisis completo. La resolución de los espectros en las distintas líneas de los elementos, necesaria para el análisis espectral, se obtiene mediante la descomposición óptica con prismas o redes y una imagen focal de la radiación de los átomos excitados.⁽³⁹⁾

Según la magnitud de la energía de excitación utilizada los espectros se encuentran en distintos intervalos de ondas:

- en la excitación por chispa o arco del análisis espectral de emisión, la región espectral se halla entre 200 y 750 nm, es decir, en el intervalo comprendido entre el ultravioleta y el visible.
- Para el análisis por fluorescencia de rayos X se realiza la excitación con rayos X. En intervalo espectral de esta radiación utilizada en el análisis se halla comprendido entre 2 y 0.02 nm.

El análisis espectral no es un método absoluto, es decir, los procedimientos deben ser calibrados después de fijar las condiciones de excitación de los espectros con muestras patrón de composición exactamente conocida. Se fijan, en este caso, las condiciones peculiares de la prescripción o norma de trabajo establecida.

Aplicaciones:

La aplicación de esta técnica analítica no está limitada a zonas de concentración concretas.⁽³⁹⁾ Es utilizada para el análisis de aluminio puro y de aleaciones de forja y laminación, como también de aleaciones para moldeo. Sin embargo, la calibración 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.

1.5.1.2.- MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura con sistemas ópticos y de iluminación que 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 que producen contrastes en la imagen. Esta investigación se suele denominar metalográfica, ya que los metales fueron los primeros en ser examinados con esta técnica.

Para revelar los detalles importantes de la microestructura es necesario preparar cuidadosamente las superficies. Esta debe desbastarse y pulirse. Esta condición se consigue utilizando papeles abrasivos y polvos cada vez más finos. Se revela la microestructura tratando la superficie con un reactivo químico apropiado en un procedimiento denominado ataque, que se lleva a cabo con diferentes soluciones.^(40,41)

Principio:

La información que se puede obtener es mediante el análisis con transmisión o reflexión de luz de la materia. El principal componente de cada sistema consiste de una fuente de luz, un condensador, un sistema de lentes y una pieza ocular a través del cual se observa al espécimen. El intervalo de aumentos se extiende de 10X hasta cerca de 1500X, con un límite de resolución de cerca de 0.2 micrones. Existe una amplia variedad de equipo periférico para obtener y cuantificar el procesamiento de imágenes. Se pueden obtener varios tipos de imágenes dependiendo de la aplicación, incluyendo la luz transmitida y reflejada, luz polarizada, campo brillante, campo oscuro, contraste de interferencia diferencial y contraste de fase.

Aplicaciones:

El uso de la microscopía óptica tiene una amplia área de aplicación en disciplinas científicas. En el caso de la microscopía de luz reflejada, se usa en la observación de especímenes metalúrgicos pulidos para la determinación de inclusiones o distribución del tamaño de grano.^(42,43) 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.

1.5.1.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El principal uso de un Microscopio Electrónico de Barrido es el estudio de la topografía superficial de muestras sólidas y su resolución se encuentra típicamente entre 1.5 y 3.0 nm, aproximadamente dos órdenes de magnitud mejor que un microscopio óptico y un orden de magnitud menor que el microscopio electrónico de transmisión. Las imágenes de MEB con frecuencia son preferidas en lugar de imágenes ópticas debido a la profundidad de campo.^(44,45) Solamente pueden ser estudiados materiales sólidos en los cuales los materiales eléctricamente conductores se pueden examinar directamente; mientras que los no conductores requieren de un recubrimiento

conductor delgado. El tamaño de la muestra está limitado a especímenes con un diámetro de 10 cm.

Principio:

Un haz de electrones que pasa a través de una columna al vacío se enfoca por lentes electromagnéticas sobre la superficie del espécimen. Entonces, el haz se pasa sobre la superficie del espécimen en sincronía con un haz proveniente de un tubo de rayos catódicos. La emisión de electrones secundarios (retrodispersados), desde la muestra se usa entonces para modular la brillantez del haz del tubo de rayos catódicos para formar la imagen. La imagen que aparece en la pantalla representa las características de la probeta. Equipado con accesorios, se consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas.^(46,41)

Aplicaciones:

El MEB ha sido aplicado a metales, cerámicos, polímeros, composites y materiales biológicos. Las superficies naturales de los materiales pueden ser estudiadas en sus características interiores expuestas por fracturas o seccionadas. Se han desarrollado instrumentos para llevar a cabo la observación de la muestra bajo una variedad de condiciones ambientales.

1.5.1.4.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta técnica tiene diferentes aplicaciones dependiendo del objetivo de la investigación. La difracción de rayos X se usa para obtener información de la estructura, composición y estado de materiales policristalinos. Las muestras pueden ser polvos, sólidos, películas de óxido, etc. La cantidad mínima de materia requerida son unos pocos miligramos. Sin embargo, se alcanza una gran exactitud si se cuenta con un gramo de muestra. Existen restricciones sobre la dimensión de la muestra si es que la muestra deberá de ser montada. Esto es debido a que algunos equipos pueden examinar en piezas grandes que no deben exceder del tamaño del portamuestras.⁽⁴⁶⁾

Principio:

Si un haz de rayos X monocromático se dirige a un material cristalino, se observa una reflexión o difracción de los rayos X en varios ángulos con respecto al haz primario. La relación entre la longitud de onda del haz de rayos X, λ , el ángulo de difracción, 2θ , y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina, d , está dada por la conocida Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\phi \quad (13)$$

donde n representa el orden de difracción. De esta ecuación se puede calcular las distancias interplanares del material cristalino que está siendo estudiado. Los espacios interplanares dependen solamente de la dimensión del cristal de la celda unitaria, mientras las intensidades de los haces difractados son una función de la disposición de los átomos en la celda unitaria.

Aplicaciones:

Algunas aplicaciones típicas son la identificación de fases desconocidas sobre los picos cristalinos, estudios de temperatura variable, mediciones precisas de constantes de red y esfuerzos residuales, además del refinamiento de coordenadas atómicas.^(47,41)

Para identificar compuestos en unos productos de polvos es necesario el análisis de los patrones de difracción para determinar el tamaño del cristal, el grado de cristalinidad de materiales que han sido solidificados rápidamente, la composición de fases de la región superficial de metales y cerámicos junto con otros parámetros asociados al estado de materiales cristalinos.

1.5.2.- TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**1.5.2.1.- 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}), véase la figura 1.10. 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.^(48,49,50,51)

$$I_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta}{R_p} \quad (14)$$

La constante β se puede obtener de manera experimental si se conocen las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica (b_a y b_c , respectivamente).

En muchas ocasiones no es posible obtener los valores exactos de b_a y b_c para un sistema de corrosión en particular, en estos casos, es posible encontrar valores de β reportados en la literatura.⁽⁵²⁾

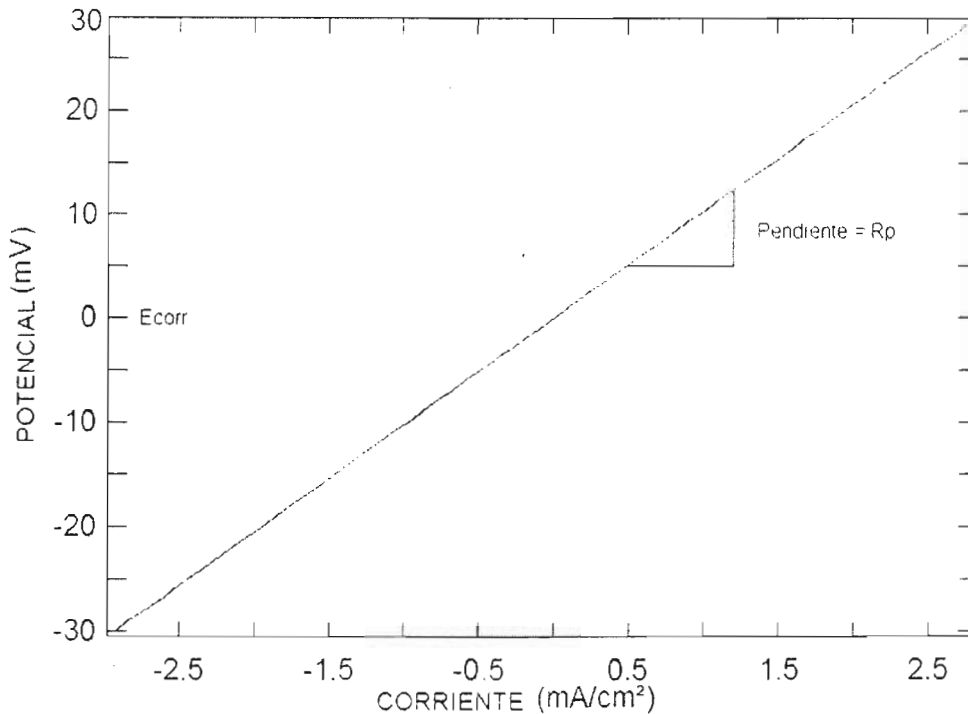


Figura 1.10.- Recta esquemática de la técnica: Resistencia a la Polarización.
(Gráfica experimental de acuerdo a la norma ASTM G59-97⁽⁵³⁾.)

Para otros casos, cuando las reacciones anódica y catódica del proceso de corrosión se encuentran controladas por activación, suele utilizarse un valor de β igual a 26.08 mV, en donde los valores de b_a y b_c son de 120 mV por década de corriente.

Para llevar a cabo un estudio experimental con esta técnica y bajo un procedimiento se debe utilizar la norma ASTM G59-97.⁽⁵³⁾

La corriente de corrosión I_{corr} , se puede relacionar de manera directa con la velocidad de corrosión de acuerdo a expresión de la ecuación 15:

$$Velocidad \dots de \dots corrosión = \frac{(0.13)(I_{corr})(P.E)}{d} \quad (15)$$

donde:

P.E: Peso equivalente de las especies que se corroen.

D: Densidad de las especies que se corroen.

I_{corr} : Densidad de corriente de corrosión, medida en A/cm^2 .

En esta técnica, si se aplica un pequeño voltaje ($\Delta E = \pm 30 \text{ mV}$)⁽⁵³⁾ 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. Esta falta de exactitud es la principal limitación del método, pero regularmente su margen de seguridad es adecuado.

Desde hace años se han comercializado diversos equipos de medición de corrosión basados en esta técnica, estos son poco voluminosos y apropiados para la determinación *in situ* de las velocidades instantáneas de corrosión. Debe hacerse notar que las mediciones experimentales de R_p incluyen resistencias óhmicas tales como: la capa de electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, las capas superficiales, los hilos eléctricos, etc. El error de la no compensación de estas resistencias la hace poco recomendable.

Sin embargo, la evaluación de la I_{corr} a partir de la R_p , de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción, lo cual influye en los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial.

Algunos factores que pueden influir en las mediciones de la R_p son:

1.- En un medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal y la adsorción de H_2 en el seno de la misma solución, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando los valores medidos de la R_p .

2.- La adsorción de los productos de corrosión formados en el proceso de disolución anódica. El grado de cubrimiento de éstos es independiente de diferentes parámetros específicos del sistema como: *potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.*

3.- En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema de corrosión debido a los procesos redox y de adsorción.

Otro factor muy común que causa un margen de error muy alto en las mediciones de R_p es la velocidad de barrido. Mansfeld y Kending⁽⁵⁴⁾ han discutido ampliamente la importancia de escoger correctamente la velocidad de barrido potenciodinámico para las mediciones de R_p .

Observaciones:

A una velocidad de barrido de 0.1 mV/seg para un intervalo de potencial de 50 mV se requiere menos de 10 minutos. La rapidez de las mediciones permite que la R_p sea útil para experimentos tales como la evaluación de un inhibidor. Dado que el potencial aplicado es muy pequeño, la superficie del espécimen no se ve afectada considerablemente por el experimento, por lo que es posible realizar más de una medición para la misma muestra. Para obtener resultados más precisos, las pendientes de Tafel, b_a y b_c , deben ser determinadas de manera independiente a partir de una curva de Tafel. Experimentalmente, los datos de polarización lineal pueden exhibir una curvatura significativa en el intervalo de 10-20 mV a partir del potencial de corrosión. Esta desviación de la linealidad está teóricamente reconocida por varios autores.⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾

Ventajas⁽⁵⁸⁾:

Es una técnica no destructiva, ya que emplea bajas perturbaciones.

La velocidad de corrosión 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.

Desventajas:

Es necesario determinar las constantes de Tafel, b_a y b_c , de manera independiente, esto es mediante la técnica de Extrapolación de Tafel.

El potencial deberá permanecer estable.

Además, no se deben producir caídas óhmicas apreciables ya que si llegara a suceder la técnica sería poco recomendable.

Velocidad de barrido adecuado.

1.5.2.2.- EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

La técnica de Extrapolación de Tafel se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (I), esta relación es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Esta técnica se utiliza para determinar las velocidades de corrosión mediante curvas de polarización anódica y/o catódica.

La principal ventaja y desventaja de este método, que se deriva de los estudios llevados a cabo por Wagner y Traud, y que tiene una amplia aplicación en la práctica, reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones aplicadas. ^(1,59,60)

La extrapolación de Tafel es usada para polarizaciones mayores de 50 mV, y al menos, hasta polarizaciones de 500 mV en dirección anódica y catódica. El método, no es más que la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual al E_{corr} .

Es conveniente que la zona lineal en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, proporcionando en este punto de intersección, la I_{corr} . Véase la figura 1.11. ⁽⁶¹⁾

Cuando en un proceso de corrosión el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite.⁽⁶²⁾

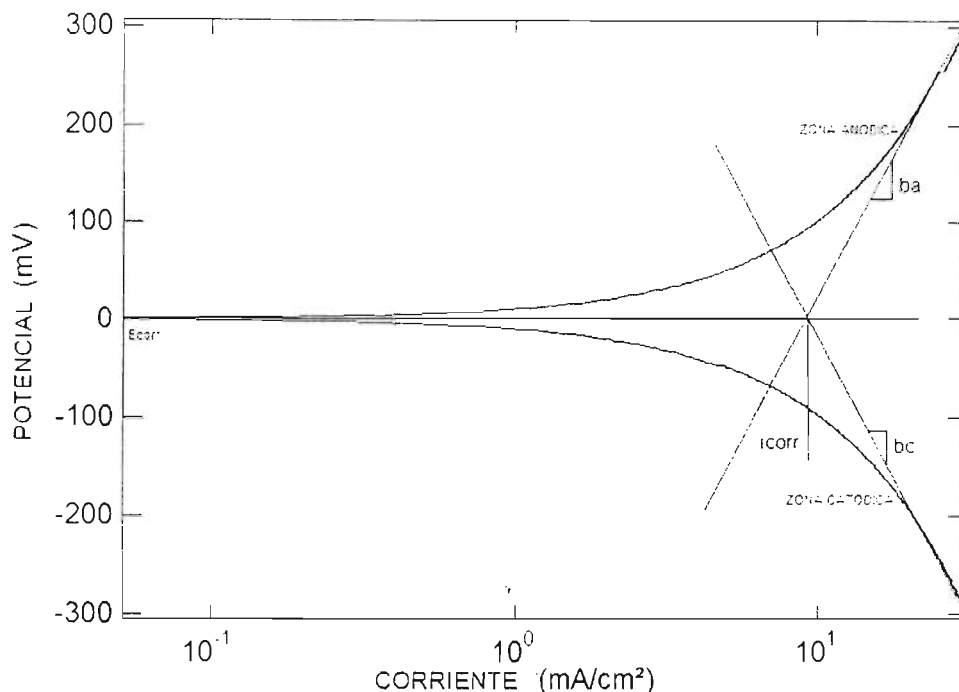


Figura 1.11.- Curva esquemática de la técnica: Extrapolación de Tafel.
(Gráfica experimental de acuerdo a la norma ASTM G59-97⁽⁵³⁾.)

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión está determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión, como se presenta en la expresión de la ecuación 16:

$$I_{corr} = I_{anod} \text{ (cuando } : E_{irab} = E_{corr} \text{)} = I_{ldO_2} \quad (16)$$

donde I_{ldO₂} es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno.

1.5.2.3.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

Es una técnica electroquímica de estado estacionario en donde se usa una señal de corriente alterna con un estímulo de frecuencia variable a una cierta amplitud de señal registrando la respuesta a dicho estímulo. Varios autores han propuesto esta técnica para diferentes investigaciones ya que es una herramienta muy útil para estudios electroquímicos.⁽⁶³⁻⁶⁸⁾

Principio:

La espectroscopía de impedancia emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, aproximadamente entre 5-10 mV, a un intervalo de frecuencias suficientemente amplio que permita detectar la mayor parte de los procesos que tienen lugar en la interfase metal/electrolito.⁽⁶⁹⁾ La respuesta del sistema es otra señal de tipo sinusoidal, proporcional a la perturbación con la misma frecuencia que la señal incidente más una serie de armónicos secundarios. De esta manera, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia dada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias". Dado que la técnica de impedancia electroquímica sólo estudia el comportamiento lineal,⁽⁷⁰⁾ únicamente se considera el armónico fundamental que posee la misma frecuencia que la perturbación incidente. 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. Véase las siguientes ecuaciones:

$$E = E_{\max} \text{sen} \omega t \quad (\text{señal de perturbación}) \quad (17)$$

$$I = I_{\max} \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (\text{respuesta del material}) \quad (18)$$

donde: E es el potencial, I es la corriente, E_{\max} es la amplitud máxima del potencial, I_{\max} es la amplitud de la corriente, ω es la frecuencia angular de la corriente alterna, θ es el ángulo de fase y t es el tiempo.

En este caso se define la impedancia como la relación entre la señal de voltaje de entrada (E) y el flujo de corriente de respuesta (I), su módulo es:

$$Z = \frac{E}{I} \quad (19)$$

siendo θ el ángulo de fase entre E y I .^(71, 72-75) Entonces:

$$Z_{real} = Z \cos \theta \quad (20)$$

$$Z_{imag} = Z \sen \theta \quad (21)$$

Finalmente, la impedancia del sistema es:

$$Z = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (22)$$

El modulo de la impedancia está dada por:

$$Z = Z_{real}^2 + Z_{imag}^2 \quad (23)$$

El ángulo de fase para cada frecuencia esta definido por:

$$\tan \theta(f) = \frac{Z_{imag}(f)}{Z_{real}(f)} \quad (24)$$

Las ecuaciones 20, 21, 23 y 24, indican las relaciones entre los datos reportados por los equipos de EIE, los cuales sirven de base a las dos principales formas de presentación de resultados de EIE, diagramas de Nyquist y Bode.

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 (ARF). Este último tiene dos canales que permiten medir simultáneamente el potencial y la corriente.

La figura 1.12 presenta el diagrama de circuito para medición con tres electrodos. El diagrama asume un potencióstato de tres terminales los cuales corresponden al electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER), y un contraelectrodo o electrodo auxiliar (EA).

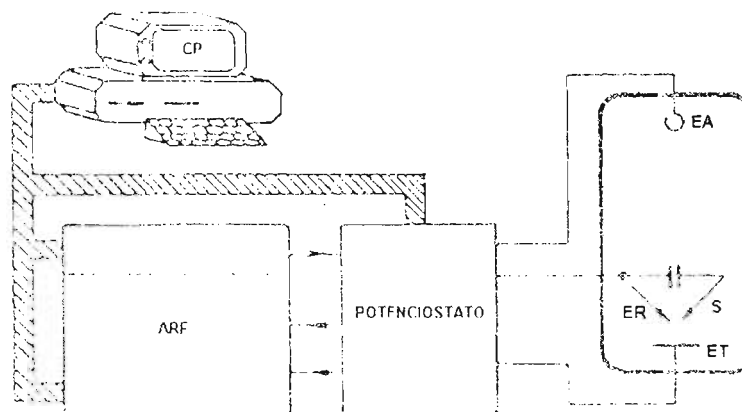


Figura 1.12.- Medición de la impedancia con un analizador de respuesta en frecuencia, bajo control de potencial. (Tomado de Mansfeld y Lorenz.⁽⁹⁰⁾)

Representación de los datos:

La interpretación teórica de las medidas de impedancia electroquímica se apoya en modelos. 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. En ciertos casos la impedancia de un sistema electroquímico corresponde a la de un circuito eléctrico equivalente compuesto por elementos pasivos. Un circuito equivalente no reemplaza por lo tanto a un modelo físico, se trata más bien de una herramienta práctica que permite a menudo visualizar mejor el comportamiento eléctrico de un electrodo. En algunos casos, un circuito equivalente facilita la simulación numérica de la impedancia.^(76, 78)

El vector de la impedancia se puede representar gráficamente de varias formas: mediante el diagrama de Argand (figura 1.13) 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 vs la imaginaria en función de la frecuencia (figura 1.14) y mediante la representación de Bode en la que se obtiene el módulo de la impedancia frente a la frecuencia con el ángulo de fase (figura 1.15). La impedancia en el plano complejo es muy útil desde el punto de vista del análisis del mecanismo, ya que permite analizar el número de constantes de tiempo de cada uno de los mecanismos implicados, mientras que la representación de Bode

muestra la variación del módulo de la impedancia o del ángulo de fase frente a la frecuencia (figura 1.15). El primero de ellos se caracteriza por la existencia de dos rectas horizontales, uno a altas frecuencias que representa la resistencia del electrolito, 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 empleando la ecuación de Stern-Geary, véase la ecuación 14.

El segundo diagrama que muestra el ángulo de fase frente a la frecuencia es el más útil obtener información en aquellos sistemas que presentan varias constantes de tiempo, las cuales, una o mas de ellas, pueden cambiar con el tiempo o con el potencial.^(78,79)

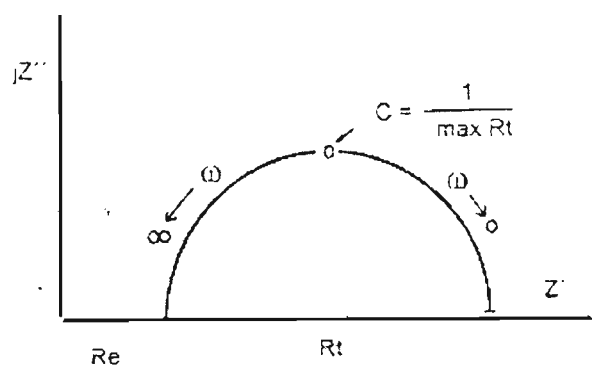
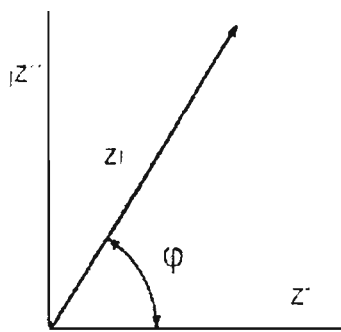


Figura 1.13.- Diagrama de Argand.

Figura 1.14.- Diagrama de Nyquist.

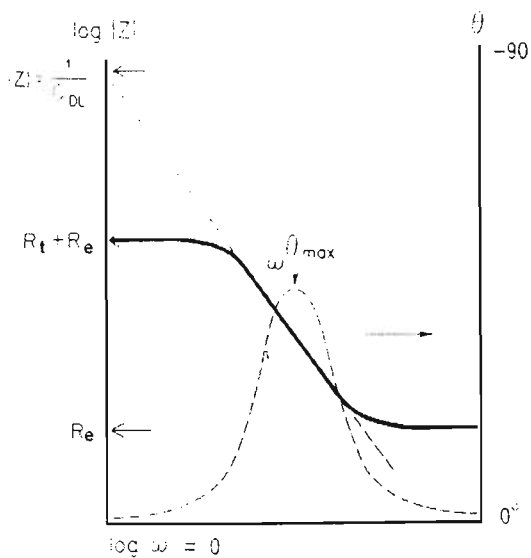


Figura 1.15. Representación de Bode.

Elementos de circuitos eléctricos

Para estudiar un sistema a través de la relación entre señales de excitación y respuestas, se puede representar mediante un modelo o circuito equivalente constituido por una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitores, inductancias, etc.) que forman un circuito eléctrico y presentan un comportamiento similar al del sistema estudiado. El circuito equivalente describe con aproximación el comportamiento de dicho sistema en cuanto a sus relaciones causa-efecto y es útil para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia.

La elección del modelo para representar un sistema entraña un compromiso entre la complejidad del modelo seleccionado y la proximidad con que éste representa el comportamiento del sistema real. En la práctica, los espectros obtenidos de un sistema electroquímico pueden relacionarse con uno o más circuitos equivalentes. Se debe tener la capacidad de eliminar los incorrectos y relacionar las propiedades físicas y químicas con los valores numéricos para el modelo elegido.

Para llevar a cabo un modelo, es necesario tener conocimiento de los elementos eléctricos que se pueden utilizar como son:

* Resistencia (R).

Es la oposición que pone un conductor al paso de corriente eléctrica. La impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia, donde:

$$Z = R \quad (25)$$

* Capacitor (C).

Este dispositivo almacena carga eléctrica, sin permitir el flujo continuo de corriente. La construcción de un capacitor típico consta de dos platos paralelos separados por un aislante. La carga eléctrica se puede almacenar por atracción electrostática, entre los dos platos, cuando la diferencia de potencial entre ellos cambia.⁽⁸⁰⁾ En las series de tiempo, la relación entre el potencial y la corriente para un capacitor, esta dada por:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (26)$$

Mientras que en la serie de frecuencia (dominio de frecuencia) es:

$$V = \frac{I}{j\omega C} \quad (27)$$

La relación entre la impedancia del sistema de corrosión y un capacitor, en la serie de frecuencia, es:⁽⁷⁴⁾

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (28)$$

* Inductor (L).

Los inductores son dispositivos que resisten los cambios en corriente. Estos, casi invariablemente, consisten en rollos de un conductor. La impedancia de un inductor aumenta con el aumento de la frecuencia. En las series de tiempo, la relación entre el potencial y la corriente para un inductor, esta dada por:

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad (29)$$

Mientras que en la serie de frecuencias (dominio de frecuencias) es:

$$V = j\omega L I \quad (30)$$

La relación entre la impedancia del sistema de corrosión y un Inductor, en la serie de frecuencia, es:

$$Z = j\omega L \quad (31)$$

* Elemento de Fase Constante (EFC).

Este elemento es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. Donde la impedancia de un EFC esta dada por la siguiente expresión:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n} \quad (32)$$

Cuando n es igual a cero, entonces el EFC es un una resistencia, cuando n es igual a 1, el EFC es un capacitor, Cuando n es igual a 0.5, sucede la impedancia de Warburg, a altas frecuencias.

El uso del EFC en estudios de corrosión ha causado mucha controversia. Pajkossy en 1994,⁽⁸¹⁾ Amaral y Muller en 1999,⁽⁸²⁾ han mencionado que el EFC se le puede atribuir a la rugosidad del electrodo de trabajo, lo cual produce una distribución no uniforme de la densidad de corriente. Hsu y Mansfeld en 2001,⁽⁸³⁾ han publicado que el EFC al estar presente en un circuito eléctrico, ayuda a que el ajuste entre el espectro de impedancia experimental y el simulado sea mejor. Pero dicho elemento no proporciona información referente a las propiedades físicas del proceso corrosivo en estudio.

* Impedancia de Warburg

Algunas veces la velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada por la difusión de uno o más reactantes, del seno de la solución hacia la superficie del metal, o bien, la difusión de estos reactantes en la interfase metal-electrolito. Esta situación se puede llevar a cabo, cuando el reactante se suministra en forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, y entonces un proceso de difusión o transferencia de masa empieza a ser el proceso dominante de la reacción. Como ejemplo se puede mencionar a las superficies cubiertas con productos de limitada solubilidad.

Otro ejemplo es la corrosión del acero en agua, en la cual la transferencia de masa del oxígeno disuelto puede controlar la velocidad de corrosión. En estos casos el sistema en estudio tiene una característica conocida como Impedancia de Warburg.^(74,84)

La reacción del electrodo en un proceso de corrosión dominado por difusión, se puede representar por una impedancia (Z), que consiste en una combinación de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y de las impedancias de transporte de masa de la especie oxidada y de la especie reducida ($Z_{mt,O}$ y $Z_{mt,R}$. Respectivamente).^(85,81)

$$Z = R_{tc} + Z_{mt,O} + Z_{mt,R} \quad (33)$$

La impedancia debido al transporte de masa se representa por la impedancia de Warburg, Z_w , y se puede definir como:

$$Z_W = Z_{m.O} + Z_{m.R} \quad (34)$$

Por lo tanto la impedancia a un potencial dado es:

$$Z = R_{ic} + Z_W \quad (35)$$

Si la variación de la concentración de las formas oxidada y reducida en la superficie del electrodo, está controlada por difusión, es posible demostrar que la impedancia de Warburg (Z_W) en forma compleja es:^(84,86)

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega} - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (36)$$

En el potencial de equilibrio (E_{corr}), el coeficiente de Warburg está dado por:^(87, 80)

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_O D_O} + \frac{1}{C_R D_R} \right) \quad (37)$$

Siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión de la forma oxidada y reducida respectivamente, C_O y C_R es la concentración de las especies difusivas oxidadas y reducidas respectivamente.

En un diagrama de Nyquist, la impedancia de Warburg se representa en una recta con una pendiente unitaria, que aparece en el intervalo de las bajas frecuencias, debido que a frecuencias altas el término $1/(\omega)^{1/2}$ se hace despreciable.

Después de haber mencionado los elementos eléctricos que se utilizan en un modelo físico, se presenta a continuación los circuitos eléctricos y procesos sencillos de corrosión existentes.

En un sistema real el semicírculo de Nyquist para un simple proceso de corrosión, puede muchas veces exhibir una depresión debajo del eje real, éste comportamiento tiene un extenso número de causas entre las cuales es posible mencionar un inapropiado diseño de celda, superficies muy rugosas, dispersión de la constante de tiempo, superficies muy porosas, etc. La siguiente ecuación puede modelar la depresión que sucede en un diagrama de Nyquist es:⁽⁷⁴⁾

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad (38)$$

Donde : τ es una constante de tiempo del sistema electroquímico. En un circuito equivalente donde R y C están en paralelo, $\tau = RC$.

Un sistema de corrosión simple puede estar representado por una capacitancia y una resistencia en paralelo (la cual representa la interfase que está corroyéndose) en serie con una segunda resistencia, véase la figura 1.16. La respuesta de este circuito equivalente se muestra como un diagrama de Nyquist, del cual los valores de los elementos del circuito pueden ser determinados.

La resistencia en serie, R_e , representa la resistencia del electrolito, capas protectoras y los aditamentos necesarios que conectan la celda al sistema de medición. La resistencia en paralelo, R_t , es conocida como la resistencia a la transferencia de carga y determina la rapidez de la reacción de corrosión.

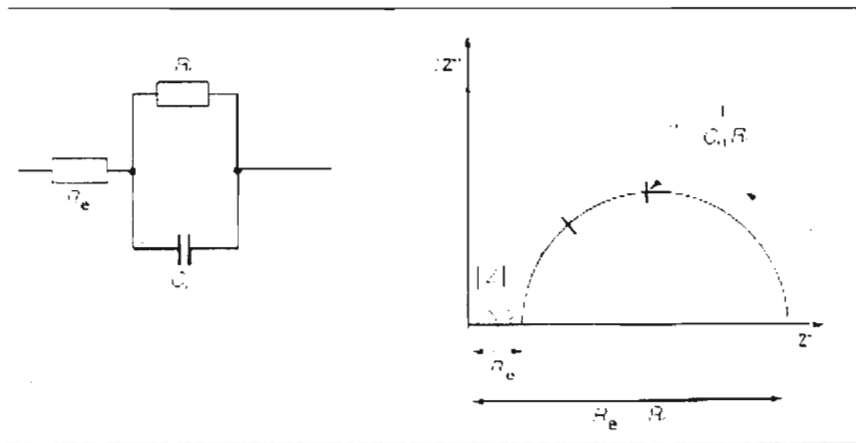


Figura 1.16.- Espectro de impedancia en el plano complejo. Circuito equivalente simple.⁽⁷⁹⁾

La capacitancia, C_{dc} , es conocida como la doble capa capacitiva, la cual ocurre en la interfase electrodo-electrolito. La superficie del electrodo tiene una carga debido a un exceso o ausencia de electrones, los cuales permanecen con los átomos en la primera capa de la superficie y es balanceada por un igual número de partículas cargadas con signo opuesto en el electrolito.

Un circuito equivalente típico incluye los efectos de difusión debidos a transferencia de masa, como el que se muestra en la figura 1.17. El elemento adicional,

que también es conocido como la impedancia de Warburg, es un parámetro complejo que tiene parte real e imaginaria y que son iguales. La capa de difusión afectada causa la baja frecuencia final de la impedancia que se inclina sobre el eje real X , dando una pendiente para un doble semicírculo, véase la figura 1.18.

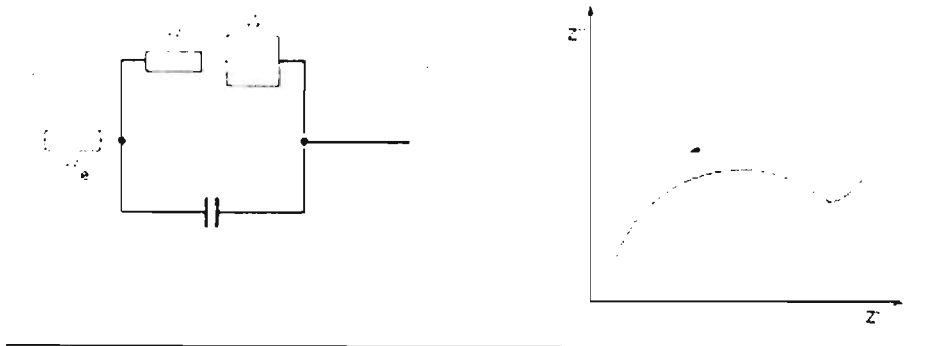


Figura 1.17.- Espectro de impedancia en el plano complejo- circuito equivalente con impedancia de Warburg.

La región de baja frecuencia puede proporcionar información concerniente a la transferencia de carga y al fenómeno de difusión, por la parte de alta frecuencia define la resistencia de la solución. Existe un elemento eléctrico, el cual es utilizado para ajustar algunos circuitos equivalentes con fenómenos existentes en el sistema. La descripción de este elemento se abordó en el tema de EFC.⁽⁸⁸⁾

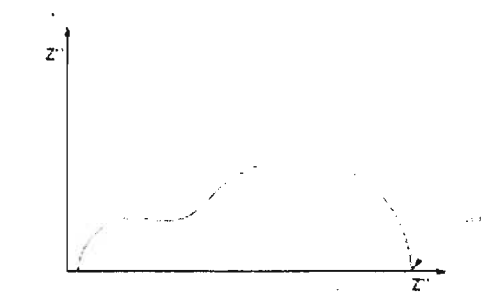


Figura 1.18.- Espectro de impedancia en el plano complejo- Impedancia de Warburg cuando ω tiende a cero.

El método de trabajo empleado en la técnica de impedancia electroquímica no se limita a buscar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta del metal sino que, a partir de una teoría plausible que explique el comportamiento del sistema, será

necesario encontrar un circuito equivalente que permita soportar dicha teoría y reproducir los resultados experimentales.

1.5.2.4.- NORMA DNV RP B401 (1993)

La norma noruega DNV RP B401 (1993),⁽¹⁷⁾ es un procedimiento para obtener la eficiencia electroquímica de ánodos base aluminio. Cabe destacar que este procedimiento es un ensayo acelerado en la que se somete al ánodo a diferentes densidades de corriente durante 96 horas de exposición. Las densidades de corriente son cuatro. Para mayor conocimiento de la metodología, el resumen de este procedimiento se presenta en el apéndice A1.

1.5.2.5.- NORMA NACE TMO190-98

La norma NACE TM0190-98,⁽¹⁸⁾ es la mayormente utilizada en América para evaluar la eficiencia electroquímica de aleaciones base aluminio utilizado como ánodo galvánico. Esta norma establece que la aleación debe estar expuesta durante 336 horas a una solución de agua de mar sintética preparada mediante la norma ASTM-D1141,⁽⁹⁰⁾ y con la aplicación de una densidad de corriente constante. La forma geométrica de la muestra debe ser cúbica. En el apéndice A2 se presenta el procedimiento general de esta norma.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.- PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES

2.1.1.- PREPARACIÓN DE ELEMENTOS CONSTITUYENTES

Las aleaciones fueron preparadas con elementos de pureza comercial (99.5%). Para fabricar aleaciones Al-Zn-Mg con diferente contenido de magnesio (Mg) en el orden de 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 % atómico, seleccionados de acuerdo a la sección vertical del diagrama de fases mostrado en la figura 2.1., fue necesario tener las proporciones en peso correctas de cada elemento. Para ello se cortaron elementos constitutivos con un peso adecuado para obtener los porcentajes requeridos, véase la Tabla 2.1, así como la figura 2.2. En la tabla que se presenta puede observarse la conversión de % atómico a % en peso de las aleaciones, así como la base de cálculo para una carga de 500 g. de aleación.

<u>Aleación</u>	<u>% Atómico (at.)</u>	<u>% en Peso (wt.)</u>	<u>Carga de 500 gr.</u>		
			<u>Al (gr)</u>	<u>Zn (gr)</u>	<u>Mg (gr)</u>
5.5Mg	Al- 5.3 Zn- 5.5 Mg	Al- 12.00 Zn- 4.63 Mg	<u>416.835</u>	<u>60.005</u>	<u>23.158</u>
6.5Mg	Al- 5.3 Zn- 6.5 Mg	Al- 12.01 Zn- 5.48 Mg	<u>412.544</u>	<u>60.060</u>	<u>27.394</u>
7.5Mg	Al- 5.3 Zn- 7.5 Mg	Al- 12.02 Zn- 6.32 Mg	<u>408.244</u>	<u>60.116</u>	<u>31.638</u>
8.5Mg	Al- 5.3 Zn- 8.5 Mg	Al- 12.03 Zn- 7.18 Mg	<u>403.937</u>	<u>60.172</u>	<u>35.890</u>

Tabla 2.1. Nomenclatura y cantidades en peso para una carga de 500 g. de las diferentes aleaciones.

El procedimiento que se llevó a cabo para la fundición de la aleación fue la siguiente:

Limpieza superficial con acetona con el objetivo de desengrasar cada sección que ya había sido cortada. Posteriormente fueron pesados en cantidades requeridas por los cálculos en una balanza granataria. Ya teniendo los pesos requeridos, tomando en cuenta las eficiencias de los elementos como el zinc y el magnesio, se procedió a la fundición.

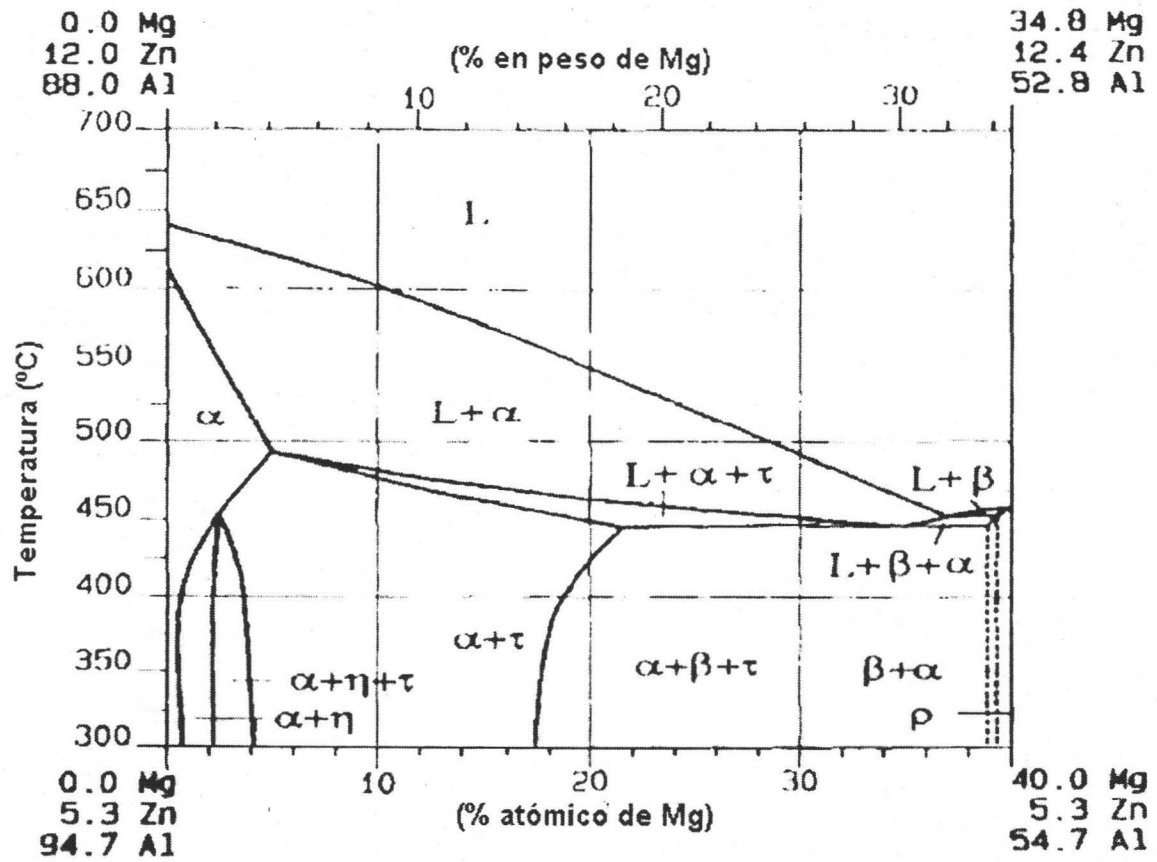


Figura 2.1.- Sección vertical para una concentración constante de 5.3 % at. Zn del diagrama de fase ternario Al-Zn-Mg.⁽⁹¹⁾

2.1.2.- PROCESO DE FUNDICIÓN

El material utilizado durante el proceso de fundición consistió de un crisol de grafito en el cual se depositaron los componentes a fundir. Este crisol se introdujo en un horno de inducción al vacío durante determinado tiempo para la fundición total de los elementos, posteriormente se procedió a la agitación con el fin de inducir la mezcla homogénea de los elementos y su posterior colada por gravedad en una lingotera de acero dejando enfriar a temperatura ambiente. Los lingotes obtenidos fueron de la forma que se presenta en la figura 2.3a. Todo el proceso fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



Figura 2.2.- Elementos constituyentes de la aleación. a) Al, b) Zn y c) Mg

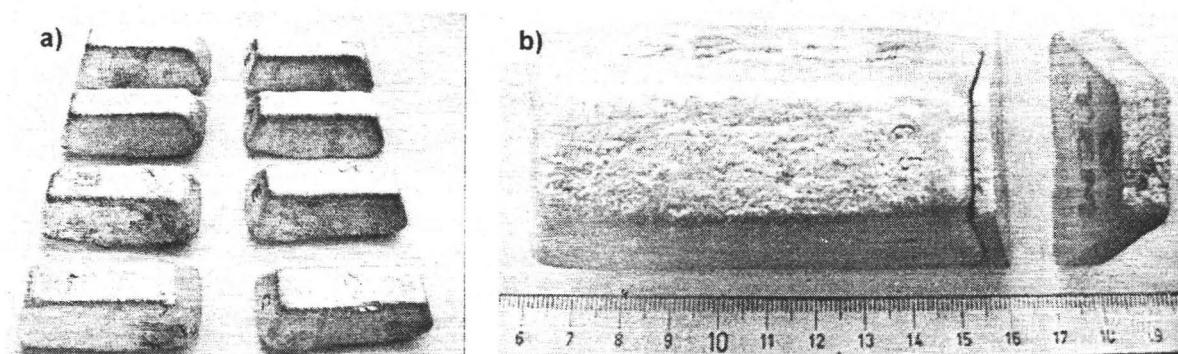


Figura 2. 3.- a) Lingotes de Al-Zn-Mg obtenidos y b) Muestras de sección transversal obtenidas de los lingotes.

2.2.- TÉCNICAS DE ANÁLISIS SUPERFICIAL

2.2.1.- COMPOSICIÓN QUÍMICA. ESPECTROFOTOMETRÍA DE EMISIÓN

Con el objetivo de corroborar si las muestras a utilizar correspondían a las aleaciones requeridas en composición, se efectuó un análisis de composición química mediante la técnica de Espectrofotometría de Emisión y cuyos resultados se presentan en la tabla 2. 2.

Aleación	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe
5.5Mg	Bal.	12.00 wt.	4.59 wt.	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 2. 2. Composición química de las aleaciones Al-Zn-Mg.

2.2.2.- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La caracterización microestructural se llevó a cabo en condición de colada. El Microscopio Óptico (Zeiss-Olympus) y el Microscopio Electrónico de Barrido (Jeol JSM 5900 LB) utilizados en esta parte del trabajo se presentan en la figura 2.4. Este último equipo se encuentra equipado con un analizador por dispersión de energía de rayos X (EDAX).

Con el objetivo de observar la microestructura de cada una de las aleaciones se llevó a cabo un procedimiento de preparación de estas muestras. El análisis se centra en la determinación microestructural de cada aleación comprobando la influencia de los diferentes parámetros que afectan a las cuatro aleaciones en estudio y la localización de nuevas fases, cambio de forma en los granos de acuerdo a su composición o presencia de defectos.

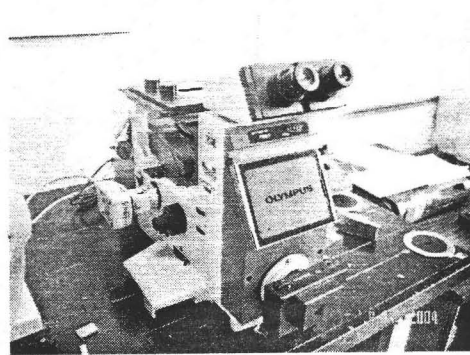
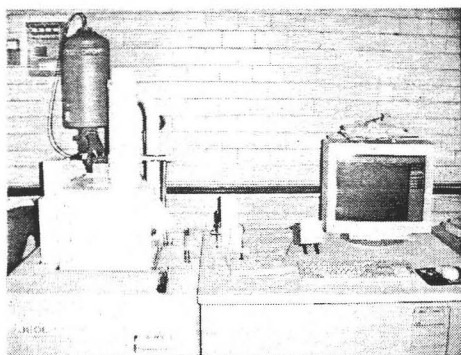


Figura 2. 4.- a) Microscopio Electrónico de Barrido Mod. Jeol JSM 5900 LB y b) Microscopio Óptico Metalográfico Mod. Zeiss Olympus.

El análisis se realizó siempre en zonas planas. Para el caso de obtención de imágenes de la morfología de los productos de corrosión después de la exposición al medio no fue necesario una preparación previa, solamente se tuvo especial cuidado que el material se encontrara libre de contaminantes u otros materiales. De este modo, solo se llevó a cabo una limpieza superficial con agua destilada y acetona.

El procedimiento de preparación para llevar a cabo la observación microestructural fue la siguiente:

- a) Corte de las muestras mediante sierra eléctrica empleando abundante refrigeración.
- b) Desbaste progresivo con papel abrasivo de diferente granulometría: 320, 400, 500 y 600 proporcionando refrigeración con agua.
- c) Pulido en un disco giratorio usando paño fino y polvo de alúmina de diferente granulometría: 1 a 0.5 μm .
- d) Limpieza de muestras pulidas en un baño ultrasónico con agua destilada. Limpieza y secado de las muestras con acetona.
- e) Ataque químico de las muestras para revelar la microestructura mediante una solución de Kéller.⁽⁹²⁾ (2ml HF 48% + 3ml HCl conc. + 5ml HNO₃ conc. + 190ml H₂O dest).

2.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con el objetivo de caracterizar las fases presentes en las diferentes aleaciones se realizaron análisis de difracción de rayos X. También esta técnica fue utilizada para conocer las fases presentes en los productos de corrosión formados sobre la superficie de la muestra después de la exposición al medio utilizado. El equipo que se utilizó fue un difractómetro Siemens 5000 con 30 kV y 20 mA, a una velocidad de barrido de 2°, con un ángulo 2 θ /min y una radiación de K α de Cu. Con esta técnica se logró observar la diferencia en la intensidad de los picos que correspondían a diferentes fases para el análisis de las diferentes muestras en condición de colada.

2.3.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

2.3.1.- PRUEBAS DE 336 h DE EXPOSICIÓN

Una vez cortadas las diferentes muestras como se presentan en la figura 2.2b, se procedió a la preparación de estas muestras de acuerdo al procedimiento mencionado en el apartado 2.2.2.

Después de realizar lo anterior se procedió al montaje de las muestras en la celda construida para el experimento. La construcción de la celda se llevó a cabo con material de policarbonato construyendo 5 celdas en serie y con dos caras de exposición. Las dimensiones de la celda fueron: 4 x 10 x 17 cm. Cada celda podía contener un volumen de 600 ml, aunque solamente se añadían 300 ml de solución con el objetivo de cubrir la cara expuesta de las muestras. Esta celda con las muestras montadas se presenta en la figura 2.5. La misma celda fue utilizada para llevar a cabo los experimentos con las diferentes técnicas electroquímicas. El electrolito utilizado durante estas diferentes pruebas fue una solución de cloruro de sodio al 3%. (NaCl 3%wt).

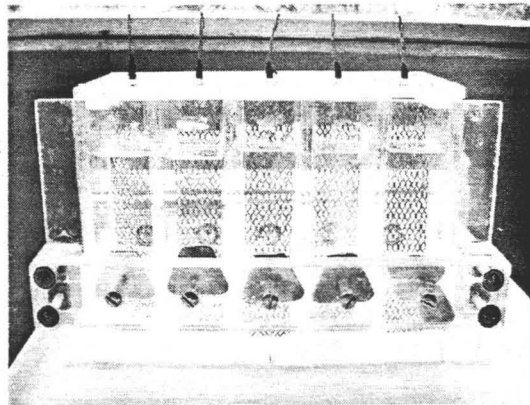


Figura 2.5. - Dispositivo experimental para las pruebas de 336 h de exposición

2.4.- TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.4.1.- VERIFICACIÓN DEL POTENCIOSTATO GILL AC

Antes de llevar a cabo las mediciones correspondientes se procedió a la verificación de funcionamiento del equipo mediante un dispositivo experimental fabricado para este objetivo. Esta celda es exclusiva para la verificación de la operación del equipo en pruebas de corriente alterna. Este dispositivo experimental se presenta en la figura 2.6; cada elemento eléctrico tiene un valor característico. La curva experimental resultante aparece en la figura 2.7. La prueba se llevó a cabo de acuerdo a las especificaciones anotadas en el apartado 2.4.4.

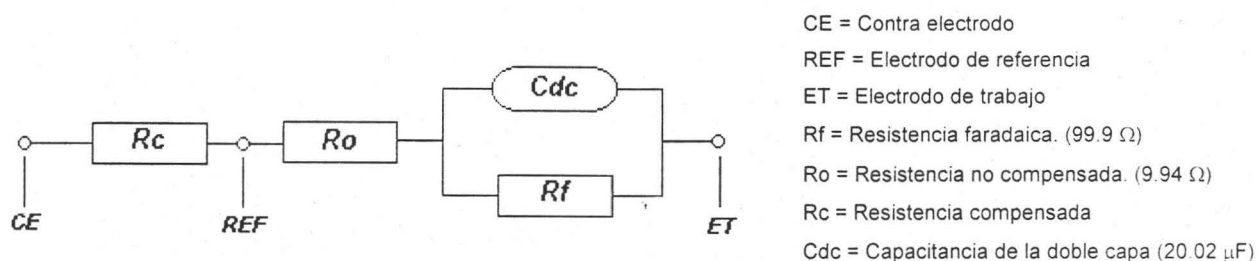


Figura 2.6.- Dispositivo experimental para verificar el equipo de pruebas de corriente alterna.

Por otro lado, para la verificación del equipo para pruebas de corriente directa se utilizó un dispositivo, tomando en cuenta la norma ASTM G59-97⁽⁵³⁾, que utiliza una resistencia conocida de 10 Ω . La pendiente experimental de esta prueba se presenta en la figura 2.8.

2.4.2.- MEDICIÓN DEL POTENCIAL vs TIEMPO (E_{corr} vs t) y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

El potencial de corrosión de las diferentes muestras tuvo un seguimiento en función del tiempo de exposición en el electrolito que fue de 336 h.

El equipo utilizado para realizar las pruebas de R_p fue un potenciostato Gill AC (ACM Instruments). Los ensayos se realizaron mediante las siguientes características: una polarización de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico respecto al

potencial de corrosión (E_{corr}). El equipo utilizado, que es el mismo para las técnicas de R_p , Extrapolación de Tafel y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, fue controlado por una computadora. Un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar, malla de titanio, fueron utilizados en el arreglo experimental.

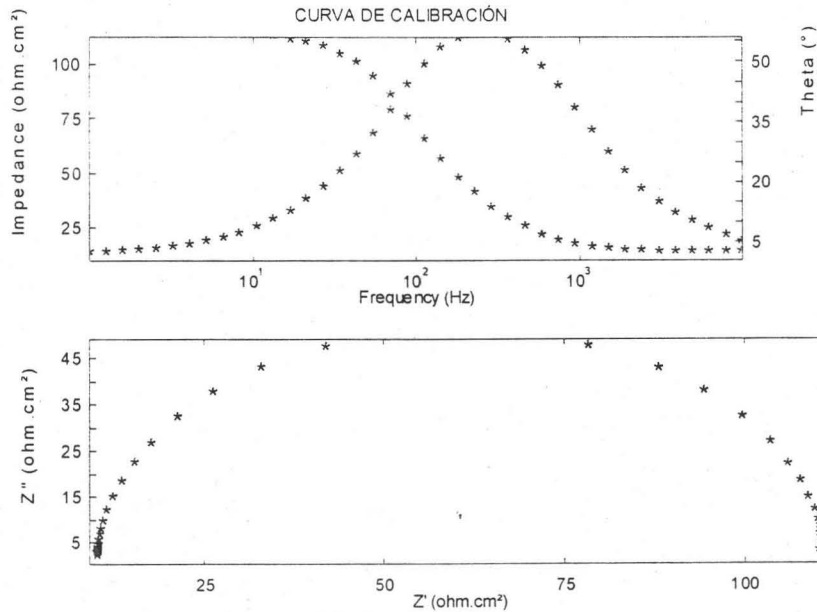


Figura 2.7.- Curvas de verificación obtenidas utilizando el dispositivo mostrado en la figura 2.6.

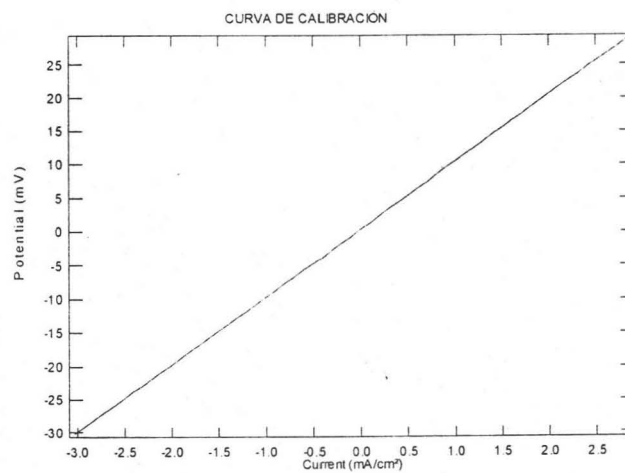


Figura 2.8.- Pendiente de 10.1Ω obtenida utilizando una resistencia como la que se presenta en la norma ASTM G59-97⁽⁵³⁾.

2.4.3.- EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL. CURVAS DE POLARIZACIÓN

Se aplicó una polarización de ± 300 mV a partir del $E_{corr.}^{(53)}$ Después de 30 minutos de estabilización de este. La velocidad de barrido utilizada fue de 1 mV/s. Esta misma velocidad fue utilizada en el procedimiento con la técnica de Rp.

2.4.4.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los parámetros fijados para la aplicación de esta técnica fueron los siguientes: barrido en un intervalo de frecuencia de 10 KHz a 10 mHz (10 puntos por década) e imponiendo una señal de 10 mV. Todas las pruebas de EIE se llevaron a cabo en el E_{corr} , midiéndolo por un tiempo de 30 minutos antes del inicio de cada prueba. La disposición experimental de la celda electroquímica fue la misma que la utilizada para las técnicas anteriores, tal como se presenta en la figura 1.12 (pág-42), del apartado 1.5.2.3.

2.4.5.- PRUEBAS DE EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA: DNV RP B401

Con el objetivo de obtener la eficiencia electroquímica de las aleaciones se siguió el procedimiento que marca la norma noruega Det Norske Veritas, DNV RP B401 ⁽¹⁷⁾, que es un ensayo acelerado. Este documento se presenta en el apéndice A. Las muestras utilizadas fueron de geometría cilíndrica con un diámetro de 1 cm. y una longitud de 5 cm, fueron maquinadas del material obtenido en condición de colada. Un orificio de 0.2 cm. de diámetro se llevo a cabo por un lado a la muestra con el objetivo de realizar el contacto eléctrico. La muestra fue desbastada con papel de carburo de silicio de granulometría 600, posteriormente lavada con agua destilada y secado con acetona.

El procedimiento para la prueba recomendada se lleva a cabo con cuatro subsecuentes niveles de densidad de corriente durante 24 horas. De esta manera la duración total de la prueba es de 96 horas. El montaje experimental se muestra en la figura 2.9.

En la figura 2.10 se indican los niveles de densidad de corriente anódica impuestos en el experimento, así como la cantidad de corriente necesaria de acuerdo al área de la muestra.

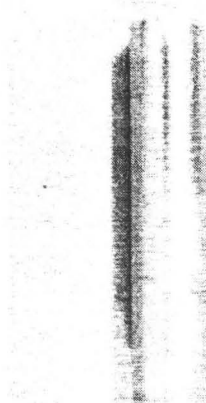
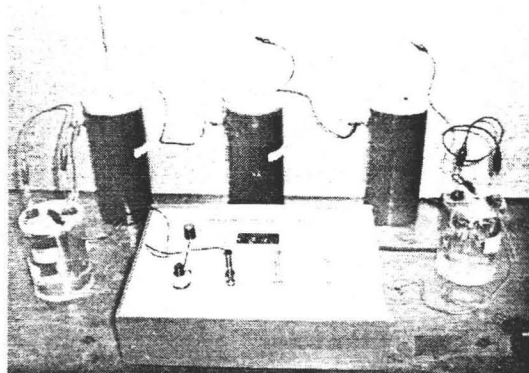
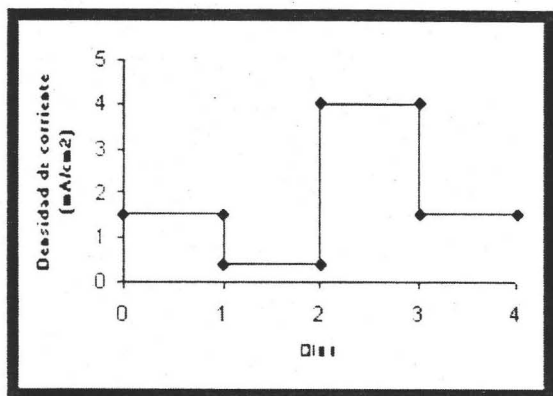


Figura 2.9.- Dispositivo experimental para las pruebas de 96 h de exposición. Espécimen utilizado en estas pruebas.

El electrolito utilizado en esta prueba fue agua de mar artificial, apartado A3.2 de la norma presentada en el apéndice A1, preparada de acuerdo a la norma ASTM D 1141.⁽⁹⁰⁾ En la disposición experimental se utilizaron dos coulombímetros cuyo objetivo fue medir la cantidad de carga que paso a través del sistema durante el tiempo de exposición. La solución de los coulombímetros, que funcionaba como electrolito utilizó los siguientes reactivos con las siguientes cantidades: (100 g de sulfato de cobre hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 27 ml de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (98%), 62 ml de etanol, CH_2OH (96%) y 1 L de agua, H_2O dest.).

Después de las 96 h de exposición, las muestras fueron retiradas, lavadas con agua destilada y después sumergidas durante 10 minutos a una temperatura de 82 ± 6 °C en una solución de postlimpieza que fue preparada de la siguiente manera: (28 g de trióxido de cromo, CrO_3 , 57.4 ml de ácido fosfórico, H_3PO_4 , y 1400 ml de agua, H_2O dest.).

La eficiencia electroquímica fue calculada de acuerdo a las expresiones que presenta el procedimiento y puede revisarse en el resumen de este en el apéndice A1.



Ciclo 24 h	Densidad de Corriente	Corriente
1	1.5 mA/cm ²	24.75 mA
2	0.3 mA/cm ²	6.6 mA
3	4.0 mA/cm ²	66 mA
4	1.5 mA/cm ²	24.75 mA

Figura 2.10.- Niveles de densidad de corriente y cantidad de corriente necesaria para determinar la eficiencia electroquímica.⁽¹⁷⁾

2.4.6.- PRUEBAS DE EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA: NACE TM0190-98.

Otro procedimiento para calcular la eficiencia electroquímica de las aleaciones es la Norma NACE TM0190-98,⁽¹⁸⁾ que es utilizada por la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés). Este documento se presenta en el apéndice A. El procedimiento se lleva a cabo durante 14 días (336h), la muestra es cúbica y la densidad de corriente aplicada es constante.

Las dimensiones que marca el procedimiento es de 2.54 cm. por lado. En este experimento debido a que los lingotes eran de tamaño aproximado a 2.54 cm., entonces se decidió por obtener cubos de 2 cm. de lado. Estas muestras fueron maquinadas del material obtenido en condición de colada. Un orificio de 0.5 cm. de diámetro se llevó a cabo por un lado a la muestra con el objetivo de realizar el contacto eléctrico. La muestra fue desbastada con papel de carburo de silicio de granulometría 600, posteriormente lavada con agua destilada y secado con acetona. La densidad de corriente que marca el procedimiento es de 6.2 A/m² (4.0 mA/pulg²), proporcionando así una intensidad de corriente de 24 mA, ya que son seis lados de 2.54 cm., cada uno. Pero en el caso de muestras cúbicas de 2 cm. de lado, se tiene que la cantidad de corriente que debe proporcionar la fuente de poder es de:

$$\text{Cantidad - de - Corriente} = \left(0.62 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) (24 \text{cm}^2) = 14.88 \text{mA} \quad (39)$$

En la figura 2.11 se presenta la muestra cúbica utilizada en estas pruebas de 336 horas de exposición y la disposición experimental se puede apreciar claramente en el resumen del procedimiento que se encuentra anexado en el apéndice A2.

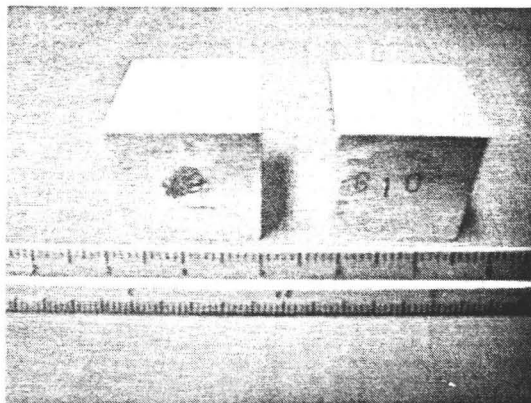


Figura 2.11.- Presentación física de la muestra utilizada en la norma NACE TM0190-98. Las dimensiones son de 2.0 x 2.0 x 2.0 cm.

2.5.- CONDICIONES DE FLUJO TURBULENTO

Con el objetivo de evaluar el comportamiento electroquímico de estas aleaciones en condiciones de flujo, debido a una serie de problemas que estuvieron presentando una serie de aleaciones que fueron expuestas a estas condiciones en campo, se llevaron a cabo experimentos con un Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR). Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 3%. El área expuesta del cilindro fue de 1.27 cm^2 . Las técnicas utilizadas fueron las de R_p , Tafel y EIE. El tiempo de exposición fue de 120 minutos. El E_{corr} tuvo un seguimiento durante 30 minutos antes del inicio de los experimentos. Las muestras cilíndricas se obtuvieron a partir de los lingotes en condición de colada como los que se muestran en la figura 2.3a. Las dimensiones de las diferentes muestras cilíndricas obtenidas se presentan en la figura 2.12.

El equipo y material utilizado para estos experimentos se presenta a continuación:

- Equipo de cilindro rotatorio: Pine Instrument Company. Modelo MSR.X.
- Controlador de velocidad: Pine Instrument Company. Modelo MSR.X.
- Potenciostato: Gill AC. ACM Instrument.

- Electrodo de trabajo: aleaciones Al-Zn-Mg.
- Electrodo de referencia: Calomel saturado.
- Electrodo auxiliar: Grafito.

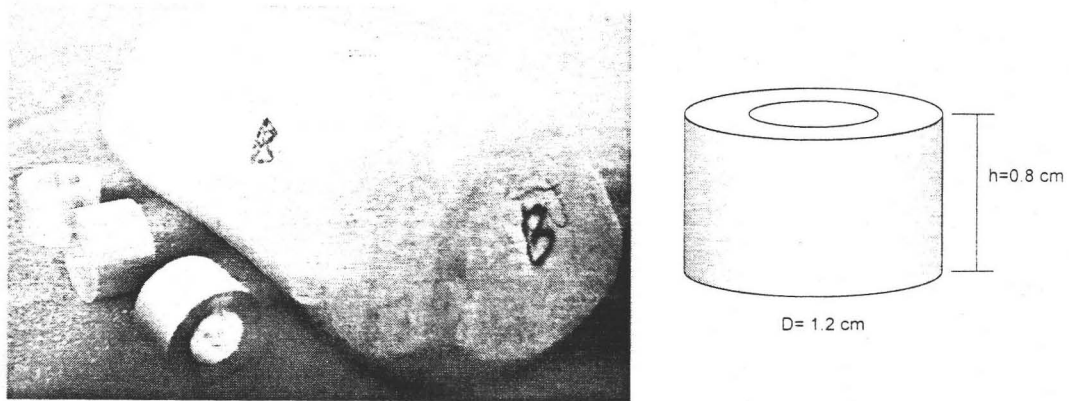


Figura 2.12.- Muestra cilíndrica maquinada a partir de lingotes en condición de colada.

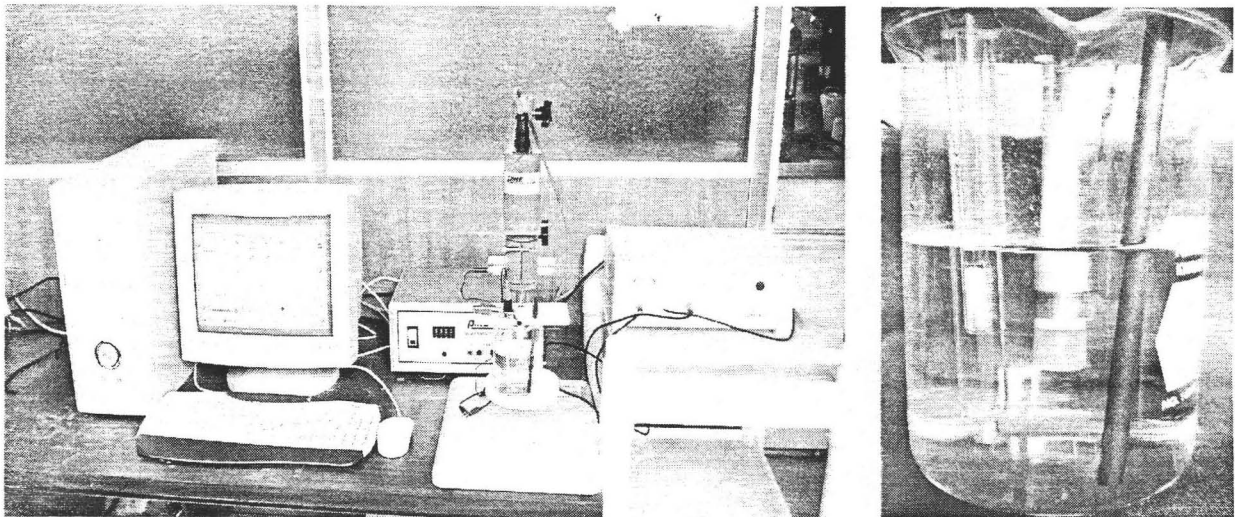


Figura 2.13.- Disposición experimental de las pruebas y de la celda en condiciones de flujo utilizando los equipos mencionados anteriormente.

Las diferentes técnicas fueron aplicadas de acuerdo a los parámetros establecidos presentados en los apartados 2.4.1 a la 2.4.4.

Las velocidades de rotación del ECR fueron las siguientes: 100, 1000 y 5000 RPM.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los diferentes experimentos realizados así como su correspondiente discusión.

Con el objetivo de que se tuviera la mejor claridad en las gráficas se presentan los resultados por aleación y al final de éstas se puede revisar y observar la comparación de todas las aleaciones en los diferentes resultados de cada técnica utilizada. El orden de aparición de las diferentes aleaciones será de menor a mayor contenido de magnesio, esto quiere decir que se iniciará con la aleación Al-5.3% at. Zn-5.5%at. Mg. Esta presentación así como discusión de resultados iniciará con las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido, técnica utilizada para conocer la microestructura del material, así como para observar la morfología y productos de corrosión formados sobre la superficie del material, Difracción de Rayos X antes de los experimentos, R_p vs t , E_{corr} vs t , Extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y por último los resultados de eficiencia electroquímica obtenidos mediante las dos normas establecidas.

Después de haber presentado y discutido estos resultados, se muestran los gráficas correspondientes obtenidas de la simulación de los resultados de la técnica de impedancia electroquímica.

Y para finalizar esta presentación y discusión de resultados se muestran los resultados obtenidos, para estas mismas aleaciones en condición de colada, expuestos a diferentes condiciones de flujo con el objetivo de evaluar su comportamiento electroquímico.

3.1.- ALEACIÓN Al- 5.3%at. Zn- 5.5%at. Mg

3.1.1.- EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL (MO, MEB, DRX)

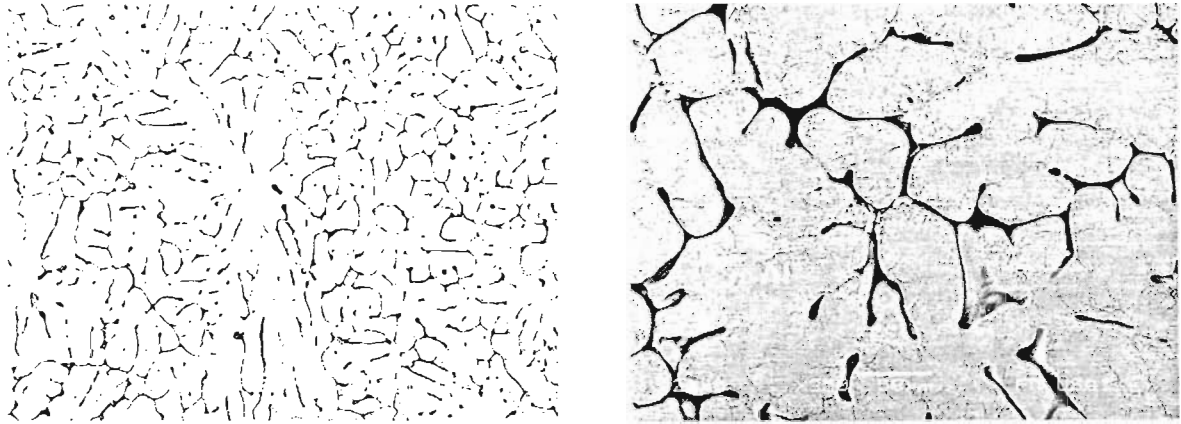


Figura 3.1.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.⁽⁹²⁾

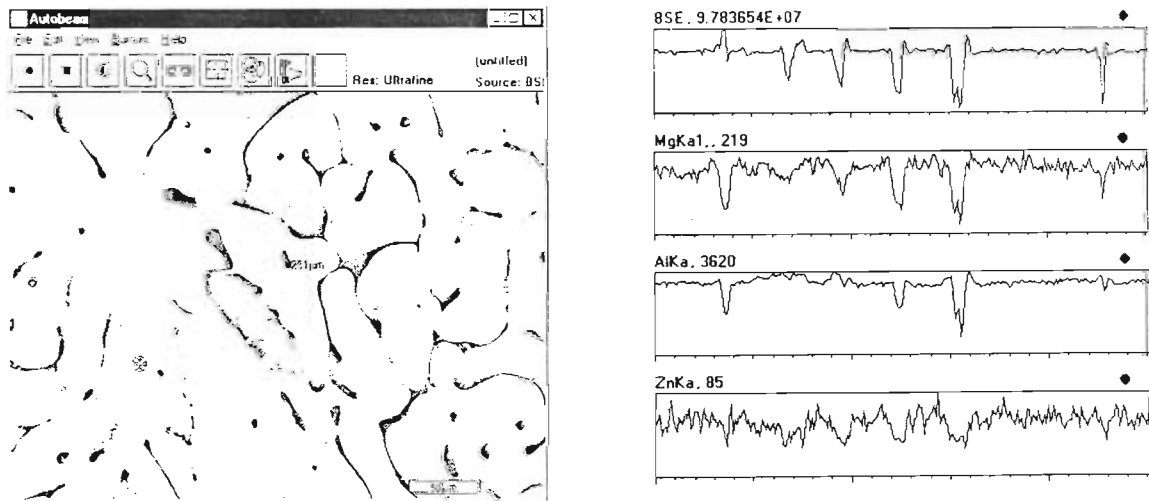


Figura 3.2.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 5.5Mg en condición de colada antes de la exposición al medio.

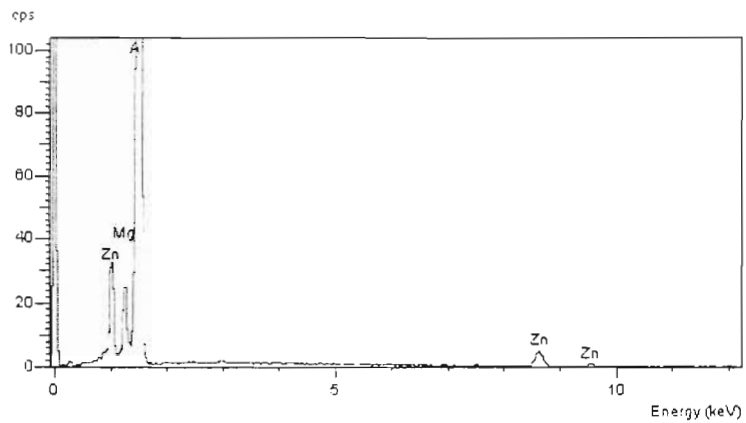


Figura 3.3.- Espectro de EDX de la matriz α -Al de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

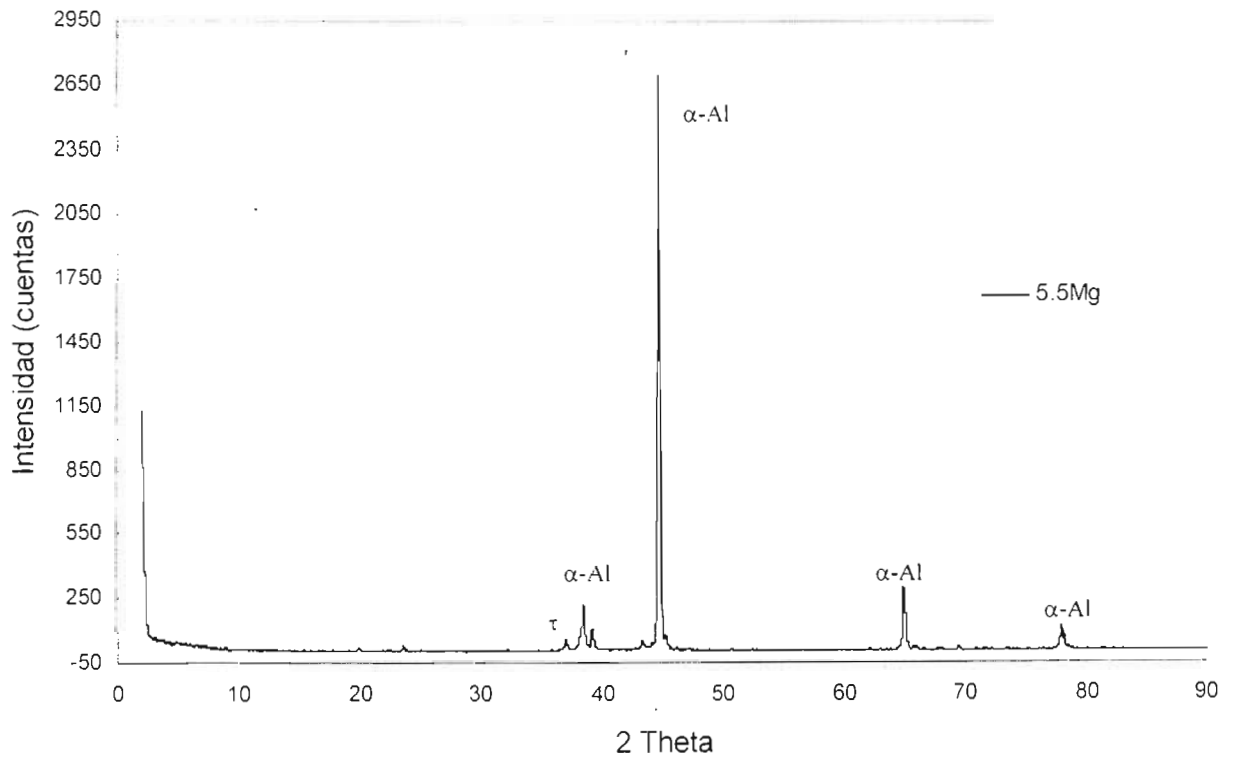


Figura 3.4.- Difractograma de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

3.1.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA (R_p , Tafel, EIE)

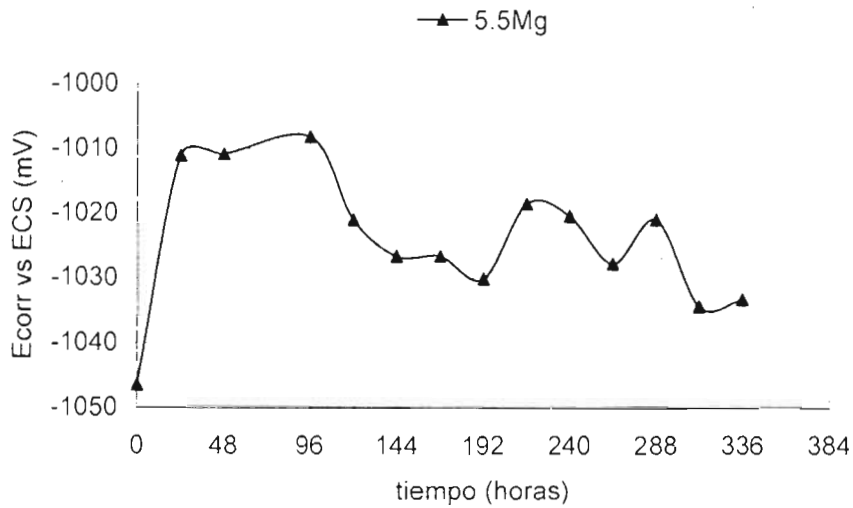


Figura 3.5.- Gráfica E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

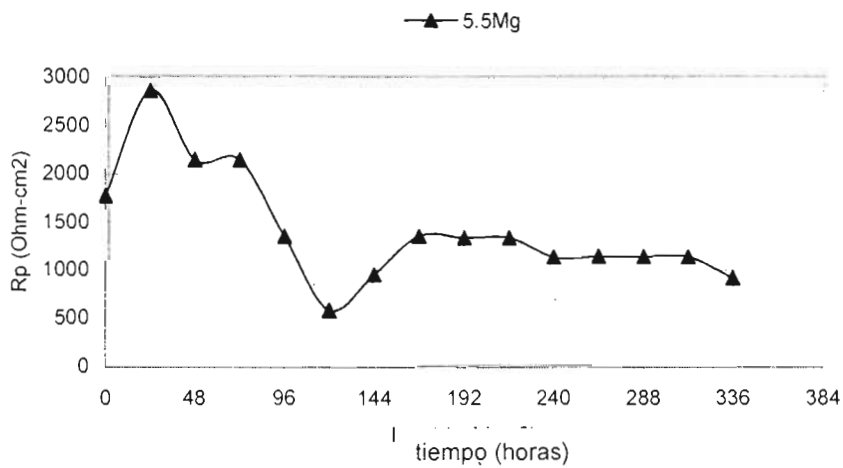


Figura 3.6.- Gráfica R_p vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

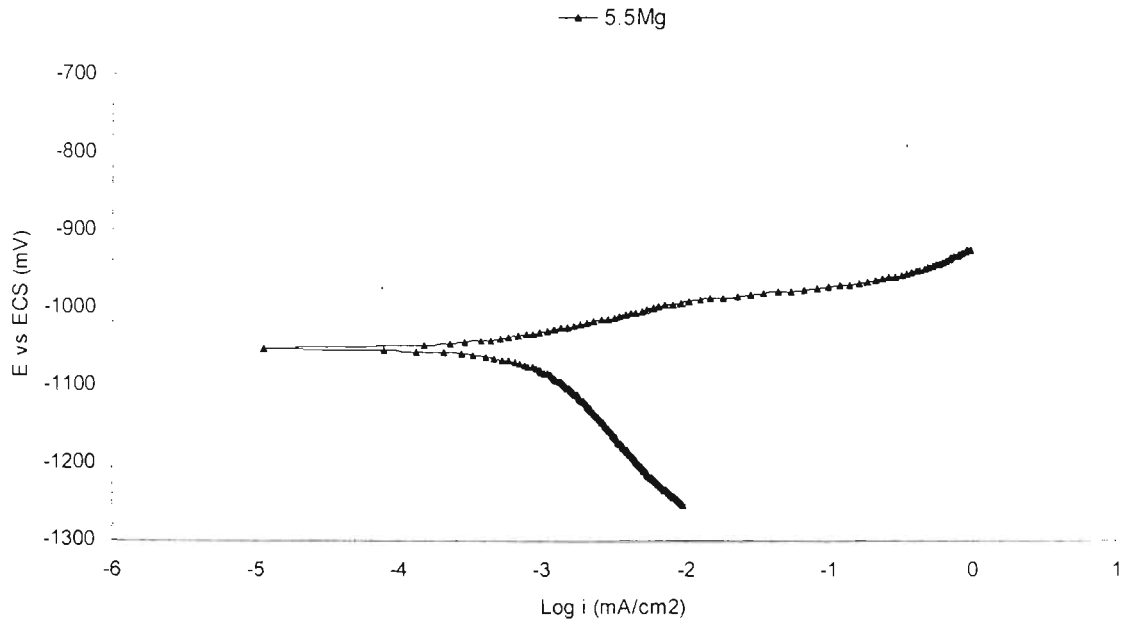


Figura 3.7.- Gráfica E vs log i de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%, después de la estabilización del E_{corr} .

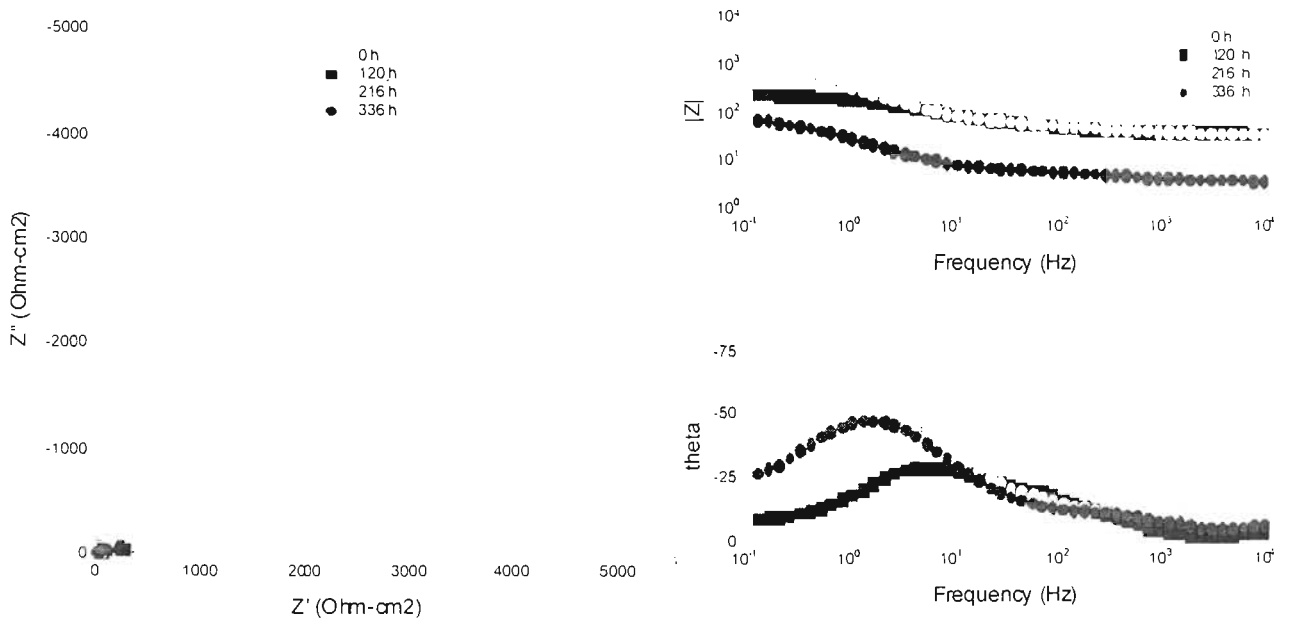


Figura 3.8.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.1.3.- PRODUCTOS DE CORROSIÓN (MEB-EDX)

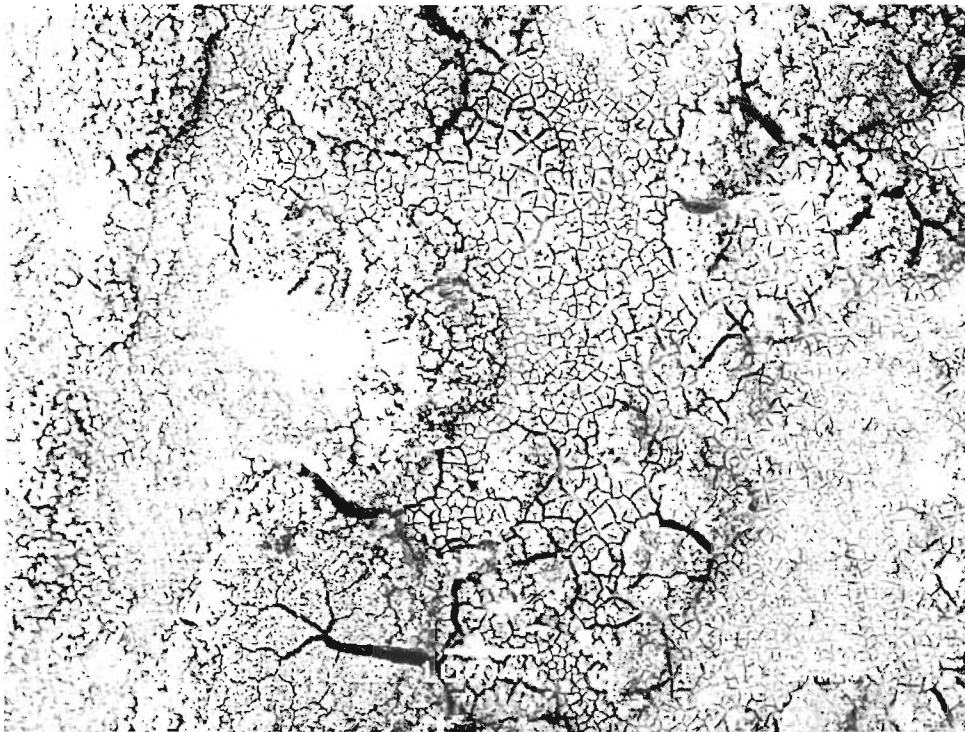


Figura 3.9.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

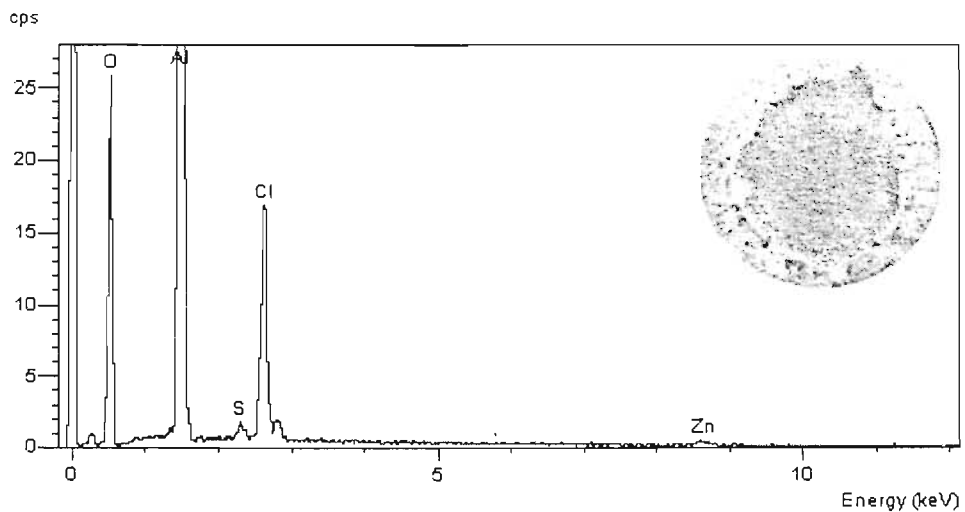


Figura 3.10.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 5.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.2.- ALEACIÓN Al- 5.3%at. Zn- 6.5%at. Mg

3.2.1.- EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL (MO, MEB, DRX)

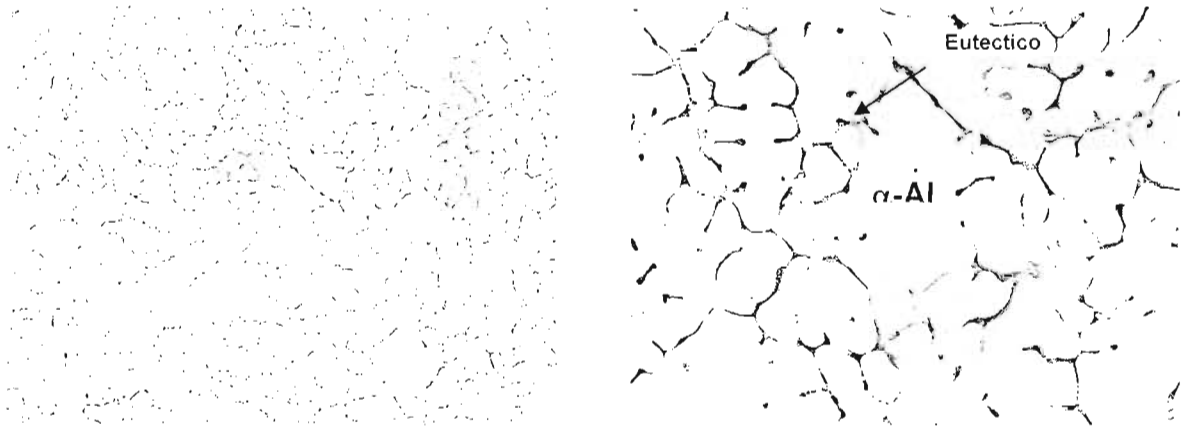


Figura 3.11.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.⁽⁹²⁾

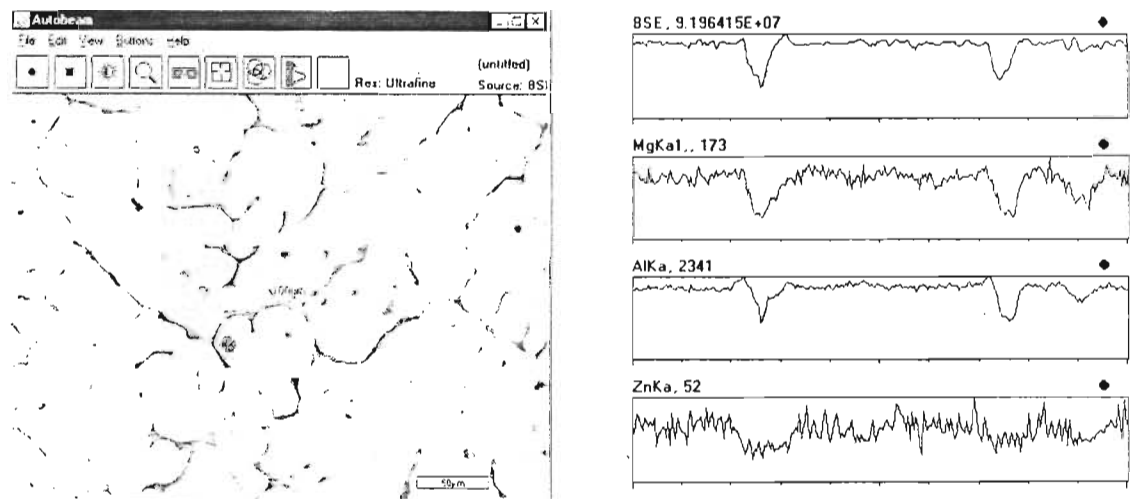


Figura 3.12.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 6.5Mg en condición de colada antes de la exposición al medio.

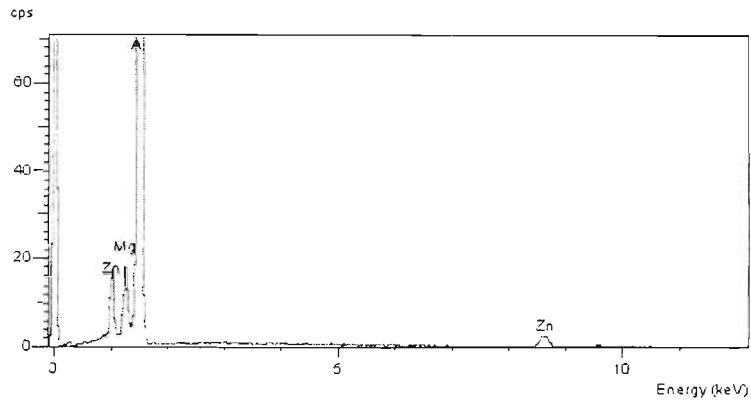


Figura 3.13.- Espectro de EDX de la matriz α -Al de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

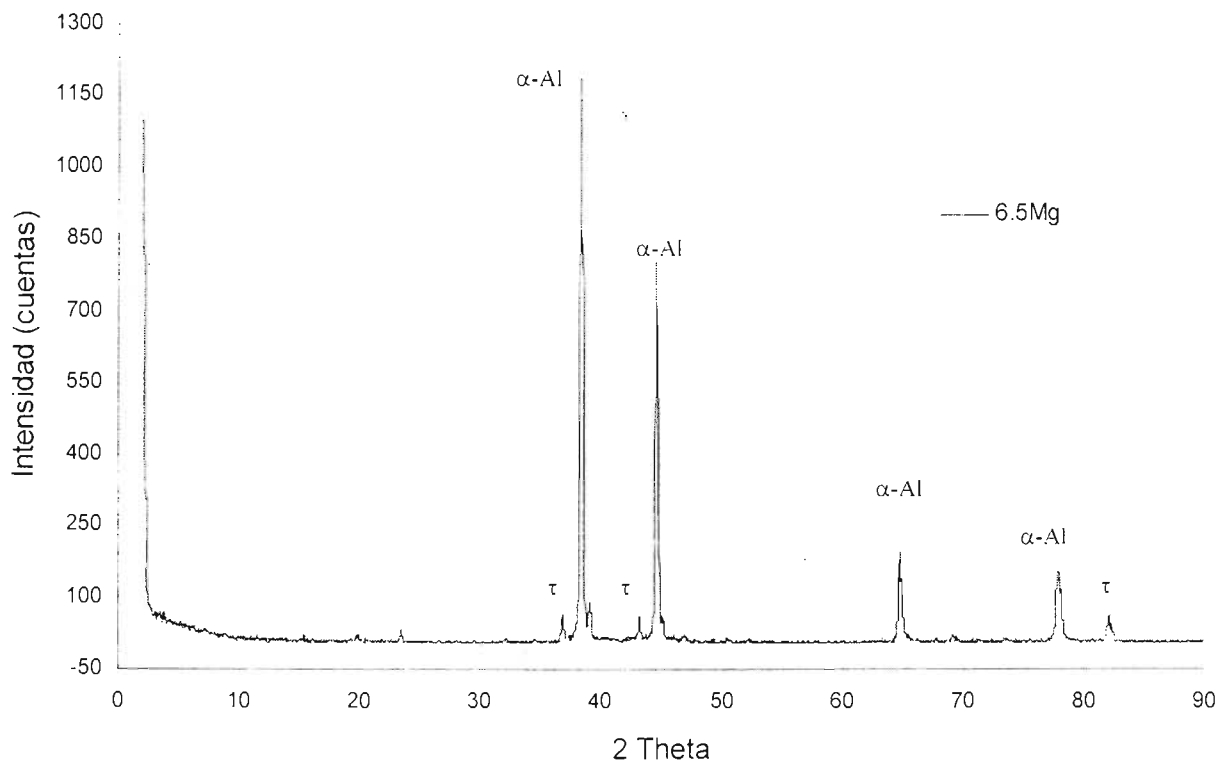


Figura 3.14.- Difractograma de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

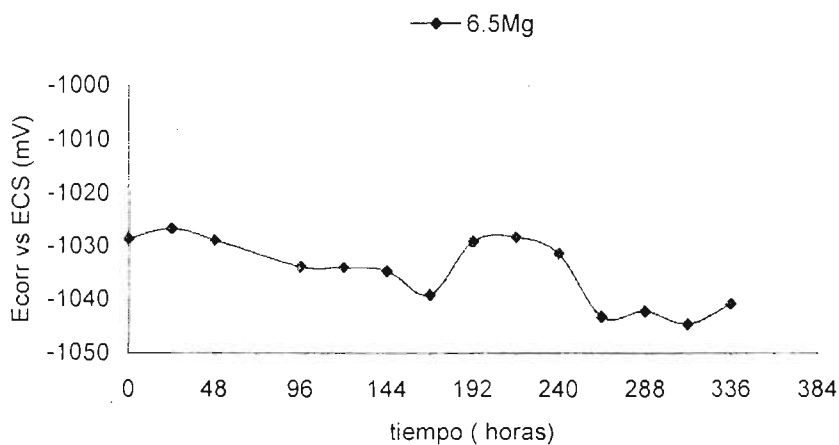
3.2.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA (R_p , Tafel, EIE)

Figura 3.15.- Gráfica E_{corr} vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

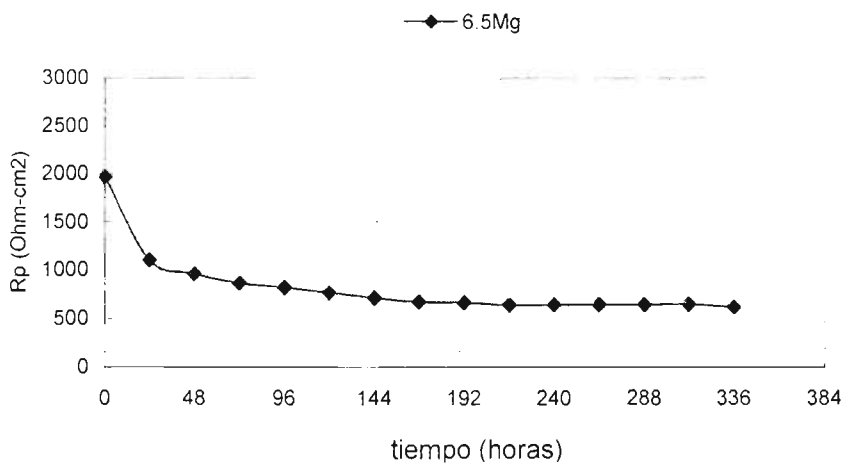


Figura 3.16.- Gráfica R_p vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

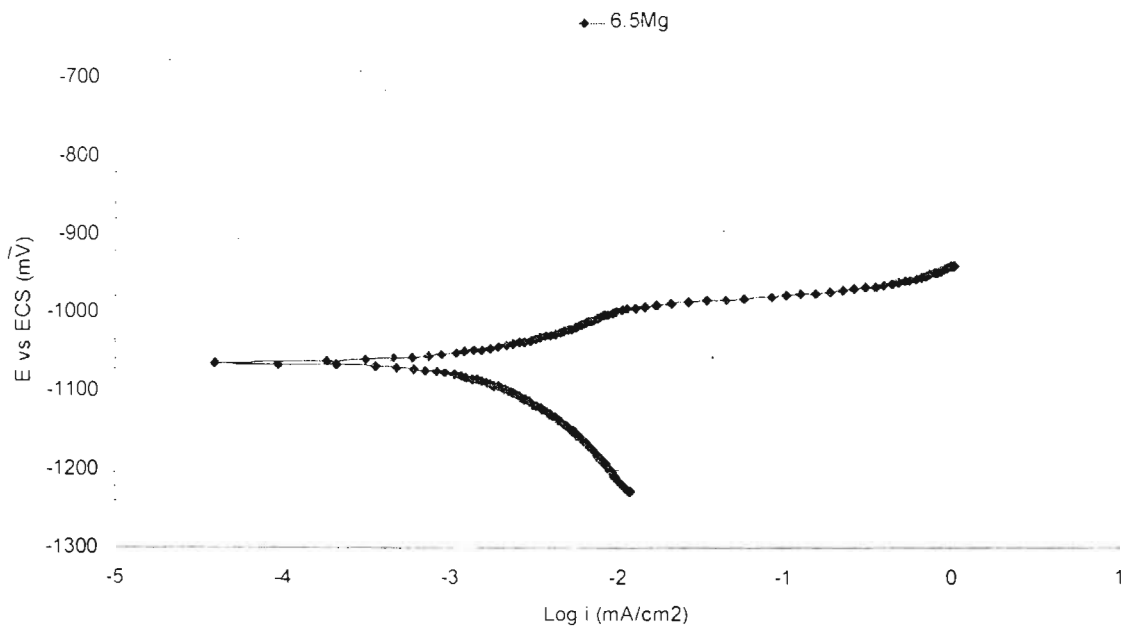


Figura 3.17.- Gráfica E vs log i de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%, después de la estabilización del E_{corr}.

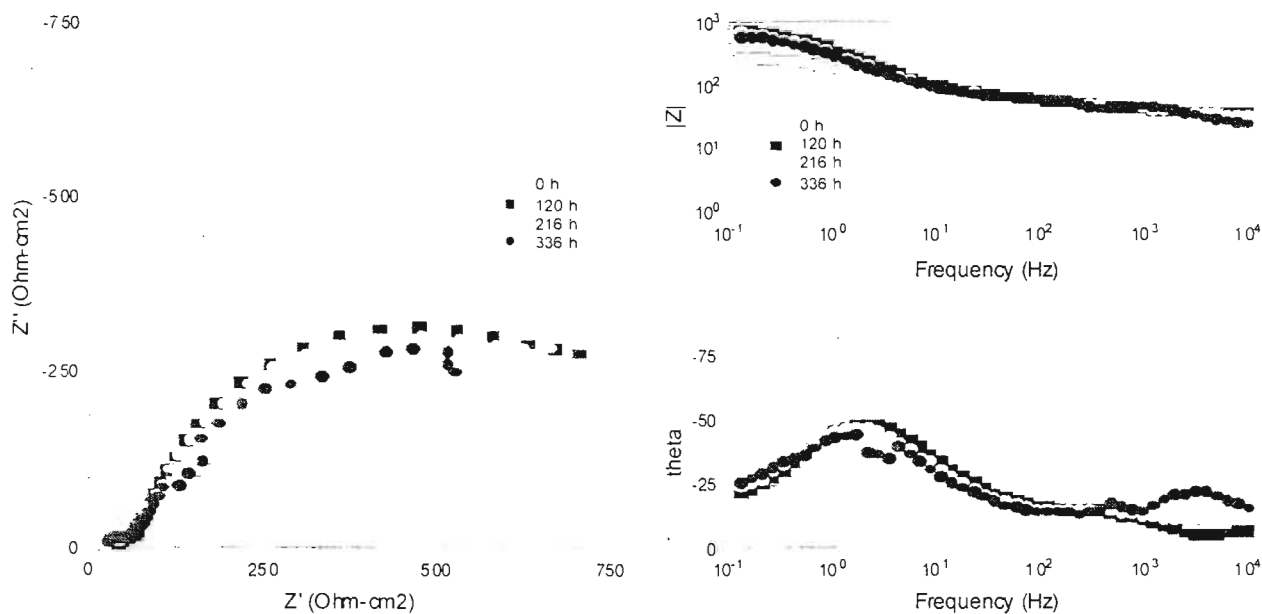


Figura 3.18.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.2.3.- PRODUCTOS DE CORROSIÓN (MEB-EDX)

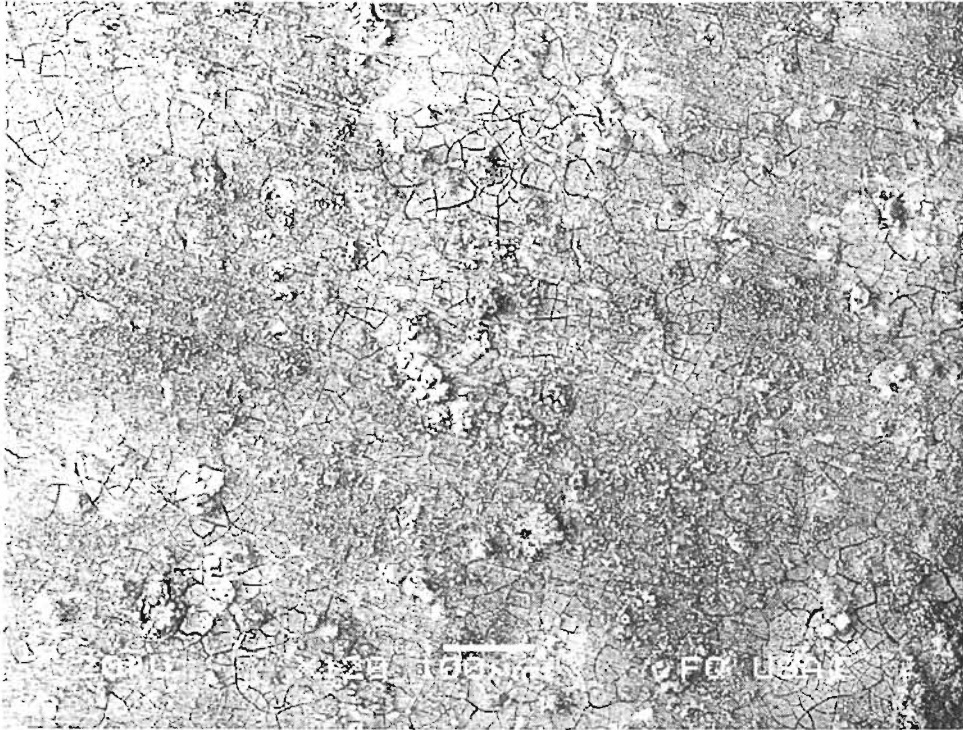


Figura 3.19.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

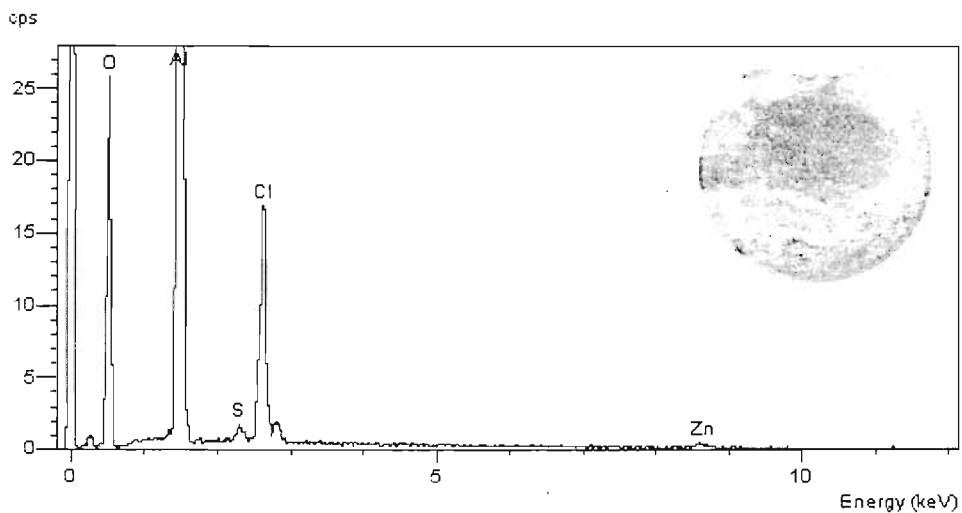


Figura 3.20.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 6.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.3.- ALEACIÓN Al- 5.3%at. Zn- 7.5%at. Mg

3.3.1.- EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL (MO, MEB, DRX)

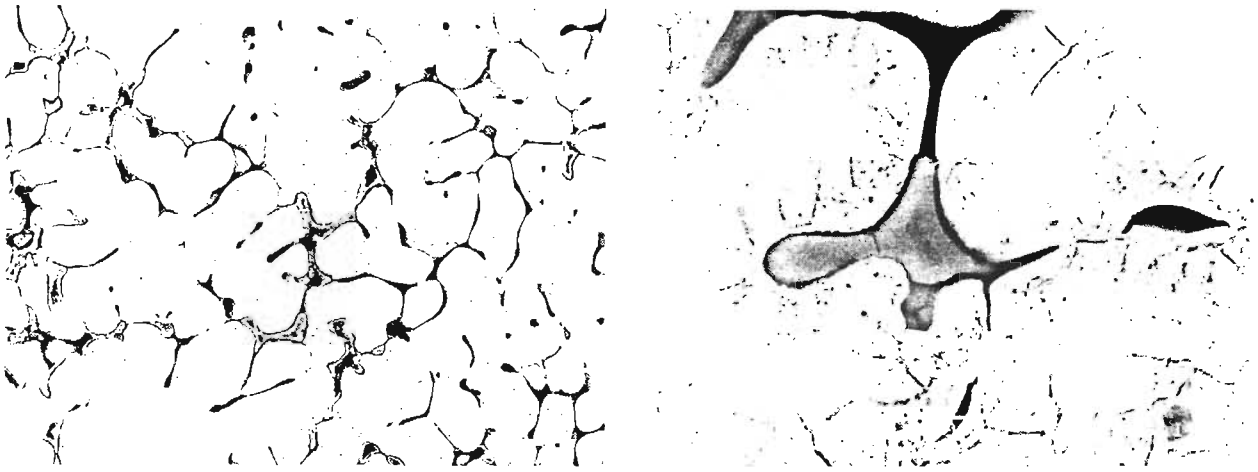


Figura 3.21.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 7.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.⁽⁹²⁾

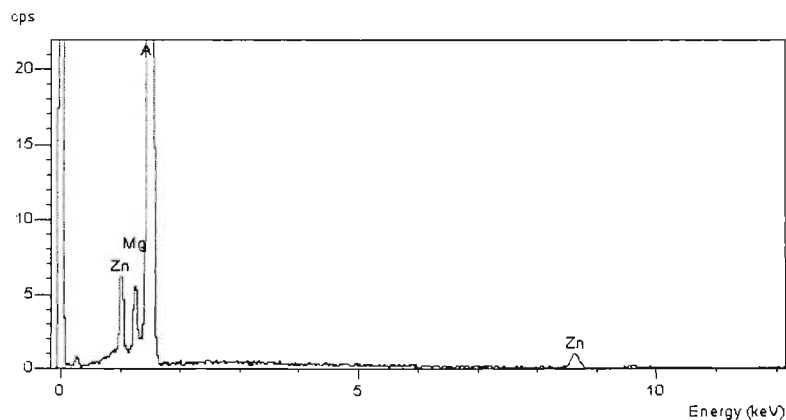


Figura 3.22.- Espectro de EDX en la matriz α -Al, de la aleación 7.5Mg, en condición de colada antes de la exposición al medio.

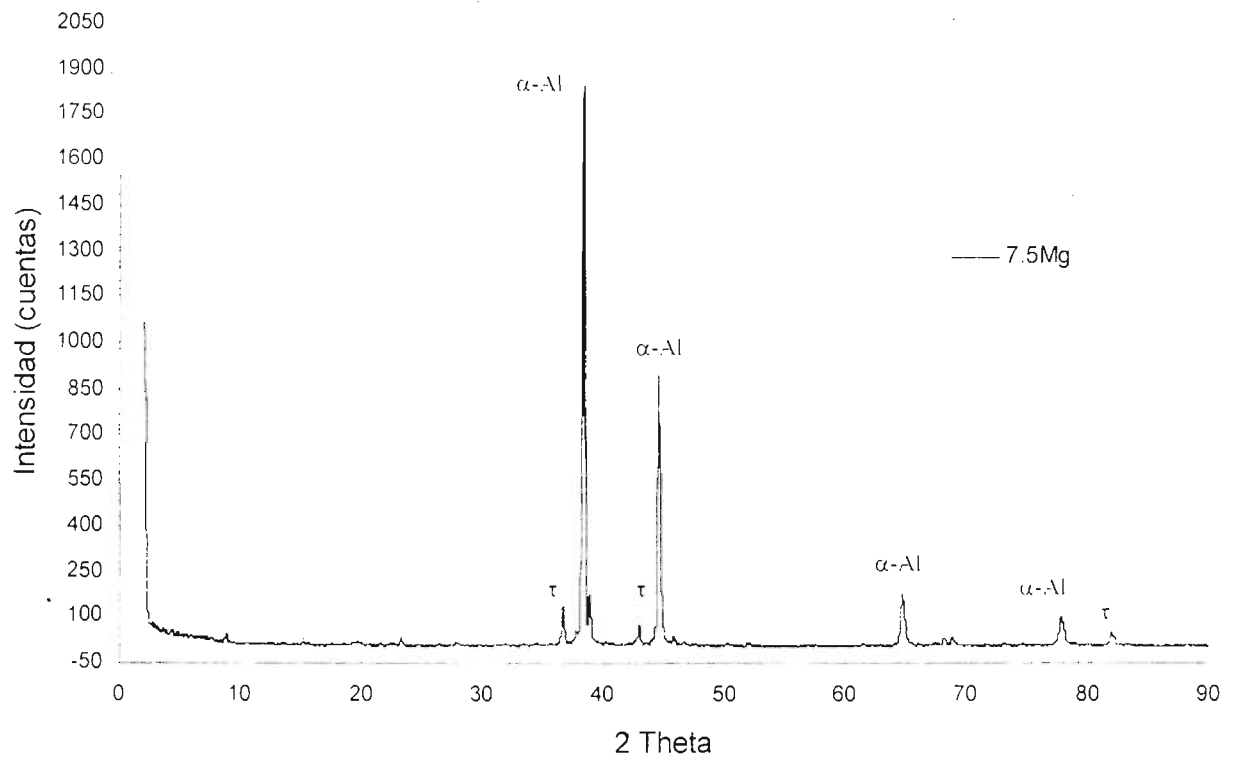


Figura 3.23.- Difractograma de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

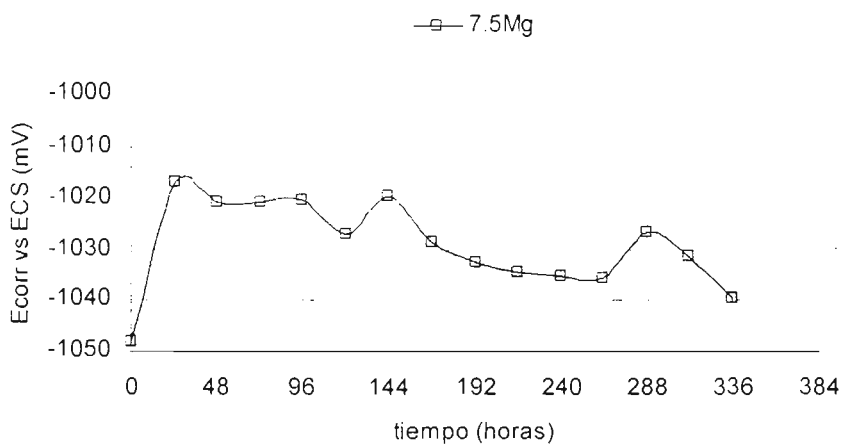
3.3.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA (R_p , Tafel, EIE)

Figura 3.24.- Gráfica E_{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

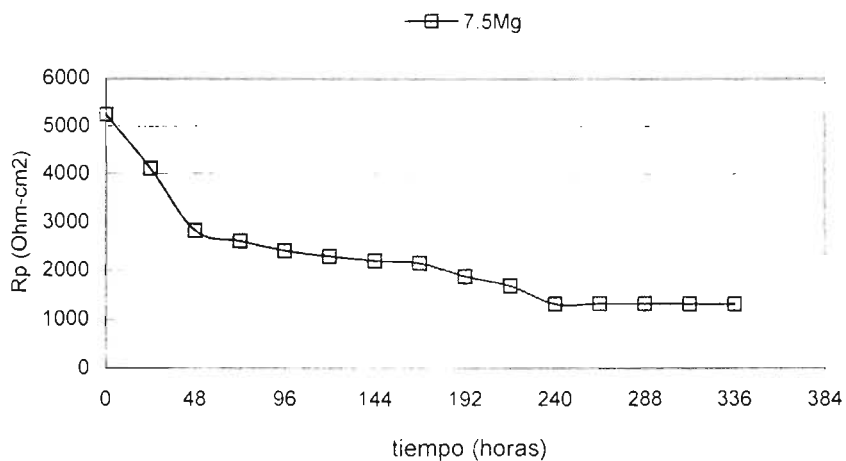


Figura 3.25.- Gráfica R_p vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

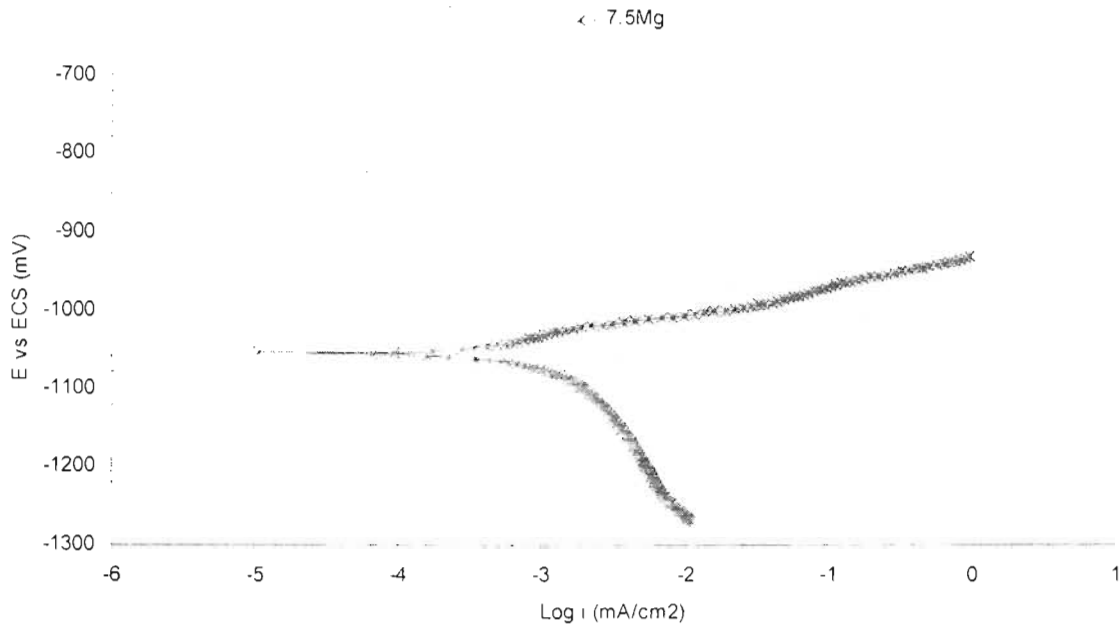


Figura 3.26.- Gráfica E vs log i de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%, después de la estabilización del E_{corr} .

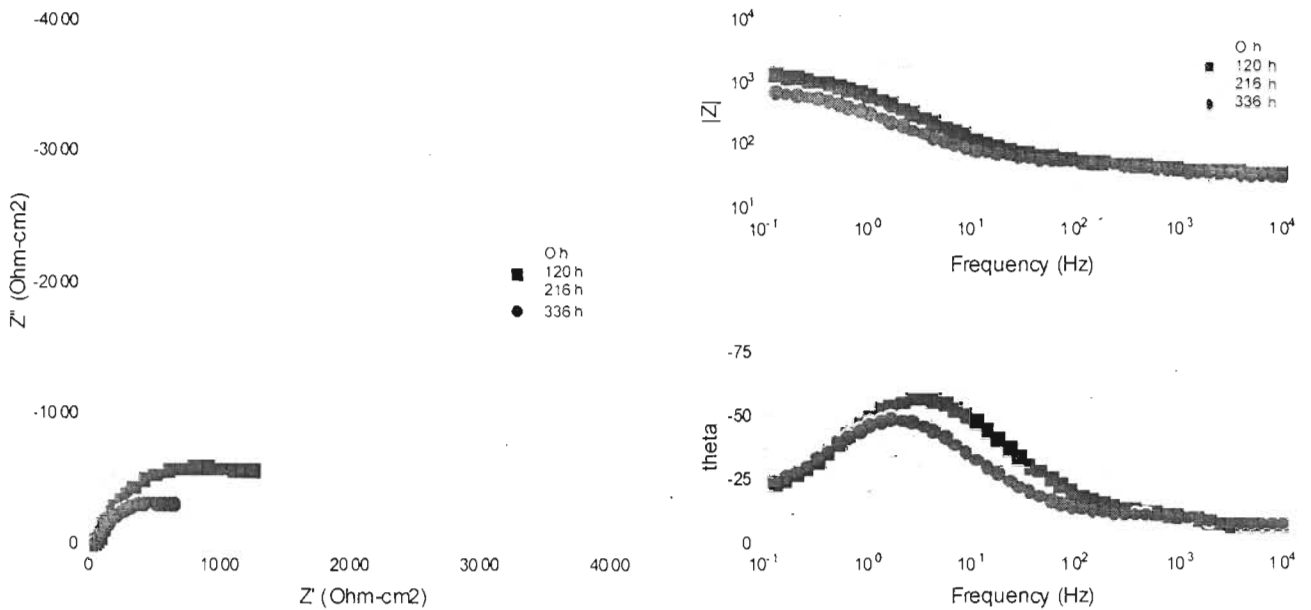


Figura 3.27.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.3.3.- PRODUCTOS DE CORROSIÓN (MEB-EDX)

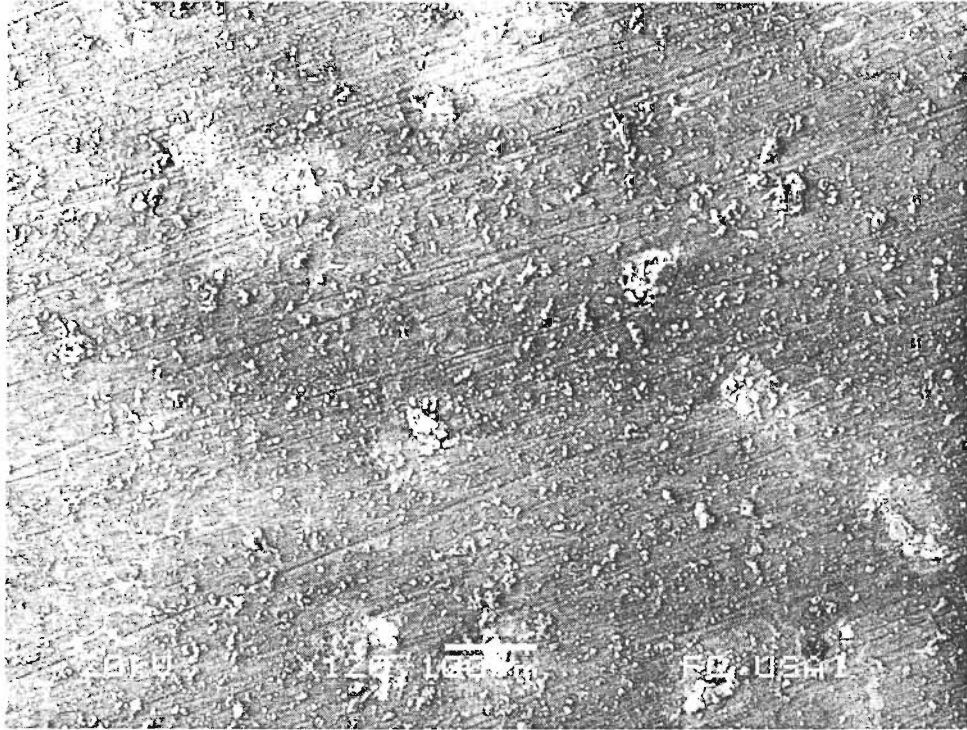


Figura 3.28.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

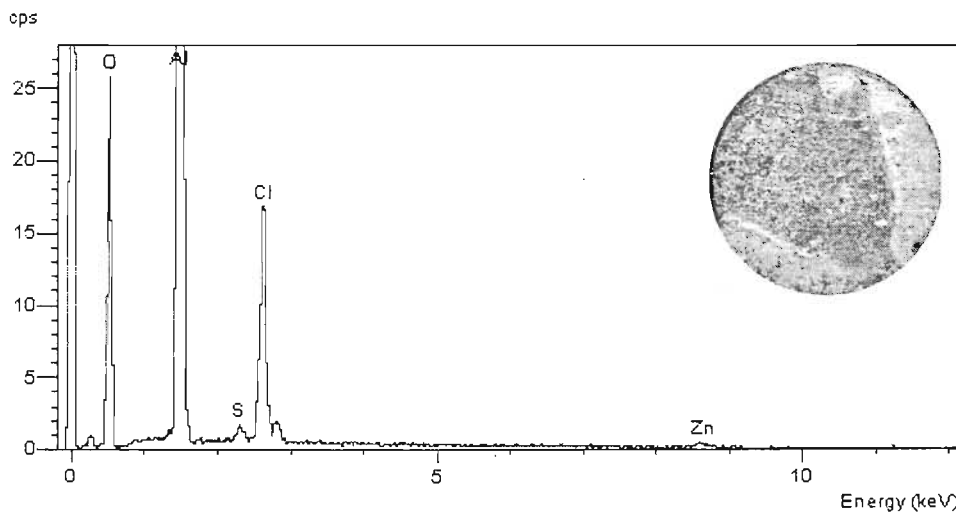


Figura 3.29.- Espectro de EDA de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 7.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.4.- ALEACIÓN Al- 5.3%at. Zn- 8.5%at. Mg

3.4.1.- EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL (MO, MEB, DRX)

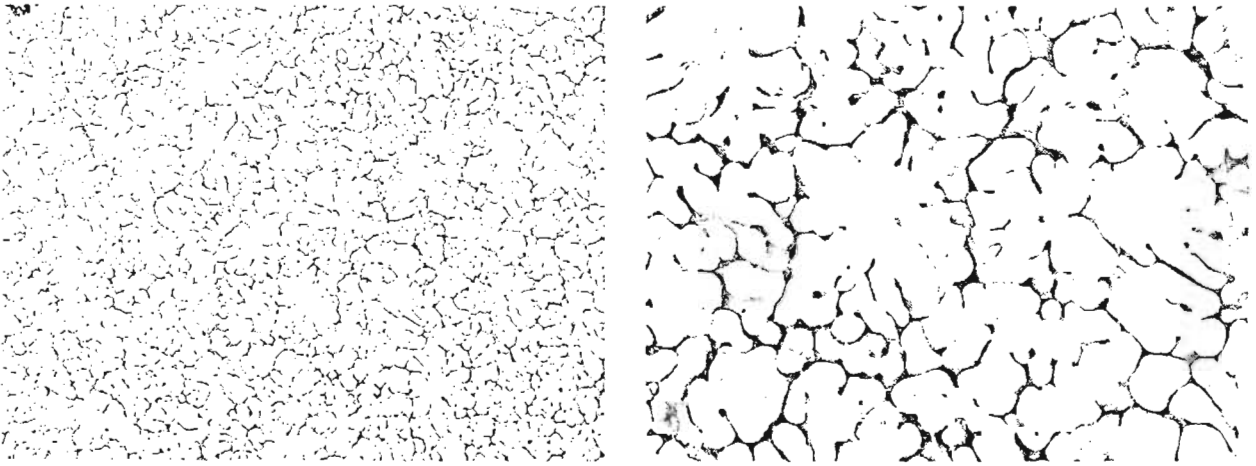


Figura 3.30.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 8.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.⁽⁹²⁾

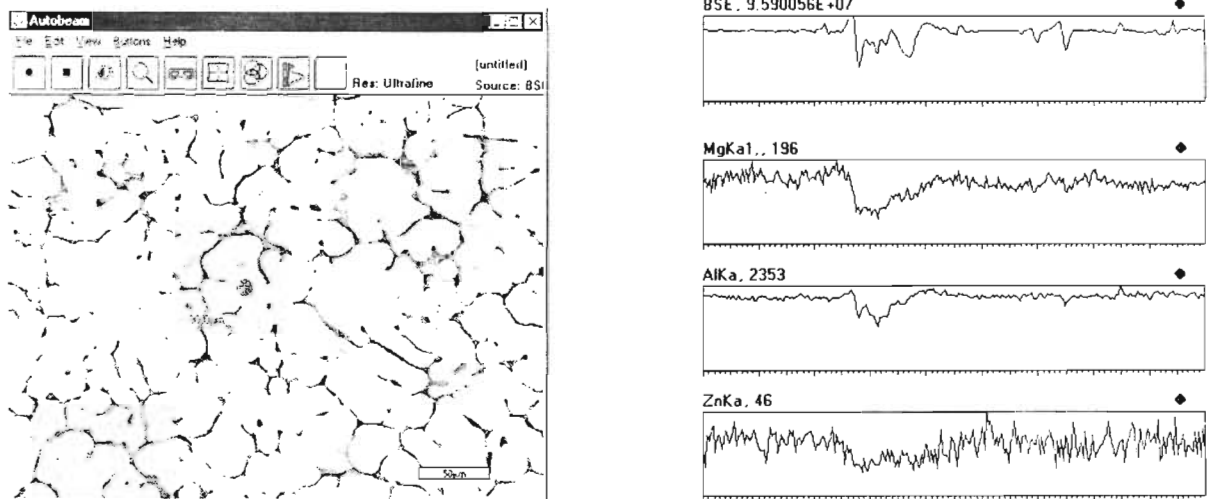


Figura 3.31.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 8.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

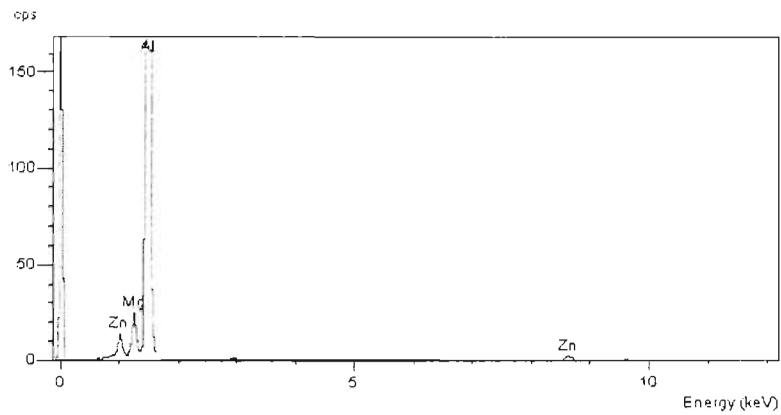


Figura 3.32.- Espectro de EDX en la matriz α -Al, de la aleación 8.5Mg, en condición de colada antes de la exposición al medio.

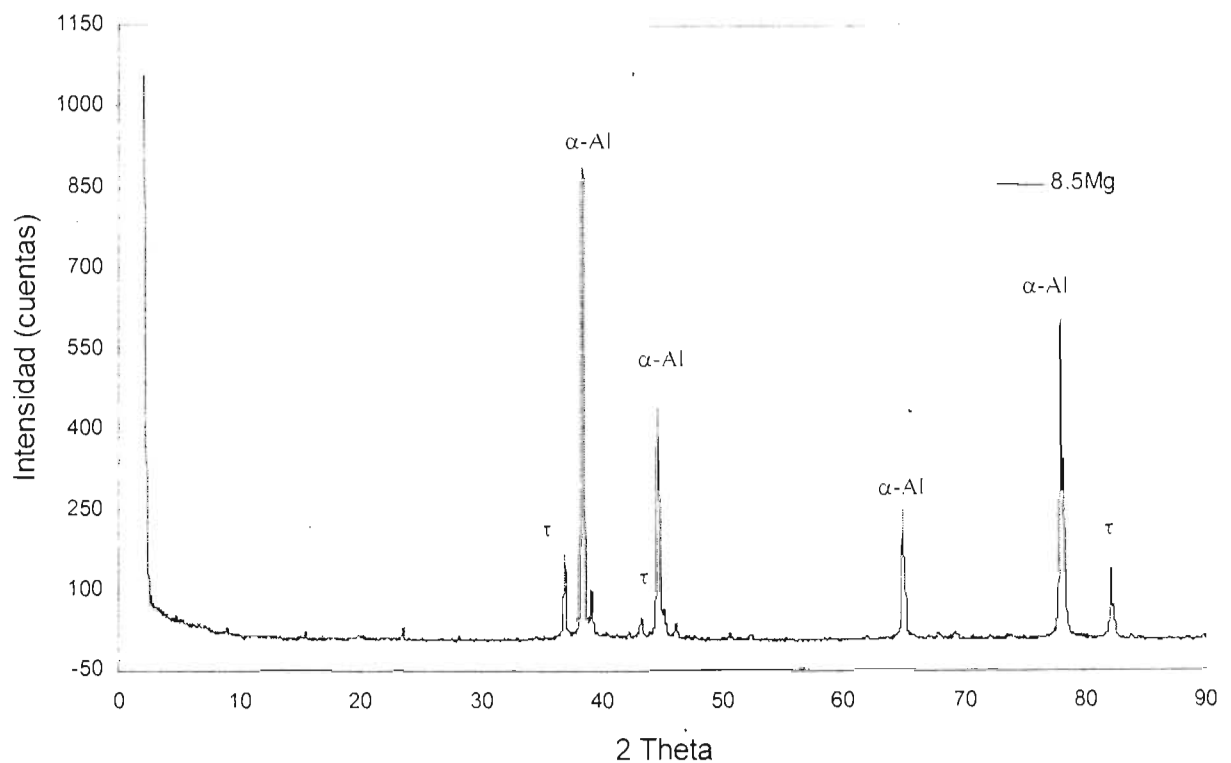


Figura 3.33.- Difractograma de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

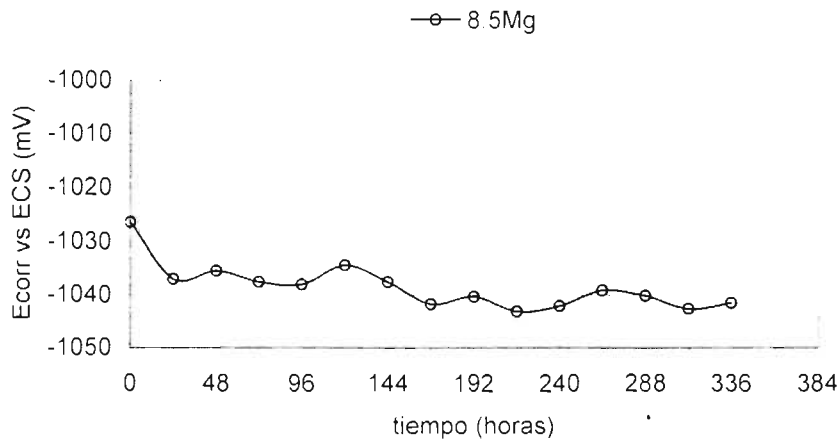
3.4.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA (R_p , Tafel, EIE)

Figura 3.34.- Gráfica E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

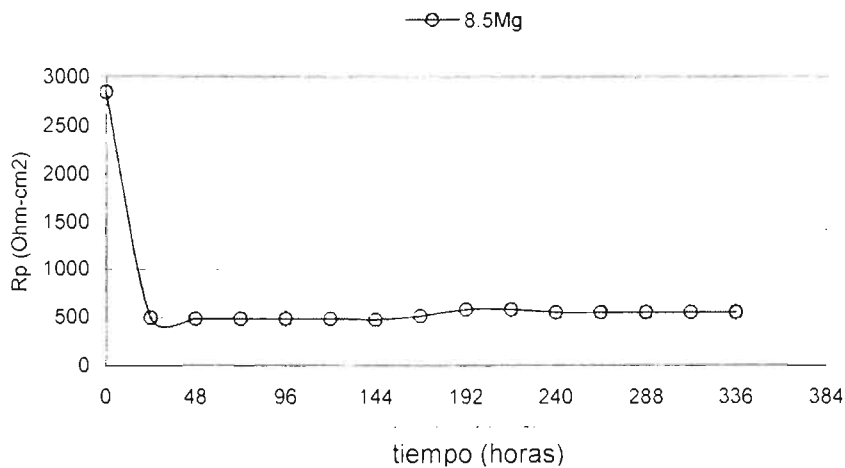


Figura 3.35.- Gráfica R_p vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

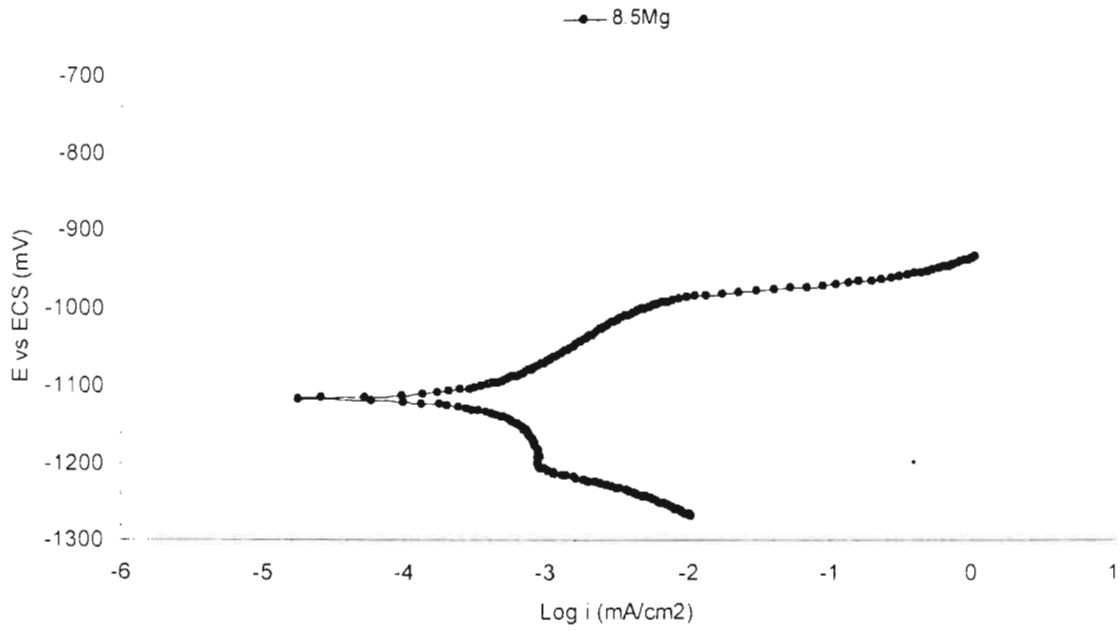


Figura 3.36.- Gráfica E vs log i de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%, después de la estabilización del E_{corr} .

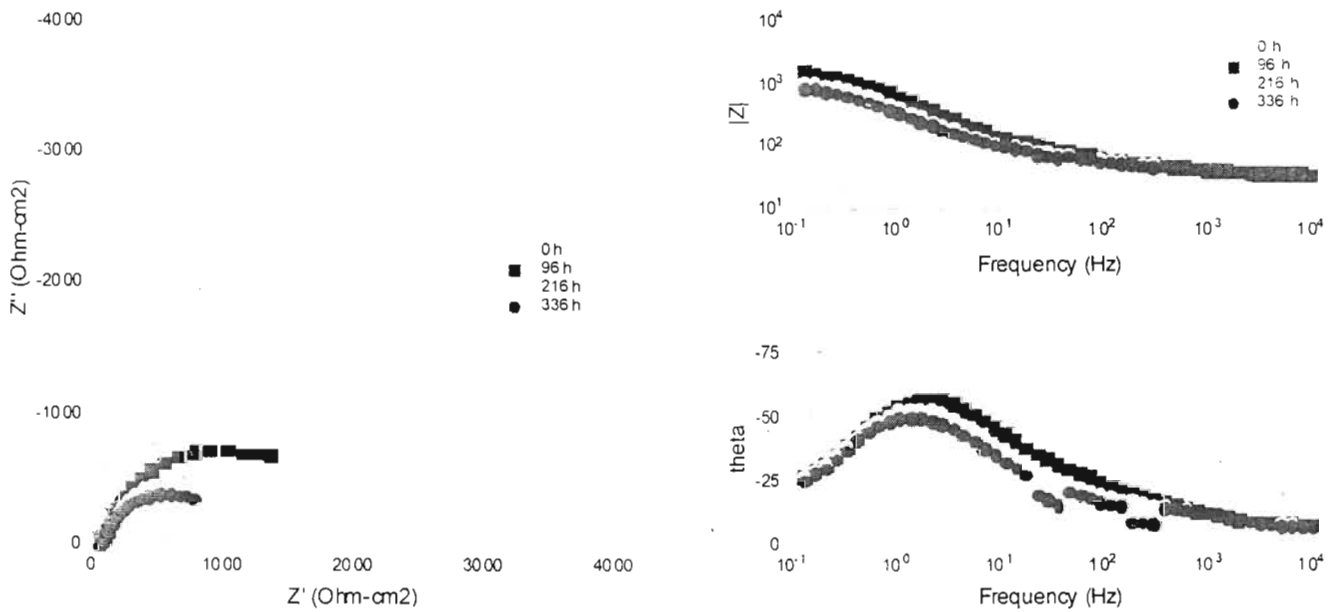


Figura 3.37.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.4.3.- PRODUCTOS DE CORROSIÓN (MEB-EDX)

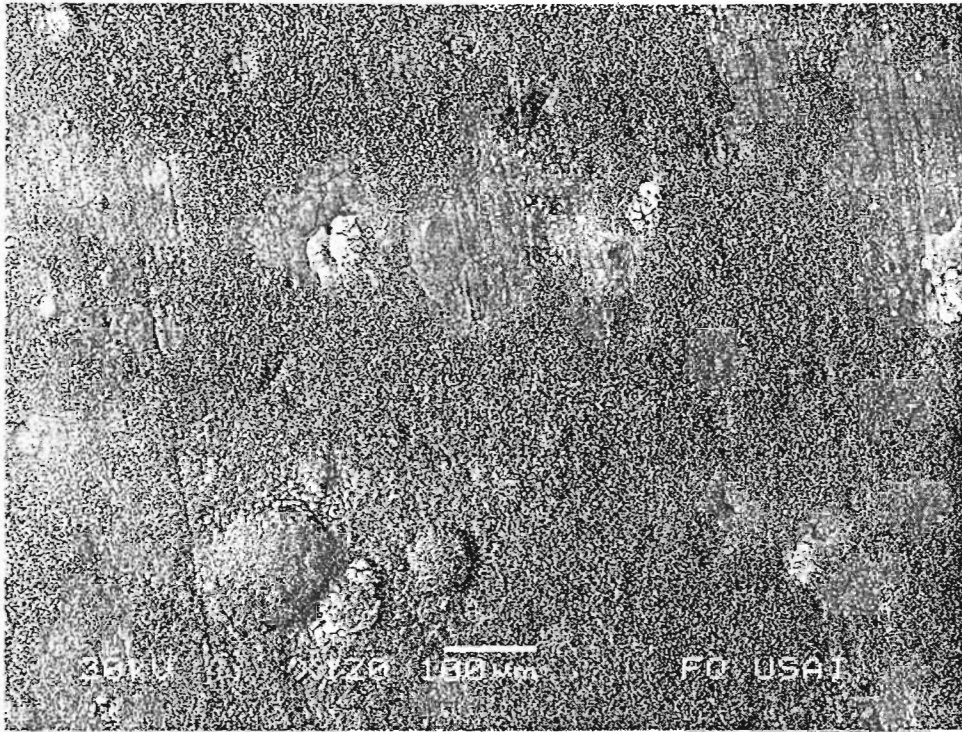


Figura 3.38.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

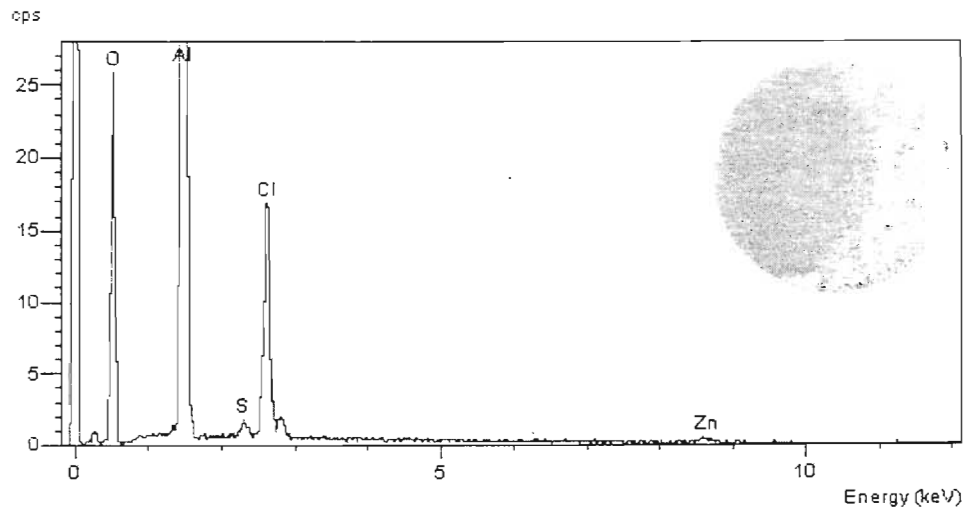


Figura 3.39.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 8.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.

3.5.- GRAFICAS COMPARATIVAS

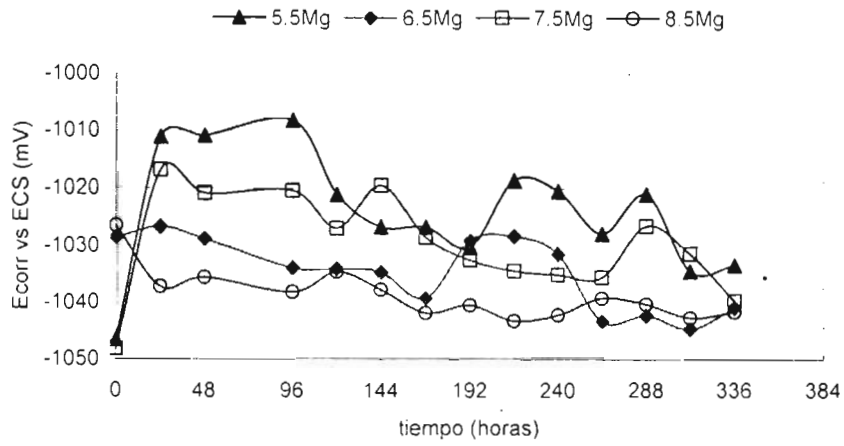


Figura 3.40.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.

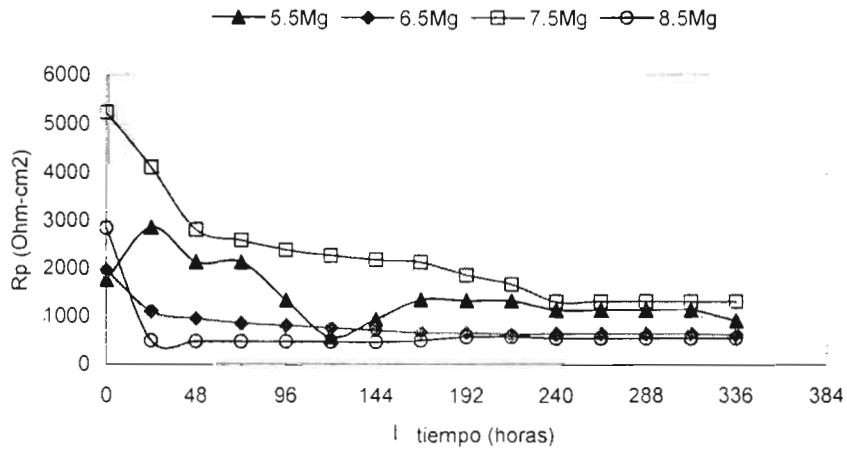


Figura 3.41.- Gráficas de R_p vs tiempo de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.

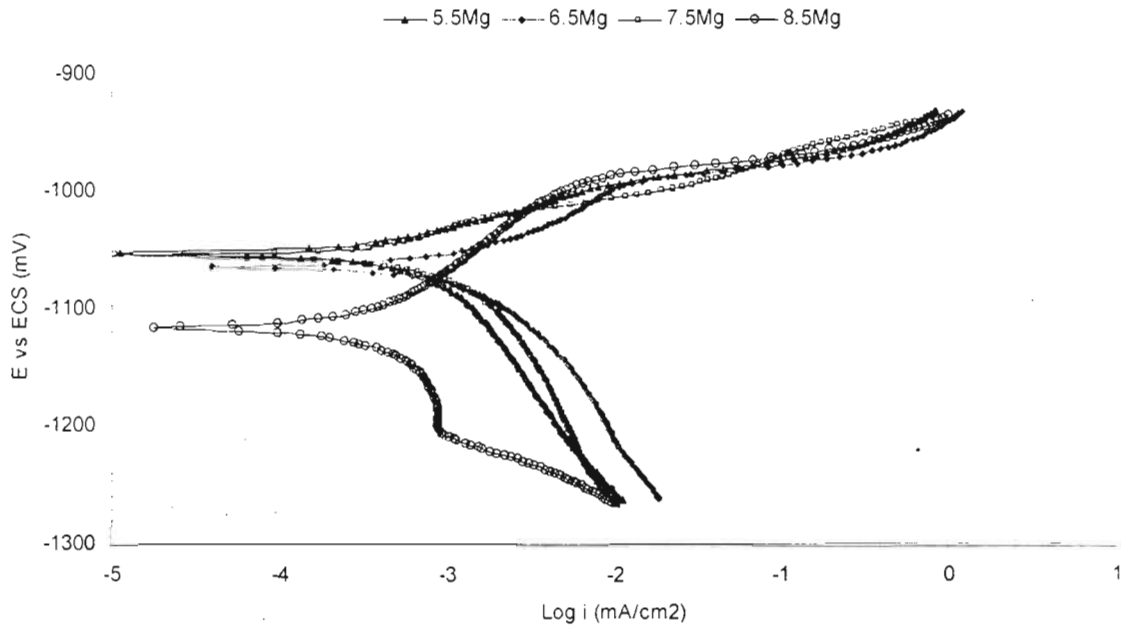


Figura 3.42.- Gráficas de E vs log i de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del E_{corr} .

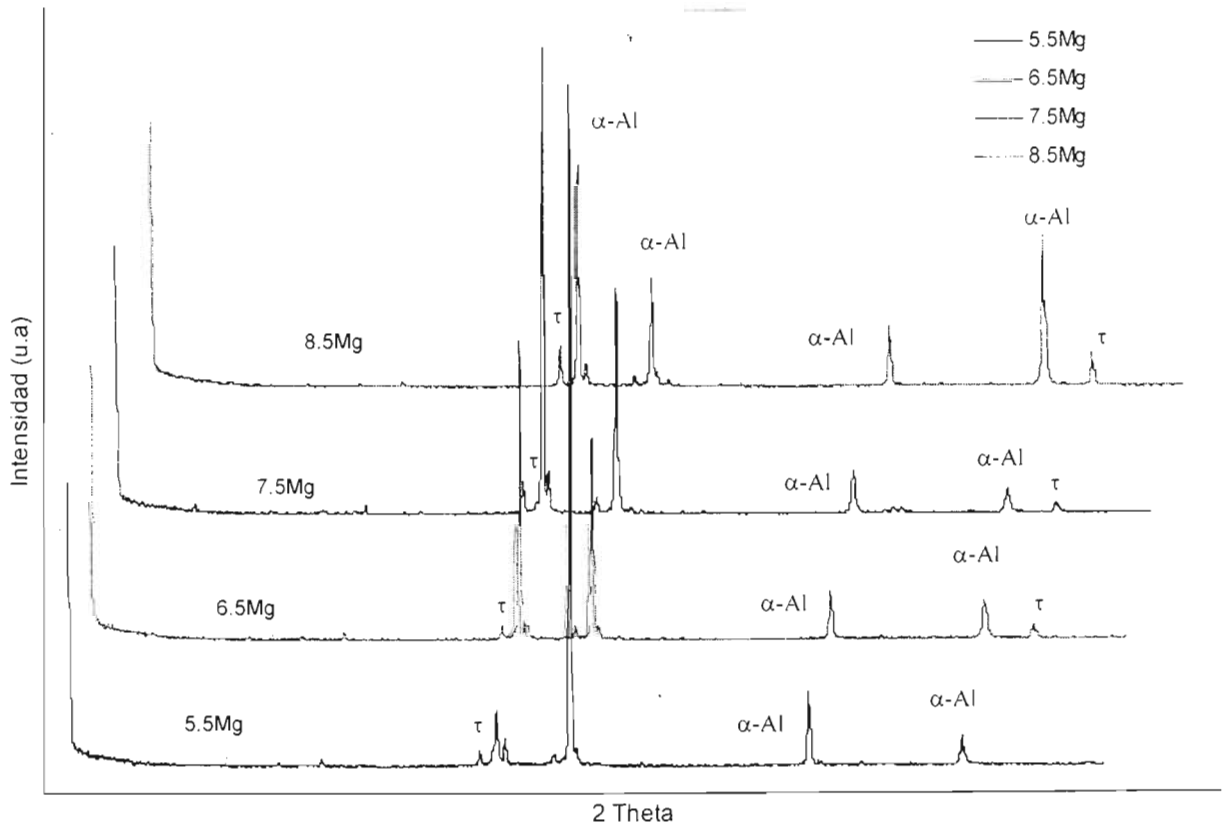


Figura 3.43.- Difractogramas de las cuatro aleaciones, en condición de colada, antes de la exposición al medio.

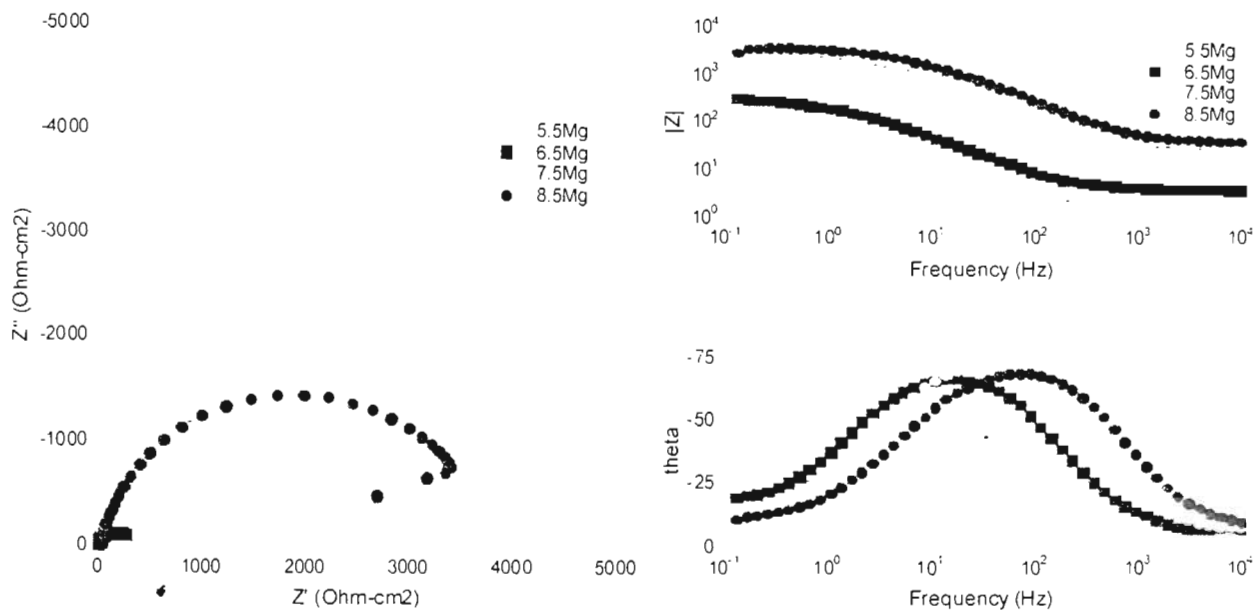


Figura 3.44.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en el inicio de la exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.

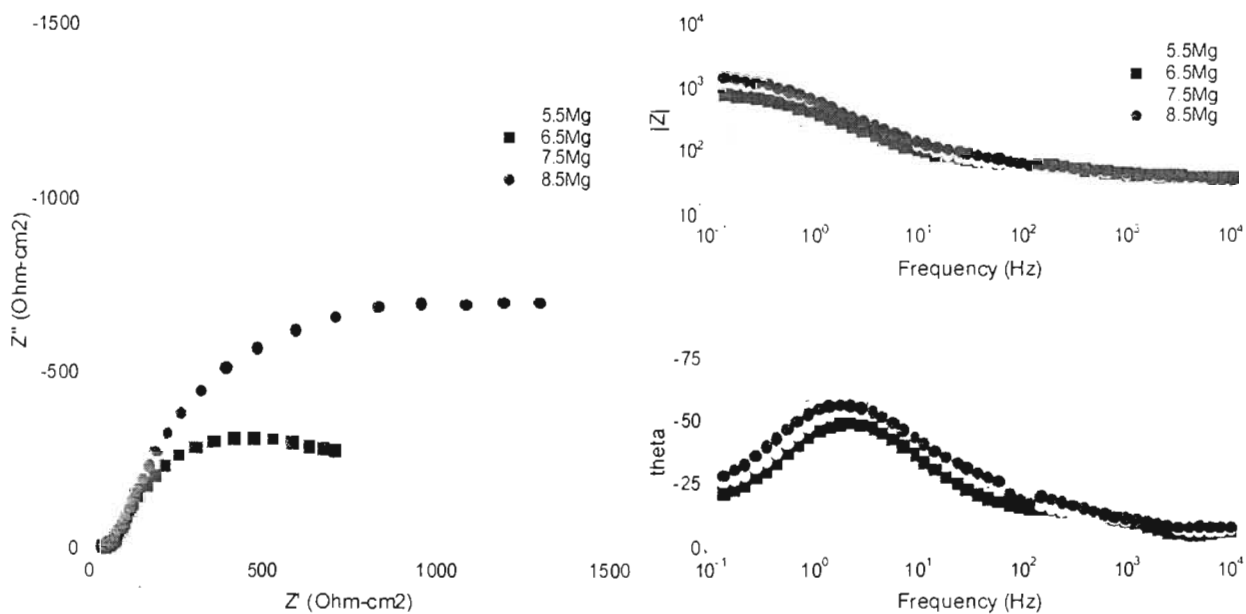


Figura 3.45.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 120 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.

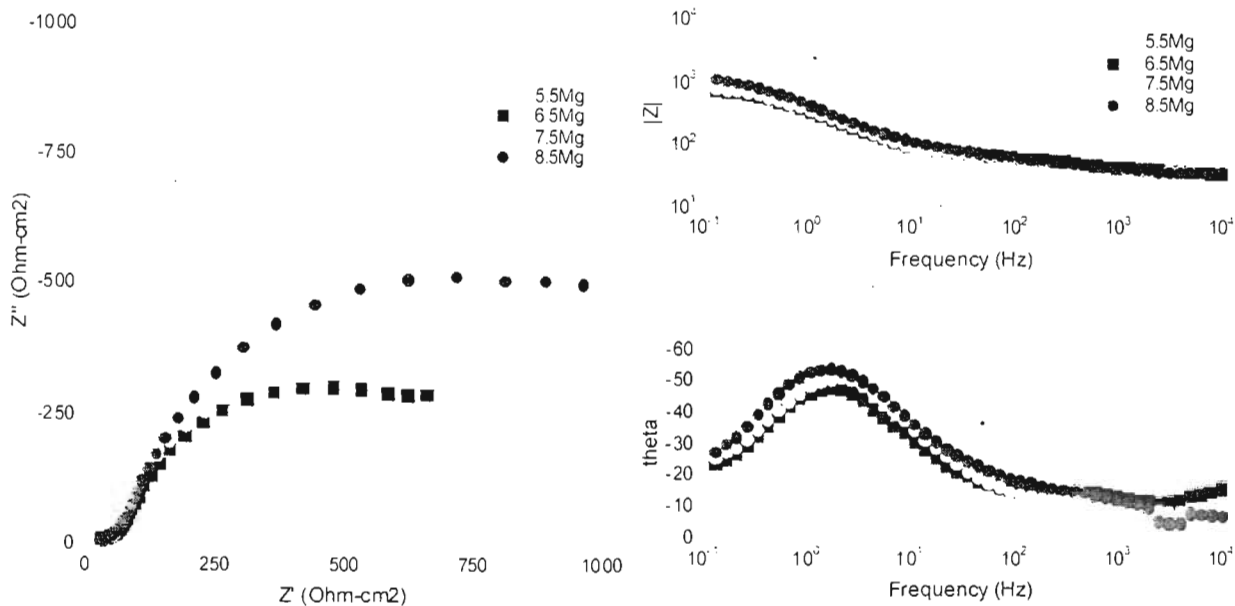


Figura 3.46.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 216 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.

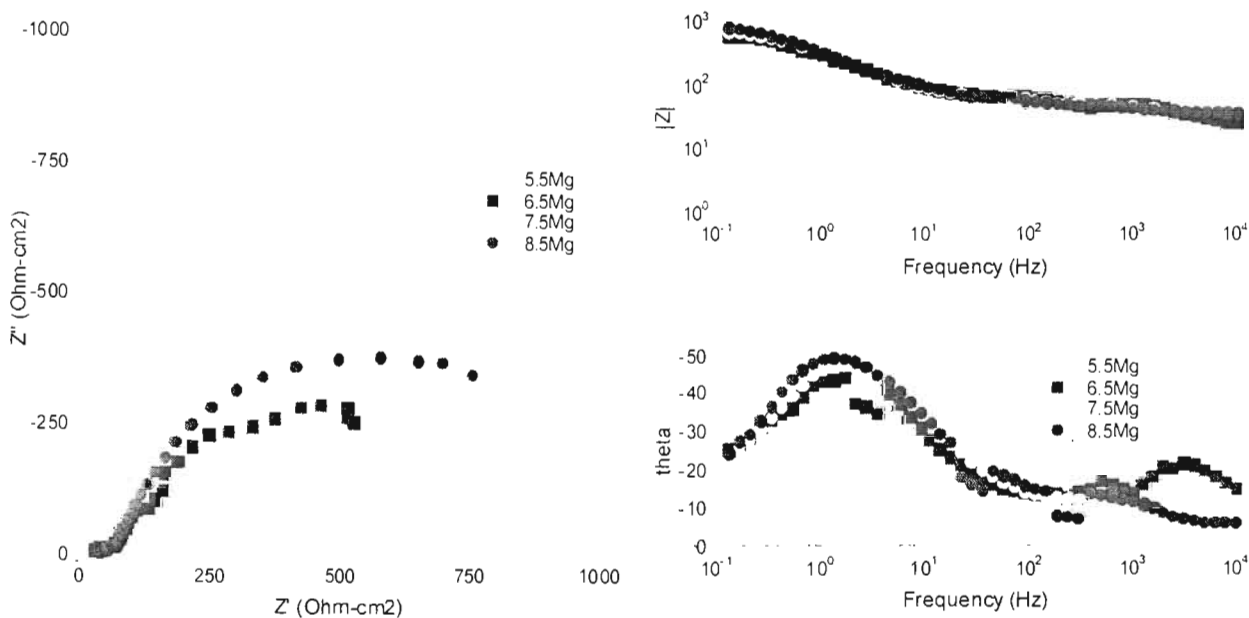


Figura 3.47.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.

3.6- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.6.1.- EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL (MO, MEB, DRX)

Con el objetivo de tener conocimiento de la microestructura de las aleaciones, antes de llevar a cabo los experimentos electroquímicos, se utilizó la técnica de MEB.

En la figura 3.1 y 3.2 (pag-67) para la aleación 5.5Mg, las figuras 3.11 y 3.12 (pag-72) para la aleación 6.5Mg, la figura 3.21 (pag-77) para la aleación 7.5Mg así como las figuras 3.30 y 3.31 (pag-82) para la aleación 8.5Mg se presenta la microestructura de solidificación formada para todas estas aleaciones en condición de colada. La caracterización morfológica de esta aleación mostró la presencia de dendritas con una matriz que está compuesta de aluminio en solución sólida (α -Al) la cual aparece como zonas claras, y en las zonas interdendríticas existe la presencia de una fase eutéctica α -Al+ τ , y se observa de un tono oscuro.^(34,35,93) El desarrollo de la solidificación de la aleación inicia con el crecimiento, en primera instancia, de la fase α -Al siguiendo un patrón dendrítico. Cuando va disminuyendo la temperatura, la solución líquida atrapada que se encuentra en la interfase sólido-líquido se enriquece de soluto de Mg y Zn y de algunas impurezas presentes como contaminantes en los elementos. Así como la temperatura va disminuyendo se llega a formar la fase τ y el eutéctico α -Al+ τ .^(38,91)

Para todas las aleaciones se llevó a cabo el análisis con la técnica de EDAX, puntual y en barrido de línea. De estos resultados y observando las diferentes figuras mencionadas al inicio de esta discusión se logra observar el patrón de solidificación, así como las diferentes características superficiales. Por mencionar alguna característica en especial para la aleación 7.5Mg, a diferencia de las dos muestras anteriores, se logra observar como en las zonas claras se presentan algunas manchas que al parecer pueden ser diminutas porosidades que se formaron durante el vaciado y la solidificación. Cabe destacar que estas posibles porosidades están distribuidas en toda la zona estudiada. Por otro lado, en la zona interdendrítica se observan zonas claras cuya morfología de crecimiento es en forma de agujas. Para la aleación 8.5Mg se puede observar a mayores aumentos como existen pequeños precipitados sobre la matriz que presentan morfología de aguja. En las muestras anteriores no se lograban

distinguir tan genuinamente este tipo de precipitados, a excepción de la aleación 6.5Mg, pero en pequeñas proporciones. Los resultados de barrido lineal presentan espectros de los tres elementos dependiendo de la cantidad que se encuentre en la línea trazada. La cantidad de la fase eutéctica cambia dependiendo del tipo de aleación.

Siguiendo con la caracterización microestructural y debido a los diferentes contenidos de magnesio para las diferentes aleaciones, se llevó a cabo el análisis de las diferentes fases presentes en las muestras mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX). En las figuras 3.4 (pag-68), 3.14 (pag-73), 3.23 (pag-78) y 3.33 (pag-83), se presentan los difractogramas de las aleaciones 5.5Mg, 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg, respectivamente. De esta manera se corrobora lo obtenido por la técnica de MEB en donde se puede observar claramente en el análisis de EDAX como existe la presencia de los elementos base. En estas figuras se observan picos de alta intensidad correspondiente a la fase α -Al así como algunos picos de baja intensidad que van aumentando conforme se va incrementando el contenido de magnesio. Estos picos corresponden a la fase τ . Este comentario final puede corroborarse observando cuidadosamente la figura 3.43 (pag-88), en donde se comparan los difractogramas de las cuatro aleaciones, y se puede observar que existe el incremento de los picos ubicados en $2\theta=37$ y 82 debido a la mayor concentración de fase τ . Esta aclaración es notoria analizando el diagrama de fases que se presenta en la figura 2.1 (pag-53), del apartado 2.1.1. González y col⁽⁹¹⁾, en su trabajo del análisis del proceso de solidificación de este tipo de aleaciones trataron los resultados de DRX mediante la integración del ancho y alto del pico correspondiente a la fase τ y encontraron aumento en cantidad de esta fase conforme se aumentaba el contenido de magnesio.

3.6.2.- POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (E_{corr} vs tiempo)

Como se ha mencionado en el apartado 2.4.2 (pag-58), donde se declara que el tiempo de exposición es de 336 h en una solución de NaCl al 3%, el E_{corr} ha tenido un seguimiento cuyos resultados se presentan en las figuras 3.5 (pag-69), 3.15 (pag-79), 3.24 (pag-79) y 3.34 (pag-89), para las aleaciones 5.5Mg, 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg, respectivamente.

Para la aleación 5.5Mg es posible observar que al inicio de la exposición el E_{corr} presenta un valor de aproximadamente -1047 mV y que a partir de las primeras 24 h de exposición este valor se desplaza hacia la zona positiva. En términos generales, después de este comportamiento, los valores de E_{corr} tienden a desplazarse hacia la zona activa, a excepción de los picos que se presentan a las 216 h y 288 h. La aleación 6.5Mg presenta al inicio de la exposición un valor de E_{corr} de aproximadamente -1028 mV y va disminuyendo conforme transcurre el tiempo de exposición. Después de las 168 h, el E_{corr} aumenta ligeramente hasta permanecer durante 76 horas aproximadamente en -1030 mV y después regresar a un comportamiento parecido al que tuvo durante el inicio de la exposición. Al final, el potencial que presentó esta aleación fue de aproximadamente -1045 mV. En términos generales, a excepción de estas 76 h, los valores de E_{corr} tienden a desplazarse hacia la zona activa.

Para la aleación 7.5Mg se puede observar que al inicio de la exposición el E_{corr} presenta un valor de aproximadamente -1048 mV y que a partir de las primeras 24 h de exposición este valor se desplaza hacia la zona positiva hasta llegar a un valor de aproximadamente -1017 mV. A partir de las primeras 24 h de exposición, el desplazamiento del E_{corr} se dirige lentamente hacia la zona activa teniendo algunos picos de aumento de potencial a las 144 h y 288 de exposición. En general, el E_{corr} de esta muestra se desplaza hacia la zona negativa. Por último, la aleación 8.5Mg presenta un valor de aproximadamente -1027 mV vs ECS al inicio de la exposición y de manera general se puede decir que el comportamiento del E_{corr} vs tiempo se presenta de forma decreciente, esto quiere decir que el valor se desplaza hacia valores negativos, más activos. A excepción de unos picos no pronunciados que se observan a las 120 h, 192h y 266h.

Talavera y col.⁽³⁷⁾, Orozco-Cruz y col.⁽⁹⁴⁾ así como Barbucci y col.⁽³⁶⁾ han reportado valores en este mismo intervalo trabajando con aleaciones de composición semejante a las utilizadas en este estudio.

Cabe destacar que la presencia de algunos posibles picos de potencial hacia zonas positivas puede corresponder a posibles picaduras metaestables presentes sobre la superficie de las aleaciones. El consumo de la aleación en las diferentes zonas expuestas, donde se encuentran diferentes elementos de la aleación, es la parte

responsable de la variación del E_{corr} con el tiempo y por lo tanto ocurre la disolución no uniforme de la aleación.⁽⁹⁵⁾

Haciendo una comparación de estas cuatro aleaciones, como se presenta en la figura 3.40 (pag-87), se observa que los valores del E_{corr} se encuentran en un intervalo de 40 mV, presentando el potencial más activo y estable la aleación 8.5Mg.^(36,37,94) Entonces, de acuerdo a las normas DNV⁽¹⁷⁾ y NACE⁽¹⁸⁾, las aleaciones están cumpliendo con un criterio indispensable para desempeñarse como ánodo de sacrificio, que es la presentación de valores de E_{corr} arriba de 1000 mV.

3.6.3.- RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p vs tiempo)

La resistencia a la polarización de estas aleaciones tuvo un seguimiento durante un periodo de 336 h, al igual que para el caso del E_{corr} . Para la R_p se tomaron valores correspondientes a este parámetro cada 24 h y fueron graficados con respecto al tiempo. Las figuras 3.6 (pag-69), 3.16 (pag-74), 3.25 (pag-79) y 3.35 (pag-84), corresponden a las gráficas del comportamiento de la R_p durante las 336 h de exposición para las aleaciones 5.5, 6.5, 7.5 y 8.5Mg, respectivamente.

Para la aleación 5.5Mg, la R_p siempre presentó una tendencia decreciente con lo cual se esperaría un aumento en la velocidad de corrosión conforme transcurre el tiempo de exposición, esto de acuerdo a la relación entre la R_p e I_{corr} de la ecuación de Stern&Geary⁽⁴⁸⁻⁵³⁾. Cabe destacar que el decrecimiento parece lineal a excepción del pico presentado a las 120 h de exposición. Este comportamiento puede deberse al rompimiento de alguna capa formada o nucleación, a este tiempo, de alguna picadura sobre la superficie de la aleación.

En la figura 3.16 (pag-74), se puede observar que al inicio de la exposición la R_p presentó un valor elevado de aproximadamente 2000 ohm-cm² para la aleación 6.5Mg. A partir de ahí, los valores tuvieron una tendencia decreciente. En este caso, el comportamiento decreciente de la muestra es constante, en ningún día presento valores discontinuos.

Para la aleación 7.5Mg, cabe mencionar que la resistencia inicial que presentan las muestras es debido a la formación natural de la capa de óxido de aluminio presente

en la aleación. Con el paso del tiempo la R_p presenta una tendencia decreciente, con lo cual se esperaría un aumento en la velocidad de corrosión conforme transcurre el tiempo de exposición. Para esta aleación se presentan tres comportamientos lineales, la primera desde el inicio de la exposición hasta las 48 h, el siguiente a partir, precisamente de las 48 h hasta las 240 h y por último la tercera inicia en 240 h y se comporta así hasta el final de la exposición. Cabe destacar el comportamiento siempre es decreciente.

En la figura 3.35 (pag-84), se logra observar que la R_p es muy alta al inicio de la exposición, y esto tiene explicación, ya que puede argumentarse que se tiene una capa de óxido de aluminio cubriendo la aleación. Al paso del tiempo puede observarse que la R_p disminuye a un valor aproximado a $500 \Omega\text{-cm}^2$ y se mantiene cerca de este valor, variando en pequeña proporción hacia valores mayores y menores, durante las 336h de exposición restantes.

Para finalizar la discusión de los resultados de R_p , en la figura 3.41 (pag-87), se presenta la comparación de los resultados de las cuatro aleaciones en condición de colada y durante las 336 h de exposición. Se puede observar que la muestra 6.5Mg y 8.5Mg presentan los valores más bajos de R_p , además de que el comportamiento es aproximadamente constante. Las muestras que tuvieron un comportamiento irregular, que son las dos restantes, presentan algunos picos de valores de R_p y al final, aproximadamente a partir de las 240 h, estos valores permanecen constantes. Cabe destacar que lo que se necesita en un material anódico es que posea baja resistencia a la polarización pero que no tenga una facilidad de autocorroerse. De estos resultados se puede concluir que la muestra 6.5Mg y 8.5Mg pueden ser materiales idóneos para actuar como ánodos galvánicos.

3.6.4.- CURVAS DE POLARIZACIÓN (Extrapolación de Tafel)

La curva mostrada en la figura 3.7 (pag-70), presenta el comportamiento de la aleación 5.5Mg a partir de una polarización potenciodinámica. Puede observarse que el comportamiento anódico que presenta es de disolución, ya que presenta una zona de activación pronunciada. Además puede observarse que se puede calcular la I_{corr} mediante el trazado de la pendiente de Tafel anódica y esta presentaría valores

mayores que la I_{corr} encontrada mediante la pendiente catódica. Estos materiales, como lo son la aleación Al-Zn-Mg, son aleaciones que se están proponiendo como ánodos de sacrificio y que el tener valores de velocidad de corrosión alta no debería de preocupar sino hasta llevar a cabo una evaluación de eficiencia electroquímica además de la posible auto-corrosión.

De la misma manera que la aleación presentada anteriormente, en la curva mostrada en la figura 3.17 (pag-75), para la aleación, 6.5Mg, se observa que el comportamiento anódico que presenta es una zona de activación y una pendiente, debido quizás a una posible pseudo-pasivación.

Para la aleación 7.5Mg, que se presenta en la figura 3.26 (pag-80), la curva es parecida a las dos aleaciones mencionadas anteriormente. Puede observarse que el comportamiento anódico que presenta es de disolución, ya que presenta una zona de activación pronunciada y además el posible inicio de una zona de pasivación, pero a polarizaciones mayores. La parte catódica empieza a ser diferente respecto de las dos muestras anteriores.

En la figura 3.36 (pag-85), se presenta la curva de polarización de la aleación 8.5Mg. El efecto del contenido de magnesio desplaza el valor del E_{corr} hacia valores más activos, lo cual es deseable para sistemas de protección catódica. La forma de la curva de polarización es parecida a las tres anteriores en su zona anódica y diferente en la catódica. Precisamente esta aleación, 8.5Mg, tiene un comportamiento diferente en esta zona. Cabe destacar que esta técnica fue utilizada después de 35 minutos de estabilización del E_{corr} .

Con el objetivo de llevar a cabo una comparación de las cuatro aleaciones, en la figura 3.42 (pag-88), se puede observar el comportamiento de todas las aleaciones. En estas curvas se puede observar el efecto del contenido de magnesio sobre el comportamiento a la polarización. Se logra observar que la adición de magnesio desplaza el potencial de corrosión hacia valores más activos, lo cual siempre es deseable en sistemas de protección catódica mediante ánodos de sacrificio. Las aleaciones no presentan una región pasiva muy clara. Las curvas de polarización presentadas en la figura indican, en general, que se obtuvo una buena reproducibilidad en los resultados experimentales.

La tabla 3.1 resume los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estas curvas de polarización. Las pendientes catódicas presentan valores elevados, los cuales no pueden ser asociados únicamente a un proceso de transferencia de carga, ya que sugieren la contribución de un proceso de transferencia de masa sobre la cinética catódica.

Aleación	E_{corr} (mV vs ECS)	b_a (mV/dec)	b_c (mv/dec)	β (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
5.5Mg	-1053.21	37.92	196.10	13.79	0.847
6.5Mg	-1065.41	68.32	220.82	22.65	2.319
7.5Mg	-1055.28	37.04	270.19	14.14	1.543
8.5Mg	-1116.79	35.37	112.29	11.68	2.577

Tabla 3.1.- Parámetros cinéticos obtenidos de las curvas de polarización de la figura 3.42.

Haciendo un análisis y discusión por la parte anódica de las curvas, se puede decir que se observan tres zonas principales.

- Una región que empieza a desarrollarse a partir del E_{corr} a valores de potencial cercanos a - 990 mV vs ECS.
- Una segunda región en la cual existe un cambio repentino en la pendiente de la corriente anódica. Esto ocurre en el intervalo de potenciales entre - 990 mV y - 930 mV vs ECS.
- Y finalmente, una tercera región a potenciales anódicos altos, donde se puede observar otro cambio en la pendiente de la curva anódica. Esta región se presenta a valores de potencial aproximado de - 930 mV vs ECS.

De estas tres regiones se puede decir, de manera cualitativa, que: desde el aumento del E_{corr} , mediante la polarización, de la aleación se va desarrollando una reacción anódica sobre la superficie de la muestra existiendo una relación lineal entre el potencial aplicado y el algoritmo de la densidad de corriente, el cual corresponde al proceso de transferencia de carga. Esta zona es conocida como la región de Tafel que

se caracteriza por una pendiente, la pendiente de Tafel, la cual contiene información mecanística acerca de la reacción de corrosión.

Por otro lado, en la región en la cual sucede un cambio repentino sobre la pendiente de la curva de polarización anódica y una meseta en la corriente anódica se puede atribuir a la formación de una capa pseudo-pasiva. Cabe destacar que esta posible capa puede deberse a la formación de una película de Al_2O_3 hidratada sobre la superficie del metal. Y por último, a potenciales anódicos altos, la densidad de corriente anódica aumenta otra vez y puede atribuirse al rompimiento de la pseudo-pasivación formada previamente.⁽⁹⁵⁾

Para la curva catódica se puede observar que existe, en primera instancia, una región cercana al E_{corr} como primera activación de la aleación y seguida por un área de difusión debido a la reducción del oxígeno en potenciales de polarización intermedios. Y por último, existe una segunda región de activación a potenciales de polarización más catódicos, la cual se debe a la reducción del agua. En esta gráfica puede observarse que la aleación 8.5Mg presenta un importante efecto catalítico de los elementos superficiales sobre la reacción de reducción del oxígeno. De la misma manera, en esta misma aleación es donde se presenta el valor más negativo del E_{corr} y disminución de la corriente límite de reducción del O_2 .

3.6.5.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

En las figuras 3.8 (pag-70), 3.18 (pag-75), 3.27 (pag-80) y 3.37 (pag-85), se presentan las diferentes gráficas obtenidas experimentalmente mediante la técnica de EIE para las aleaciones 5.5, 6.5, 7.5 y 8.5Mg, respectivamente.

Para la aleación 5.5Mg, se puede observar como al inicio de la exposición se encuentra una constante de tiempo a alta y media frecuencia, mientras que existe la posibilidad de tener otra constante de tiempo a bajas frecuencias. Cabe destacar que al paso del tiempo de exposición la primera constante de tiempo va disminuyendo en su diámetro, observando el diagrama de Nyquist, y además se puede observar como el ángulo de fase también disminuye y este semicírculo se desplaza hacia bajas frecuencias. En la misma gráfica de Bode se puede observar como desde el inicio de la exposición el valor de la impedancia, $|z|$, va disminuyendo a través del tiempo.

Para la aleación 6.5Mg el comportamiento es distinto a la muestra anterior. Al inicio de la exposición puede observarse la formación de una sola constante de tiempo y como a través del tiempo este semicírculo va aumentando en su diámetro, véase la gráfica de Nyquist. En la misma figura pero observando los diagramas de Bode se puede observar, además del desplazamiento hacia bajas frecuencias del semicírculo formado, la aparición de un segundo semicírculo a altas frecuencias. Esta constante de tiempo ha quedado formada y es visible al final de la exposición. Cabe destacar que los valores correspondientes a la impedancia, $|Z|$, fueron en orden ascendente.

En la figura 3.27 (pag-80), se observan las diferentes curvas obtenidas experimentalmente mediante la técnica de EIE para la aleación 7.5Mg. Se puede observar como al inicio de la exposición se encuentra una constante de tiempo y que al paso del tiempo existe un desplazamiento de esta constante hacia bajas frecuencias, esto se puede observar en la grafica de Bode. De la misma manera, en el gráfico de Nyquist, el semicírculo formado disminuye de diámetro en el transcurso del tiempo. El valor de las impedancias disminuye teniendo un valor máximo el primer día de exposición y el valor mínimo en el final de la prueba.

Las curvas presentadas en la figura 3.37 (pag-85), muestran el comportamiento de la aleación 8.5Mg durante 336h de exposición. Puede observarse claramente como a través del tiempo, en el diagrama de Nyquist, existe una constante de tiempo que se representa por un semicírculo y este va disminuyendo su diámetro. De la misma manera, en el diagrama de Bode se puede alcanzar a ver que el valor de la impedancia disminuye desde el inicio de la exposición hasta el final. Esta única constante de tiempo se desplaza de una frecuencia inicial a medias frecuencias, hasta bajas frecuencias, además de ir disminuyendo en el ángulo de fase. Cabe destacar que esta aleación podría estar presentando el mejor comportamiento electroquímico de las cuatro aleaciones y esto se podría corroborar con la comparación gráfica con las otras muestras que se presentan en las figuras de 3.44 (pag-89) a 3.47 (pag-90).

Retomando lo mencionado en la discusión en las gráficas de curvas de polarización de las diferentes aleaciones, y en donde se presenta la posible formación y crecimiento de una capa pseudo-pasiva, con la técnica de EIE es posible monitorear la conversión de esta capa de óxido natural, que se encuentra sobre la superficie de la

aleación, a una posible capa de hidroxidocloruro de aluminio con el tiempo de exposición y el aumento en el contenido de magnesio. Esta técnica, EIE, también proporciona el medio para verificar la presencia de algún óxido en estas aleaciones con más bajo contenido de magnesio.

Todas las figuras anteriores presentan los resultados experimentales de EIE en el potencial de estado estacionario, E_{corr} , que se obtuvieron como una función del tiempo de inmersión. En la forma de los diagramas se observa, independientemente del contenido de magnesio, la presencia de un semicírculo capacitivo. Y como se ha mencionado en la discusión de unas gráficas anteriores, véase la figura 3.18 (pag-75), conforme va aumentando el tiempo de exposición una segunda constante de tiempo se empieza a formar a altas frecuencias. Esto puede deberse a la formación de una capa de una película de productos de corrosión. El comportamiento capacitivo a frecuencias altas y medias puede deberse a la capa de los productos de corrosión y a la interfase metal-óxido.

3.6.6.- PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Después del tiempo de exposición, durante 336 h, las muestras fueron analizadas mediante MEB para observar la morfología de los productos de corrosión formados, así como para conocer las fases de estos productos con la ayuda de la técnica de EDX así como DRX. En la figura 3.1.9 y 3.1.10 (pag-63), 3.2.9 y 3.2.10 (pag-68), 3.3.8 y 3.3.9 (pag-73) así como la 3.4.9 y 3.4.10 (pag-78), se presentan los resultados obtenidos de este análisis para las cuatro aleaciones tomando en cuenta el análisis de EDX, respectivamente. Con la observación visual de estos productos se encontró que eran de apariencia gelatinosa, así como fácilmente desprendibles y presentaban un color grisáceo. También se encontraban en algunas zonas de la parte expuesta pequeños cristales de color claro, que pudiera pensarse que fueran cristales de NaCl. Definitivamente se presenta algún producto de aluminio así como algún cloruro, esto en función de los resultados de EDX, los cuales presentan picos con gran intensidad de Al, Cl, O y Zn.

El metal de aluminio reacciona rápidamente con el ión Cl^- en una solución líquida que contiene NaCl. Se puede crear una hipótesis en que la barrera natural de óxido de

la aleación es transformada en forma gradual en una capa de sal hidratada en la interfase oxido-solución. Para el caso natural de la aleación 8.5Mg, se puede observar en su respectiva curva de polarización como es consistente con la noción de que la capa de óxido natural, Al_2O_3 , es convertida a una capa no protectora de $AlCl_3 \cdot xH_2O$. Se pudo observar para todas las aleaciones un producto blanco parecido a un gel. Mediante el microanálisis de rayos X se puede ver claramente la formación de una posible fase de hidroxiclورو de aluminio, $Al_2O_3 \cdot xAlCl_3 \cdot yH_2O$.

3.6.7.- EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

En la figura 3.48, se puede observar los resultados de eficiencia electroquímica obtenidas para las cuatro aleaciones. Se puede ver claramente que la aleación que presenta mayor valor es la que tiene mayor contenido de magnesio. Por otro lado, la aleación que presentó el valor más pequeño fue la aleación 7.5Mg. Cabe destacar y se ha mencionado anteriormente que esta muestra presentó cierta cantidad de poros, así como se muestra en los estudios metalográficos y de MEB que se le practicaron.

En la tabla 3.2, se presentan las características electroquímicas obtenidas de las cuatro aleaciones.

Para todas las muestras, sin excepción, los potenciales en circuito cerrado estuvieron en el intervalo de -940 mV y -1000 mV vs ECS.

Aleación	Intervalo de Potencial (mV vs ECS)	Eficiencia (%)	CDC* (A-h/kg)
5.5.Mg	-940 / -1000	72	2145.6
6.5Mg	-940 / -1000	73	2175.4
7.5Mg	-940 / -1000	69	2056.2
8.5Mg	-940 / -1000	75	2240.9

Tabla 3.2.- Características electroquímicas anódicas de las cuatro aleaciones de estudio

* CDC. Capacidad de Drenaje de Corriente

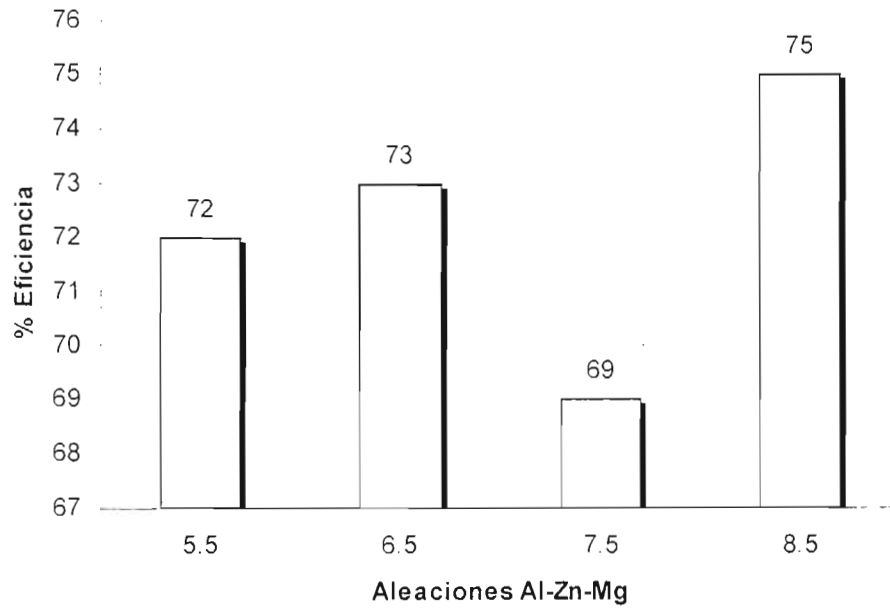


Figura 3.48.- Eficiencia electroquímica de las cuatro aleaciones, Al-5.3%at. Zn – X %at. Mg. X= 5.5, 6.5, 7.5 y 8.5

3.7.- SIMULACIÓN DE CIRCUITOS ELÉCTRICOS

Con el objetivo de proponer un circuito eléctrico equivalente, todas las gráficas de impedancia obtenidas fueron analizadas mediante el software Zview. El ajuste de los espectros de EIE se obtuvo asumiendo los modelos de circuito eléctrico equivalente que se presenta en la figura 3.49 (pag-104), los cuales corresponden a un circuito clásico que representa un proceso controlado por activación,^(96,97) así como un circuito eléctrico en el cual el proceso de corrosión es controlado por dos procesos: activación a altas frecuencias y difusión a bajas frecuencias, que en este caso es un proceso controlado por transporte de masa.⁽⁹⁸⁾

Cabe destacar que para llevar a cabo el ajuste de los semicírculos “deprimidos” de los diferentes datos se utilizó el elemento de fase constante (EFC) en los circuitos propuestos.⁽⁶⁶⁾ Aunque algunos autores⁽⁹⁹⁾ han justificado la utilización del EFC basado en el argumento de una posible heterogeneidad de la superficie del electrodo de trabajo y otros sugieren su utilización para fines prácticos con el objetivo de ajustar los datos experimentales.⁽⁸³⁾

De acuerdo al modelo de transporte de masa, los óxidos se encuentran representados por un circuito RC en paralelo a alta frecuencia consistiendo de la capacitancia del óxido en paralelo con su resistencia y una impedancia difusional a bajas frecuencias asociada con el transporte del anión y el catión a través del óxido.

La impedancia del óxido es proporcional al espesor del óxido e inversamente proporcional a la capacidad del óxido de soportar la transferencia de carga iónica y electrónica a través de éste. La respuesta de EIE a bajas frecuencias que está asociada con la impedancia difusional del óxido depende del coeficiente de Warburg⁽⁹⁸⁾, tanto para aniones como para cationes, σ . La justificación de la selección de este modelo en particular se encuentra basada en trabajos previos sobre metales recubiertos con óxido que se mencionan en la literatura.^(100,101)

La impedancia de un elemento de fase constante (EFC) se puede describir por la expresión:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{g(wj)^n} \quad (40)$$

donde $-1 \leq n \leq 1$, mientras g es una constante independiente de la frecuencia, la cual se puede considerar como una capacitancia pura cuando $n=1$, como una resistencia pura cuando $n=0$ y como una inductancia para $n=-1$. Los procesos de difusión se caracterizan por un elemento de Warburg para un valor de $n=0.5$.

De acuerdo a los valores obtenidos del ajuste, los valores de n indicarían que g para un EFC, en este caso correspondería a una capacitancia. El valor inverso de la capacitancia es proporcional al espesor de la película de óxido. La figura 3.50 y 3.51 (pag-107), presenta la dependencia de $1/g$ y de la resistencia de la película con el tiempo.

Con respecto a los resultados obtenidos a altas frecuencias, la capacitancia obtenida por EIE está, en principio, dada por la capacitancia de la capa de óxido, C_{ox} , en serie con la capacitancia de la doble capa en la interfase óxido-solución, C_{dc} .^(100,102)

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (41)$$

donde C_{ox} está dada por

$$C_{ox} = \epsilon\epsilon_0 \frac{1}{d_{ox}} \quad (42)$$

y d_{ox} es el espesor del óxido. C_{ox} es aproximadamente $16.42 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ justamente después de la exposición y con la cual proporciona una capa de Al_2O_3 de 0.54 nm de espesor que se obtiene de la ecuación 42, donde se asume que $\epsilon = 5$ a 10 .

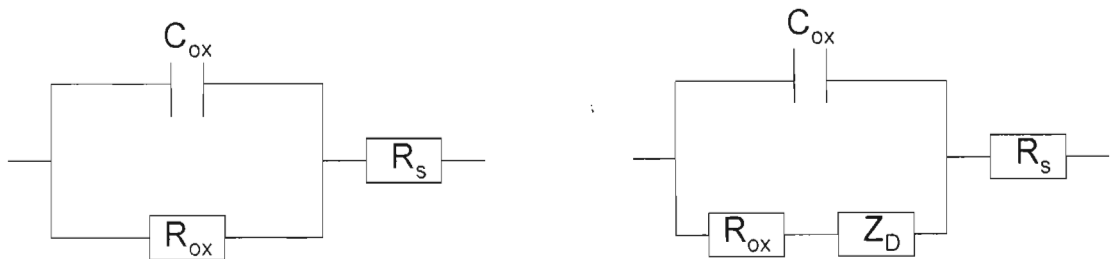


Figura 3.49.- Circuito eléctrico equivalente ajustado a las diferentes curvas experimentales.

Dado que los valores de C_{dc} se encuentran normalmente en el intervalo de 40 a 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, C_t está siendo dominado por C_{ox} en la ecuación 41 cuando se trata de una superficie cubierta de óxido y es homogénea.

En la figura 3.50 (pag-107), se presenta los resultados de R_{ox} vs tiempo así como en la figura 3.51 (pag-1078), se observa el comportamiento de C_t vs tiempo de las cuatro aleaciones. Los datos de capacitancia indican la disminución del espesor de la barrera de óxido natural de las aleaciones tal como avanza el tiempo de exposición. De las gráficas puede verse que:

- a) A tiempos cortos de exposición, los valores de C_t son congruentes con el espesor del óxido calculado usando la ecuación 42.
- b) Los valores de C_t aumentan con el tiempo de exposición y este comportamiento esta indicando la disminución del espesor del óxido y la consiguiente exposición de la muestra base.

En la figura 3.51 (pag-107), se puede observar como los valores de C_t incrementan con el aumento del contenido de magnesio en las aleaciones, mientras que en la figura 3.50 (pag-107), los valores de R_{ox} se comportan en forma decreciente. También es claro que la impedancia difusional, pendiente, no es grande, tal como se puede observar para la muestra 7.5Mg.

FORMACIÓN DE UNA PELÍCULA DE ÓXIDO.

Durante un periodo de 336 h al valor del E_{corr} , se siguió la formación de una película de óxido en la superficie de la muestra examinada mediante la técnica de EIE. De acuerdo al diagrama de Bode, para las diferentes muestras, a altas frecuencias ($f > 1$ KHz) los valores de impedancia están dominados por la resistencia del electrolito, mientras que a bajas frecuencias ($f < 0.5$ Hz) la impedancia está dominada por la resistencia de la película de óxido. En la visualización de los diagramas de Bode en ángulo de fase se presentan ambos casos y una clara tendencia hacia valores del

ángulo menores. Para valores de frecuencia intermedios, el comportamiento capacitivo del sistema es evidente, el cual está determinado por las propiedades dieléctricas de la película de óxido formado bajo condiciones naturales. Véase la ecuación 41 (pag-104).

En función del tiempo, figura 3.37 (pag-85), para la aleación 8.5Mg, puede observarse en el diagrama de Bode, del ángulo de fase, que el ángulo del punto máximo disminuye y al mismo tiempo se desplaza hacia valores de frecuencia menores. Esto puede atribuirse en principio a que aumenta la porosidad e inhomogeneidad de la película o rugosidad, lo cual produce el efecto de disminuir el valor del exponente n en el EFC, véase la ecuación 40 (pag-104), y por tanto disminuye el valor del ángulo de fase. Así mismo se produce una disminución en el valor de la resistencia del óxido, a esta frecuencia, lo que aunado a un aumento de la capacitancia resulta en un desplazamiento de la frecuencia máxima del pico hacia valores menores.

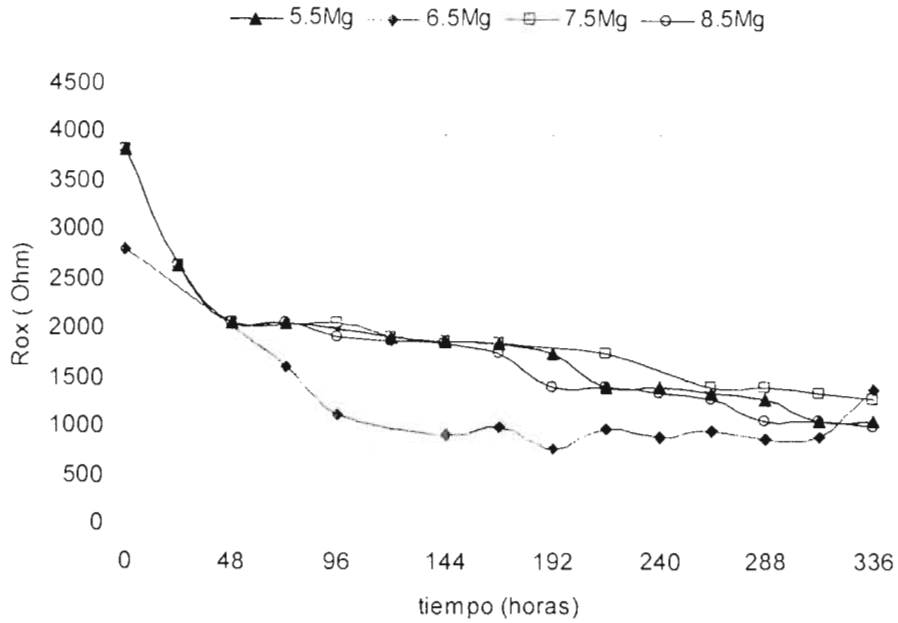


Figura 3.50.- Gráficas de R_{ox} vs tiempo en el E_{corr} para las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.

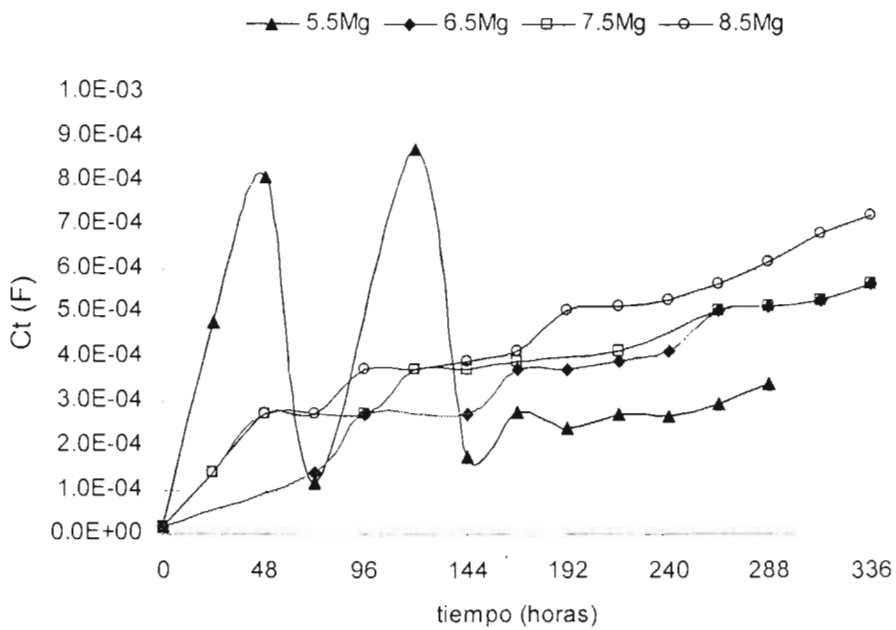


Figura 3.51.- Gráficas de C_t vs tiempo en el E_{corr} para las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.

3.8.- CONDICIONES DE FLUJO

Después de haberse llevado a cabo las diferentes pruebas en condiciones estáticas y de haber tenido la experiencia de instalar una serie de estas aleaciones en campo, específicamente en un buque para la protección de su casco, se consideró pertinente llevar a cabo experimentos en condiciones de flujo.

Un proceso de corrosión puede estar influenciado por el movimiento relativo entre el metal y el medio corrosivo que además incrementará la transferencia de calor y de masa produciendo una disminución en los valores de la resistencia a la polarización. Es importante mencionar que en el caso de que el fluido presente partículas sólidas, el movimiento del fluido y de las partículas sólidas suspendidas, provocaran la remoción de películas de productos de corrosión y aumentará el desgaste y/o erosión de la superficie metálica, lo cual también disminuirá los valores de Rp.

El tipo de flujo más común es el flujo turbulento, sin embargo, en estas aleaciones no existe estudios llevados a cabo en la bibliografía. Y debido precisamente a que estos materiales estarían expuestos a condiciones de flujo, es necesario evaluarlos bajo estas condiciones. La necesidad de describir el fenómeno de corrosión de metales bajo condiciones de flujo turbulento, ha llevado a muchos investigadores a desarrollar sistemas hidrodinámicos, los cuales han tenido diferente grado de aceptación y éxito.⁽¹⁰³⁾

Entre estos sistemas hidrodinámicos se puede mencionar al Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR), segmentos de tuberías, segmentos de tuberías concéntricas y el circuito cerrado o loops. Estos sistemas han sido de gran importancia en el estudio, mejoramiento y comprensión de los proceso de corrosión que se desarrollan bajo condiciones de régimen turbulento.⁽¹⁰³⁻¹¹⁰⁾

En esta evaluación, de tiempo corto, no se tienen presentes las relaciones entre el coeficiente de transferencia de masa, velocidad del fluido, esfuerzo cortante y las propiedades del fluido en sus diferentes geometrías para un análisis profundo.

Para este caso en particular, se ha utilizado el ECR para una evaluación práctica del efecto de la velocidad del fluido sobre el comportamiento a la corrosión mediante el monitoreo del E_{corr} , así como de la R_p y pruebas de EIE.

Los resultados que se obtuvieron se presentan en las figuras mostradas en este apartado. Estos resultados se muestran en el orden siguiente: E_{corr} vs tiempo, R_p vs tiempo y curvas de EIE. Cabe destacar que se toman como referencia tres velocidades de rotación a saber, 100 RPM, 1000 RPM y 5000 RPM. La discusión de estos resultados se lleva a cabo por aleación.

3.8.1.- Al- 5.3%at. Zn- 5.5%at. Mg

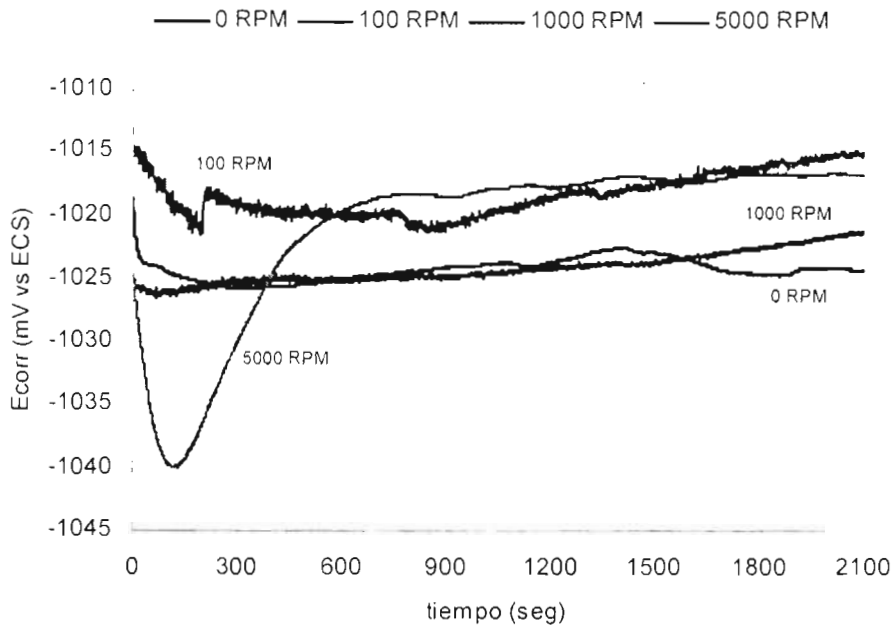


Figura 3.52.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

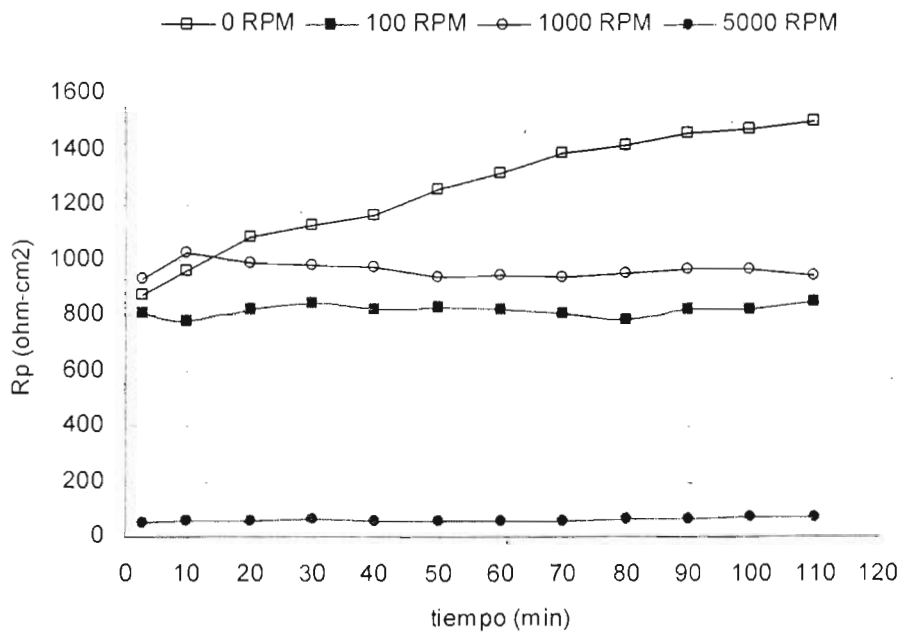


Figura 3.53.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

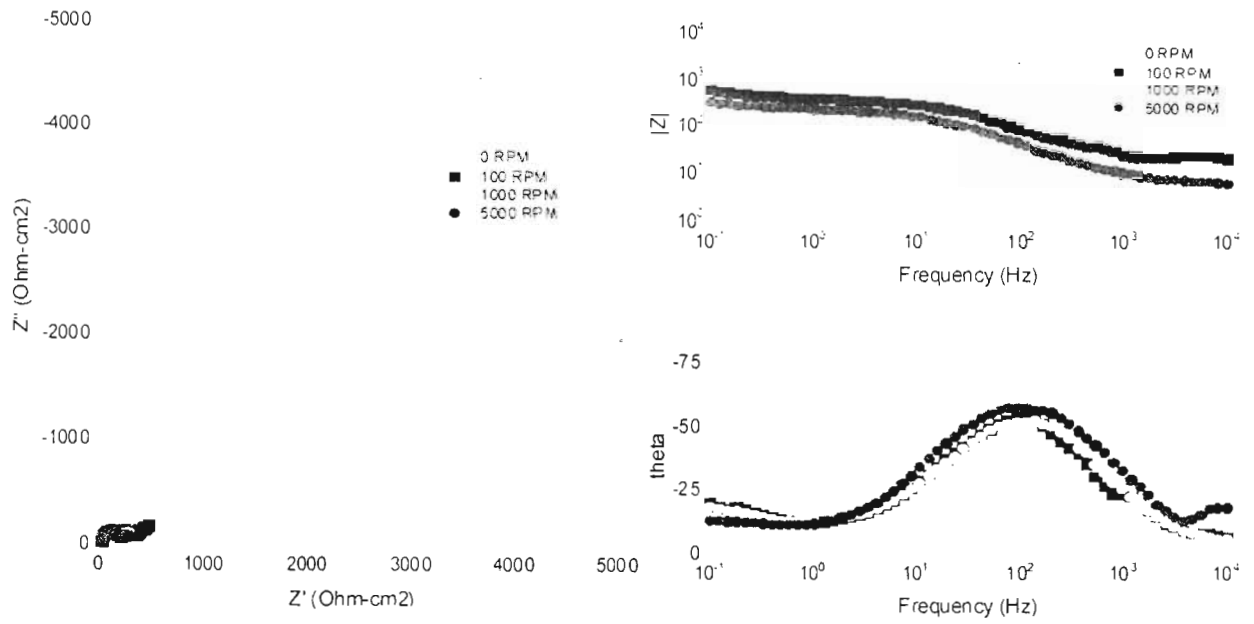


Figura 3.54.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

3.8.2.- Al- 5.3%at. Zn- 6.5%at. Mg

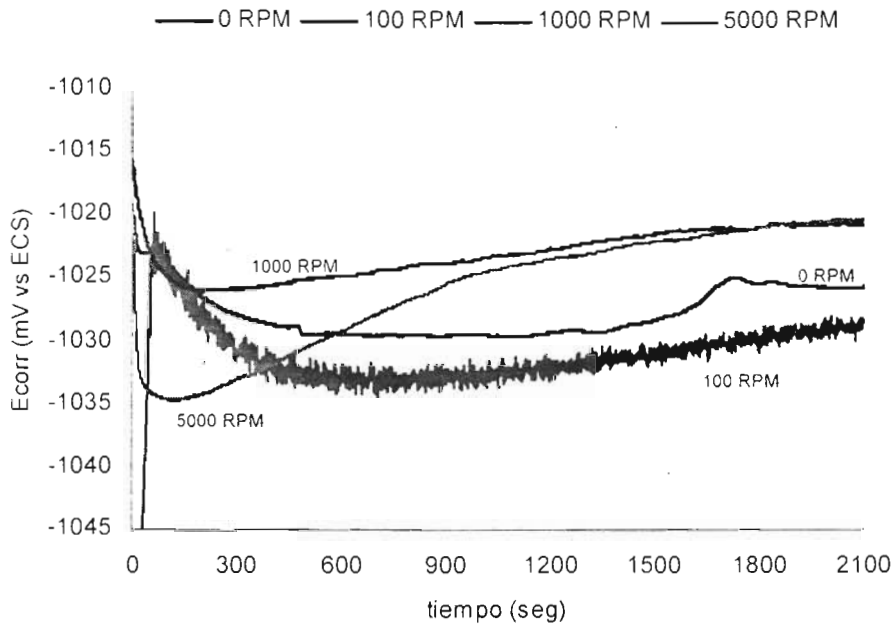


Figura 3.55.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

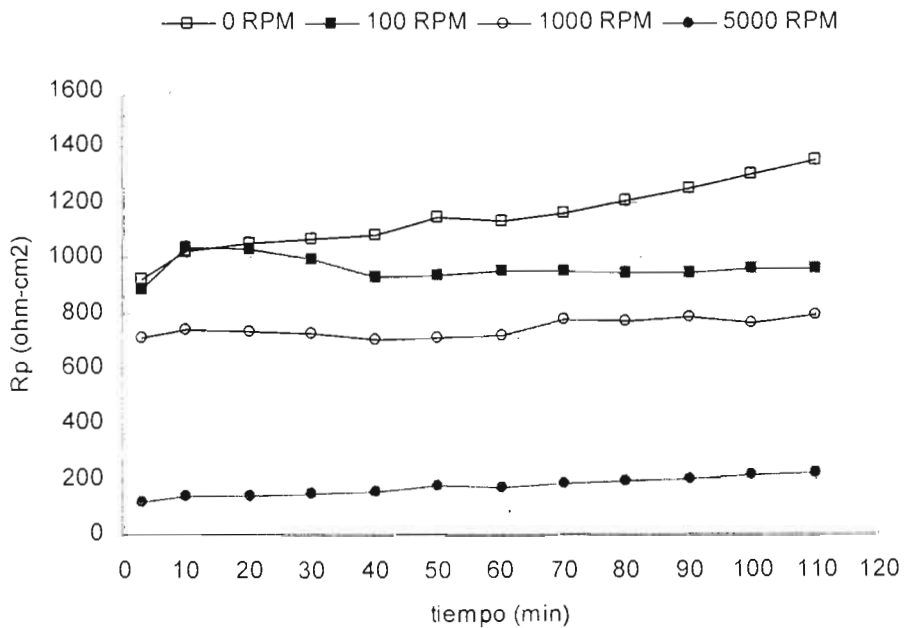


Figura 3.56.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

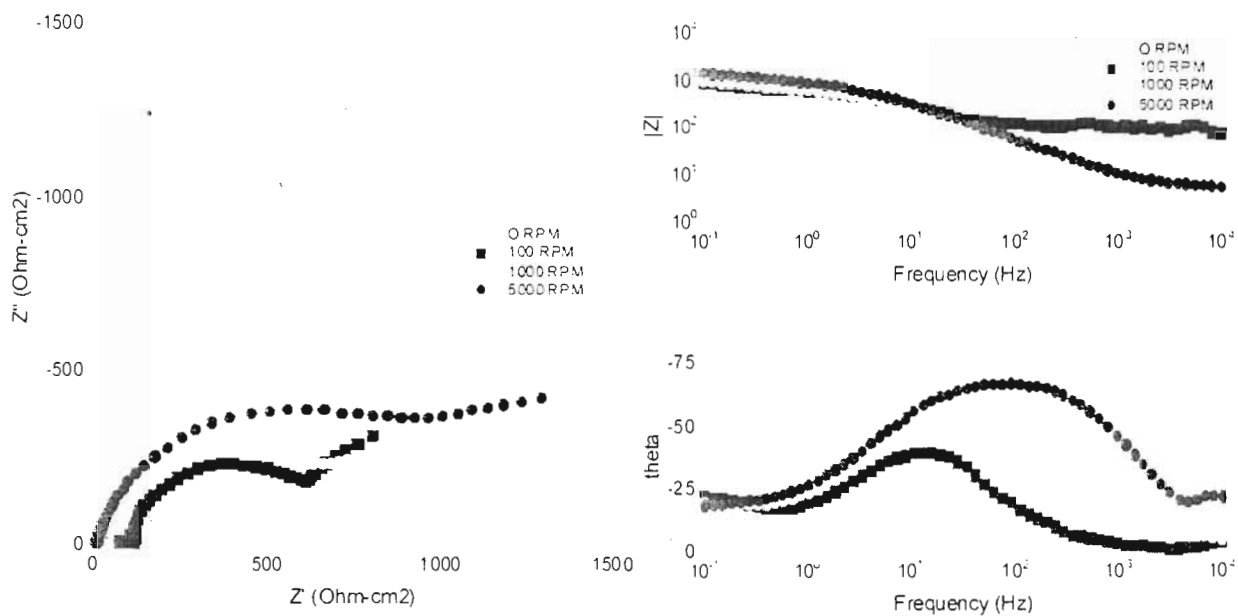


Figura 3.57.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

3.8.3.- Al- 5.3%at. Zn- 7.5%at. Mg

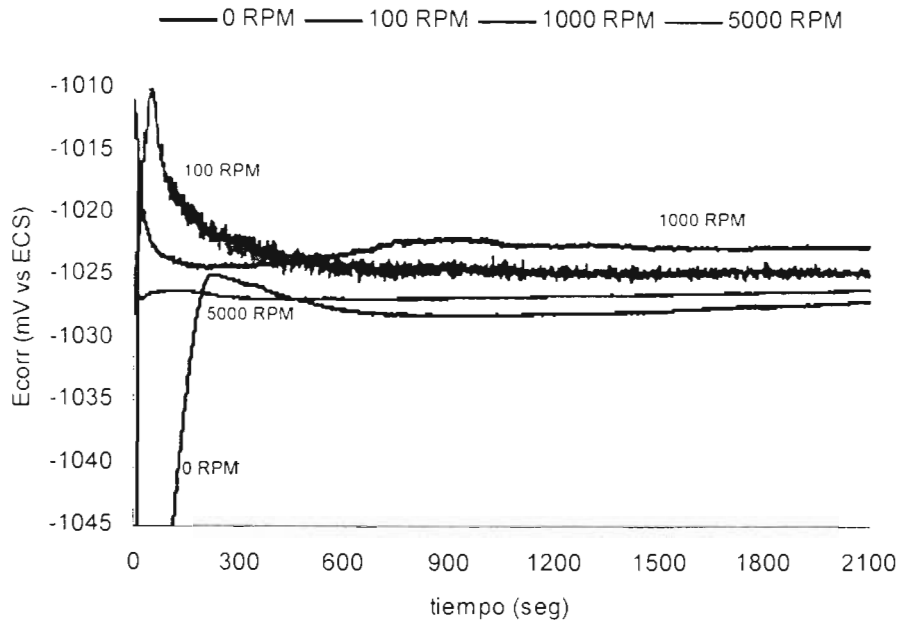


Figura 3.58.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

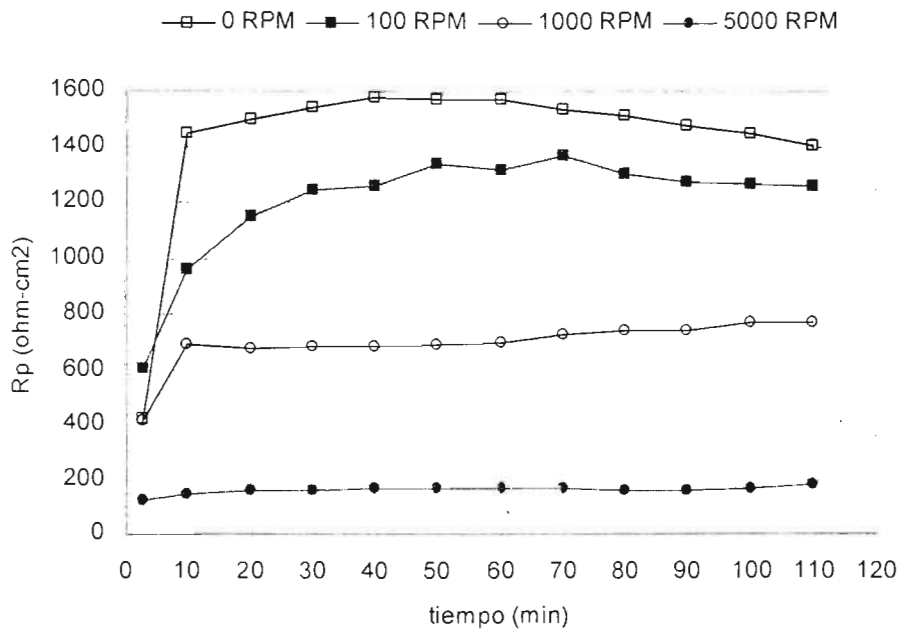


Figura 3.59.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

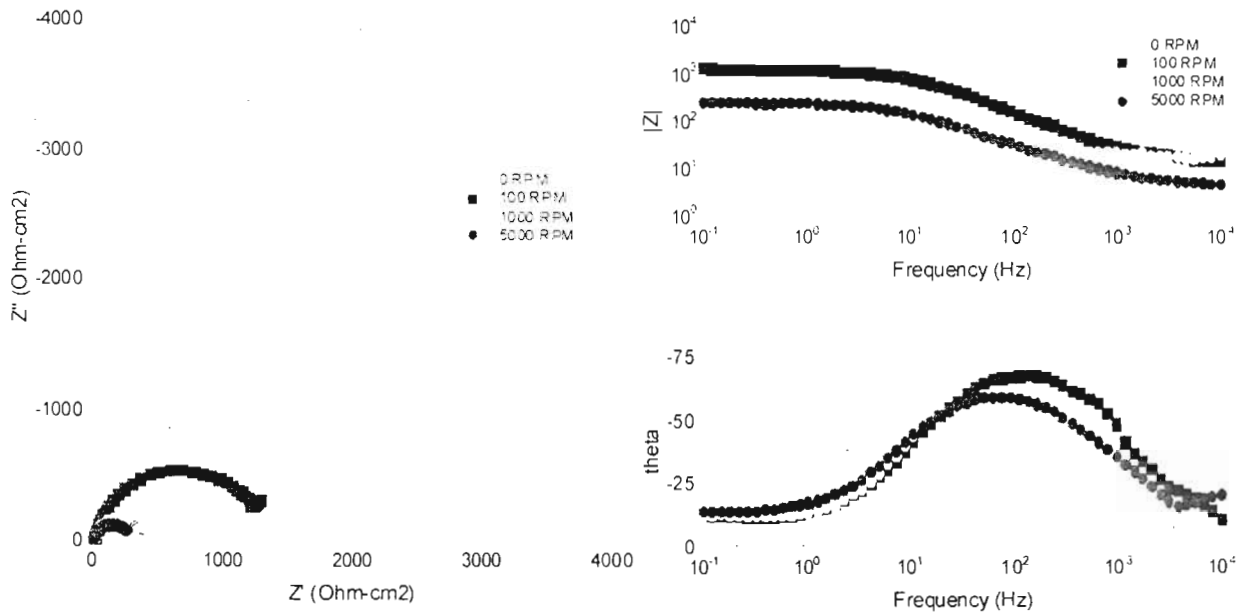


Figura 3.60.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

3.8.4.- Al- 5.3%at. Zn- 8.5%at. Mg

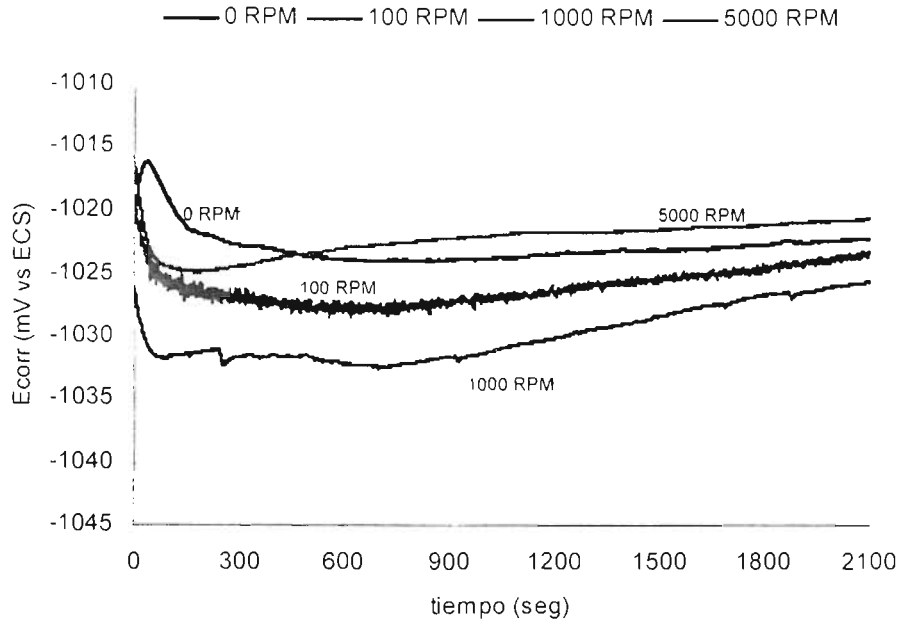


Figura 3.61.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

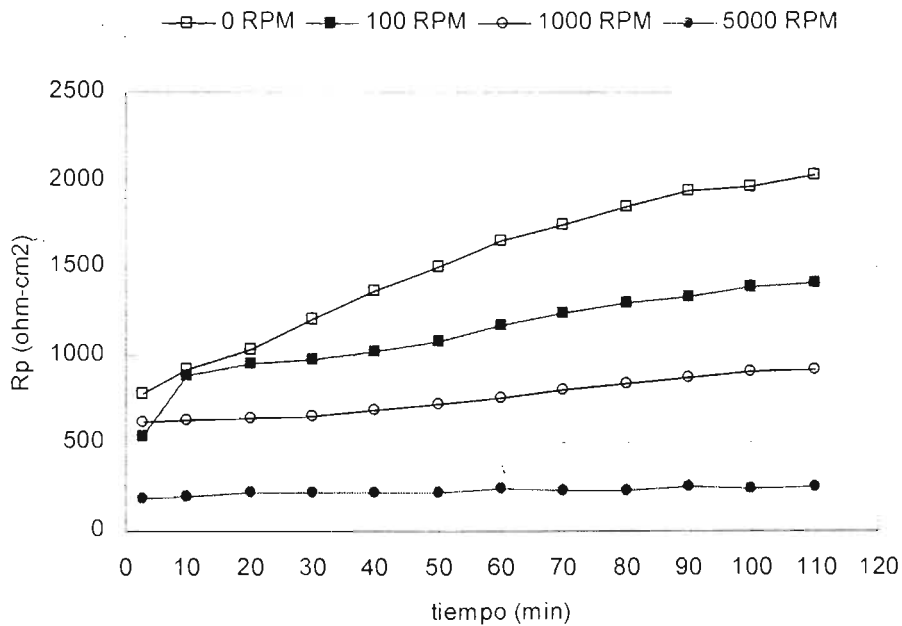


Figura 3.62.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

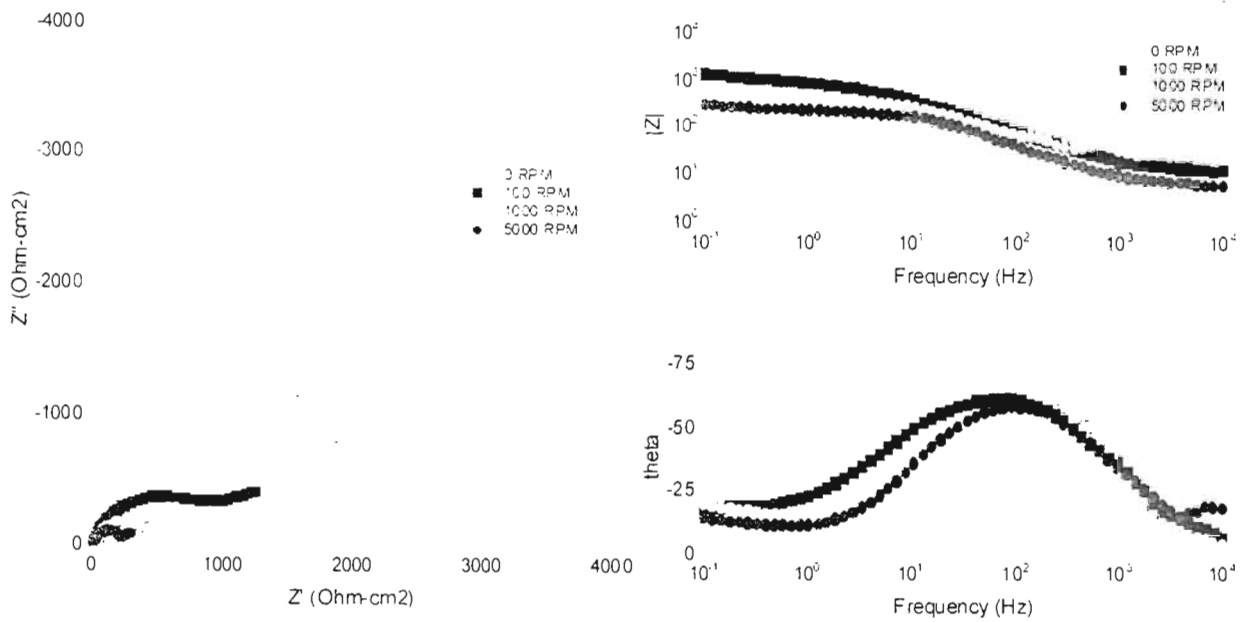


Figura 3.63.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.

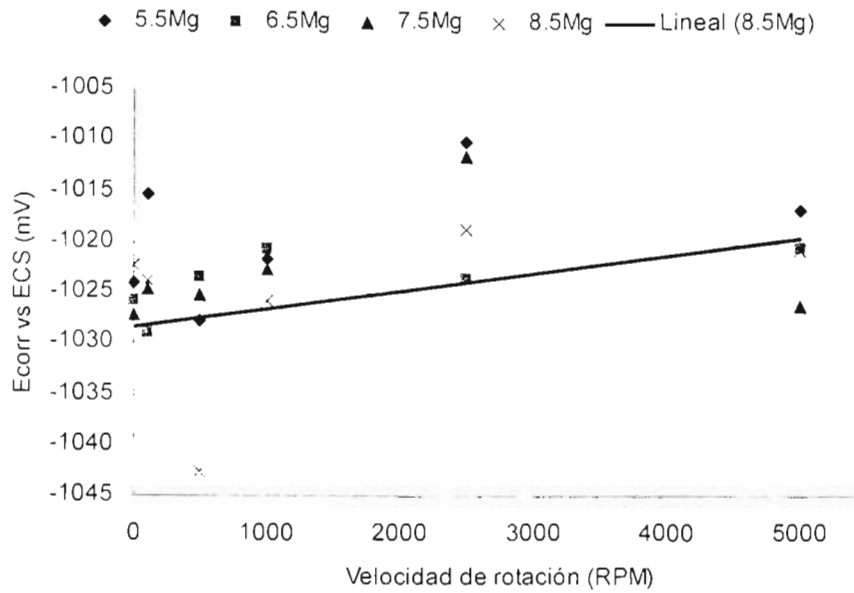


Figura 3.64.- Comportamiento del E_{corr} en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%.

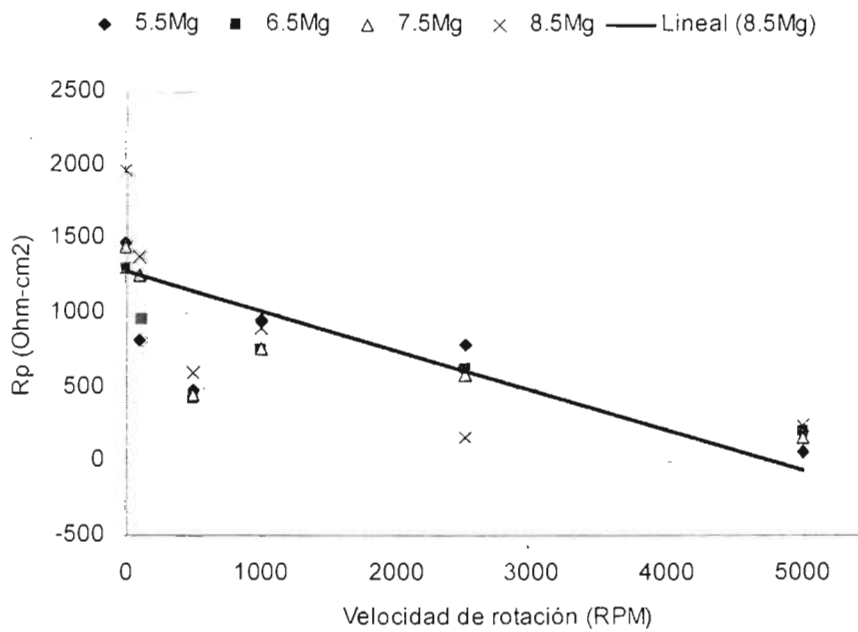


Figura 3.65.- Comportamiento de la R_p en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%.

3.8.5.- CURVAS DE POLARIZACIÓN COMPARATIVAS

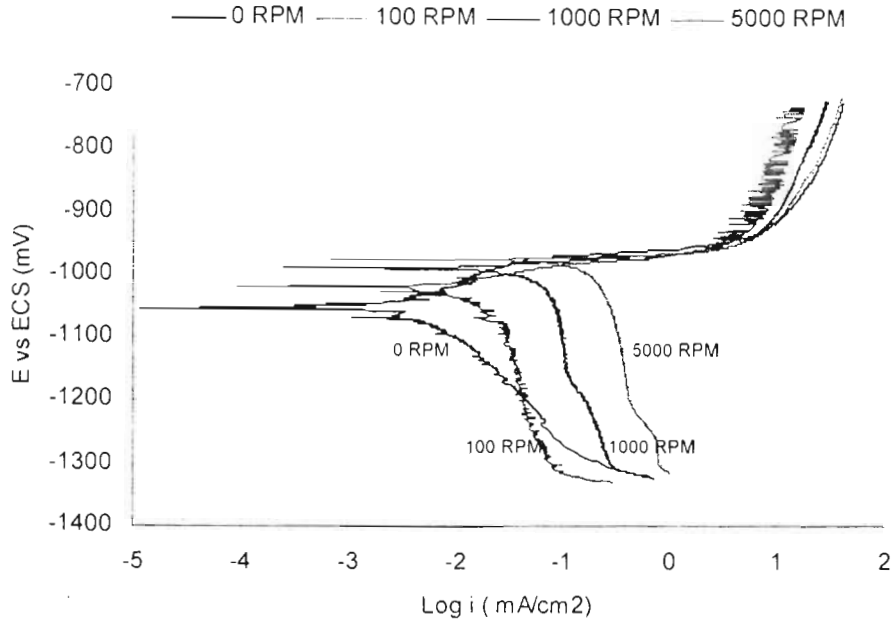


Figura 3.66.- Curvas de polarización de la aleación 5.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.

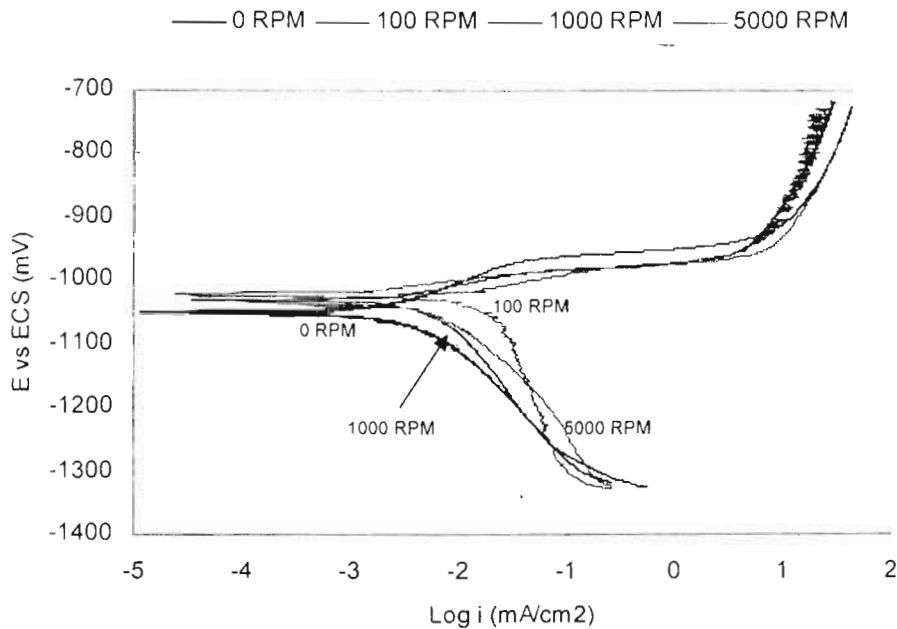


Figura 3.67.- Curvas de polarización de la aleación 6.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.

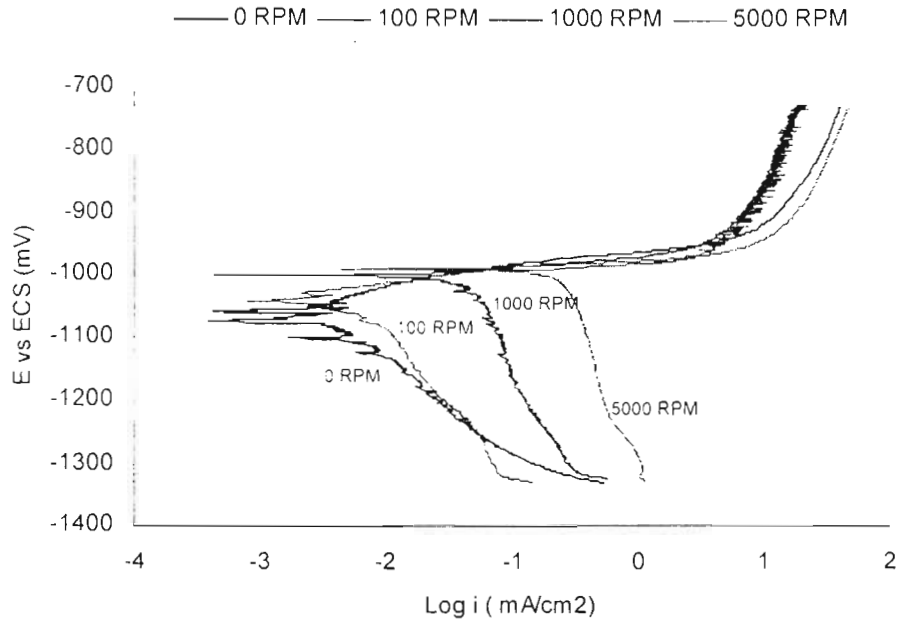


Figura 3.68.- Curvas de polarización de la aleación 7.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.

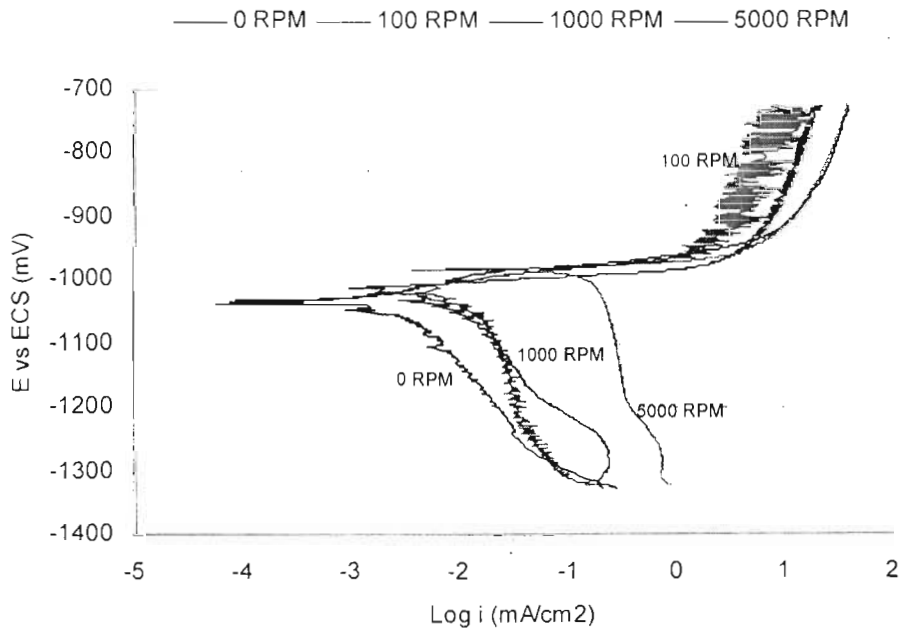


Figura 3.69.- Curvas de polarización de la aleación 8.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.

3.8.6.- DISCUSIÓN

En la figura 3.52 (pag-101), se representa la grafica del comportamiento E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg en diferentes condiciones de flujo. Puede observarse que en el inicio de la exposición el E_{corr} inicial varia dependiendo de la velocidad a la que se encuentra sometido. Cabe mencionar 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 estabilidad; todo esto sucede en las diferentes condiciones estudiadas. La muestra sujeta a 5000 RPM, presenta un comportamiento diferente, ya que al inicio desplaza el E_{corr} hacia un valor de -1040 mV vs ECS. Este valor se regulariza aproximadamente a los 600 s de exposición. Después del monitoreo durante 35 min, la muestra 100 RPM es la que presenta menor valor de E_{corr} , aproximadamente -1015 mV vs ECS, a diferencia de la muestra a 0 RPM que presenta el mayor valor, de aproximadamente -1024 mV vs ECS.

Para la muestra 6.5Mg, figura 3.55 (pag-103), 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 la muestra sujeta a 5000 y 1000 RPM presentan el menor valor, de aproximadamente -1022 mV vs ECS y la muestra a 100 RPM presenta el mayor aproximadamente a -1028 mV vs ECS. La muestra a 5000 RPM presenta el mismo comportamiento que la aleación 5.5Mg, aunque con un desplazamiento en su E_{corr} a valores más negativos.

En la figura 3.58 (pag-105), se presentan los resultados de la muestra 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, la muestra 0 RPM inicia de un potencial negativo desplazándose hacia potenciales menos negativos para después estabilizarse a un valor de -1028 mV. También se observa que la muestra a 1000 RPM es la que tiene el menor potencial de corrosión de -1023 mV vs ECS a diferencia de las muestras a 0 RPM y 5000 RPM que fueron las que presentaron valores más negativos.

Para la última muestra de 8.5Mg, véase la figura 3.61 (pag-107), el comportamiento sigue siendo el mismo 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. En general, se observa que no existe variación de potencial después de aproximadamente 300 s (5 minutos).

En cuanto a las gráficas presentadas de R_p vs tiempo de cada una de las muestras estudiadas a diferentes revoluciones, se observa que para la aleación 5.5Mg (figura 3.53, pag-101), a 0 RPM es la que presenta valores más altos de R_p , y siempre fue aumentando el valor conforme avanzaba el tiempo de exposición y así llegar hasta cerca de 1800 ohm-cm². De la misma manera, se puede observar como la muestra a 5000 RPM es la que presentó valores de R_p muy bajos.

De la misma forma para las aleaciones 6.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg, la muestra 0 RPM es la que presenta los valores de R_p altos, en la mayoría de ellas aumentando su resistencia con el tiempo. Para todas las aleaciones en muestra de 5000 RPM se observan resultados de R_p muy bajos, manteniéndose mas o menos constantes con el tiempo.

Analizando las cuatro gráficas, se puede observar que el efecto del flujo sobre la R_p es muy claro, ya que conforme se aumentaba la velocidad de rotación los valores de R_p presentaban un comportamiento decreciente. Ya que la R_p es inversamente proporcional a la I_{corr} , se puede decir que a mayor velocidad de rotación la velocidad de corrosión aumentaba y esto puede deberse a la sinergia entre el fenómeno de corrosión y el de erosión sobre las muestras.

En la figura 3.54 (pag-102), 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 5000 RPM es la que presenta el menor valor de impedancia y la muestra a 0 RPM el mayor valor.

Para la aleación 6.5Mg, véase la figura 3.57 (pag-104), se logra observar un comportamiento diferente a la aleación anterior. Esta diferencia radica en que a 0 RPM se tiene un semicírculo de menor diámetro, el que presenta menor valor de impedancia,

y conforme aumenta la velocidad de rotación este semicírculo crece en diámetro, aumentando su valor de impedancia.

Para las aleaciones 7.5Mg y 8.5Mg, figuras 3.60 (pag-106) y 3.63 (pag-108) respectivamente, el efecto de la velocidad de rotación es claro. Puede observarse que a 5000 RPM los valores de impedancia son bajos en comparación con las otras velocidades. La forma del diámetro de los semicírculos tiende a disminuir conforme aumenta la velocidad de rotación, indicando esto que la resistencia a la transferencia de carga va disminuyendo.

De estas cuatro aleaciones, la aleación 6.5Mg fue la única que no tuvo un comportamiento similar a las otras tres, ya que el desempeño fue contrario: mientras las aleaciones 5.5Mg, 7.5Mg y 8.5Mg disminuían el diámetro del semicírculo formado a altas y medias frecuencias conforme aumentaba la velocidad de rotación, en la aleación 6.5Mg crecía. Cabe destacar que a bajas frecuencias se puede observar el crecimiento de una pendiente, como se mencionó en la discusión del circuito eléctrico equivalente, que puede deberse a la transferencia de masa.

En la figura 3.64 y 3.65 (pag-109), se observa los puntos graficados para cada valor de E_{corr} y R_p a diferentes condiciones de flujo de las diferentes aleaciones utilizadas. Aunque el comportamiento algunas veces es diferente se logra apreciar con el trazado de una línea de tendencia como los valores de E_{corr} tienden a desplazarse hacia la zona positiva y los valores de R_p se desplazan hacia valores menores. Además, se esperaría que los valores que se obtuvieran de I_{lim} fueran aumentando. Con estos resultados, se podría decir que los procesos de corrosión que se llevan a cabo en las diferentes aleaciones en condiciones de flujo esta controlado por transporte de masa, ya que conforme aumenta la velocidad de rotación el E_{corr} se desplaza hacia valores menores y consecuentemente la R_p va disminuyendo y aumentando la I_{corr} . Con análisis más a fondo y llevando a cabo experimentos de curvas de polarización, se puede observar en las diferentes figuras, 3.66 y 3.67 (pag-110), 3.68 y 3.69 (pag-111), para las diferentes aleaciones, como el E_{corr} si estaría cumpliendo con lo anteriormente mencionado, no así las diferentes I_{lim} . Entonces se dice que el proceso de corrosión no es un transporte de masa puro.

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 claro en zonas localizadas, estos cristales solidificados fueron posiblemente cloruro de sodio, únicamente fueron observados en puntos específicos de las muestras proporcionando 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 y tenía poca compactación.

4.1.- CONCLUSIONES

De acuerdo a los estudios electroquímicos realizados a las cuatro aleaciones con diferente contenido de magnesio y después de haber analizado y discutido los resultados obtenidos se llegaron a las siguientes conclusiones:

- 1) La microestructura que presentaron las cuatro aleaciones correspondió a un crecimiento dendrítico con una matriz de aluminio, α -Al, y una fase eutéctica formada por α -Al y un intermetálico τ .
- 2) La aleación que presentó la mayor eficiencia electroquímica mediante las dos normas utilizadas fue la de 8.5Mg, realizada en condiciones estáticas.
- 3) La eficiencia electroquímica aumenta conforme aumenta la concentración de magnesio en la aleación. Teniendo como excepción a la aleación 7.5Mg, que presentó problemas de colada.
- 4) De acuerdo a la conclusión anterior, los resultados parecen estar directamente relacionados con la fase τ , ya que de acuerdo con los diagramas de DRX se puede ver claramente que el pico correspondiente a este intermetálico crece conforme aumenta la concentración de magnesio.
- 5) Los productos de corrosión que se formaron sobre la superficie de las aleaciones corresponden a la fase de hidroxiclорuros de aluminio, esto de acuerdo a los resultados aportados por las técnicas de EDX y DRX.
- 6) El circuito eléctrico equivalente que permite ajustar mejor los resultados experimentales obtenidos para la aleación que presenta la mayor eficiencia toma en consideración un proceso mixto controlado por

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

activación y transporte de masa. En primera instancia existe la formación de una capa de óxido y un proceso de difusión a través de la misma.

- 7) El efecto de las condiciones de flujo se manifiesta en una disminución de la R_p y por tanto el aumento en la velocidad de corrosión.
- 8) El análisis del proceso catódico, en los experimentos llevados a cabo bajo diferentes condiciones de flujo, demuestra que no se trata de un proceso de transporte de masa puro, sino que el mismo puede estar influenciado por la formación de los productos de corrosión.

CAPÍTULO 5

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

5.1.- REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1.- M. G. Fontana., Corrosion Engineering, Edit. Mc.Graw-Hill, Singapore, 1987, p. 445-473, 502-503.
- 2.- P. R. Roberge., Handbook of Corrosión Engineering, Ed. McGraw-Hill, printed in U.S.A., 2000, p. 13-16, 923-927.
- 3.- NACE, "Corrosion Basics- An Introduction", Published by: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984. p. 3-12, 23-45.
- 4.- D. A Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Second Ed. Edit. Prentice Hall, printed in the U. S. A, 1996, p. 1-108, 146-150, 368-370.
- 5.- J. A. González-Fernández., "Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas", Impreso por GRAFIPREN, S.A., I.S.B.N.: 84-00-6990-0, Madrid, Esp., 1989, p. 1-17, 106.
- 6.- R. J. Galvele., Corrosion, E. V. Chasneau (Editor) Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C., U.S.a., 1979, p. 21-25, 27-29.
- 7.- M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, CEBELCOR, Brussels, 1996.
- 8.- N. Warren, "Metal Corrosion in Boats" New York, NY: Sheridan House Inc, 1998 Chap. 7-9.
- 9.- ASM International, "Corrosion", Metals Handbook, 9th ed. Vol. 13 (Materials Park, OH: 1987), pp 893-924
- 10.- R. E. Malpas, P. Gallagher and E. B. Shone; "Corrosion and Chlorination in Materials for Offshore Seawater Systems", Edit. Ellis Horwood, UK, 1990, p.95.
- 11.- ASM International, "Corrosion", Metals Handbook, 9th ed. Vol. 13 (Materials Park, OH: 1987), pp 759.
- 12.- J. Morgan., "Cathodic Protection". National Association of Corrosion Engineers (NACE), USA. 1993.
- 13.- V. Ashworth, " Conf. On Cathodic Protection. Theory and Practice. The Present Status", Coventry, England, 1982.
- 14.- H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. (London)*, Vol. 114, 1824-1825, p. 151-158, 242-246, 328-346.

-
- 15.- NACE RP-01-69, "*Control of External Corrosión on Underground or Submerged Metallic Piping Systems*", NACE International, Houston, Texas.
 - 16.- C. F. Schrieber, "*Conf. on Cathodic Protection. Theory and Practice. The Present Status*", Coventry, England, 1982.
 - 17.- DNV RP B401 Recommended Practice, "*Cathodic Protection Desig*", DET NORSKE VERITAS Industry AS, HOUIK 1993.
 - 18.- NACE TM0190-98, "*Standard Test Method Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes*", NACE International, Houston, Texas.
 - 19.- C. F. Schrieber and J. T. Reading, *Mat. Protection*, Vol. 6 (6), 33, 1967.
 - 20.- F. L. La Que and H. R. Copson, "*Corrosion Resistance of Metals and Alloys*", Great Britain, UK, Chapman and Hall, 1963
 - 21.- M. J. Czachor, G.C. Wood, G. E. Thompson, *Br. Corros.Journal*. 15 (4), 154, 1980.
 - 22.- J. Kruger, "*Seminar on Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*", NACE, Houston, 1976. p. 91.
 - 23.- M. G. Fontana and N. D. Greene, "*Corrosion Engineering*", Mc Graw Hill, Second Edition.
 - 24.- T. P. Hoar, W. R. Jacob, *Nature*, vol. 216, p. 1299, 1967.
 - 25.- L. F. Mondolfo, "*Aluminium Alloys Structure and Properties*", Butterworth, 1976.
 - 26.- R. A. Hine and M. W. Wei, *Mat. Protection*. Vol. 3 (11), 49, 1964.
 - 27.- L.L. Shrier, *Corrosion*, Vol. 2, 11:2, Butterworth, 1978.
 - 28.- J. T. Reading and J. J. Newport, *Mat. Protection*, Vol. 5 (12), 15, 1966.
 - 29.- T. J. Lennox, R. E. Groover, M. H. Paterson, *Mat. Protection*. Vol.10 (9), 39, 1971.
 - 30.- C. F. Schrieber and J. T. Reading, *Mat. Protection*, Vol. 6 (6), 33, 1967.
 - 31.- T. Sakano, K. Toda, M. Hanada, *Mat. Protection*, Vol. 6 (5), 45, 1967.
 - 32.- A. R. Despic: *J. Appl. Electrochem*, Vol. 6, 499 (1976).
 - 33.- M. Salleh: Ph. D. Thesis, UMIST, Manchester, United Kingdom, 1978.
 - 34.- A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone and A. Saccone, *Electrochimica Acta*, Vol. 42 (15). pp. 2369-2380. 1997.
 - 35.- G. Bruzzone, A. Barbucci and G. Cerisola, *Journal of Alloys and Compounds*, 247, pp. 210-216. 1997
-

-
- 36.- A. Barbucci, P. L. Cabot, G. Bruzzone and G. Cerisola, *Journal of Alloys and Compounds*, 268, pp. 295-301. 1998.
- 37.- M. A. Talavera, S. Valdez, J. Juárez-Islas and J. Genescá, CORROSION/2001. Paper No. 01508. NACE International. Houston, Texas. 2001.
- 38.- S. Valdez, J. Genescá, B. Mena and J. A. Juárez-Islas, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 10(5), pp. 596-601. 2001.
- 39.- K. Slickers, "Automatic Atomic Emission Spectroscopy". Typography and Production, Germany, 1993. Chap. 2, 3 and 4.
- 40.- D. W. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Edit. Reverté, S. A. Vol. 1. 1998. Pag. 84.
- 41.- H. P. Klugh, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"; New York, NY, Wiley & Sons, 1974.
- 42.- C. W. Mason, "Handbook of Chemical Microscopy"; New York, NY, John Wiley and Sons, Inc., 1983.
- 43.- M. Spenser, "Fundamentals of Light Microscopy", Cambridge, UK, Cambridge University Press, 1982.
- 44.- J. Goldstein, H. Yakowitz, D. Newbury, E. Lifshin, J. Colby, J. Coleman, "Practical Scanning Electron Microscopy"; New York, NY, Plenum Press, 1975.
- 45.- J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, P. Echlin, A. Romig, C. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", New York, NY, Plenum Press, 1992.
- 46.- J. P. Sibilía, "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis", 2nd. Ed., VCH Publishers, Inc. 1996.
- 47.- C. S. Barret, J. B. Cohen, J. Faber Jr., R. Jenkins, D. E. Leyden, J. C. Russ, P.K. Predecky, "Advances in X-Ray Análisis". New York, NY, Plenum Press; Vol. 19, 1986.
- 48.- M. Stern, L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 102, p. 609, 1955.
- 49.- M. Stern, L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 109, p. 56, 1955.
- 50.- M. Stern, "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data", *Corrosion*. 19, p. 60. 1958.
- 51.- F. Mansfeld, "Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance", *Corrosion* 29, p. 397, 1973.
-

- 52.- R. Graver, P. J. Y. Moreland, G. Pini, "A literature Review of Polarization Resistance Constant (B) Values for the Measurement of Corrosion Rate". NACE International, Houston, TX. 1982.
- 53.- ASTM G59-97, "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Philadelphia, Pennsylvania: ASTM International, 2000.
- 54.- F. Mansfeld, M. W. Kending and W.J. Lorenz, "Corrosion" 37, p. 545, 1981.
- 55.- R. L. Leroy, "Corrosion", 29, p. 272, 1973.
- 56.- R. L. Leroy, "Corrosion", 124, p. 1006, 1977.
- 57.- R. Bandy and D. A. Jones, "Corrosion", 32, p. 126, 1977.
- 58.- F. J. Rodríguez Gómez, "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, 23 Mayo 2001.
- 59.- J. A. González-Fernández., "Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas", Impreso por GRAFIPREN, S.A., I.S.B.N.: 84-00-6990-0, Madrid, Esp., 1989, p. 1-17, 106.
- 60.- J. Genescá., (Editor). "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", Primera edición, ISBN: UNAM 970-32-0540-2, UNAM, México, D.F., 2002, p. 47-51.
- 61.- G. Wranglen., An introduction to corrosion and protection of metals, Ed. Chapman and Hall Ltd., Printed in Great Britain, 1985, p. 52-56, 174-182, 247-249.
- 62.- J. Mendoza-Flores., Kinetics studies of CO₂ corrosion processes under turbulent flow, Ph. D. Thesis, UMIST, Corrosion an protection centre, Manchester, england, 1997.
- 63.- C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis", Solartron Instruments Group, SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Farnborough, Hants, U.K., 1980.
- 64.- D. D. Macdonald and M. C. H. McKubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science". ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727, 1981.
- 65.- M. C. H. McKubre and D. D. Mcdonald, "Electronic Instrumentation for Electrochemical Studies". In a Comprehensive Treatise of Electrochemistry, New York, NY, Plenum Press, (J. O' M. Bockris, B. E. Conway, and E. Yeager, eds.), 1984.

- 66.- D. D. Macdonald, *"Transient techniques in Electrochemistry"*. New York, NY, Plenum Press, 1977.
- 67.- M. Touzet, M. Cid, M. Puggali and M. C. Petit, *"Corros. Sci"*, 34, p. 1187, 1993.
- 68.- K. Darowicki, *"Corros. Sci"*, 37, p. 913, 1995.
- 69.- R. Barajas García. Tesis Doctoral, *"Aplicación de medidas de impedancia al estudio del comportamiento anticorrosivo de pinturas ricas en zinc"*, Facultad de ciencias químicas. UCM, 1990.
- 70.- A. Conde Campo. Tesis Doctoral *"Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio - litio de interés aerospacial"*, Facultad de ciencias químicas, UCM, 1996.
- 71.- G. Gabetta, M. Soprani, A. Bennardo., *"Assessment of a circuital model for EIS measurements on buried pipelines"*, Corrosion/2000, paper No. 765. (Houston, TX: NACE, 2000)
- 72.- R. Greef, R. Peat., (et al), *"Instrumental methods in electrochemistry"*, Southampton electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited (John Wiley and sons), p. 251-269.
- 73.- ASTM G106-89. *"Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements"*. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000.
- 74.- F. Mansfeld., *Corrosion* 36, 5 (1981), p. 301.
- 75.- D. D. McDonald, *Corrosion* 46, 3 (1990), p. 229
- 76.- D. Landolt. *Traite des materiaux*, Tome 12. *"Corrosión et chemie de surfaces des metaux"*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- 77.- *"Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques"*, Technical Report. Schlumberger Instruments, February 1993.
- 78.- *"Electrode Kinetics for Chemist, Chemical Engineers and Material Scientist"*, 1993.
- 79.- *"An introduction to Electrochemical Impedance Measurement"*, Technical Report Number 006/91 schlumberger Tech. February 1993.
- 80.- R. Cottis, S. Turgoose, *"Electrochemical Impedance and Noise (Corrosion Testing Made Easy)"*, Barry C. Syrett (Series Editor), (Houston TX: NACE, 1999), p. 3-7, 51-93, 113-131.
- 81.- T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 364 (1994), p.111-125.

- 82.- S.T. Amaral, I.L. Muller, *Corrosion* 55, 1 (1999), p. 17.
- 83.- C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion* 57, 9 (2001), p. 747.
- 84.- S.R. Taylor, E. Gileadi, *Corrosion* 51, 9(1995), p. 664.
- 85.- H.P Hernández., "Evaluación por Técnicas DC y EIS a un acero 304 AISI con modificación en la Superficie, en un medio acuoso de 0.5 M NaCl + 0.1 N H₂SO₄", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich., 1998, p. 1-29.
- 86.- T. Hong, H. Shi, H. Wang, M. Gopal, W.P. Jepson, "EIS Study of Corrosion Product Film in Pipelines", *Corrosion/2000*, Paper No. 00044 (Houston. TX: NACE, 2000).
- 87.- J.A. González-Fernández, "CONTROL DE LA CORROSION: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas", Impreso por GRAFIPREN, S.A., I.S.B.N.: 84-00-6990-0, Madrid, Esp., 1989, p. 1-17, 106.
- 88.- J. R. Macdonald, "*Impedance Spectroscopy*", Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, Caps. I, II, IV, 1987.
- 89.- F. Mansfeld, W. J. Lorenz., " Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Application in Corrosion Science and Technology. Edited by Ravi Varma and J. R. Selman. ISBN 0-471-82499-2, 1991. p. 590.
- 90.- ASTM D1141-75. "Standard Specification for Substitute Ocean Water". Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02. Philadelphia, Pennsylvania: ASTM International, 2000.
- 91.- C. Gonzalez, O. Alvarez, J. Genesca and J. A. Juárez-Islas, "*Metallurgical and Materials Transactions A*". Vol. 34^a, 2003. p. 2991-2997.
- 92.- D. R. Salinas and J. B. Bessone., *Corrosion* 47, 9 (1991), p. 667.
- 93.- G. M. Kuznetsov and A. D. Barsukov: "*Izv. Akad. Nauk*", SSSR Met., Vol. 4, p.198, 1986.
- 94.- R. Orozco-Cruz, C. M. Canto, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas., *CORROSION/2005*, paper 05081. NACE International , Houston, Texas.
- 95.- R. Orozco-Cruz, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas. " Effect of Mg Content on the Electrochemical Characteristics of Al-Zn-Mg Sacrificial Anodes". To be published.
- 96.- J. E. B. Randless, "*Disc. Faraday Soc*", Vol. 1, p. 11, 1947.
- 97.- K. Hladky, L. M. Callow, And J. L. Dawson, "*Br. Corros. Journal*", Vol. 15, p. 1, 1980.

- 98.- E. Warburg, "Ann. Physik", 67, p. 493, 1899. 6, p.125, 1901.
- 99.- G. J. Brug, A. L. Van Den Eden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters. "J. Electroanal. Chem.", 176, pp. 275-295, 1984.
- 100.- J. R. Scully, in: J. R. Scully, D. C. Silverman, M. W. Kending (Eds.); "Electrochemical Impedance. Analysis and Interpretation", STM STP 1188, Philadelphia, pp. 276-296, 1993.
- 101.- D. D. MacDonald, R. Y. Liang, B. G. Pound, "J. Electrochem. Soc.". 134 Vol. 12, pp. 2981-2986, 1987.
- 102.- J. W. Diggle, "Oxides and Oxide Films", Vol. I, Marcel Dekker, New York, pp. 319-517, 1972.
- 103.- B. Poulson, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 1.
- 104.- D.C. Silverman, Corrosion 44 (1988) 42.
- 105.- G. Liu, D.A. Tree, M.S. High, Corrosion 50 (1994) 584.
- 106.- U. Lotz, Velocity Effect In Flow Induced Corrosion, CORROSION/90, Paper no. 27. NACE, Houston, 1990.
- 107.- G. Schmitt, W. Bruckhoff, K. Faessler, G. Blummel, Mater. Perform., 29 (1991) 85.
- 108.- D.C. Silverman, Corrosion 40 (1984) 220.
- 109.- D.C. Silverman, Rotating Cylinder Electrode - An Approach For Predicting Velocity Sensitive Corrosion, CORROSION/90, NACE, Houston, 1990.
- 110.- A.A. Wragg, The Chemical Engineer (1977) 39.

APENDICE A

**RECOMMENDED PRACTICE FOR ACCELERATED
LABORATORY TESTING OF SACRIFICIAL ANODE MATERIALS
WITH THE OBJETIVE OF QUALITY CONTROL**

A.1 GENERAL

A.1.1 This laboratory test procedure is intended for quality control of Al-base and Zn-base anode materials during production of sacrificial anodes. The results are not applicable to cathodic protection design because electrochemical data from short-term testing will tend to be non-conservative with respect to long-test performance in the field.

A.1.2 The operator may require that testing shall be carried out in a laboratory independent of the anodes manufacturer.

A.2 SAMPLING AND PREPARATION OF TEST SPECIMENS

A.2.1 Unless otherwise specified by the Operator, quality control of electrochemical properties shall be carried out for each 15 tonnes of anodes ('batch') produced.

A.2.2 Specimens for testing may be either cut from a produced anode of each batch or cast separately

A.2.3 One cylindrical specimen with a diameter of 10 ± 1 mm and a length of 50 ± 5 mm is to be machinated from each sample material. Adequate marking is to be maintained throughout preparation and testing.

A.2.4 A hole (about 2 mm diameter) is to be drilled and tapped on one of the ends for connection on support rod in titanium. The support rod shall have an electrically insulating coating on all areas that are exposed to the test solution.

A.2.5 Prior to exposure, the test specimens are to be rinsed in tap water and then in ethanol or equivalent. After drying, the specimens are to be weighed to the nearest 0.1mg.

A.3 EQUIPMENT AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

A.3.1 After mounting the support rod, the specimen ends are to be coated by a suitable sealing compound such as neoprene glue or silicone rubber.

A3.2 The testing solution may be natural seawater, artificial seawater according to ASTM D1141-86 (constituents other than Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{3-}$, Na^+ , Ca^{3+} , and Mg^{2+} may be deleted) or 3% (weight) sodium chloride solution.

A.3.3 A minimum of 10 liters per specimen shall be used. The solution shall be continuously purged with air and shall not be exchanged during the test period. The temperature shall be maintained at $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

A.3.4 Each specimen shall be suspended in the centre of an uncoated cylindrical steel screen or pipe segment, the surface area of which shall be minimum 20 times the anode specimen area, i.e. minimum 400 cm^2 approximately. The general arrangement is shown in Fig. A.1.

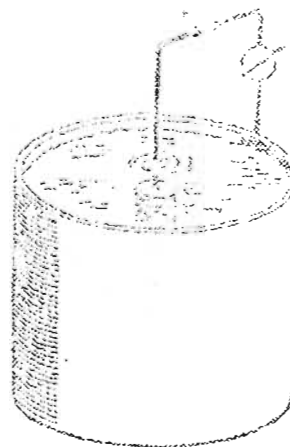


Fig. A1. General arrangement for quality control testing of sacrificial anode materials

A.3.5 Galvanostatic control shall be effected by means of a D.C. constant current source. The specimen and steel cathode are to be coupled to the positive ('Hi') and negative ('Lo') terminals respectively. Multiple testing cells may be connected in series to one D.C. source.

A.3.6 A current integrator, e.g. a copper coulometer or some electronic device capable of determining the total discharged current to an accuracy of $\pm 2\%$, shall be inserted into the circuit containing one or more test cells arranged in series.

A.3.7 The current through the cell(s) shall be adjusted to provide anodic current densities, based on the initial exposed specimen surface area, in accordance with the following scheme:

- Day 1: 1.5 mA/cm^2
- Day 2: 0.4 mA/cm^2
- Day 3: 4.0 mA/cm^2
- Day 4: 1.5 mA/cm^2

The current density shall be controlled to an accuracy of $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ and shall be maintained for a period of 24 ± 1 hours. The total testing time shall be 96 ± 4 hours.

A.3.8 At the end of each period (A.3.7), the anode potential shall be measured at 3 positions per specimen. A standard reference electrode with an electrolyte bridge (e.g. a Luggin capillary) is to be applied. The tip of the bridge is to be positioned within 1 mm from the specimen surface. The specimen shall not be cleaned of corrosion products prior to measurements.

Where a reference electrode other than Ag/AgCl/seawater is used, the reference electrode type shall be stated with the recorded reading, together with the reading converted to Ag/AgCl/seawater.

A.3.9 After completion of the full test period, the specimens shall be cleaned of corrosion products. Al-base specimens are to be cleaned for 10 min. at 80°C in a solution containing 20g chromium trioxide, and 30 ml conc. phosphoric acid per liter water. Zn-base specimens shall be immersed for 2 hours in a saturated ammonium chloride solution at ambient temperature. Specimens are subsequently to be rinsed in tap water, thereafter in ethanol or equivalent, dried and weighed to the nearest 0.1 mg.

A3.10 The electrochemical efficiency ($\epsilon = \text{Ah/kg}$) is to be calculated from.

$$\epsilon = \frac{C \times 1000}{W}$$

Where C is the total current charge in ampere-hour and W is the specimen weight-loss in grams.

A.4 ACCEPTANCE CRITERIA AND RE-TESTING

A.4.1 The measured potentials and calculated efficiency shall meet the requirements for *quality control* stipulated in the anode manufacturing specifications.

Typical values are 2300 to 2700 Ah/kg and 750 to 780 Ah/kg for Al-base and Zn-base anode materials respectively.

A.4.2 In case of failure to meet the specified requirements, re-tests may be carried out on 3 specimens for each heat of the batch (see A.2.1). Failure of any specimen to meet the specified requirements shall lead rejection of all anodes from the heat(s) involved.

A.5 DOCUMENTATION

A.5.1 The test report shall contain all relevant data for the test material (heat number, chemical composition and casting date). Specimen preparation, test equipment and procedures shall be outlined.

A.5.2 All recorded potentials shall be presented in a tabular form. Anode weight loss and total current charge shall be given in addition to the calculated electrochemical efficiency.



Standard Test Method

Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes

This NACE International standard represents a consensus of those individual members who have reviewed this document, its scope, and provisions. Its acceptance does not in any respect preclude anyone, whether he has adopted the standard or not, from manufacturing, marketing, purchasing, or using products, processes, or procedures not in conformance with this standard. Nothing contained in this NACE International standard is to be construed as granting any right, by implication or otherwise, to manufacture, sell, or use in connection with any method, apparatus, or product covered by Letters Patent, or as indemnifying or protecting anyone against liability for infringement of Letters Patent. This standard represents minimum requirements and should in no way be interpreted as a restriction on the use of better procedures or materials. Neither is this standard intended to apply in all cases relating to the subject. Unpredictable circumstances may negate the usefulness of this standard in specific instances. NACE International assumes no responsibility for the interpretation or use of this standard by other parties and accepts responsibility for only those official NACE International interpretations issued by NACE International in accordance with its governing procedures and policies which preclude the issuance of interpretations by individual volunteers.

Users of this NACE International standard are responsible for reviewing appropriate health, safety, environmental, and regulatory documents and for determining their applicability in relation to this standard prior to its use. This NACE International standard may not necessarily address all potential health and safety problems or environmental hazards associated with the use of materials, equipment, and/or operations detailed or referred to within this standard. Users of this NACE International standard are also responsible for establishing appropriate health, safety, and environmental protection practices, in consultation with appropriate regulatory authorities if necessary, to achieve compliance with any existing applicable regulatory requirements prior to the use of this standard.

CAUTIONARY NOTICE: NACE International standards are subject to periodic review, and may be revised or withdrawn at any time without prior notice. NACE International requires that action be taken to reaffirm, revise, or withdraw this standard no later than five years from the date of initial publication. The user is cautioned to obtain the latest edition. Purchasers of NACE International standards may receive current information on all standards and other NACE International publications by contacting the NACE International Membership Services Department, P.O. Box 218340, Houston, Texas 77218-8340 (telephone +1 [281]228-6200).

Revised 1998-06-26
Approved April 1990
NACE International
P.O. Box 218340
Houston, Texas 77218-8340
+1 (281)228-6200

ISBN 1-57590-060-2
© 1998, NACE International

Foreword

This standard test method describes a quality assurance procedure for determining the potential and current capacity characteristics under laboratory conditions for aluminum alloy anodes used for cathodic protection. Field performance of anodes should be evaluated to correspond to actual anode performance.

This standard is intended primarily for users, designers, and manufacturers involved with the application of cathodic protection in marine environments. This standard can be used by manufacturers and users of aluminum anodes for quality control verification. The most common usage is expected to be by manufacturers to meet quality control requirements requested by the purchasing user.

This standard was originally prepared in 1990 by NACE International Task Group T-7L-2 on Aluminum Anode Quality Control, a component of Unit Committee T-7L on Cathodic Protection, in conjunction with ASTM⁽¹⁾ Task Group G01-09-02 T-1. This standard was revised by Task Group T-7L-12 in 1998, and is issued by NACE under the auspices of Group Committee T-7 on Corrosion by Waters. These committees are composed of industry representatives, including producers, consumers, and interested individuals.

In NACE standards, the terms *shall*, *must*, *should*, and *may* are used in accordance with the definitions of these terms in the *NACE Publications Style Manual*, 3rd. ed., Paragraph 8.4.1.8. *Shall* and *must* are used to state mandatory requirements. *Should* is used to state that which is considered good and is recommended but is not absolutely mandatory. *May* is used to state that which is considered optional.

⁽¹⁾ American Society for Testing and Materials (ASTM), 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428-2959.

**NACE International
Standard
Test Method**

**Impressed Current Laboratory Testing
of Aluminum Alloy Anodes**

Contents

1. General.....	1
2. Summary of Test Method.....	2
3. Test Apparatus.....	2
4. Reagents	5
5. Preparation of Test Specimens.....	6
6. Preparation of Apparatus for Test	6
7. Procedure	7
8. Calculation of Efficiency	8
References.....	8
Bibliography	9
Figure 1—Hydrogen Evolution Test Set-Up	3
Figure 2—Sacrificial Copper Plate and Copper Coulometer	4
Figure 3—Wiring Diagram	5

Section 1: General

1.1 This standard test method describes a laboratory procedure for determining the potential and current capacity characteristics of aluminum alloy anodes used for cathodic protection. It provides a means for screening various heats or lots of anodes to determine performance consistency on a regular basis from lot to lot. Items such as sampling frequency and performance criteria (i.e., test values and intermediate times) are left to the discretion of the user of the test method.

1.2 One test method for anode potential evaluation and two test methods for anode current capacity evaluations are described.

1.3 The actual values obtained in these tests should not be used for design purposes because they represent laboratory testing.

1.4 This procedure can be validated by using zinc anode samples as a reference in the test to verify results of

aluminum anodes tested. Zinc samples shall be as defined in ASTM B 418 Type I (Vol 02-Q4),¹ or Military Specification MIL-A-18001² for zinc anodes.

1.5 This procedure was evaluated by testing alloys of Al-Zn-Sn, Al-Zn-Hg, Al-Zn-In-Mg, and MIL-A-18001 zinc of the respective nominal alloy composition ranges shown in Table 1. The results of the test are reported in paper #346 presented at CORROSION/84.³

1.6 The precision of the test has not been validated. The scatter in the test results is considered to result from heterogeneities in aluminum alloy anode materials in general, as tested, rather than the test method itself. Only anode materials exhibiting good, reproducible performance (in accordance with this test method) meeting manufacturer and/or user specifications are acceptable.

Table 1—Nominal Alloy Composition Ranges for Anodes Tested (%)

	Al-Zn-Sn	Al-Zn-Hg	Al-Zn-In-Mg	Zinc (MIL-A-18001)
Zn	6.0 to 8.0	1.25 to 2.00	1.0 to 3.0	Remainder
Sn	0.10 to 0.20			
Si	—	—	—	0.125 max.
Hg	—	0.030 to 0.08	—	—
Pb	—	—	—	0.006 max.
Mg	—	—	0.50 to 1.0	—
In	—	—	0.20	—
Fe	0.10 max.	0.10 max.	0.10 max.	0.005 max.
Cd	—	—	—	0.025 to 0.15
Cu	0.003 max.	0.003 max.	0.010 max.	0.005 max.
Al	Remainder	Remainder	Remainder	0.10 to 0.50

1.6.1 Ranges of performance from those alloys tested are listed in Table 2.

Table 2—Range of Evaluation Results

Alloy	Operating Potential (SCE) (-mV)	Hydrogen Evolution (% Efficiency)	Impressed Current Capacity	
			A-h/kg	A-h/lb
Al-Zn-Sn	940 to 1,176	70 to 94	1,014 to 2,711	460 to 1,230
Al-Zn-Hg	830 to 1,114	96	2,623 to 2,949	1,190 to 1,338
Al-Zn-In-Mg	1,032 to 1,140	90	2,354 to 2,742	1,068 to 1,244
Zinc	969 to 1,051	98	754 to 804	342 to 365

1.6.2 Performance of other alloys tested with this procedure has not been determined.

Section 2: Summary of Test Method

2.1 A 16-cm³ (1.0-in.³) sample of aluminum alloy anode material shall be immersed in synthetic seawater (see ASTM D 1141⁴) at ambient temperature for two weeks (336 h), while anodically polarized at an impressed current density value of 6.2 A/m² (4.0 mA/in.²). Potentials shall be measured periodically and current capacity determined by the method(s) described in Paragraph 2.4.

2.2 The test shall be conducted with the seawater electrolyte at room temperature of 23 ±3°C (73 ±5°F), or other temperature specified by the client, and shall be recorded each time potential measurements are made.

2.3 Anode potentials shall be measured with a standard reference electrode, such as a saturated calomel electrode (SCE), at 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, and 336 h. Potentials may be taken more frequently if desired.

2.3.1 For tests conducted at temperatures other than room temperature, consideration should be given to the impact of the test temperature on the potential measurement.

2.4 Anode current capacity shall be determined by the Mass Loss Method. This method may be supplemented by the Hydrogen Evolution Method.

2.4.1 Mass Loss Method: The total current passed through the system shall be measured by a coulometer. Anode mass loss shall be determined at the end of the two-week test when the samples are removed, cleaned, and weighed. Mass loss current capacities shall be determined from knowledge of the total charge passed through the system and the mass loss of the anode samples.

2.4.2 Hydrogen Evolution Method: Hydrogen that evolved from the anode as a result of local cell action under impressed conditions shall be collected in a graduated buret after 72 h of testing and the anode efficiency shall be calculated. The volume of gas collected during the collection time, the elapsed time, and the current flow through the anode samples shall be used for hydrogen evolution efficiency calculations.

2.5 The causes of noble (more positive) potential results or low current capacity, or both, measured on a particular lot of anodes relative to established benchmarks for a particular alloy, should be investigated.

2.6 Zinc anode samples conforming to ASTM B 418 Type I (Vol 02-Q4) should be used in the test as a reference material. Instructions for cleaning zinc samples before testing are given in ASTM G 1.⁵

Section 3: Test Apparatus

3.1 Anode Test Cell: The container, ≥1.5-L (0.40-gal), shown in Figure 1 with a titanium sample support rod, steel screen cathode, and gas buret for hydrogen collection, shall be filled with synthetic seawater to a level 1.3 cm (0.50 in.) from the top. A minimum distance of 1.9 cm (0.75 in.) between the anode sample and the cathode screen should be maintained.

3.1.1 If the steel cathode is galvanized, the coating shall be removed from the screen prior to the first test. This may be accomplished by immersing the screen in 10% nitric acid ([HNO₃], [90 parts water, 10 parts nitric acid by volume]) at 49 to 66°C (120 to 150°F) until the coating is removed. The screen should be rinsed in reagent water (see ASTM D 1193⁶) to remove the acid. The nitric acid solution shall be handled with care.

3.1.2 A stainless steel beaker or carbon steel container may be used as a cathode.

3.2 Copper Coulometer: The coulometer (such as the type shown in Figure 2) shall be filled with copper coulometer solution as described in Paragraph 4.3. Copper plates shall be a minimum of 99.9% purity.

3.2.1 An electronic coulometer of sufficient (±1%) precision may be substituted for the copper coulometer.

3.3 Power Supply: A current-regulated DC power supply should be used in conjunction with the DC milliammeter, as shown in Figure 3. The DC impressed current required in this test shall be 24 ±0.2 mA.

3.3.1 A current-regulated DC power supply capable of regulation at 24 mA with a 1% deviation of full-scale adjustment may be substituted for the constant voltage supply.

3.4 Any number of anode samples may be tested at one time by wiring multiple test cells in series in the circuit, as shown in Figure 3, provided that the power supply is

capable of supplying sufficient voltage to maintain the impressed current at 24 ± 0.2 mA through each test cell.

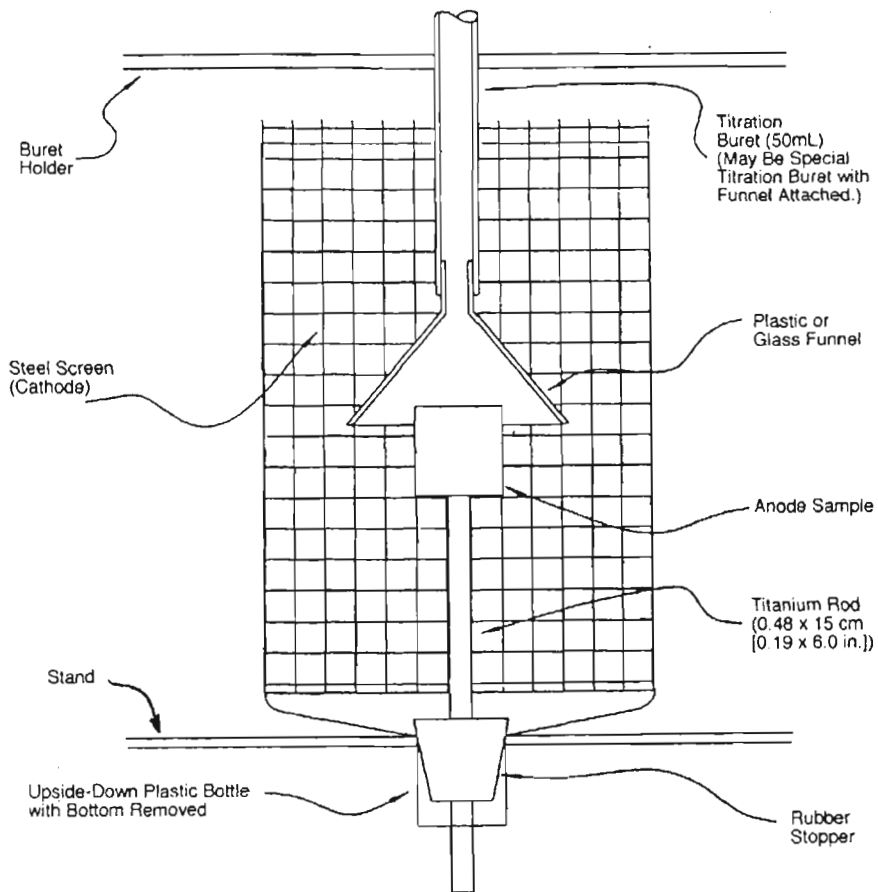


FIGURE 1
Hydrogen Evolution Test Set-Up

TM0190-98

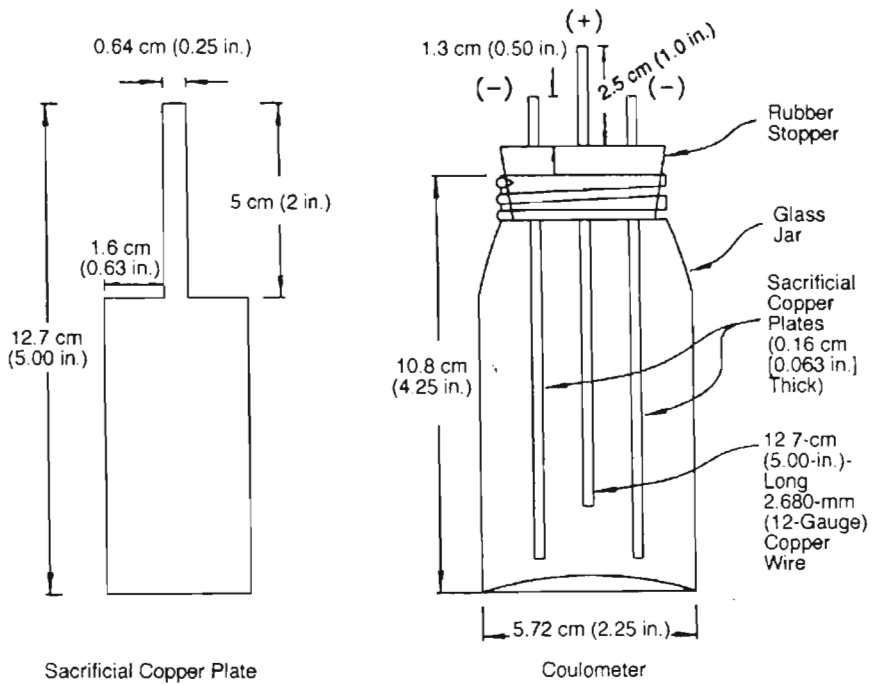


FIGURE 2
Sacrificial Copper Plate and Copper Coulometer

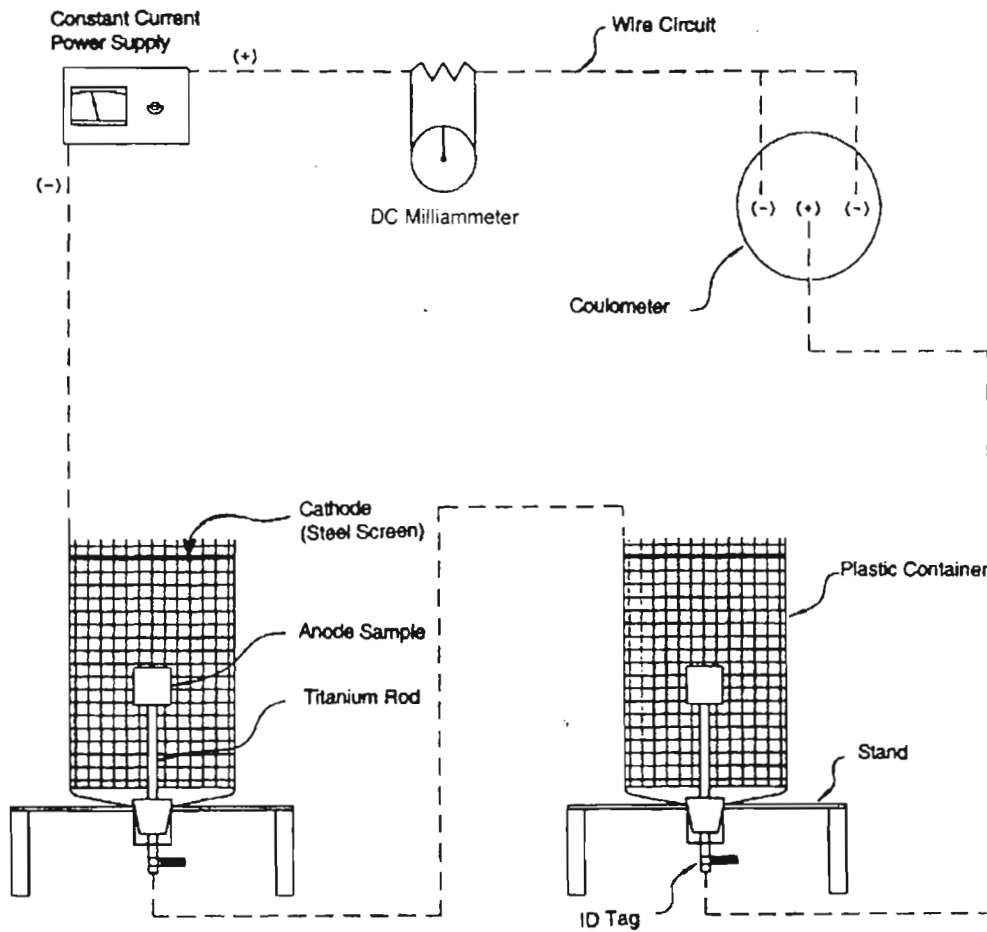


FIGURE 3
Wiring Diagram

Section 4: Reagents

4.1 Anode Precleaning Solution: 50 g of sodium hydroxide (NaOH) shall be dissolved in 1 L of reagent water.

4.2 Synthetic Seawater Electrolyte: The electrolyte shall be prepared in accordance with ASTM D 1141. The addition of trace heavy metals is not required. Sufficient electrolyte should be made in a single batch prior to each test.

4.3 Copper Coulometer Solution shall be prepared as follows:

- 100 g reagent grade hydrated copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- 27 mL reagent grade sulfuric acid (H_2SO_4)
- 62 mL reagent grade 95% ethanol
- 1 L reagent water

4.4 Anode Postcleaning Solution shall be prepared as one of the following:

4.4.1 Chromic acid solution:

- 28 g chromium trioxide (CrO_3), reagent grade
- 57.4 mL phosphoric acid (H_3PO_4), 85% strength reagent grade

TM0190-98

1,400 mL water, reagent grade

4.4.2 Concentrated nitric acid (HNO₃) may be substituted for the chromium trioxide.

4.5 CAUTION: The chemicals used as cleaning reagents are hazardous and proper precautions shall be observed in their handling and mixing. Rubber gloves and eye protection shall be worn when handling the acid and base solutions used in precleaning and postcleaning fluids and coulometer electrolyte. Precautions must be taken to avoid breathing dust from CrO₃ or fumes from post-cleaning solutions.

Section 5: Preparation of Test Specimens

The following procedure shall be used to prepare test specimens:

5.1 Cut a 16-cm³ (1.0-in.³) sample from each anode to be tested. Individual test samples, with equivalent surface area, may be cast in sample molds. The sample should be marked with a suitable identification number stamped in the surface. Cast surfaces may be included in the sample when the sample is removed from the anode or the sample mold.

5.2 Drill a hole 1.3 cm (0.50 in.) deep in the center of one face of the cube using a No. 25 drill bit and thread with a 10-24 tap.⁽²⁾

5.3 Dip each tapped sample in the anode precleaning solution for 5 min at 82 ±6°C (180 ±10°F). Rinse in reagent water.

5.3.1 Briefly dip the sample in concentrated nitric acid (HNO₃) to remove black residue (smut) from the surface. Rinse thoroughly first with reagent water, then with acetone, and oven dry at 121 ±11°C (250 ±20°F) for 15 min.

5.4 Allow the sample to cool in a low-humidity environment (such as a desiccator) and weigh to the nearest 0.1 mg on an analytical balance.

5.5 If required, after the samples are weighed, mask excess surface area with a coating that can be readily removed following the test.

Section 6: Preparation of Apparatus for Test

6.1 The matching threads on the titanium support rods should be wire-brush cleaned and tightly secured in the threaded hole in the sample. The rod should be pushed through the hole in the rubber stopper so that approximately 2.5 cm (1.0 in.) protrudes beyond the end of the stopper.

6.1.1 Because the stamped sample identification numbers on each anode sample may be obliterated by corrosion, a small flag of tape with the corresponding number should be attached to the end of the support rod to maintain sample identification throughout the test and subsequent cleaning procedures.

6.2 The test cell should be prepared by inserting the stoppers, with anodes attached, into the plastic containers and inserting the cathode screens as shown in

Figure 1. The cells should be secured to the test stand support.

6.3 If a copper coulometer is used, the following procedure shall be followed:

6.3.1 Cut a 12.7 ±1.3-cm (5.00 ±0.50-in.) piece of 2.680-mm (12-gauge), unvarnished pure copper wire and clean it lightly with 600 grit sandpaper. Rinse the wire in acetone and dry in a 121 ±11°C (250 ±20°F) oven for 15 min. Allow the wire to cool in a low-humidity environment (such as a desiccator) and then weigh it to the nearest 0.1 mg on an analytical balance.

6.3.2 Prepare sacrificial, unvarnished pure copper plates in the same manner. These plates do not need to be weighed.

⁽²⁾ Drill bit No. 25 and 10-24 tap are U.S. standards for preparing a threaded hole for a standard 10-24 screw which is 4.826 mm in diameter. The closest metric equivalent is an ISO M5 screw (5 mm in diameter) with appropriate tap and starter drill bit size.

6.3.3 Insert the weighed copper wire and the sacrificial copper plates into the rubber stopper as shown in Figure 2.

6.4 The test cells, power supply, and copper coulometer (or electronic current integrator) shall be connected in series as shown in Figure 3. The correct polarity shall be observed with reference to the power supply.

Section 7: Procedure

7.1 The bulk synthetic seawater shall be mixed for a minimum of 24 h prior to the beginning of the test (e.g., bubble air, stir bar, or paddle) to mix the electrolyte solution completely.

7.2 The test cells shall be filled with aerated seawater to within 1.3 cm (0.50 in.) of the top of the containers.

7.3 The coulometer shall be filled with copper coulometer solution to within 1.3 cm (0.50 in.) of the bottom of the rubber stopper.

7.4 The power supply shall be turned on and the voltage and resistance adjusted to give a current of 24 ± 0.2 mA as measured by the milliammeter. This provides a nominal current density of 6.2 A/m^2 (4.0 mA/in.^2) for 39-cm^2 (6.0-in.^2) samples.

7.4.1 The current should be checked periodically for drift throughout the test and adjusted to 24 ± 0.2 mA, as required.

7.5 Anode operating potential measurements taken with a standard reference electrode, such as a SCE, after 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, 336 h, and as desired, shall be made with the current flowing. The potentials and the temperature of the seawater electrolyte shall be recorded.

7.5.1 The fiber junction tip of a SCE or Luggin probe shall be placed within 1 mm (0.04 in.) of the anode surface. The potential between the reference and the anode surface shall be measured with a digital high-impedance (10^6 ohms or greater) DC millivoltmeter (positive lead attached to anode support rod and negative lead to the SCE). With an analog (also high-impedance) voltmeter, the connections shall be reversed to obtain an on-scale reading (unless the meter is either the center-zero type or has a polarity-reversing switch). A Luggin probe may also be used with the reference electrode to measure anode potentials in close proximity to the anode. (A Luggin probe is a glass tube with a fine opening in one end and a larger opening in the other end, into which the reference electrode is inserted. A bentonite plug at the fine end and electrolyte from the test cell contained in the tube form a salt bridge or electrolytic connection between the reference electrode and the anode.) The symbol, +/-, of the measured potential shall be recorded in all cases.

7.6 Hydrogen evolution measurements shall be started after at least 72 h have elapsed in the test.

7.6.1 The funnel end of a 50-mL buret shall be submerged into the test cell and secured as shown in Figure 1. The funnel should be about 6.3 mm (0.25 in.) from the cube surface.

7.6.2 The buret should be filled by suction and the liquid level shall be adjusted and recorded. The buret stopcock shall be closed and the time recorded. Burets should be checked for air leakage through the stopcock prior to use.

7.6.3 Hydrogen gas shall be collected in the buret for 24 h.

7.6.3.1 The rate of hydrogen evolution depends on the efficiency of the anode. If, for any sample, the amount of hydrogen collected at the end of the first eight hours indicates buret capacity is likely to be exceeded, the gas collection should then be terminated for that sample. This collection time shall be recorded for use in subsequent calculations.

7.6.4 For each sample, the volume of the hydrogen collected and the collection duration shall be recorded. The burets should be removed after the hydrogen collection is completed.

7.7 In order to maintain pH stability, the seawater shall be changed every four or five days (i.e., twice during the two-week test). The fresh electrolyte shall be aerated for 24 h prior to the solution change, as noted in Paragraph 7.1.

7.8 After the test has run for 336 h (two weeks), the circuit shall be interrupted and the samples removed for cleaning. The seawater shall be disposed of properly.

7.9 The cathode (center) wire shall be removed from the copper coulometer, rinsed in reagent water, and dried for 15 min at $121 \pm 11^\circ\text{C}$ ($250 \pm 20^\circ\text{F}$). The wire shall be allowed to cool in a low-humidity environment (such as a desiccator) and weighed to the nearest 0.1 mg on an analytical balance.

TM0190-98

7.9.1 If an electronic current integrator is used, the total charge passed during the test shall be recorded at termination.

7.10 If excess surface area was masked (Paragraph 5.5), the coating should be completely removed at this time.

7.11 In order to remove all corrosion products, the anode samples shall be thoroughly cleaned by immersion in the anode postcleaning solution for 10 min at 82 ±6°C (180 ±10°F). The samples may be suspended in the cleaning solution using a stainless steel screw inserted in the anode to obtain uniform cleaning.

7.11.1 Cleaned samples shall be rinsed thoroughly with reagent water and dried. The screw shall be

removed to rinse the tapped hole. The samples shall be dried in a 121 ±11°C (250 ±20°F) oven for 15 min, then cooled in a low-humidity environment (such as a desiccator) and weighed to the nearest 0.1 mg on an analytical balance.

7.11.2 CAUTION: The cleaning operation shall be conducted under a fume hood; rubber gloves and eye protection shall be worn. Regulations may govern the discharge of hexavalent chromium into sewer discharge systems; therefore, spent cleaning solution and rinse water shall be disposed of properly.

7.11.2.1 Cr (VI) waste can be reduced to Cr (III) by dissolving 3.75 g of sodium bisulfite (NaHSO₃) per g of Cr (VI) in the waste solution and mixing for 1 h.

Section 8: Calculation of Efficiency

8.1 Mass Loss Method. Anode current capacity shall be calculated for each sample as shown in Equation (1) or (2):

$$\text{Current Capacity (ampere} \cdot \text{hours / kilogram)} = \frac{C}{W} \times 1,000 \quad (1)$$

$$\text{(Current Capacity [ampere} \cdot \text{hours / pound]} = \frac{C}{W} \times 453.6) \quad (2)$$

where:

C = Total charge passed in two-week (336-h) test (ampere · hours) (see Paragraph 8.1.1)

W = Mass loss of anode samples (grams)

8.1.1 For a copper coulometer, C in Paragraph 8.1 above shall be as shown in Equation (3):

$$C = 0.8433 W_{cu} \quad (3)$$

where:

W_{cu} = final mass of copper cathode wire at end of test (grams).

8.2 Hydrogen Evolution Method. Anode efficiency shall be calculated for each sample as shown in Equation (4):



Anode efficiency calculation shall be as shown in Equation (5):

$$\text{Anode Efficiency (\%)} = \frac{I \times 100}{I + \frac{[132V]}{t}} \quad (5)$$

where:

I = Impressed current in mA (i.e., 24 mA)

V = Volume of hydrogen evolved in time t (mL)

t = Elapsed time of hydrogen collection (minutes)

8.2.1 NOTE: The conversion constant (132) was derived from practical laboratory ambient conditions and considerations.

References

1. ASTM B 418 (latest revision), "Standard Specification for Cast and Wrought Galvanic Zinc Anodes" (West Conshohocken, PA: ASTM).

2. Military Specification MIL-A-18001 (latest revision), "Specification for Zinc Galvanic Anodes" (Philadelphia, PA: Department of Defense Single Stock Point [DODSSP]⁽³⁾).

⁽³⁾ Department of Defense Single Stock Point (DODSSP), Subscription Services Desk, 700 Robbins Ave., Bldg. 4D, Philadelphia, PA 19111-5094.

3. J.F. Brown Jr., "Quality Control Testing of Aluminum Anodes: T-7L-2 Task Group Progress Report," CORROSION/84, paper no. 346 (Houston, TX: NACE International, 1984).

4. ASTM D 1141 (latest revision), "Standard Specification for Substitute Ocean Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).

5. ASTM G 1 (latest revision), "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM).

6. ASTM D 1193 (latest revision), "Standard Specification for Reagent Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).

Bibliography

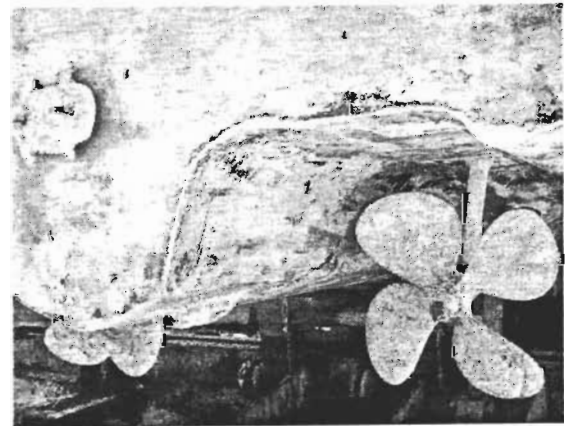
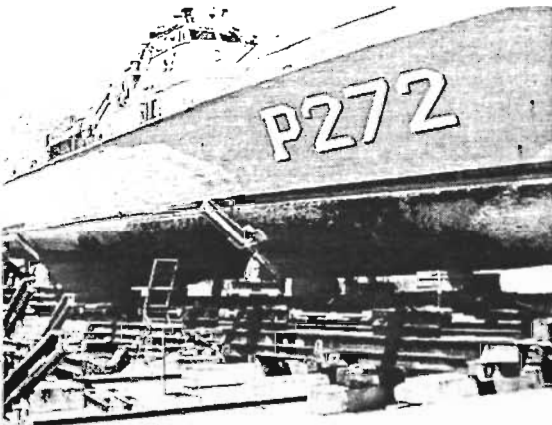
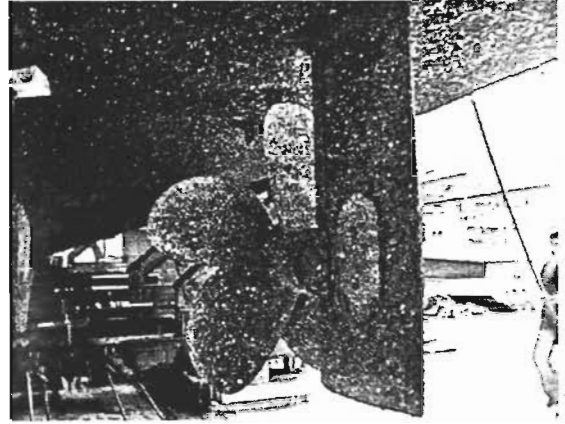
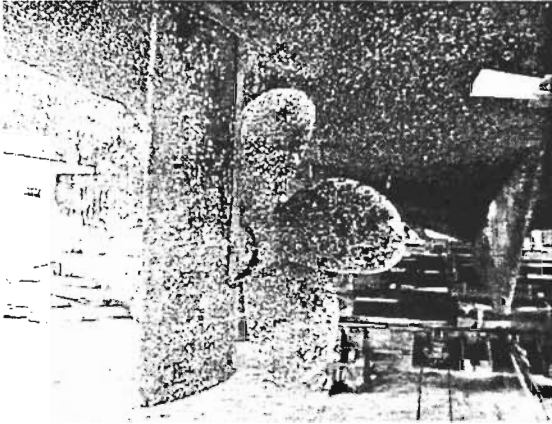
ASTM G 3 (latest revision). "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing." West Conshohocken, PA: ASTM.

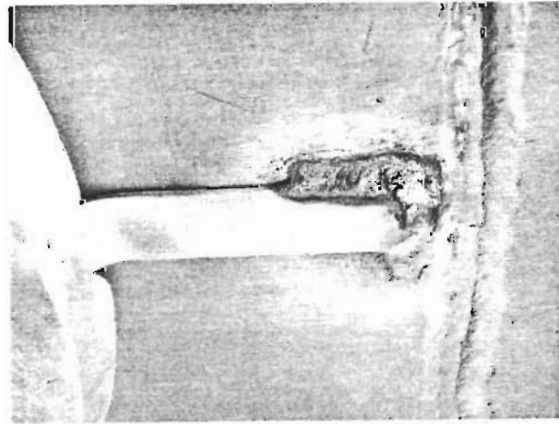
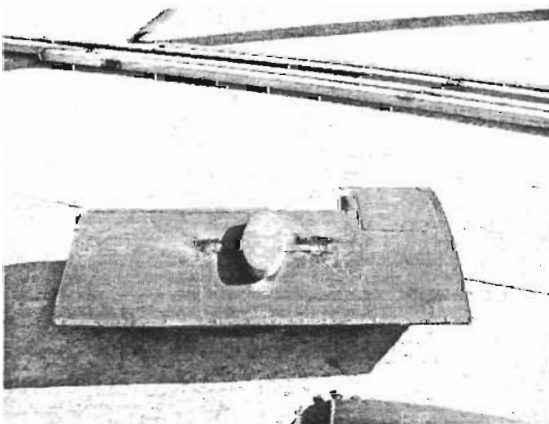
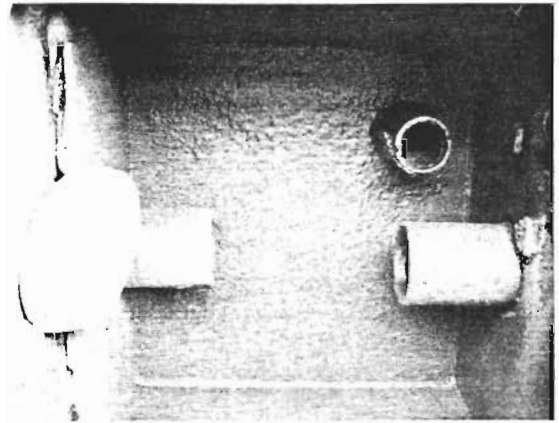
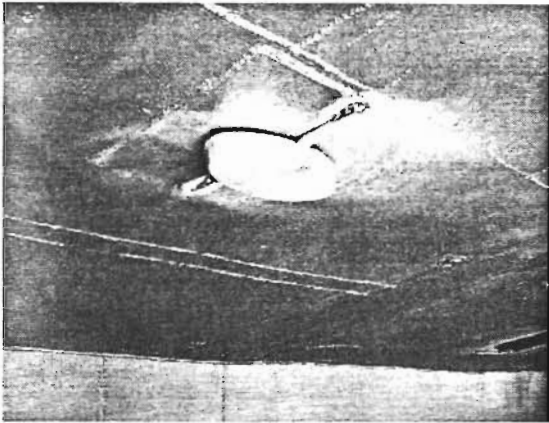
ASTM G 16 (latest revision). "Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data." West Conshohocken, PA: ASTM.

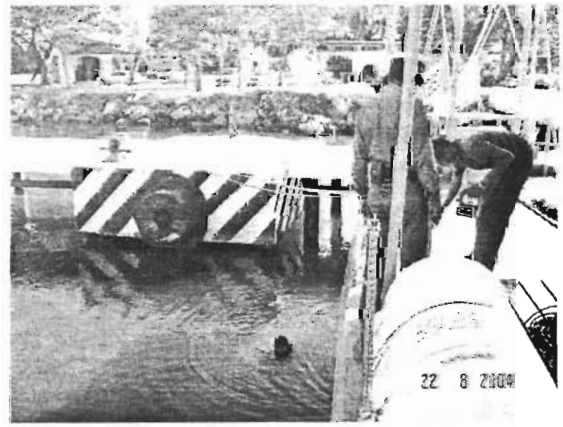
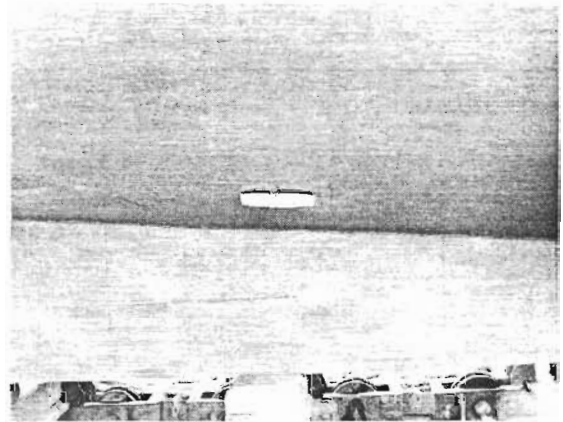
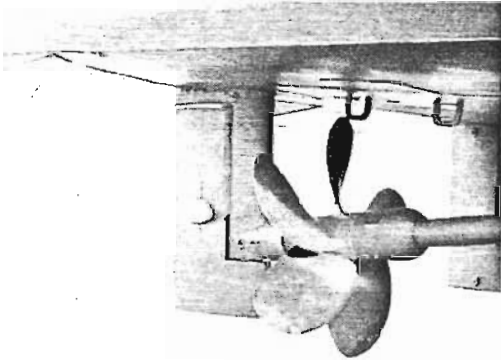
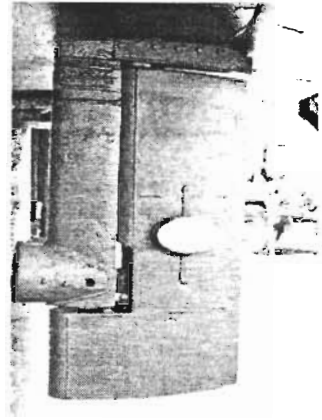
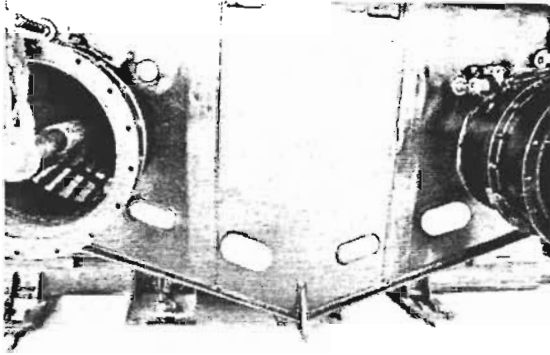
ASTM G 31 (latest revision). "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals." West Conshohocken, PA: ASTM.

APENDICE B

GALERIA DE FOTOS RELACIONADAS AL PROYECTO DOCTORAL







APENDICE C

PRODUCTOS RESULTADO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

PUBLICACIONES

"Effect of Mg Content on the Performance of Al-Zn-Mg Sacrificial Anodes". R. Orozco-Cruz, J. Genescá and J. Juárez-Islas. JMEP-05-01-0020. Journal of Materials Engineering and Performance. To be Published.

"Electrochemical Behavior of New Ternary Aluminum alloys as Sacrificial anodes". R. Orozco-Cruz, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas. Publication of a book in the EFC series on "Corrosion Behaviour of Copper and Aluminium Alloys in Sea Water". Accepted to be Published.

CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

Electrochemical Characteristics of Al-Zn-Mg Alloys as Sacrificial Anodes in Sea Water. R. Orozco-Cruz, C. M. Canto, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas. Paper No. 05081, *Corrosion/2005*, Houston, Texas. March 27-31, 2005.

Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior of Al-Zn-Mg Alloys. R. Orozco-Cruz, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas. Third NACE Mexican Section Corrosion Congress held on August 22th - 26th, 2004. Cancún, Q. Roo, México.

Comportamiento Electroquímico de Aleaciones Al-Zn-Mg. R. Orozco-Cruz, Joan Genescá y Julio A. Juárez-Islas. XIX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. San Luis Potosí, SLP. 24-28 Mayo 2004.

Desarrollo y Evaluación Electroquímica de una aleación Al- Zn- Mg. R. Orozco-Cruz, J. Genescá y J. A. Juárez-Islas. XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Chihuahua, Chih. 26-30 Mayo 2003.

Effect of Heat Treatment on Electrochemical Activation of Aluminum Anodes. R. Orozco Cruz, J. Genescá and J. A. Juárez-Islas. 203rd Meeting of The Electrochemical Society. April 27 – May 2, 2003. Paris, France. Poster Presentation.

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Al-Zn-Mg ALLOYS AS SACRIFICIAL
ANODES IN SEA WATER**

R. Orozco, C. M. Canto, J. Genesca

Dpto. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química.

Universidad Nacional Autónoma México, UNAM. Ciudad Universitaria. 04510 México D.F.

J.A. Juarez-Islas

^bInstituto de Investigación en Materiales. UNAM.

Ciudad Universitaria. 04510 Mexico D.F.

ABSTRACT

Aluminum sacrificial anodes are widely used in cathodic protection of steel structures in sea water. In the present work samples of Al-5Zn-Mg alloys were microstructurally and electrochemically characterized to evaluate their performance as Al-sacrificial anodes for cathodic protection of structures exposed to marine environments. The experiments focused on the influence of Mg content on electrochemical behavior and efficiency. Mg was used in different concentrations ranging from 5.5 to 8.5 wt%. Short-term electrochemical tests, DNV RP B401, as well as polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, EIS, were performed to obtain electrochemical behavior and efficiency and to reveal any tendencies to passivation. It is shown that by increasing Mg content an improvement of electrochemical properties of Al-alloy such as current capacity and then electrochemical efficiency can be obtained.

Key Words: aluminum alloys, current efficiency, sacrificial anodes.

INTRODUCTION

Aluminum galvanic anodes are used for corrosion protection of various marine structures such as offshore platforms, ship hulls, etc. Aluminum alloys suitable for cathodic protection have been developed in recent years, and the influence of alloying elements such as zinc (Zn), titanium (Ti), mercury (Hg), and indium (In) has been studied by several researchers¹⁻². Many works refer to the addition of Hg, gallium (Ga), tin (Sn), and In to aluminum alloys. Each of these elements has been demonstrated to improve aluminum activation in neutral chloride media; however, the good results obtained in this field clash with the increased sensitivity to environmental protection. Particularly the

use of Hg (which may be dangerous during the manufacture of the sacrificial anodes), pollutes sea-life, thus giving rise to great concern about the environment. Research towards the substitution of dangerous elements such as Hg involves the scientific knowledge of solidification processing, the kinetics precipitation of primary binary/ternary intermetallics, the distribution of intermetallics and/or precipitates in α -Al solid solution after heat treatment, and the corrosion mechanisms involved during the dissolution of this kind of anode.

Technical knowledge involves the melting/casting of aluminum alloys with ternary additions of elements belonging to the groups IIA and IIB from the periodic table, and the implementation of electrochemical techniques which are adequate for the evaluation of the current efficiency of the anode.

It has been reported out³ that in Al-IIB-IIA system, the α -Al solid solution and the τ -phase with a composition close to the $Al_2IIA_3IIB_3$ are present⁴. In the as-cast condition the main microstructure is formed by the α -Al solid solution and the second phase τ . The eutectic formed by a fine dispersion of the $\alpha + \tau$ is segregated at grain boundaries and to some extent the τ -phase is partially dispersed in the core of the aluminum grains. To promote further fine dispersion of the τ -phase in the matrix, thermal treatments can be carried out on the resulting ingots by taking advantage of the fast kinetic reactions occurring in the solid state. The addition of a combination of IIA and IIB elements in Al is carried out with the aim of assuring that the aluminum oxide does not develop protective properties against dissolution, being the amount and distribution of intermetallic compounds relevant on the electrochemical and corrosion behavior of the alloy.

With reference to the Al-IIB-IIA ternary phase diagram⁵, in the isotherm at 400 °C (750 °F), there is present the α -Al solid solution plus eutectics of the IIA_2Al_3 and Al_2IIA_3IIB , which ensure via aging treatments a fine dispersion of those eutectics which help the non-passivation of the anode. In order to make the Al-Zn-Mg ternary system more efficient with respect to the superficial activation of the anode (preventing the formation of superficial aluminum oxide films) additions of IA are convenient⁶ with the aim of precipitating the Al_3IA (δ') in grain boundary and matrix, by taking advantage of the fact that the Zn lowest the solid solubility of IA in the α -Al phase and also of the fact that Zn can be incorporated to the δ' phase. This has been the subject of a previous research¹¹.

This research has as its main objective the electrochemical testing of the Al-IIB-IIA type alloys in order to be used as aluminum sacrificial anodes. The choice of the alloy system has as its basis the precipitation and distribution of fine intermetallic phases belonging to the ternary Al-IIB-IIA system, in the α -Al matrix, with the aim of achieving two ends: 1) a good surface activation of the anode and 2) formation of corrosion products similar to those found in the salts of the sea water, thus preventing the pollution of sea life.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Al, Zn and Mg elements of commercial purity (99.5 %), previously weighed, were placed into a SiC crucible and melted into a resistance furnace under an argon protective atmosphere. The liquid melt was gravity cast into a steel chill mold of dimensions 3.08x3.08 cm. The resulting alloys showed compositions (shown in Table I), which lie in the maximum concentration of solute at equilibrium (C_{max}^{eq}) and in the $\alpha + \tau$ field. The resulting ingots were cut out in sections parallel to the heat flow. The microstructure was revealed by electroetching the samples (25 V, -10°C, 20 s) in a solution containing 10% perchloric acid in ethanol. The samples were observed under an optical (Zeiss-Olympus), scanning electron (Stereoscan 440) microscope.

The structure observed in chill-cast ingots showed the presence of dendrites and eutectic in interdendritic regions, as that shown in Figure 1. During solidification of the alloys, the first phase to

growth was the α -Al, which developed a dendritic pattern. As the solidification continued, the liquid between the advancing solid/liquid interface was enriched with solute (Zn and Mg + Si as impurity) and as the temperature dropped and reached a phase transformation, phases such as the eutectic (α -Al + β), the ϵ -phase and the eutectic (α + γ) were formed. Regarding the β -phase (reported previously³ to be a key factor to promote a good surface activation of the anode avoiding the formation of the continuous, adherent and protective oxide film on the alloy surface, once in service), this was mainly observed in the specimens with 5.3 at. % Zn + 6.7, 7.2 and 11.3 at. % Mg.

A representative microstructure observed in the as-cast ingot, Figure 1, consisted of α -Al dendrites with sizes between 130 to 150 μm . In the interdendritic regions, the presence of an eutectic and black spherical particles was observed. The eutectic showed a white color with a maximum width of 10 μm , always following the contour of the dendritic arms. This eutectic, instead of presenting a platelet morphology such as the one reported³, showed the presence of rows formed by gray spherical particles.

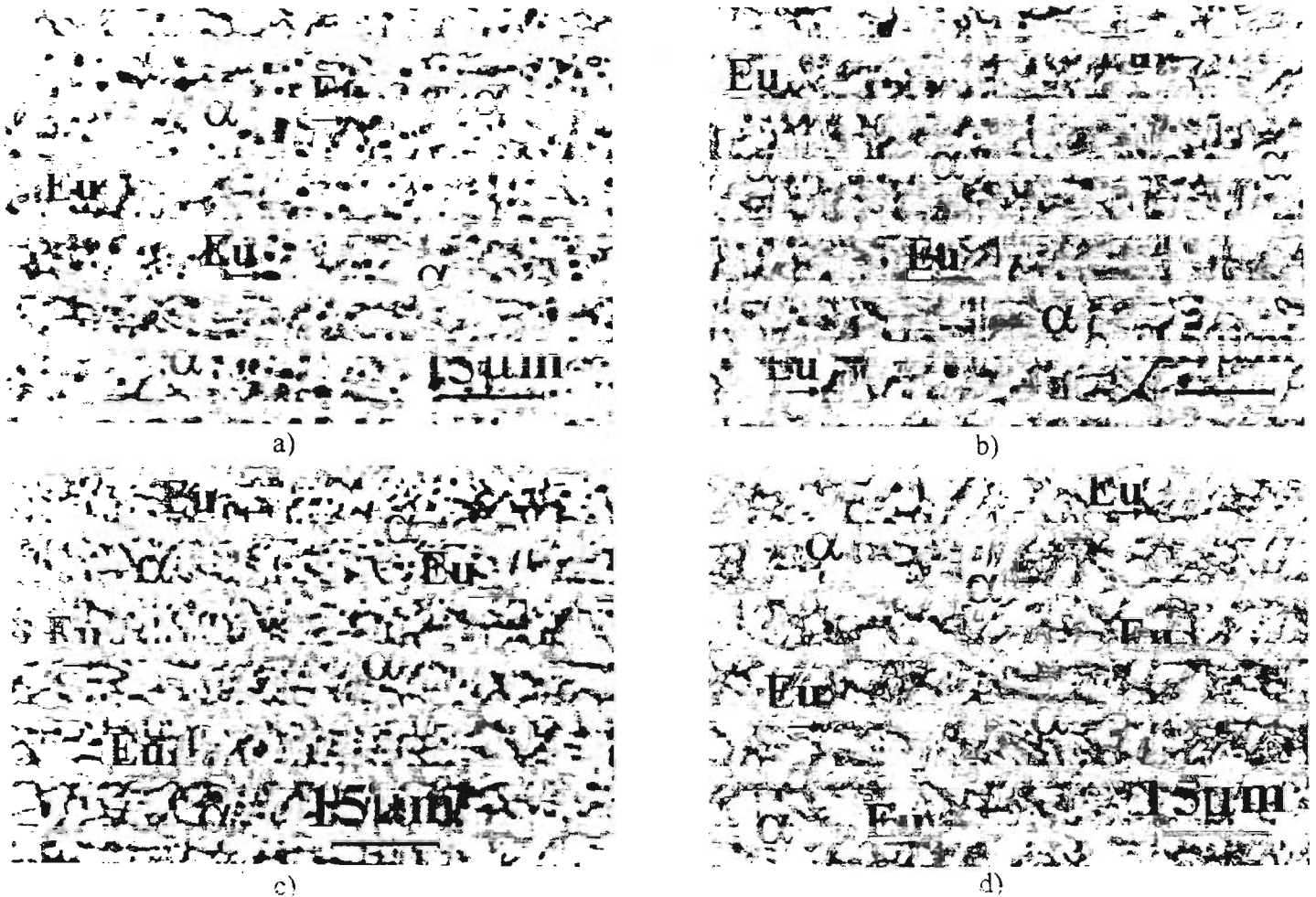


Figure 1. As-cast Al-Zn-Mg alloys. (a) Al-5.3 at. % Zn-5.3 at. % Mg, (b) Al-5.3 at. % Zn-6.7 at. % Mg, (c) Al-5.3 at. % Zn-7.2 at. % Mg and (d) Al-5.3 at. % Zn-11.3 at. % Mg.

Table 1.
Al-Alloys Composition under Study

Alloy	Field	Zn	Mg	Si	Cu	Al	ϵ
1	(C_{max}^{54})	5.3	5.3	0.168	0.003	bal.	68
2	$\alpha + \tau$	5.3	6.7	0.160	0.002	bal.	73
3	$\alpha + \tau$	5.3	7.2	0.125	0.008	bal.	73
4	$\alpha + \tau$	5.3	11.5	0.152	0.002	bal.	70

ϵ : Electrochemical Efficiency, %

A short-term electrochemical test, DNV RP B 401,⁷ was performed on these Al-Zn-Mg alloys. Cubic anodes were machined from the ingot, thus eliminating the structure formed by direct contact with the mold wall. The accelerated electrochemical test was carried out to determine anode efficiency and working potential.⁷ All potentials were measured relative to a saturated calomel reference electrode (SCE). Samples were held galvanostatically at different current density levels. Each level was applied during a 24-hour period. The total duration of the test was 96 hours. During the test, the anode potential was measured at the beginning and at the end of each current density level period (every 24 hours). This could reveal any tendencies to passivation. The test solution was aerated substitute ocean water with an initial pH of 8.5 according to ASTM D1171.⁸

Electrochemical impedance measurements were conducted by using a Gill AC potentiostat from ACM Instruments over a frequency range of 10 kHz to 100 mHz (10 points per decade) superimposing a 10 mV AC signal. Potentiodynamic polarization curves were carried out with a Gill AC potentiostat at a sweep rate of 60 mV/min.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The calculated electrochemical efficiency,⁷ ϵ , for the as-cast Al anode samples was 68%, corresponding to 2026 A-h/Kg. The closed-circuit potentials measured were in the range between -1.05 V (SCE) to -1.15 V (SCE). An active closed-circuit potential is desirable because a relatively noble potential could indicate the presence of passivation. Anodes must also possess high faradic efficiency to prevent frequent anode replacement. The NACE⁹ and DNV⁷ tests specify that an Al anode should have a closed-circuit potential active to -1.0 V (SCE) and a ϵ between 2300 and 2700 A-h/Kg. Then the anode analyzed met the potential criterion, but appeared to exhibit only moderate efficiency. Theoretically, uniform anode dissolution will give maximum efficiency. Either secondary cathodic reaction on the same interface and/or mechanical grain loss due to local macro or micro-corrosion cells will reduce the anode efficiency.¹⁰ In Al-Zn alloys, Zn tends to be rejected to interdendritic zones or grain boundaries. This effect is favored by the cooling rate and the alloying element characteristics (lower melting point than aluminum). Under polarization, this local composition variation will favor the initiation and propagation of macro- and micro-local events (galvanic corrosion and pitting for example). These events are responsible for lowering anode efficiency by electrochemical or mechanical mass loss.¹⁰ The low efficiencies shown by the studied anodes are similar to those obtained by Salinas et al.¹² for Al-5% Zn alloy. A possible explanation is that the main efficiency loss can be ascribed to the secondary reactions, since they are produced by the relatively high content of impurities, particularly Fe and Cu, that cause local cell action.

Regarding the Al-Zn-Mg alloys, it is reported in the literature that a τ -phase exists in equilibrium with a solid solution of Mg and Zn in Al (α -solid solution). The $Al_2Mg_3Zn_3$ phase exists in a range of compositions which could be useful in obtaining the depolarization feature of the alloys. The structure of the studied aluminum-alloys has been recognized as composed of two phases: the α -Al matrix in which Mg and Zn are present to some extent, and the ternary intermetallic compound (phase τ). The formation and distribution of the intermetallic phase in the aluminum

matrix in the form of many small crystals have been promoted as a key factor in achieving good surface activation of the anode. Then, electrochemical efficiency must increase when volume content of τ -phase increases. The investigation of the effect of this intermetallic on the activation capability of Al-Zn-Mg alloys when exposed to an aggressive environment containing chlorides has been carried out. The electrochemical efficiency (Table 1) clearly shows how these aluminum alloys are strongly affected by the presence and amount of this type of intermetallic. From X-Ray phase analysis it has been possible to demonstrate that τ -phase can be formed on the alloys when composition is away from equilibrium.

To obtain more information about the effect of Mg content on the electrochemical efficiency, a new set of experiments was carried out. Table 2 shows the chemical composition of these Al-Zn-Mg alloys. Electrochemical efficiency was determined as previously indicated⁷.

The microstructure and microanalysis of these alloys is shown in Figure 2.

Table 2
Alloy compositions under study

Alloy	Zn	Mg	Si	Cu	Al	ϵ
5.5 Mg	5.30 at	5.48 at	0.0575 wt	0.0060 wt	bal.	72
6.5 Mg	5.33 at	6.61 at	0.0797 wt	0.0093 wt	bal.	73
7.5 Mg	5.37 at	7.47 at	0.0870 wt	0.0099 wt	bal.	69
8.5 Mg	5.34 at	8.31 at	0.0657 wt	0.0072 wt	bal.	75

ϵ : Electrochemical Efficiency, %

The corrosion potential variation as a function of immersion time is shown in Figure 3. For all the Al-alloys and independently of Mg content, corrosion potential shifts to more negative potentials, ranging from -1000 to -1050 mV (SCE). As the anode is consumed, the zones with different alloying elements are exposed, which lead to variation of corrosion potential with time and non-uniform dissolution of anode occurs.

The effect of Mg content on the polarization behavior of these alloys is shown in Figure 4. Addition of Mg to the anode alloy shifts the corrosion potential to more negative values, which is desirable for cathodic protection systems. The potentiodynamic polarization plots of Al-Zn-Mg alloys show that the anodic branch is more or less similar, and in all the cases no passivation was observed on the anodic parts of the curve, but the cathodic behavior presents important differences. It is clear that the Al-5.3Zn-8.5Mg alloy shows an important catalytic effect of the surface elements on oxygen reduction. At 8.5% Mg more negative potential and lowering in O_2 reduction limiting current can be observed.

Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS, measurements were performed as a function of immersion time. The shape of the diagrams shows, independently of Mg content, the presence of one capacitive semicircle and then one time-constant. By increasing immersion time, a second time-constant at high frequency begins to develop, that could be due to the formation of a layer of corrosion products. The capacitive behavior at high and medium frequencies might be due to the corrosion products film and the metal/oxide interface.

Then Magnesium addition helps in improving the anode current capacity when present to the extent of 8.5% .

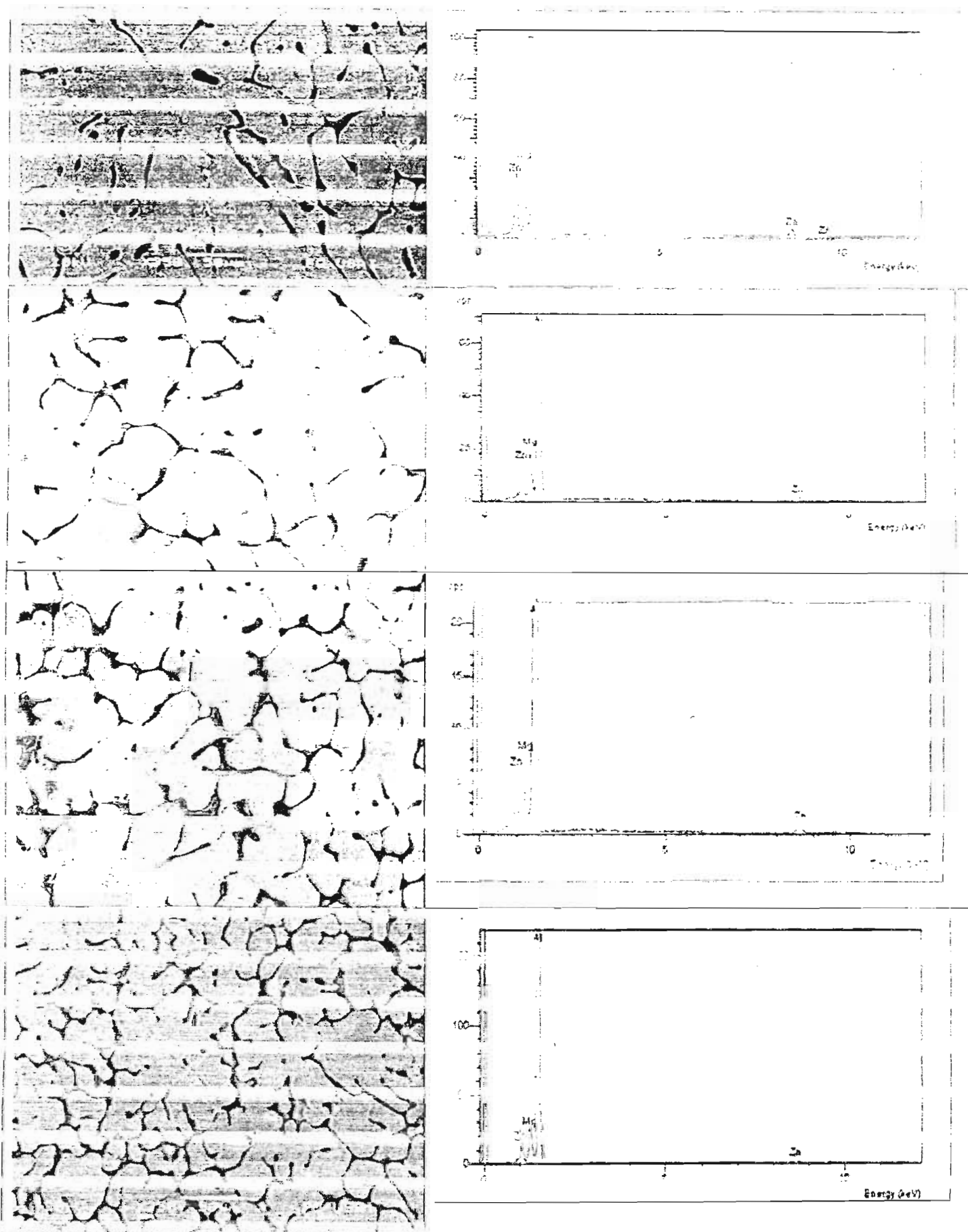


Figure 2. SEM images of microstructure and EDS analysis of the Al-5.3Zn-xMg (x = 5.5 to 8.5%)

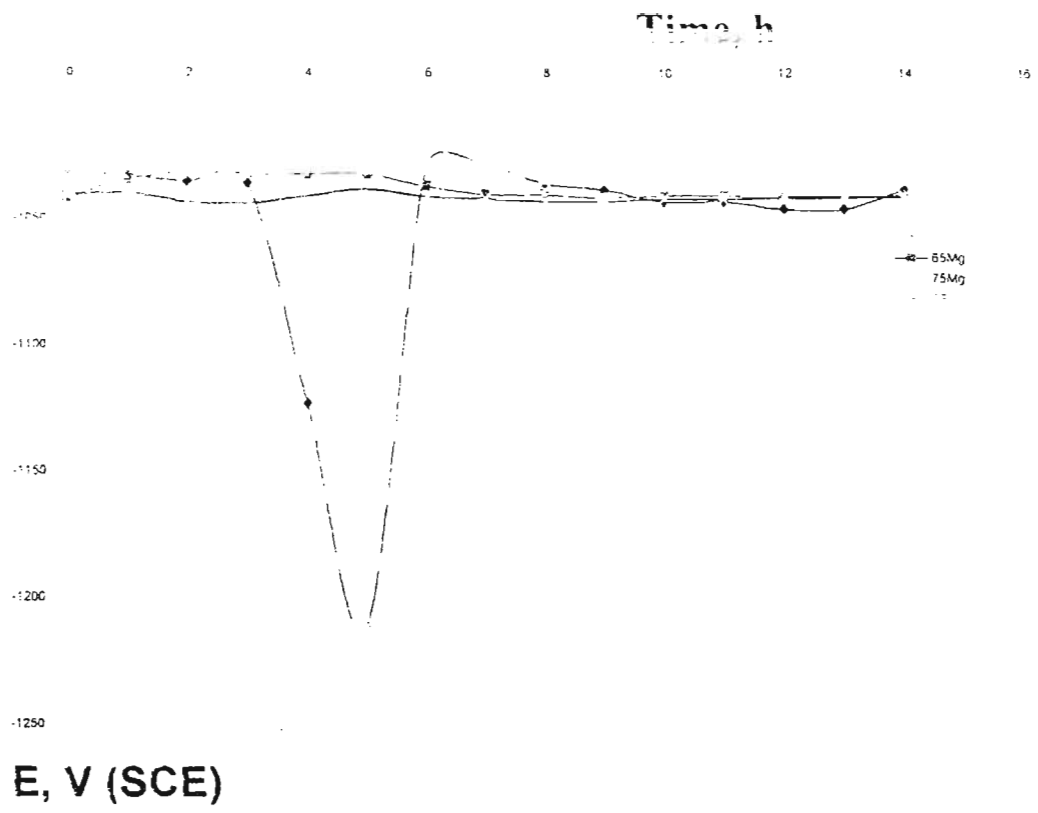


Figure 3. Corrosion potential, E_{corr} as a function of immersion time.

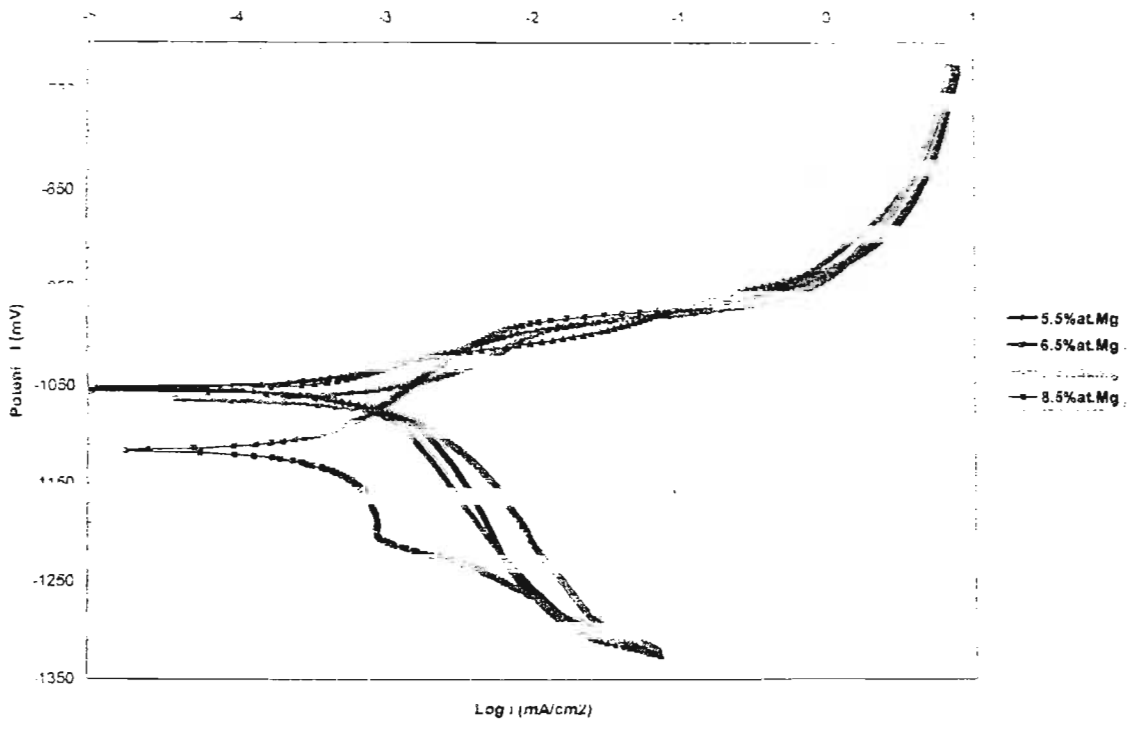


Figure 4. Potentiodynamic polarization curves of Al-5.3%Zn-Mg in 3% NaCl at room temperature.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by a grant from CONACYT (Mexico) (Project NC-204) and (MARINA-2002-C01-1555).

REFERENCES

1. A. B. Despic, *Journal of Applied Electrochemistry* 6 (1976): p. 409.
2. M. Salleh, Ph. D Thesis, UMIST, Manchester, U. K. (1978).
3. M. Dabucchi, G. Corisola, G. Bruzzone and A. Serrano, *Electrochimica Acta* 42 (1997): p. 2339.
4. R.J. Kilmer and G.E. Stonere, *Light Weight Alloys for Aerospace Applications II*, TMS, 1991, p.5.
5. D. A. Petrov, in *Ternary Alloys*, eds. G. Petzow and G. E. Effenberg, Vol. 7 (1993): p. 57.
6. X. Zhand, Y. Wang, *Corrosion Science and Protection* 7 (1) (1995): p. 53.
7. DNV Recommended Practice RP R401 (1993): "Cathodic Protection Design" Det Norske Veritas Industry AS, Hovik (1993).
8. "Standard Specification for Substitute Ocean Water", ASTM D1141-75.
9. NACE Standard Test Method "Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes", NACE Standard TM0190-98. NACE International, Houston (1998).
10. D.R. Salinas, S.G. Garcia and J.B. Bessone, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999): p. 1065.
11. M.A. Talavera, S. Valdez, B. Mena, J.A. Juarez-Islas and J. Genesca, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002): p. 897.

APENDICE D

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

	Pag.
TABLAS	
Tabla 1.1.- Concentración de componentes químicos mayoritarios del agua de mar. (Tomado del libro ASM Handbook. ⁽⁴⁾)	9
Tabla 2.1. Nomenclatura y cantidades en peso para una carga de 500 gr de las diferentes aleaciones.	52
Tabla 2. 2. Composición química de las aleaciones Al-Zn-Mg.	55
Tabla 3.1.- Parámetros cinéticos obtenidos de las curvas de polarización de la figura 3.42.	97
Tabla 3.2.- Características electroquímicas anódicas de las cuatro aleaciones de estudio	101
FIGURAS: <u>CAPÍTULO 1:</u>	
Figura 1.1.- Celda de corrosión del hierro en un medio ácido.	3
Figura 1.2.- Diagrama de Pourbaix donde se presentan diferentes zonas para el hierro (Fe)	7
Figura 1.3.- Efecto de la concentración de NaCl en la velocidad de corrosión del acero a temperatura ambiente. (Tomado del libro ASM Handbook. ⁽⁴⁾)	10
Figura 1.4.- Buque naval en dique para reparaciones mayores y menores. Se puede observar la capa de producto marino en la parte de la obra viva.	12
Figura 1.5.- Efecto del flujo generado por la hélice sobre los componentes de la pala y algunos ánodos ubicados en la parte de popa del buque.	15
Figura 1.6.- Diagrama de Evans para mostrar los principios de la protección catódica	18
Figura 1.7.- Protección catódica por ánodos de sacrificio. (Tomado del libro Metal Corrosion in Boats from Nigel Warren. ⁽²⁾)	19
Figura 1.8.- Explicación de la técnica de protección catódica mediante ánodos de sacrificio usando diagramas de Evans.	21
Figura 1.9.- Diagrama para ilustrar el efecto de la cinética catódica., a) Cinética catódica lenta y b) cinética catódica rápida.	23
Figura 1.10.- Recta esquemática de la técnica: Resistencia a la Polarización. (Gráfica experimental de acuerdo a la norma ASTM G59-97 ⁽⁵³⁾ .)	35
Figura 1.11.- Curva esquemática de la técnica: Extrapolación de Tafel. (Gráfica experimental de acuerdo a la norma ASTM G59-97 ⁽⁵³⁾ .)	39
Figura 1.12.- Medición de la impedancia con un analizador de respuesta en frecuencia (ARF), bajo control de potencial. (Tomado de Mansfeld y Lorenz. ⁽⁹⁰⁾)	42

Figura 1.13.- Diagrama de Argand.	43
Figura 1.14.- Diagrama de Nyquist.	43
Figura 1.15.- Representación de Bode.	43
Figura 1.16.- Espectro de impedancia en el plano complejo. Circuito equivalente simple. ⁽⁷⁹⁾	48
Figura 1.17.- Espectro de impedancia en el plano complejo- circuito equivalente con impedancia de Warburg.	49
Figura 1.18.- Espectro de impedancia en el plano complejo- Impedancia de Warburg cuando ω tiende a cero.	49
 FIGURAS: CAPÍTULO 2:	
Figura 2.1.- Sección vertical para una concentración constante de 5.3 % at. Zn del diagrama de fase ternario Al-Zn-Mg. ⁽⁹¹⁾	53
Figura 2.2.- Elementos constituyentes de la aleación. a) Al, b) Zn y c) Mg.	54
Figura 2.3.- a) Lingotes de Al-Zn-Mg obtenidos y b) Muestras de sección transversal obtenidas de los lingotes.	54
Figura 2.4.- a) Microscopio Electrónico de Barrido Mod. Jeol JSM 5900 LB y b) Microscopio Óptico Metalográfico Mod. Zeiss Olympus.	55
Figura 2.5. - Dispositivo experimental para las pruebas de 336 h de exposición.	57
Figura 2.6.-Dispositivo experimental para verificar el equipo de pruebas de corriente alterna.	58
Figura 2.7.- Curvas de verificación obtenidas utilizando el dispositivo mostrado en la figura 2.5.	59
Figura 2.8.- Pendiente de 10.1Ω obtenida utilizando una resistencia como la que se presenta en la norma ASTM G59-97. ⁽³⁾	59
Figura 2.9.- Dispositivo experimental para las pruebas de 96 h de exposición. Espécimen utilizado en estas pruebas.	61
Figura 2.10.- Niveles de densidad de corriente y cantidad de corriente necesaria para determinar la eficiencia electroquímica.	62
Figura 2.11.- Presentación física de la muestra utilizada en la norma NACE TM0190-98. Las dimensiones son de 2.0 x 2.0 x 2.0 cm.	63
Figura 2.12.- Muestra cilíndrica maquinada a partir de lingotes en condición de colada.	64
Figura 2.13.- Disposición experimental de las pruebas y de la celda en condiciones de flujo utilizando los equipos mencionados anteriormente.	64

FIGURAS: CAPÍTULO 3:

Figura 3.1.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.	67
Figura 3.2.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 5.5Mg en condición de colada antes de la exposición al medio.	67
Figura 3.3.- Espectro de EDX de la matriz α -Al de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	68
Figura 3.4.- Difractograma de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	68
Figura 3.5.- Gráfica Ecorr vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	69
Figura 3.6.- Gráfica Rp vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	69
Figura 3.7.- Gráfica E vs log i de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del Ecorr.	70
Figura 3.8.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	70
Figura 3.9.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	71
Figura 3.10.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 5.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	71
Figura 3.11.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.	72
Figura 3.12.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 6.5Mg en condición de colada antes de la exposición al medio.	72
Figura 3.13.- Espectro de EDX de la matriz α -Al de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	73
Figura 3.14.- Difractograma de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	73
Figura 3.15.- Gráfica Ecorr vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante	

las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	74
Figura 3.16.- Gráfica Rp vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	74
Figura 3.17.- Gráfica E vs log i de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del Ecorr.	75
Figura 3.18.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	75
Figura 3.19.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	76
Figura 3.20.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 6.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	76
Figura 3.21.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 7.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de Keller.	77
Figura 3.22.- Espectro de EDX en la matriz α -Al, de la aleación 7.5Mg, en condición de colada antes de la exposición al medio.	77
Figura 3.23.- Difractograma de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	78
Figura 3.24.- Gráfica E _{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	79
Figura 3.25.- Gráfica Rp vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	79
Figura 3.26.- Gráfica E vs log i de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del Ecorr.	80
Figura 3.27.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	80
Figura 3.28.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	81
Figura 3.29.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 7.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	81
Figura 3.30.- Micrografías obtenidas mediante MEB de la aleación 8.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio. La superficie fue atacada con una solución de	

Keller.	82
Figura 3.31.- Análisis mediante MEB de elementos constituyentes en la microestructura. Aleación 8.5 Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	82
Figura 3.32.- Espectro de EDX en la matriz α -Al, de la aleación 8.5Mg, en condición de colada antes de la exposición al medio.	83
Figura 3.33.- Difractograma de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	83
Figura 3.34.- Gráfica E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	84
Figura 3.35.- Gráfica R_p vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	84
Figura 3.36.- Gráfica E vs log i de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del E_{corr} .	85
Figura 3.37.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, durante las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	85
Figura 3.38.- Morfología de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	86
Figura 3.39.- Espectro de EDX de los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación 8.5Mg, así como la observación visual de estos después de 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3%.	86
Figura 3.40.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.	87
Figura 3.41.- Gráficas de R_p vs tiempo de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.	87
Figura 3.42.- Gráficas de E vs log i de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%. Después de la estabilización del E_{corr} .	88
Figura 3.43.- Difractogramas de las cuatro aleaciones, en condición de colada, antes de la exposición al medio.	88
Figura 3.44.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, en el inicio de la exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.	89
Figura 3.45.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 120 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.	89
Figura 3.46.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 216 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.	90

Figura 3.47.- Curvas de Nyquist y Bode de las cuatro aleaciones, en condición de colada, a las 336 h de exposición en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.	90
Figura 3.48.- Eficiencia electroquímica de la cuatro aleaciones, Al-5.3%at. Zn – X %at. Mg. X= 5.5, 6.5, 7.5 y 8.5.	93
Figura 3.49.- Circuito eléctrico equivalente ajustado a las diferentes curvas experimentales.	104
Figura 3.50.- Gráficas de R_{ox} vs tiempo en el E_{corr} para las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición.	107
Figura 3.51.- Gráficas de C_t vs tiempo en el E_{corr} para las cuatro aleaciones, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% durante 336 h de exposición..	107
Figura 3.52.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	110
Figura 3.53.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	110
Figura 3.54.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 5.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	111
Figura 3.55.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	112
Figura 3.56.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	112
Figura 3.57.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 6.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	113
Figura 3.58.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	114
Figura 3.59.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	114
Figura 3.60.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 7.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	115
Figura 3.61.- Gráficas de E_{corr} vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	116
Figura 3.62.- Gráficas de R_p vs tiempo de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	116
Figura 3.63.- Curvas de Nyquist y Bode de la aleación 8.5Mg, en condición de colada, en una solución de NaCl al 3% expuesto a diferentes condiciones de flujo.	117

Figura 3.64.- Comportamiento del E_{corr} en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%.	118
Figura 3.65.- Comportamiento de la R_p en función de la velocidad de rotación para las cuatro aleaciones en condición de colada, en una solución de NaCl al 3%.	118
Figura 3.66.- Curvas de polarización de la aleación 5.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.	119
Figura 3.67.- Curvas de polarización de la aleación 6.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.	119
Figura 3.68.- Curvas de polarización de la aleación 7.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.	120
Figura 3.69.- Curvas de polarización de la aleación 8.5Mg en condición de colada en función de la velocidad de rotación, en una solución de NaCl al 3%.	120

TERMINOLOGÍA NAVAL

Botar: Echar una embarcación al agua, haciéndola resbalar por la grada.

Obra muerta: La parte del casco comprendida entre la borda y la línea de flotación.

Obra viva: El fondo de una embarcación y las partes de los costados que permanecen debajo del agua cuando está cargada.

Dique: Muro construido para contener las aguas.

Quilla: Pieza estructural longitudinal que constituye la base del casco en la cual se asientan las cuadernas y mamparas transversales y que es prolongada a proa hasta la roda y a popa al codaste.

Velocidad de crucero: es aquella que permite ir lo más rápido posible consumiendo el menor combustible y suele ser algo más de la mitad de la velocidad máxima.

Timón: Pieza de madera o metal que convenientemente armada, puede girar alrededor de su eje (mecha o barón) para dar a la embarcación la dirección deseada.

Popa: Parte posterior de la embarcación; se abrevia pp.

Proa: Parte delantera de una embarcación; se abrevia pr

Babor: El costado izquierdo de una embarcación observando de popa hacia proa.

Estribor: El costado derecho de una embarcación observando de popa hacia proa.

Francobordo: Es la altura del casco que queda fuera del agua (obra muerta)

Línea de flotación: Es la que separa la parte sumergida del casco, de la que no lo está.

Calado: Distancia vertical entre la parte inferior de la quilla y la superficie del agua en el punto considerado. El de proa es la inmersión de la roda y el de popa la del codaste de la embarcación. La semisuma de ambos calados es el calado medio. Profundidad media de un río navegable, puerto, fondeadero, etc. Altura que alcanza la superficie del agua sobre el fondo.

Carena: Obra viva (parte sumergida) del casco de una embarcación. Reparación que se efectúa al casco en su obra viva.

Eslora: Es la longitud horizontal de una embarcación entre los puntos más salientes en la proa y en la popa.

Manga: Es la anchura máxima de la embarcación y se expresa en metros. En diseño se utiliza el término manga moldeada (manga en flotación dentro de forros). En canales y esclusas, se utiliza la manga extrema (fuera de miembros y defensas del casco). Manga en cubierta, etc.

Cuaderna: Cada una de las piezas o ramas simétricas transversales, que a partir de la quilla suben por las bandas hasta la cubierta para unirse con los baos, para formar el esqueleto del casco de una embarcación.

Codaste: Pieza de la estructura de un casco, vertical a la quilla en su extremo de popa, que sirve de fundamento a aquella parte de la embarcación y en la que se monta el timón.

Casco: El conjunto estructural de baos, cuadernas, quilla, codaste, roda y demás piezas, que junto con el forro y cubiertas, conforman la embarcación. Cuerpo de la embarcación en rosca, o sea, sin consideración de máquinas, arboladuras ni pertrechos.
