



Universidad Nacional Autónoma de México

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

“Evaluación electroquímica de ánodos de sacrificio Al-Zn-Mg”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERIA QUIMICA (CORROSION)

PRESENTA:

I.Q.M. Marco Antonio Talavera Rosales.

DIRIGIDA POR: Dr. Juan Genescá Llongueras



Facultad de Química

MEXICO D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Indice.

Introducción	i
Capítulo 1: Electroquímica.	pag. 1
1.1. Celda electroquímica.	pag. 1
1.2. Celdas galvánicas y electrolíticas.	pag. 2
1.3. Media celda electroquímica.	pag. 3
1.4. Sistemas de dos electrodos y sistemas de tres electrodos.	pag. 3
1.5. Doble capa electroquímica.	pag. 4
1.6. Procesos de transferencia de carga y masa.	pag. 6
1.7. Leyes de Faraday.	pag. 7
1.8. Densidad de corriente.	pag. 8
1.9. Sobrepotencial.	pag. 10
1.10. Ecuación de Nernst y ecuación de Butler-Volmer.	pag. 10
Capítulo 2: Electroquímica.	pag. 22
2.1. Síntesis moderna de redes eléctricas.	pag. 22
2.2. Análisis de redes LLFPB.	pag. 23
2.3. Propiedades de la impedancia.	pag. 24
2.4. Función de red.	pag. 24
2.5. Análisis de procesos de transferencia de carga.	pag. 25
2.6. Impedancia de Warburg.	pag. 27
Capítulo 3: Anodos de Al-Zn-Mg.	pag. 32
3.1. Protección catódica por ánodos de sacrificio.	pag. 32
3.2. Capacidad de drenaje de corriente.	pag. 33
3.3. Aleaciones Al-Zn-Mg.	pag. 34
Capítulo 4: Procedimiento experimental.	pag. 40
4.1. Fundición de las aleaciones Al-Zn-Mg.	pag. 40
4.2. Análisis químico y caracterización metalográfica.	pag. 41
4.3. Preparación de la superficie anódica para pruebas electroquímicas.	pag. 42
4.4. Diseño de celda.	pag. 42
4.5. Preparación de la celda para las pruebas electroquímicas.	pag. 45
4.6. Resistencia a la polarización.	pag. 45
4.7. Curvas de polarización.	pag. 45
4.8. Eficiencia, ensayo acelerado DNV-RP-401.	pag. 46
4.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica.	pag. 48
Capítulo 5: Análisis de resultados.	pag. 50
5.1. Resistencia a la polarización.	pag. 50
5.2. Curvas de polarización.	pag. 52
5.3. Espectros de impedancia electroquímica.	pag. 57
5.4. CDC y eficiencia.	pag. 65
Capítulo 6: Conclusiones.	pag. 69
Bibliografía	pag. 70

Introducción.

La tesis doctoral que se presenta a continuación formó parte de un proyecto de investigación que abordó un problema de gran importancia tecnológica y ecológica, la obtención de ánodos de sacrificio base-aluminio no contaminantes y con una alta eficiencia.

Los ánodos galvánicos utilizados normalmente en la protección de las plataformas marinas en el Golfo de México y las estructuras “off shore”, en general, han sido aleaciones Al-Zn-Sn, Al-Zn-Hg y Al-Zn-In¹ ya que estas proporcionan una efectiva protección y alta eficiencia, superior al 90% en promedio, pero tienen un alto impacto ambiental ocasionado por la presencia de elementos tan tóxicos como mercurio e indio, ambos necesarios desde el punto de vista metalúrgico para evitar la pasivación de las aleaciones de aluminio.

Para abordar dicho problema se integró un grupo de trabajo cuya misión fue la obtención de ánodos de sacrificio de nueva generación y su correspondiente evaluación electroquímica, este se formó en la UNAM en 1992, dirigido por el Dr. Julio Alberto Juárez Islas del Instituto de Investigación de Materiales (IIM) y el Dr. Juan Genescá Llongueras de la Facultad de Química^{2,3,4,5,6}.

El primer problema abordado por el grupo fue la mejora de la eficiencia electroquímica de ánodos de sacrificio base magnesio; se desarrolló un nuevo material anódico basado en la aleación Al-Mg-Zn, la cual fue propuesta como una alternativa, evidentemente sin el impacto ambiental de los otros ánodos.

Las principales propiedades que se buscan en estos ánodos de sacrificio son un bajo peso específico, bajo potencial de electrodo y una alta capacidad de corriente. En las aleaciones base aluminio, las dos últimas propiedades son disminuidas debido a la presencia de películas de óxido pasivas, lo cual causa dificultades en lo que se refiere a su uso como ánodos de sacrificio. Las aleaciones base aluminio adecuadas para su uso en protección catódica han sido estudiadas durante varios años con particular atención sobre la influencia de adiciones de elementos tales como zinc, titanio, mercurio, galio, estaño e indio⁷.

Cada una de estas adiciones a las aleaciones de aluminio han demostrado que mejoran la activación del aluminio en medios neutros de cloruros⁷. Sin embargo, estos resultados se han visto disminuidos, por un lado, debido a la dificultad de preparación de los ánodos y por el otro a la oposición que ha surgido debido a la prohibición de su uso por grupos ambientales y en particular aquellos ánodos en los cuales se les han hecho adiciones de Hg, Ga, Sn e In. Por ejemplo el uso del mercurio, elemento peligroso durante la fabricación de los ánodos y que junto con el Sn e In contaminan tanto la fauna como la flora marina⁸.

La primera generación de ánodos de sacrificio fueron las aleaciones Al-Sb-Zn, pero demostraron no ser tan efectivas ya que al final se pasivaban. Posteriormente surgieron las aleaciones Al-Zn-Hg las cuales resultaron ser aleaciones confiables como ánodos, pero muy contaminantes y finalmente surgieron las aleaciones Al-Zn-In, las cuales son más efectivas que las Al-Zn-Hg pero igualmente contaminantes⁹.

Sin embargo, actualmente se sigue utilizando este tipo de ánodos de sacrificio, ya que existe una gran necesidad y demanda de los mismos, utilizándolos en agua de mar para la protección de estructuras localizadas a grandes profundidades y en medios ambientes agresivos.

Las aleaciones base Al-Mg-Zn han sido propuestas¹⁰ para su uso en la protección catódica de estructuras en agua de mar, ya que prometen una distribución fina de fases intermetálicas (de acuerdo al diagrama de fases Mg-Zn y Al-Mg-Zn) en la solución sólida de aluminio.

Esta distribución de fases finas es un factor clave para promover la activación superficial del ánodo, evitando así la formación de películas de óxido. De acuerdo con el diagrama ternario Al-Mg-Zn y en especial la isoterma del mismo a 400°C¹¹, se tiene la solución sólida de aluminio más eutécticos del tipo Mg₂Al₃ y Al₂Mg₃Zn₃, lo que asegura vía tratamientos térmicos de envejecido una precipitación fina de los mismos y por lo tanto se evita la pasivación del ánodo.

Con el propósito de hacer más eficientes a las aleaciones del tipo Al-Mg-Zn en lo que se refiere a la activación superficial del ánodo (evitar la formación de películas de óxido pasivantes), adiciones de Li son convenientes, con el propósito de precipitar la fase Al₃Li en los límites de grano y matriz, debido a que el Zn disminuye la solubilidad del Li en la fase α -Al, y que además el Zn puede incorporarse a la fase, evitando así la pasivación superficial del ánodo y los tratamientos térmicos de envejecimiento a 400°C, obteniendo al final un ánodo con alta eficiencia de trabajo superior al 90% y cuyos productos de corrosión son sales que se encuentran de manera natural en el agua de mar⁷.

Con el desarrollo de este proyecto se prepuso una metodología que permitió una evaluación en el laboratorio de estos materiales anódicos. Las condiciones del ensayo en laboratorio si bien no del todo representativas de las prevalecientes en el campo, permitió en cambio simular condiciones extremas (ensayos acelerados).

1.1 Celda electroquímica.

Una celda electroquímica está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), electrolito y un conductor eléctrico, figura 1.1. En la superficie en contacto con el electrolito de cada electrodo se llevan a cabo reacciones óxido-reducción; en el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación caracterizada por la liberación de electrones y el aumento del estado de oxidación de la especie participante; en el cátodo se da la reacción de reducción, con ganancia de electrones y disminución del estado de oxidación de la especie.

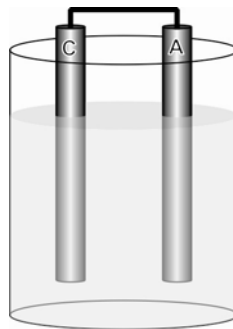


Figura 1.1. Celda electroquímica.

Los electrones liberados en la reacción de oxidación del ánodo fluyen a través del conductor eléctrico hacia el cátodo donde son consumidos por la reacción de reducción, esto induce una corriente eléctrica en sentido opuesto. En el electrolito la corriente provocada por la reacción óxido-reducción es transportada por los iones presentes. Si uno o más componentes de la celda es removido, la corriente dejará de fluir y en consecuencia la reacción óxido-reducción se detendrá; los métodos anticorrosivos existentes, por lo tanto, se reducen a quitar o modificar alguno de los componentes de la celda.

Cuando se recubre un metal con una pintura, se intenta impedir el contacto electrolítico o el eléctrico con alguna zona catódica, esto virtualmente sería quitar el cátodo, el electrolito o el conductor eléctrico de una celda. Si no es posible pintar el metal a proteger entonces se modifica uno o más componentes de la celda.

Una práctica común para lograr lo anterior consiste en modificar de alguna forma el electrolito; se añaden sustancias químicas que modifican la resistividad del mismo reduciendo la cantidad de corriente transportada por el electrolito o se añaden inhibidores de la corrosión al electrolito que disminuyen de alguna forma la velocidad de la reacción óxido-reducción.

Otra opción consiste en convertir el ánodo, estructura a proteger, en cátodo y viceversa, esto se logra principalmente por dos métodos: corriente impresa y ánodos de sacrificio, esta última técnica de interés particular en este trabajo.

A ambos métodos se les denomina protección catódica, en secciones posteriores se darán las características principales de la protección catódica por ánodos de sacrificio.

1.2 Celdas galvánicas y electrolíticas

La caída de potencial debida al paso de corriente eléctrica producida por la reacción óxido-reducción de una celda como la ilustrada en la figura 1.1, se conoce como potencial de pila, se denota como E_P y es igual a la diferencia de potenciales entre el cátodo y el ánodo, ecuación 1.1.

$$E_P = E_C - E_A \quad (1.1)$$

E_C es el potencial del cátodo y E_A es el potencial del ánodo, estos potenciales se llaman de media celda, en esta sección se supondrá que el potencial de pila es obtenido de la medición del potencial entre los dos electrodos con un voltmetro, el cátodo por convención se conecta a común y el ánodo a la tierra del voltmetro. La relación entre el potencial de pila y la energía libre de Gibbs asociada a la reacción óxido-reducción está dada por la ecuación 1.2.

$$\Delta G = -nFE_P \quad (1.2)$$

Donde n son los equivalentes transferidos en la reacción óxido-reducción y F es la constante Faraday, en la sección 1.7 se define esta constante. Hay dos tipos de celdas, las espontáneas y las no espontáneas, mejor conocidas como galvánicas y electrolíticas respectivamente.

De termodinámica clásica, se tiene que para una reacción espontánea la energía libre de Gibbs es negativa, para una no espontánea es positiva y en una reacción en equilibrio es igual a cero. De acuerdo a lo anterior y a las ecuaciones 1 y 2, es posible describir ambas celdas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1.

Celda	Celda Galvánica	Celda Electrolítica
ΔG	Negativo	Positivo
E_P	Positivo	Negativo
E_C	Positivo	Negativo
E_A	Negativo	Positivo

1.3 Media celda electroquímica.

Teóricamente y experimentalmente no es conveniente estudiar a la celda electroquímica con sus cuatro componentes, en su lugar, se cambia el enfoque de la definición de la celda electrolítica y se prefiere verla como la conexión eléctrica y electrolítica de dos medias celdas, figura 1.2.A y figura 1.2.B. Cada media celda es formada por un electrodo (el ánodo o el cátodo de la celda de interés), electrolito y un puente salino.

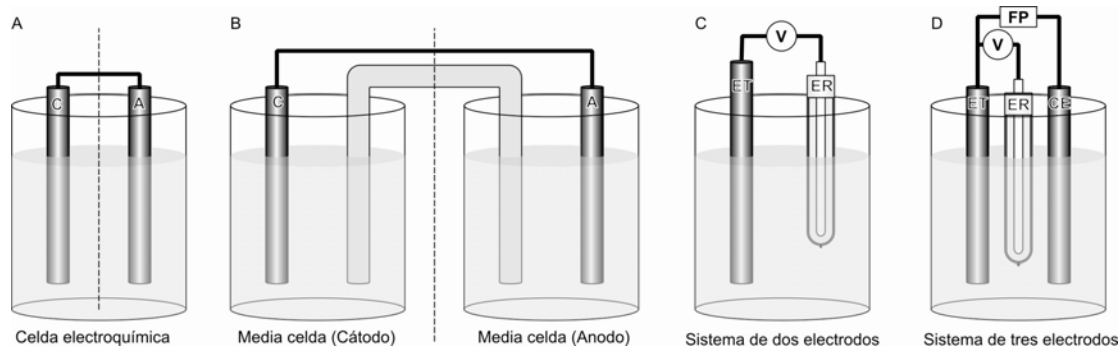


Figura 1.2. A) Celda electroquímica. B) Medias celdas correspondientes. C) Sistema de dos electrodos. D) Sistema de tres electrodos.

Es imposible experimentalmente estudiar el comportamiento de una media celda pues no habría flujo de corriente eléctrica, es preciso entonces conectar una media celda conocida a la de estudio.

A estas medias celdas se les llama electrodos de referencia, su principal característica es que su potencial de media celda es conocido y constante con la temperatura y al paso de la corriente eléctrica.

La propiedad de una media celda de mantener su potencial al paso de una corriente define un concepto teórico muy importante en electroquímica de medias celdas, electrodos idealmente no polarizables (EINP), que tienen como contraparte a los electrodos idealmente polarizables (EIP).

1.4 Sistema de dos electrodos y sistemas de tres electrodos.

Una celda electroquímica se estudia en equilibrio y fuera de él según la tabla 1.1, en el primer caso, basta conectar el electrodo a estudiar o electrodo de trabajo (ET) y a un electrodo de referencia (ER) a las terminales de un voltímetro, a este arreglo se le denomina sistema de dos electrodos, figura 1.2.C, con este sistema es posible determinar el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia.

Si se quiere estudiar el comportamiento de una media celda fuera del equilibrio, al sistema de dos electrodos se le añade un tercer electrodo llamado contraelectrodo (CE), de tal forma que al conectar el electrodo de trabajo y al contraelectrodo a una fuente de poder externa, se puede suministrar una corriente conocida y así desplazar del estado de reposo a la media celda estudiada, figura 1.D. De este último arreglo, cuando la corriente externa al sistema de dos electrodos es igual a cero, se dice que la media celda está en equilibrio.

Las técnicas electroquímicas que utilizan al sistema de tres electrodos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de corriente eléctrica suministrada externamente, es decir, en técnicas de corriente directa o de corriente alterna; en este trabajo se recurrieron a ambas. Las técnicas de corriente directa empleadas en este trabajo, se describirán teóricamente en la sección 1.10 y experimentalmente en el capítulo de procedimiento experimental. La más trascendental fue la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que es una técnica de corriente alterna, en el capítulo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se detallará ampliamente.

Cabe mencionar, que la corriente de perturbación utilizada en un sistema de tres electrodos es un tanto arbitraria, la selección del tipo de corriente dependerá de la información que se necesite obtener.

1.5 Doble capa electroquímica.

El modelo teórico de la doble capa electroquímica es de las nociones más importantes en electroquímica, gracias a este concepto fue posible asociarle a una media celda un circuito eléctrico, esto significó un gran avance en el estudio de las medias celdas, ya que si a una media celda se la observa como un circuito eléctrico entonces es posible aplicar toda la teoría electromagnética de corriente directa y alterna a las interfaces electroquímicas. Existen tres modelos de la doble capa electroquímica: el modelo de Helmholtz, el modelo de Gouy-Chapman y el modelo de Stern.

El primer modelo propuesto fue el de Helmholtz, en este se supuso que la reacción óxido-reducción no se lleva a cabo en la interfase electrodo-electrolito; partió del supuesto que solo se carga la superficie de un electrodo adquiriendo carga positiva o negativa. Otra hipótesis asumida fue el hecho de que los iones en el electrolito con carga contraria a la de la superficie del electrodo son atraídos a esta por el efecto de la migración, es decir, por el fenómeno de electrostática. La densidad de carga total entre la superficie del electrodo y los iones adsorbidos en esta se supuso como cero; lo valioso de este modelo fue que una media celda se asemeja, en principio, al modelo de placas cargadas de un capacitor eléctrico. Las “placas” de dicho capacitor electroquímico son la superficie del electrodo cargada eléctricamente y los iones adsorbidos sobre la misma, la distancia entre dichas “placas” se definió como la distancia entre la superficie del electrodo y el radio de los iones adsorbidos considerados como esferas, su nombre: plano exterior de Helmholtz (PEH). La relación existente entre la densidad de carga se probó que es lineal con respecto a la distancia a la superficie del electrodo.

En el segundo modelo se añade una hipótesis extra, la cual toma en cuenta la solvatación de los iones por las moléculas del agua. Los iones adsorbidos sobre la superficie se encuentran rodeados de moléculas de agua lo que impide que se alineen a lo largo de la superficie de manera homogénea como en el primer modelo; al plano formado por los iones solvatados se le denominó capa difusa (CD). Se probó que la relación entre distancia y densidad de carga en el modelo de Gouy y Chapman es exponencial.

El modelo de Stern en realidad es la combinación de los dos anteriores, supone que los iones en la superficie se alinean de acuerdo al modelo de Helmholtz formando el PEH y a continuación los iones solvatados son adsorbidos formando la CD, por lo que la relación entre distancia y densidad de carga es de la superficie del electrodo al PEH lineal y del PEH a la CD exponencial, figura 1.3.

En los tres modelos la densidad de carga de la CD al seno del electrolito se supone constante pues las cargas son neutralizadas por la suma de los cationes y aniones presentes en el electrolito.

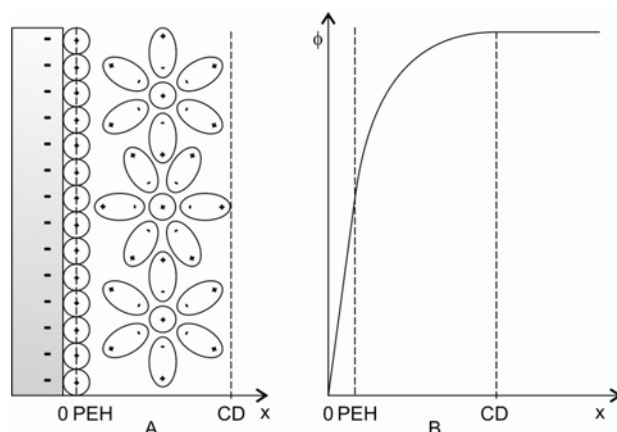


Figura 1.3. A) Modelo de Stern de la doble capa electroquímica, B) Densidad de carga en función de la distancia para el modelo de Stern.

Como ocurre en la teoría de circuitos eléctricos pasivos, en que los conceptos de resistencia, capacitor e inductor son conceptos puramente teóricos, ya que en la realidad un circuito eléctrico se comporta de las tres formas, en electroquímica ocurre exactamente lo mismo.

Los extremos teóricos en electroquímica son dos, la reacción óxido-reducción no se lleve a cabo y si se lleva a cabo es sumamente rápida, su velocidad tiende a infinito.

En el primer caso, se cumplen las hipótesis del modelo de Helmholtz y por lo tanto la doble capa electroquímica actúa como un capacitor eléctrico, a este tipo de medias celdas se les conoce como electrodos idealmente polarizables (EIP).



Si por el contrario, la velocidad de la reacción óxido-reducción tiende a infinito entonces los iones presentes en la superficie del electrolito inmediatamente desaparecerán cuando se transformen debido a la reacción óxido-reducción, no podrán formar lo que asemeja a las placas de un capacitor, a este tipo de interfases se les llama electrodos idealmente no polarizables (EINP).

Entonces, la reacción óxido-reducción se asemejará a una resistencia eléctrica, ya que si la velocidad de reacción es rápida los equivalentes transferidos en esta serán muchos y esto inducirá una gran corriente eléctrica, en términos eléctricos la resistencia será baja.

La resistencia eléctrica a que se lleve a cabo la reacción óxido-reducción se denomina resistencia a la polarización, R_p .

Cuando la velocidad de la reacción óxido reducción tiende a cero, la R_p tiende a infinito, es decir, la corriente deja de fluir porque no hay reacción óxido-reducción, y viceversa. En la tabla 1.2 se intenta resumir lo dicho en esta sección.

Tabla 1.2.

	EIP	EINP
Reacción óxido-reducción	0	∞
R_p	∞	0
Circuito eléctrico asociado		

En las secciones siguientes se esclarecerá el concepto de resistencia a la polarización y se deducirá una ecuación que relacione a esta variable con la velocidad de la reacción óxido-reducción.

De lo anterior, en la práctica, una media celda electroquímica se comporta entre los EIP y los EINP o eléctricamente entre un capacitor y una resistencia.

Como el espesor de PEH es del orden de radios iónicos, para una media celda se puede asumir que la reacción óxido-reducción está muy próxima al capacitor formado por los iones adsorbidos en la superficie del electrodo, en términos eléctricos, la R_p está en paralelo con la capacitancia de la doble capa electroquímica C_δ .

La distancia del seno del electrolito a la superficie del electrodo se considera como infinita, esto implica que la resistencia asociada a este, R_E , está en serie al circuito RC formado por la R_p y C_δ , figura 1.4.

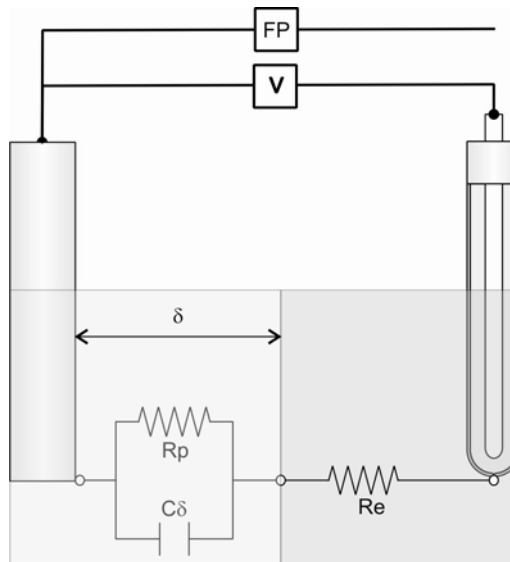


Figura 1.4. Circuito eléctrico equivalente para una media celda controlada por la reacción óxido-reducción.

A cualquier fenómeno electroquímico es posible asociarle un circuito eléctrico equivalente, en el capítulo de impedancia electroquímica se retomará esto último que se afirma.

1.6 Procesos de transferencia de carga y masa

En este trabajo se parte del principio que el proceso más lento o controlante es la reacción óxido-reducción, se caracterizó las propiedades electroquímicas de un ánodo de sacrificio en ausencia de condiciones hidrodinámicas, si esto último no ocurre, entonces la transferencia de masa (difusión, convección o migración) será el proceso controlante y se

tendrá como consecuencia que estudiar las propiedades del ánodo bajo este nuevo régimen, en la figura 1.5 se ilustran los fenómenos que pueden determinar la velocidad de un proceso electroquímico.

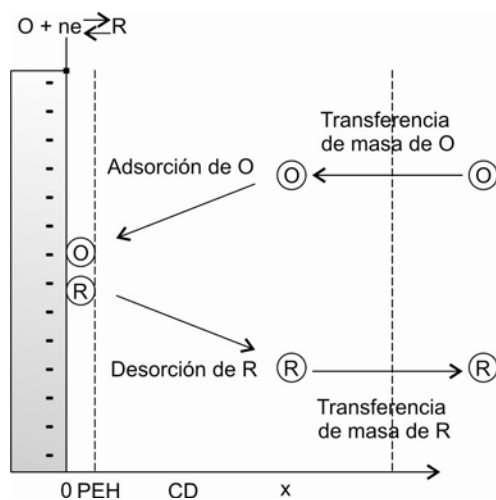


Figura 1.5) Procesos de transferencia de carga.

1.7 Leyes de Faraday.

El problema fundamental de electroquímica consiste en determinar la velocidad a la que ocurre la reacción óxido-reducción, se observa que esta reacción se lleva a cabo en la interfase electrodo-electrolito, a este tipo de reacciones en cinética química se les llama reacciones heterogéneas, es decir, la reacción es entre dos fases. Por lo tanto, la velocidad de reacción de un proceso electroquímico quedará determinada por las características superficiales del electrodo y las interacciones del electrolito en dicha superficie. Las características superficiales del electrodo son entre otras, el área, la rugosidad de la superficie; en electrodos metálicos su micro estructura, tamaño de grano, etc. En el electrolito pueden ser el tipo de electrolito (débil o fuerte), tipo de iones presentes, otro tipo de reacciones en el, etc. Todos estos factores afectan directamente la velocidad de la reacción óxido-reducción, pero para determinar la velocidad de un proceso electroquímico cuyo proceso controlante sea la transferencia de carga se utilizan las leyes de Faraday.

Primera ley de Faraday: En una electrólisis la cantidad de masa transformada W en la reacción óxido-reducción es proporcional a la cantidad de carga Q que pasa por la celda electroquímica, cuantitativamente está dada por la ecuación 1.3.

$$W \cong Q = It \quad (1.3)$$

Donde Q es la cantidad de carga en Coulombs, I la corriente en Amperes y t el tiempo que pasa dicha carga en segundos.

Segunda ley de Faraday: En una electrólisis la cantidad de masa transformada W en la reacción óxido-reducción es proporcional al peso equivalente de la especie transformada, dada por la ecuación 1.4.

$$W \cong \frac{PA}{n} \quad (1.4)$$

Donde PA es el peso atómico de la especie transformada, n el número de equivalentes participantes en la reacción. De ambas relaciones se obtiene que W es directamente proporcional a la carga y al peso equivalente, si F es una constante de proporcionalidad se llega a la ecuación 1.5.

$$W = \frac{I t PA}{n F} \quad (1.5)$$

La constante de proporcionalidad F se llama la constante de Faraday y se define como la cantidad de carga que hay en un mol de electrones, ecuación 1.6.

$$F = N_A Ce \quad (1.6)$$

N_A es el número de Avogrado, $6.022 \cdot 10^{23}$ electrón mol^{-1} , y Ce es la carga de un electrón, $1.602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb electrón $^{-1}$. Resultando que F es 96485 Coulomb mol^{-1} .

En la teoría de circuitos eléctricos se define a la corriente y al voltaje, análogamente en la teoría de medias celdas electroquímicas se definen la densidad de corriente y al sobrepotencial η .

1.8 Densidad de corriente.

En cinética química la rapidez de reacción química heterogénea r_{HET} esta dada por la ecuación 1.7, donde A es el área de la superficie del electrodo en contacto con el electrolito.

$$r_{HET} = \frac{W}{t A PA} \quad (1.7)$$

De las ecuaciones 1.6 y 1.7 se llega a la relación 1.8, que relaciona a r_{HET} con I , por otro lado como los demás términos n y F son constantes en una media celda dada, se dice que la rapidez de reacción química homogénea de una reacción óxido-reducción sólo depende de la corriente.

$$r_{HET} = \frac{I}{nFA} \quad (1.8)$$

.La densidad de corriente j de una media celda se define como la corriente que pasa por unidad de área en contacto con el electrolito, ecuación 1.9.

$$j = \frac{I}{A} \quad (1.9)$$

Por lo que se obtiene la ecuación 1.10 de 1.8 y 1.9.

$$r_{HET}(j) = \frac{j}{nF} \quad (1.10)$$

Esta última ecuación demuestra que la rapidez a la que ocurre la reacción óxido-reducción es sólo función de la densidad de corriente electroquímica, es decir, la densidad de corriente es un parámetro cinético de las reacciones óxido-reducción. Es conveniente en esta sección despejar a la densidad de corriente de la ecuación 1.10.

$$j = nFr_{HET} \quad (1.11)$$

Se supone ahora que en una media celda se lleva a cabo una reacción óxido-reducción, $O + ne^- \Leftrightarrow R$ en la interfase electrodo-electrolito, de izquierda a derecha la reducción de O para formar R y de derecha a izquierda la oxidación de R para formar a O . Una conjetura importante de las reacciones óxido-reducción, es que ambas reacciones se llevan simultáneamente, no puede existir solo una de las dos, entonces habrá una velocidad de reacción de oxidación y otra de reducción, en términos eléctricos de acuerdo a la ecuación 1.11, una densidad de corriente de oxidación j_{OX} y una de reducción j_{RED} . Por convención $j_{OX} \geq 0$ y $j_{RED} \leq 0$. La rapidez de reacción total de la interfase es la suma de las rapidez de reacción de ambas reacciones, en términos eléctricos, la densidad de corriente total j es la suma de las densidades de corriente anódica más la catódica, ecuación 1.12.


$$j = j_{OX} + j_{RED} \quad (1.12)$$

En el sistema de tres electrodos de la figura 1.2.D en condiciones de equilibrio la densidad de corriente j es igual a cero, por lo que de la ecuación 1.12, la densidad de corriente de oxidación será igual a menos la densidad de corriente de reducción a este término en común se le define como la densidad de corriente de intercambio j_0 , ecuación 1.13, experimentalmente es diferente de cero

$$j_{OX} = -j_{RED} = j_0 > 0 \quad (1.13)$$

La densidad de corriente de intercambio es la velocidad a la que se lleva a cabo la reacción óxido-reducción, es decir que para un EIP la densidad de corriente de intercambio tiende a cero pues no hay reacción óxido-reducción, mientras que para EINP tiende a infinito, por lo que al reconstruir la tabla 1.2 se obtiene la tabla 1.3.

Tabla 1.3.

	EIP	EINP
j_0	0	∞
Rp	∞	0
Circuito eléctrico asociado		

De esta tabla se puede inferir que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la densidad de corriente, esto se demostrará en las siguientes secciones.

1.9 Sobrepotencial.

En un sistema de tres electrodos como el de la figura 1.2.D, el potencial medido por el vólmetro en ausencia de corriente externa al sistema, se define como potencial de equilibrio E_{EQ} , y es la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrodo de referencia. Si se aplica una corriente eléctrica externa, el potencial aplicado entre el electrodo y el contra electrodo se define como E . El sobrepotencial η se define como el potencial aplicado menos el de equilibrio, ecuación 1.14.

$$\eta = E - E_{EQ} \quad (1.14)$$

En condiciones de equilibrio el potencial aplicado E es igual al potencial de equilibrio E_{EQ} por lo tanto el sobrepotencial es igual a cero. Cuando el potencial aplicado es diferente al potencial de equilibrio se tienen dos casos, cuando E sea mayor al de equilibrio E_{EQ} y viceversa. En el primer caso el sobrepotencial será positivo y se le llamará sobrepotencial anódico, en caso contrario el sobrepotencial será negativo y se le llamará catódico.

1.10 Ecuación de Nernst y ecuación de Buttler-Volmer, comportamiento activacional.

Se formulará una ecuación que relacione a la densidad de corriente con el sobrepotencial y que tenga las siguientes propiedades:

- (a) $j \rightarrow 0$ cuando $\eta \rightarrow 0$ (Condición de equilibrio).
- (b) $j \rightarrow \infty$ cuando $\eta \rightarrow \infty$ (Zona Anódica).
- (c) $j \rightarrow -\infty$ cuando $\eta \rightarrow -\infty$ (Zona Catódica).
- (d) $j \rightarrow j_{OX}$ cuando $\eta \rightarrow \infty$
- (e) $j \rightarrow j_{RED}$ cuando $\eta \rightarrow -\infty$

Dicha relación se llama ecuación de Buttler-Volmer. Considere que en una media celda el mecanismo controlante es la reacción óxido-reducción $O + ne^- \Leftrightarrow R$. De la teoría de rapidez de reacción absoluta o mejor conocida como teoría del estado transitorio de las reacciones químicas, la ecuación de Arrhenius relaciona la velocidad de una reacción química y su energía libre de Gibbs o de activación, ecuación 1.15.

$$k = \frac{K_B T}{h_p} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1.15)$$

Donde k es la constante cinética, tiene unidades seg^{-1} , K_B es la constante de Boltzman que tiene un valor de 1.380 J seg^{-1} , h_p es la constante de Planck con un valor de $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J seg}$, T la temperatura en grados Kelvin, R la constante de los gases y ΔG la energía libre de Gibbs de la reacción. Si se define al término que multiplica a la función exponencial como H , entonces la ecuación 1.15 se transforma en la 1.16.

$$k = H \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1.16)$$

En cinética química la relación entre la rapidez de reacción de oxidación de la especie R y su concentración C_R esta dada por la ecuación 1.17, donde l es una longitud arbitraria y k es la ecuación 1.16, de la misma manera la ecuación 18 relaciona la rapidez de reacción de reducción de O con su concentración C_O .

$$r_{OX} = l C_R k \quad (1.17)$$

$$r_{RED} = l C_O k \quad (1.18)$$

Al sustituir estas dos últimas expresiones en la ecuación 1.11 se obtienen las ecuaciones 1.19 y 1.20.

$$j_{OX} = n F l C_R H \exp\left(-\frac{\Delta G_{OX}}{RT}\right) \quad (1.19)$$

$$-j_{RED} = n F l C_O H \exp\left(-\frac{\Delta G_{RED}}{RT}\right) \quad (1.20)$$

Donde ΔG_{OX} y ΔG_{RED} son las energías de activación de las reacciones de oxidación y reducción respectivamente. En condiciones de equilibrio, el potencial aplicado es igual al potencial de equilibrio y las energías de activación de las reacciones de oxidación y reducción son ΔG_{RED}^0 y ΔG_{OX}^0 respectivamente, figura 1.6.A.

Cuando nos desplazamos del potencial de equilibrio a un potencial arbitrario E , la energía de activación en la superficie del electrodo aumenta de su estado de equilibrio nFE unidades de energía, figura 1.6.B; es nulo el efecto de esta polarización en donde termina la doble capa electroquímica ($x=\delta$).

La energía de activación del estado de equilibrio para que se lleve a cabo la reacción óxido-reducción, depende del tipo de interfase que se tenga, este puede variar de cero hasta nFE , por lo que se introduce un factor β ($0 < \beta < 1$), conocido como factor de simetría, en un caso general este cambio de energía es dado por $(1-\beta)nFE$.

De la figura 1.6 se obtienen las siguientes relaciones.

$$\Delta G_{RED} = \Delta G_{RED}^0 + \beta nFE \quad (1.21)$$

$$\Delta G_{RED} = \Delta G_{RED}^0 + \beta nFE - +nFE = \Delta G_{RED}^0 - (1-\beta)nFE \quad (1.22)$$

Si se define a $nFlH$ como B, al sustituir la ecuación 1.21 en la 1.19 y la 1.22 en la 1.20, se obtienen las relaciones 1.23 y 1.24.

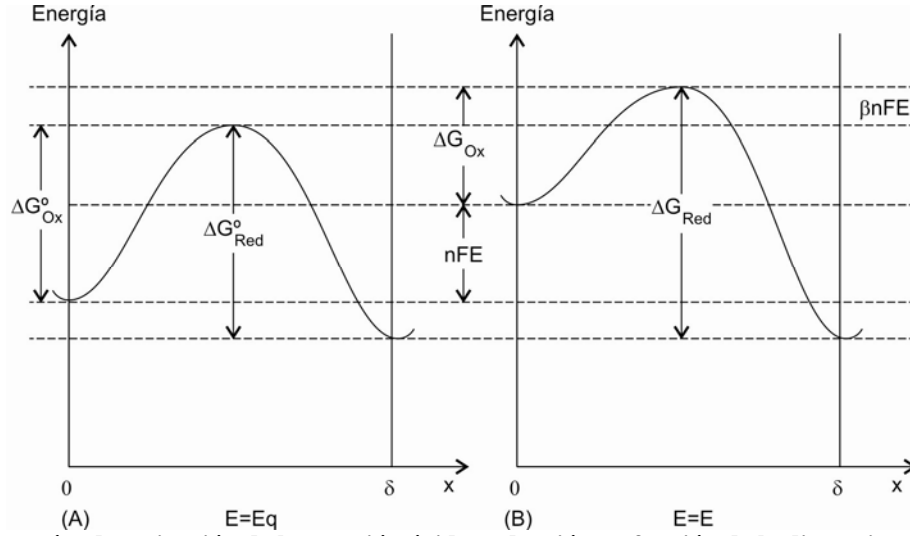


Figura 1.6) Energías de activación de la reacción óxido-reducción en función de la distancia a superficie del electrodo en condiciones de equilibrio (A) y fuera del equilibrio (B).

$$j_{OX} = BC_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{OX}^0}{RT} + \frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right) \quad (1.23)$$

$$-j_{RED} = BC_O \exp\left(-\frac{\Delta G_{RED}^0}{RT} - \frac{\beta nFE}{RT}\right) \quad (1.24)$$

En condiciones de equilibrio, las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como las 1.25 y 1.26 respectivamente.

$$j_0 = j_{OX} = BC_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{OX}^0}{RT} + \frac{(1-\beta)nFE_{EQ}}{RT}\right) \quad (1.25)$$

$$j_0 = -j_{RED} = BC_O \exp\left(-\frac{\Delta G_{RED}^0}{RT} - \frac{\beta nFE_{EQ}}{RT}\right) \quad (1.26)$$

Ecuación de Nernst. Al dividir la ecuación 1.25 entre la 1.26 y al despejar el potencial de equilibrio se obtiene la ecuación 1.27.

$$E_{EQ} = -\frac{\Delta G_{RED}^0}{RT} + \frac{\Delta G_{OX}^0}{RT} + \frac{nF}{RT} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad (1.27)$$

De la ecuación 1.2 se rempazan los dos primeros términos de esta última ecuación por E_{RED}^0 y E_{OX}^0 , se llega a la expresión 1.28.

$$E_{EQ} = E_{RED}^0 - E_{OX}^0 + \frac{nF}{RT} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad (1.28)$$

El potencial estándar de media celda E^0 se define en forma similar a la ecuación 1.1, como la diferencia de E_{RED}^0 y E_{OX}^0 , es una especie de potencial de pila solo que este es el potencial de pila de una media celda en condiciones de equilibrio, ecuación 1.29.

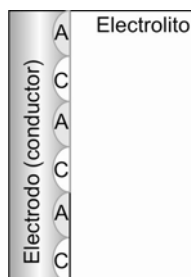
$$E^0 = E_{RED}^0 - E_{OX}^0 \quad (1.29)$$

Entonces la ecuación 1.28 se transforma en la 1.30, en sus tres formas mas conocidas. K_{EQ} es la constante de la reacción $O + ne^- \Leftrightarrow R$.

$$E_{EQ} = E^0 + \frac{nF}{RT} \log\left(\frac{C_O}{C_R}\right) = E^0 - \frac{2.303nF}{RT} \log\left(\frac{C_R}{C_O}\right) = E^0 - \frac{2.303nF}{RT} \log(K_{EQ}) \quad (1.30)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Nernst y se utiliza cuando una media celda se encuentra en condiciones de equilibrio, es decir, cuando la densidad de corriente y el sobrepotencial son cero. En una media celda dada, su potencial queda determinado por la concentración de las especies participantes y por el potencial estándar. Hay dos aplicaciones de esta última ecuación

Serie electromotriz de reacciones de media celda. La serie electromotriz, tabla 1.4, surge de la definición de potencial estándar de media celda, ecuación 1.29, en realidad una media celda es formada por los cuatro componentes de una celda, es decir, en una media celda existen zonas catódicas y anódicas, un conductor eléctrico, que es el mismo electrodo, y un conductor electrolítico, figura 1.7.



Media celda

Figura 1.7) Media celda electroquímica, se ilustran las zonas catódicas y anódicas formadas en la superficie del electrodo.

De acuerdo a la ecuación 1.29, cuando en una media celda el potencial de las zonas catódicas es mayor que el de las zonas anódicas el potencial estándar es positivo, a este tipo de medias celdas se les llama metales nobles, en el caso contrario el potencial estándar es negativo y se tiene a los ánodos de sacrificio. Entre estos dos comportamientos teóricos se encuentran las demás medias celdas.

Electrodos de referencia. No es posible determinar teóricamente el valor del potencial estándar de media celda porque es una diferencial de potenciales, por convención se eligió una media celda cuyo valor de potencial se definió como cero, esta media celda se llama electrodo normal de hidrógeno (ENH). La selección de esta media celda como referencia se

basó en los siguientes hechos. Se construyó una media celda cuyo potencial fuera constante con la temperatura y que fuera un EINP, es decir, una media celda cuya velocidad de reacción óxido-reducción fuera muy rápida, en otras palabras que no acumulara carga como lo hace un capacitor, sección 1.5, su potencial es constante al paso de corriente eléctrica.

Los demás potenciales de media celda se obtienen en referencia al ENH suponiendo que su potencial es igual a cero, tabla 1.4.

Tabla 1.4.

Media reacción	E⁰ (Volts) vs ENH
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow H_2O$	1.2300
$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$	1.1880
$Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$	0.8600
$Fe^{3+} + 3e^- \Rightarrow Fe$	0.7710
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Hg + 2Cl$	0.2415
$AgCl + e^- \Rightarrow Ag + Cl^-$	0.2240
$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$	0
$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	-0.4400
$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	-0.07618
$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$	-1.6300
$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$	-2.3720
$Li^+ + e^- \Rightarrow Li$	-3.0401

En condiciones de equilibrio, de la serie electromotriz es posible predecir el comportamiento de una celda, basta encontrar el potencial de media celda de ambas reacciones en dicha serie. El potencial de la reacción de media celda que sea mas positivo se llevará en el sentido de la reducción mientras que el otro se llevará en el sentido de la oxidación, la diferencia de potenciales será el potencial de pila de la celda. Fuera de equilibrio se procede de forma distinta, esto se discutirá mas adelante.

Diagramas de Pourbaix. Los diagramas de Pourbaix son resultado de la ecuación de Nernst, ecuación 1.30, en ellos se grafica el potencial de equilibrio de media celda de varias especies en función del pH del electrolito.

La ecuación de Nernst es una línea recta en los diagramas de Pourbaix, cada línea representa el equilibrio entre una especie y su producto conjugado, en estos diagramas se muestran zonas de estabilidad de especies de una media celda en equilibrio en un medio acuoso, se puede predecir si una especie metálica es estable a ciertos valores de potencial y pH.

En la mayoría de los diagramas de Pourbaix se aprecian tres zonas generales; zona de inmunidad, zona de corrosión y zona de pasivación, figura 1.8. En la zona de inmunidad el metal se halla libre de cualquier proceso de oxidación, en la zona de pasividad el metal forma una película de óxido sobre su superficie que impide el fenómeno de corrosión y en la zona de corrosión el metal forma especies que se encuentran en disolución acuosa.

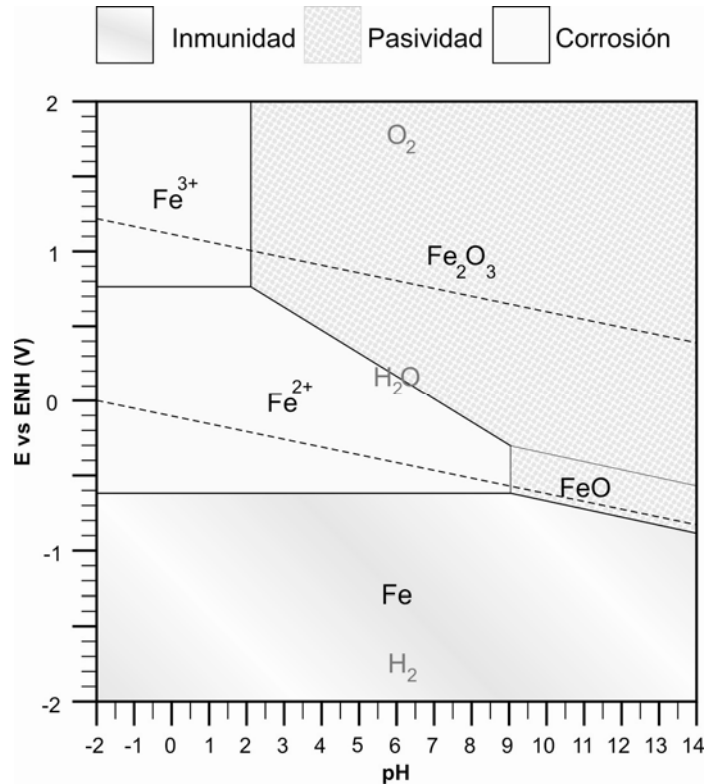


Figura 1.8) Diagrama de Pourbaix de Fe.

Ecuación de Buttler-Volmer. Al dividir la ecuación 1.23 entre la 1.25 y la 1.24 entre la 1.26, se obtienen respectivamente la 1.31 y 1.32.

$$\frac{j_{OX}}{j_0} = \frac{BC_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{OX}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right)}{BC_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{OX}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE_{EQ}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{(1-\beta)nF(E-E_{EQ})}{RT}\right) \quad (1.31)$$

$$-\frac{j_{RED}}{j_0} = \frac{BC_O \exp\left(-\frac{\Delta G_{RED}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right)}{BC_O \exp\left(-\frac{\Delta G_{RED}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nFE_{EQ}}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{\beta nF(E-E_{EQ})}{RT}\right) \quad (1.32)$$

Dividiendo la ecuación 1.12 entre j_0 y sustituyendo los términos 1.14, 1.31 y 1.32 en la ecuación resultante se obtiene la ecuación 1.33.

$$\frac{j}{j_0} = \frac{j_{OX}}{j_0} + \frac{j_{RED}}{j_0} = \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \quad (1.33)$$

Despejando la densidad de corriente se obtiene la ecuación de Butler-Volmer, ecuación 1.34; la corriente es función del sobrepotencial ya que los demás términos son constantes en un sistema dado.

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\eta\right) \right\} \quad (1.34)$$

Esta ecuación es similar a la función seno hiperbólico cuando el factor de simetría β es igual a $1/2$, ecuación 1.35 y figura 1.9, por lo que las condiciones a, b y c establecidas al inicio de esta sección se cumplen; si β es diferente de $1/2$ es fácil probar que satisface lo mismo.

$$j(\eta) = 2j_0 \left\{ \frac{\exp\left(\frac{nF}{2RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{nF}{2RT}\eta\right)}{2} \right\} = 2j_0 \sinh\left(\frac{nF}{2RT}\eta\right) \quad (1.35)$$

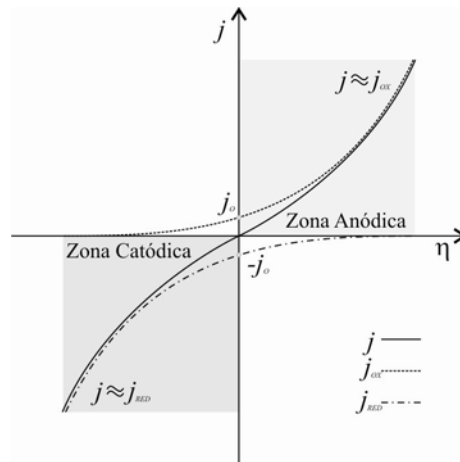


Figura 1.9) Ecuación de Butler-Volmer.

La ecuación de Butler-Volmer es la suma de la contribución anódica j_{OX} más la catódica j_{RED} , en esta existen dos comportamientos generales de acuerdo al valor del sobrepotencial asumido en una media celda, bajo campo y alto campo. En bajo campo el sobrepotencial tiende a cero, de las ecuaciones 1.31 y 1.32 y de la figura 1.9 se observa que:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} j_{OX} = j_0 \text{ y } \lim_{\eta \rightarrow 0} j_{RED} = -j_0 \text{ por lo que } \lim_{\eta \rightarrow 0} j = 0.$$

Mientras que en alto campo el sobrepotencial tiende a más ó menos infinito:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} j_{RED} = 0, \lim_{\eta \rightarrow \infty} j_{OX} = \infty \text{ por lo tanto } \lim_{\eta \rightarrow \infty} j = j_{OX}$$

y

$$\lim_{\eta \rightarrow -\infty} j_{RED} = -\infty, \lim_{\eta \rightarrow -\infty} j_{OX} = 0 \text{ por lo tanto } \lim_{\eta \rightarrow -\infty} j = j_{RED}$$

Más adelante se deducirán las ecuaciones correspondientes de ambos comportamientos. En la figura 1.10 se aprecia el comportamiento de la ecuación 1.34 en función al factor de simetría, cuando este factor se aproxima a cero, la densidad de corriente de reducción tiende a cero, en otras palabras, no hay contribución de la reacción de reducción a la reacción global. Ocurre lo opuesto cuando este factor tiende a 1.

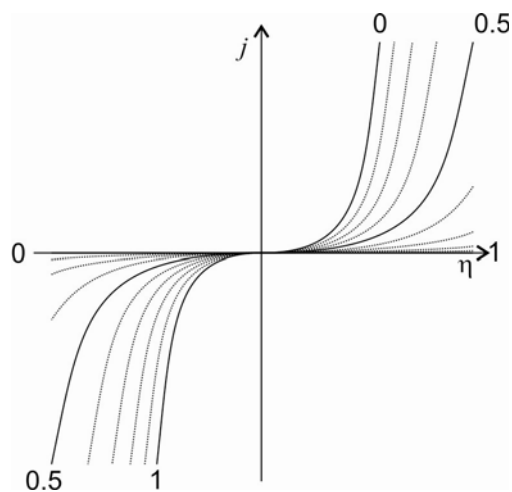


Figura 1.10) Ecuación de Buttler-Volmer, variando el factor de simetría β .

En la figura 1.11 se puede observar el comportamiento de la ecuación de Buttler-Volmer si se varía n , es decir, a los equivalentes transferidos en la reacción óxido-reducción, se concluye que la polarización de la interfase aumenta al aumentar los equivalentes transferidos.

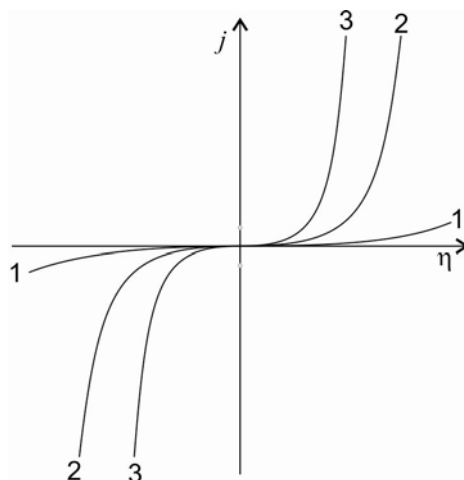


Figura 1.11) Ecuación de Buttler-Volmer, variando n .

Bajo campo. Aquí el sobrepotencial tiende a cero, experimentalmente esto significa que la interfase sufre una polarización muy cercana al potencial de reposo, se probará que la densidad de corriente depende linealmente del sobrepotencial, para ello la ecuación de Buttler-Volmer se desarrolla en un polinomio de Taylor de primer grado en cero, para calcular el error cometido, se encuentran sus primeras dos derivadas, ecuaciones 1.36 y 1.37.

$$j'(\eta) = \frac{j_0 nF}{RT} \left[(1-\beta) \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) + \beta \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.36)$$

$$j''(\eta) = j_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \left[(1-\beta)^2 \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) - \beta^2 \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.37)$$

Evaluando la ecuación 1.34, 1.36 y 1.37, se obtiene:

$$j(0) = 0, \quad j'(0) = \frac{j_0 nF}{RT}, \quad j''(0) = j_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 (1-2\beta) \quad (1.38)$$

La densidad corriente en función del sobrepotencial en expansión en serie de Taylor queda determinada en la ecuación 1.39, donde el último término es el error cometido.

$$j(\eta) = j(0) + j'(0)\eta + j''(0)\eta^2 = \frac{j_0 nF}{RT} \eta + j_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 (1-2\beta)\eta^2 \quad (1.39)$$

Por lo que la ecuación de bajo campo queda dada por la ecuación 1.40, y el error estimado esta dada por la relación 1.41.

$$j(\eta) \cong \frac{j_0 nF}{RT} \eta \quad (1.40)$$

$$R(0) = j_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 (1-2\beta)\eta^2 \quad (1.41)$$

Se define al inverso del término constante de la ecuación 1.40 como R_p , la relación entre la densidad y el sobrepotencial queda dada por la ecuación 1.42.

$$j(\eta) = \frac{1}{R_p} \eta \quad (1.42)$$

La ecuación 1.42, es semejante a la ley de Ohm, sólo que en esta ecuación los términos son electroquímicos, R_p es la resistencia a la transferencia de carga. Es muy importante observar que en una reacción óxido-reducción en que el mecanismo controlante es la transferencia de carga se puede asociar a un circuito eléctrico, en este caso la resistencia a la polarización. Con esta ecuación queda justificada la tabla 1.3.

Alto campo. El sobrepotencial tiende a infinito o menos infinito, experimentalmente esto significa que la interfase sufre una polarización de oxidación o reducción muy lejana del potencial de equilibrio. Experimentalmente no se puede hacer que el sobrepotencial tienda a valores infinitos, entonces se elige la siguiente convención.

- Si $\eta \rightarrow \eta_{OX}$ entonces $j \rightarrow j_{OX}$
- Si $\eta \rightarrow \eta_{RED}$ entonces $j \rightarrow j_{RED}$

En el primer caso se tiene que de la ecuación 1.34 el segundo término converge a cero y por lo tanto se obtiene la ecuación 1.43.

$$j_{OX} = j_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}\eta_{OX}\right) \quad (1.43)$$

Despejando al sobrepotencial, se encuentra a la ecuación 1.44, mejor conocida como ecuación de Tafel para el comportamiento anódico.

$$\eta_{OX} = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln\left(\frac{j_{OX}}{j_0}\right) \quad (1.44)$$

Se define al término constante de la ecuación como la pendiente anódica, b_{OX} , es claro que es positiva pues todos sus términos son, ecuación 1.45.

$$b_{OX} = \frac{2.303RT}{(1-\beta)nF} \geq 0 \quad (1.45)$$

En el segundo caso ocurre algo similar, sólo que de la ecuación 1.34 el primer término se anula, ecuación 1.46.

$$-j_{RED} = j_0 \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\eta_{RED}\right) \quad (1.46)$$

Despejando al sobrepotencial de esta ecuación, se encuentra a la ecuación 1.47, mejor conocida como ecuación de Tafel para el comportamiento catódico

$$\eta_{RED} = -\frac{RT}{\beta nF} \ln\left(\frac{-j_{RED}}{j_0}\right) \quad (1.47)$$

Se define al término constante de la ecuación como la pendiente catódica, b_{RED} , es negativa pues todos sus términos lo son positivos pero están multiplicados por un signo menos, ecuación 1.45.

$$b_{RED} = -\frac{2.303RT}{\beta nF} \leq 0 \quad (1.45)$$

Ambas ecuaciones, 1.44 y 1.47, son las ecuaciones de líneas rectas en un diagrama logaritmo del valor absoluto de la densidad de la corriente contra sobrepotencial, mejor conocido como diagrama de Tafel, figura 12.

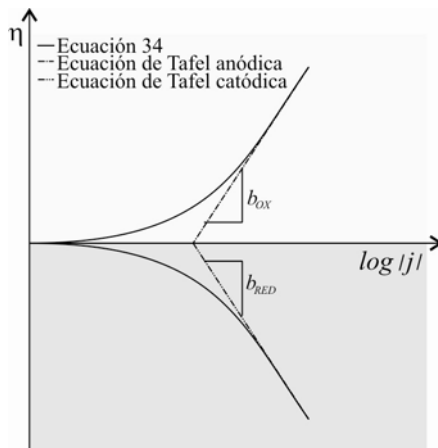


Figura 1.12) Diagrama de Tafel de una media celda.

La idea de estos diagramas es que una media celda electroquímica quede determinada con dos líneas rectas, la que tiene pendiente positiva representa la reacción de oxidación y la que tiene pendiente negativa la de reducción, teóricamente su intersección es la condición de equilibrio que tendría que coincidir con el potencial estándar de media celda.

En condiciones de equilibrio el comportamiento de una celda se predice con la serie electromotriz, en condiciones distintas de equilibrio se predice con los diagramas de Tafel; análogamente a la serie electromotriz, cada media celda de la celda queda determinada por dos rectas intersectadas, la media celda cuya intersección tenga un potencial mas positivo con respecto a la otra actuará como cátodo mientras que la otra como ánodo, figura 1.13.

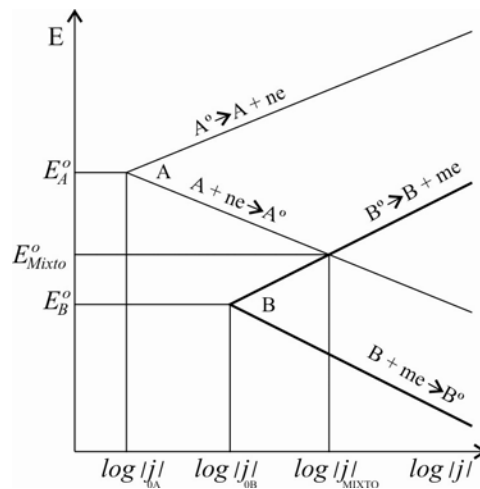


Figura 1.13) Diagrama de Tafel de una celda con dos medias reacciones A y B.

Si en una celda existen dos medias reacciones A y B, el comportamiento de la celda es la siguiente, la media celda A será en este caso el cátodo, mientras que la media celda B será el ánodo.

El potencial y la corriente de la celda en condiciones de equilibrio serán dados por la intersección entre la línea catódica de A y la anódica de B, al potencial resultante se le llama potencial mixto.

Desviación del comportamiento activacional.

Si el mecanismo controlante más lento en un proceso electroquímico no es la reacción óxido-reducción entonces lo es un proceso de transferencia de masa, en el caso de los ánodos de sacrificio de aluminio esto ocurre cuando se pasivan, es decir cuando forma una película de óxido sobre su superficie que impide que se lleve eficientemente la reacción electroquímica. El comportamiento activacional se caracteriza siempre que el potencial aumenta la corriente aumenta, si ocurre lo contrario no se considera activacional. Si un metal se pasiva su curva corresponderá a la figura 1.14, en esta figura se aprecia la zona de pasivación caracterizada por un valor constante de corriente a diferentes potenciales. Esta disminución en corriente a pesar de que el potencial aumente se debe a que se forma una película de óxido sobre la superficie que aumenta la resistencia eléctrica de la misma.

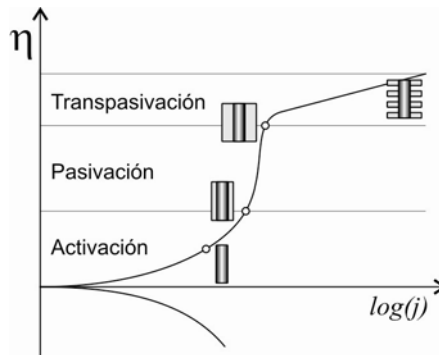


Figura 1.14) Curva de polarización característica de un metal que se pasiva.

Análisis de redes eléctricas.

2.1 Síntesis moderna de redes eléctricas¹⁵.

En la teoría de redes eléctricas se distinguen en esencia dos problemas, el análisis y la síntesis. En el análisis de redes eléctricas se conoce la topología de la red y la señal de entrada de la misma y se pretende determinar el voltaje y la corriente en alguna o en todas las ramas de la red, figura 2.1.A. El problema de síntesis, es lo opuesto, se propone una excitación y una respuesta y lo que se determina es la topología de la red, el problema electroquímico experimental de determinar un circuito eléctrico para una media celda sucede esto último, lo que se quiere determinar es la topología de red que tiene la doble capa electroquímica, en nuestro caso el de los ánodos de sacrificio Al-Zn-Mg, figura 2.1.B.

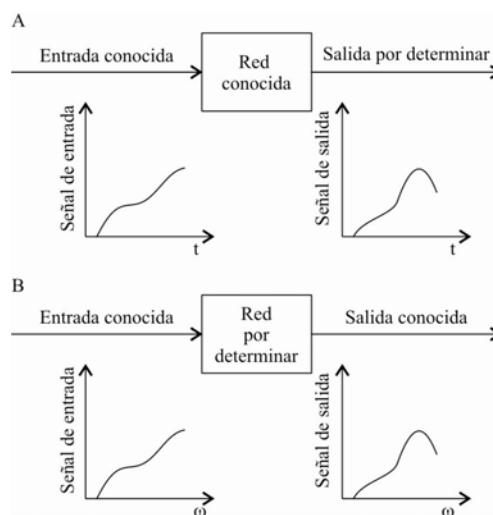


Figura 2.1 A) Problema de análisis, B) Problema de síntesis.

En el problema de análisis la solución siempre existe y es única, el problema de síntesis puede no haber solución y si la hay, en general no es única, de ahí que la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica resulta hasta ahora especulativa pues además de no utilizar la teoría de redes eléctricas se proponen una infinidad de circuitos eléctricos que representan el mismo espectro de impedancia.

2.2 Análisis de Redes LLFPB¹².


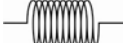

La palabra red se utiliza para describir una colección de elementos intercambiables o acoplados. Los tres elementos pasivos son el resistor, el capacitor y el inductor. Estos elementos son idealizaciones de dispositivos reales y asumen un comportamiento lineal, concentrado, finito, pasivo y bilateral, abreviado en inglés redes LLFPB. Dos formas de respuestas se contemplan en el análisis de una red: respuesta en el dominio del tiempo t y respuesta en el dominio de la frecuencia s , se estudia a la red ante una señal senoidal a la cual se varía su frecuencia.

Ecuaciones de equilibrio para las redes LLFPB. Para establecer las ecuaciones de equilibrio de una red LLFPB se utilizan las leyes de Kirchoff de voltaje o de corriente, en la tabla 2.1 en el renglón de modelo eléctrico se dan estas ecuaciones para la resistencia, inductor y capacitor. La transformada de Laplace de una función que depende de t es una función que depende de s y se define como la siguiente integral indefinida, ecuación 2.1.

$$F(s) = L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (2.1)$$

Si se aplica la transformada de Laplace a estos modelos se obtienen las ecuaciones del renglón 3 de la tabla 2.1, de estas ecuaciones es claro que los tres modelos se comportan como la ley de Ohm si la corriente y el potencial dependen de la frecuencia s , por lo que en el renglón cuatro y cinco de la tabla 2.1 se define la impedancia y la admitancia respectivamente de los tres elementos considerados.

Tabla 2.1.

Elemento	Resistencia	Inductor	Capacitor
Símbolo	R 	L 	C 
Modelo eléctrico del elemento	$v(t) = R i(t)$	$v(t) = L \frac{di(t)}{dt}$	$v(t) = \frac{1}{C} \int i(t) dt$
Transformada de Laplace del modelo	$V(s) = R I(s)$	$V(s) = s L I(s)$	$V(s) = \frac{1}{s C} I(s)$
Impedancia $Z(s)$	R	$s L$	$\frac{1}{s C}$
Admitancia $Y(s)$	$\frac{1}{R}$	$\frac{1}{s L}$	$s C$

2.3 Propiedades de la impedancia.

Con las leyes Kirchoff de corriente y potencial y la información dada en la tabla 2.1 es fácil probar que en una red LLFPB cuyos componentes están en serie, figura 2.2, su impedancia total o equivalente de esta red esta dada por la ecuación 2.2.



Figura 2.2 Red en serie.

$$Z_{Eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (2.2)$$

Mientras que para una red cuyos componentes se encuentran en paralelo, figura 2.3, el inverso de su impedancia equivalente está dada por la ecuación 2.3.

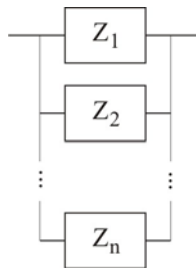


Figura 2.3 Red en paralelo.

$$\frac{1}{Z_{Eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (2.3)$$

2.4 Función de red¹².

Una función de red es una expresión que relaciona la transformada de la excitación con la transformada de la respuesta de una red dada. Una función de red se calcula mediante el siguiente procedimiento:

(a) Se formula un sistema de ecuaciones de equilibrio basándose en bucles o nodos en términos de los voltajes y corrientes de la red.

(b) Las ecuaciones anteriores se reescriben en el dominio de la frecuencia mediante la transformada de Laplace y con todas las condiciones iniciales igualadas a cero.

(c) La función de red se encuentra algebraicamente con el cociente de la transformada de la respuesta y la transformada de la excitación.

Para redes con un par de terminales sólo existe un voltaje y una corriente y sólo existe un función de red, que es el caso para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. La impedancia de punto motriz esta definida por la ecuación 2.4.

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (2.4)$$

El recíproco de la función impedancia es la admitancia de punto motriz, ecuación 2.5.

$$Y(s) = \frac{I(s)}{V(s)} \quad (2.5)$$

Las funciones de red son el cociente de polinomios en variable compleja s , ecuación 2.6.

$$Z(s) = \frac{p(s)}{q(s)} = \frac{a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \dots + a_{n-1} s + a_n}{b_0 s^n + b_1 s^{n-1} + \dots + b_{n-1} s + b_n} \quad (2.6)$$

Las raíces de p se llaman los ceros de la función de red y los ceros de q se llaman los polos.

2.5 Análisis de un proceso de transferencia de carga^{16,17,18}.

En esta sección y la siguiente se pretende ilustrar como en electroquímica se hace el análisis de una red eléctrica, en este caso se analiza el circuito eléctrico equivalente de una media celda controlada por transferencia de carga, en otras palabras, se determinará su función de transferencia en función de la frecuencia. Para deducir esta función de transferencia se utiliza la misma suposición empleada para la deducción de la ecuación de Butler-Volmer, se supone que el proceso más lento es la transferencia de carga en la reacción óxido-reducción $O + ne^- \Leftrightarrow R$, del capítulo uno se sabe que el circuito equivalente para este fenómeno, figura 1.4, es una resistencia R_E en serie con un circuito $R_p C_\delta$. Utilizando las ecuaciones 2.2 y 2.3 y la tabla 2.1 se obtiene la impedancia equivalente de este modelo, ecuación 2.7.

$$Z(s) = R_E + \frac{R_p}{1 + C_\delta R_p s} \quad (2.7)$$

Experimentalmente la variable de perturbación es la frecuencia w , por lo que al cambiar a s por iw , donde i es $\sqrt{-1}$, la ecuación 2.7 se transforma en la ecuación 2.8.

$$Z(iw) = R_E + \frac{R_p}{1 + C_\delta R_p iw} \quad (2.8)$$

Al multiplicar al segundo término de esta última ecuación por el conjugado de su denominador, la impedancia equivalente queda dada por la ecuación 2.9

$$Z(iw) = \left(R_E + \frac{R_p}{1 + C_\delta^2 R_p^2 w^2} \right) - \left(\frac{C R_p w}{1 + C_\delta^2 R_p^2 w^2} \right) i \quad (2.9)$$

De donde la impedancia real y menos la impedancia imaginaria quedan dadas por las ecuaciones 2.10 y 2.11, respectivamente.

$$\text{Re}\{Z(iw)\} = R_E + \frac{R_p}{1 + C_\delta^2 R_p^2 w^2} \quad (2.10)$$

$$-\text{Im}\{Z(i\omega)\} = \frac{C_\delta R_P \omega}{1 + C_\delta^2 R_P^2 \omega^2} \quad (2.11)$$

De aquí se obtiene diagrama de Nyquist, figura 2.4, los puntos claros representan las bajas frecuencias, es decir, cuando ω tiene un valor pequeño y los puntos oscuros representan lo contrario.

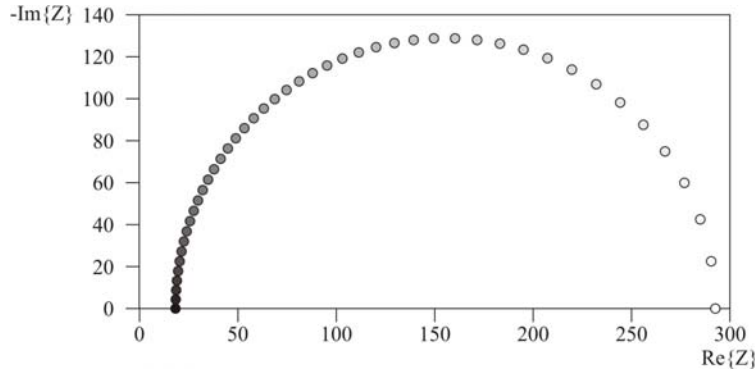


Figura 2.4 Diagrama de Nyquist, donde la R_E es 20Ω , R_P es 250Ω y la C_δ es de $40 \times 10^{-6}\text{F}$.

Como la impedancia es un vector en R^2 , ecuación 2.9, se puede determinar su magnitud, ecuación 2.12, y su dirección, ecuación 2.13, para cada frecuencia ω .

$$|Z(i\omega)| = \sqrt{(\text{Re}\{Z(i\omega)\})^2 + (\text{Im}\{Z(i\omega)\})^2} \quad (2.12)$$

El diagrama correspondiente para esta última ecuación es el diagrama de Bode para la magnitud de la impedancia, figura 2.5.

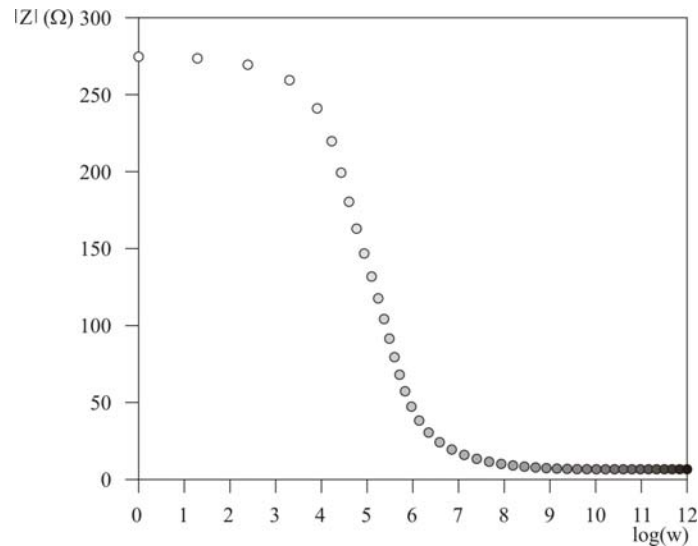


Figura 2.5 Diagrama de Bode, donde la R_E es 20Ω , R_P es 250Ω y la C_δ es de $40 \times 10^{-6}\text{F}$.

$$-\theta(\omega) = \arctan\left(\frac{\text{Im}\{Z(i\omega)\}}{\text{Re}\{Z(i\omega)\}}\right) \quad (2.13)$$

El diagrama correspondiente para esta última ecuación es el diagrama de Bode para el ángulo de fase de la impedancia, figura 2.6.

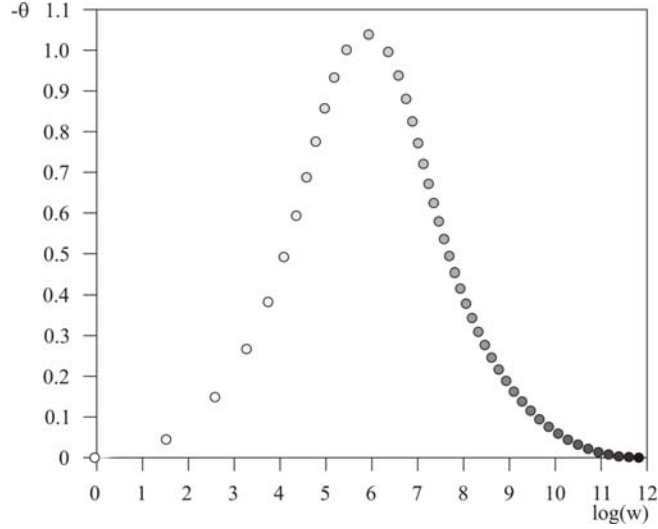


Figura 2.6 Diagrama de Bode, donde la R_E es 20Ω , R_P es 250Ω y la C_s es de $40 \times 10^{-6}\text{F}$.

2.6 Análisis de un proceso de transferencia de masa, impedancia de Walburg.

Se asume un flujo unidireccional de las especies participantes, la difusión de las especies cercanas a la superficie del metal en la ausencia de mecanismos de convección y de electromigración, es descrita por la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C_o(t,x)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(t,x)}{\partial x^2} \text{ y } \frac{\partial C_R(t,x)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(t,x)}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Donde C_i es la concentración de la especie i al tiempo t en la posición x de la superficie del electrodo, D_i la constante de difusión de la especie i . Estas ecuaciones pueden resolverse con una condición inicial y dos de frontera:

Condición inicial:

CI) $C_o(0,x) = C_o^b$, $x \geq 0$ y $C_R(0,x) = C_R^b$, $x \geq 0$ respectivamente.

La condición inicial indica que la concentración inicial de la especie i desde la superficie hasta el seno del electrolito es C_i^b , la concentración del seno del electrolito.

Condiciones de frontera:

CF1) $C_O(t, x) \rightarrow C_O^b$, cuando $x \rightarrow \infty$, $t > 0$ y $C_R(t, x) \rightarrow C_R^b$, cuando $x \rightarrow \infty$, $t > 0$

CF2) $\frac{\partial C_R(t, 0)}{\partial x} = -\frac{I}{nFAD_R}$ y $\frac{\partial C_O(t, 0)}{\partial x} = \frac{I}{nFAD_O}$ respectivamente.

La condición de frontera tipo Dirichlet especifica el valor de la concentración de la especie i a distancias muy lejanas de la superficie del electrodo y se asume como C_i^b .

La segunda condición de frontera tipo Neumann, especifica el cambio de la concentración de la especie i con respecto al tiempo en la superficie del electrodo, cuando x se anula, explícitamente se observa que este cambio es debido a la reacción óxido-reducción pues del lado derecho se escriben las leyes de Faraday como condiciones de frontera de acuerdo a lo visto en el capítulo uno.

El signo negativo de la última condición de frontera, se debe a que la velocidad de reacción química heterogénea de la especie O mas la velocidad de reacción química heterogénea de la especie R debe ser cero, es decir, se asume que el proceso esta controlado por una reacción óxido-reducción los equivalentes liberados en la reacción de oxidación deben ser los que acepta la reacción catódica por lo tanto los moles transformados de O son iguales a los transformados de R , ecuación 2.15.

$$D_O \frac{\partial D_O}{\partial x} + D_R \frac{\partial D_R}{\partial x} = 0 \quad (2.15)$$

La manera más simple de resolver una ecuación diferencial parcial de este tipo es transformarla en una ecuación diferencial ordinaria, esto se logra tomando transformada de Laplace de ambos lados de cada ecuación de 2.14.

$$s\bar{C}_i(s, x) - C_i(0, x) = D_i \frac{\partial^2 \bar{C}_i(s, x)}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

Sustituyendo la condición inicial y escribiendo a esta última ecuación como una ecuación diferencial ordinaria lineal de segundo orden de coeficientes constantes no homogénea se tiene a la ecuación 2.17.

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_i(s, x)}{\partial x^2} - \frac{s}{D_i} \bar{C}_i(s, x) = -\frac{C_i^b}{D_i} \quad (2.17)$$

Con los métodos tradicionales se resuelve la ecuación 2.17 teniendo que la solución general está dada por la expresión 2.18.

$$\bar{C}_i(s, x) = \frac{C_i^b}{s} + C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}} x\right) + C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_i}} x\right) \quad (2.18)$$

Las soluciones que satisfacen las condiciones iniciales y de frontera para cada ecuación son dadas en las ecuaciones 2.19 y 2.20, donde \bar{I} es la corriente en función de la frecuencia s .

$$\bar{C}_O(s, x) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{\bar{I}}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x\right) \quad (2.19)$$

$$\bar{C}_R(s, x) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{\bar{I}}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x\right) \quad (2.20)$$

Evaluando estas ecuaciones cuando x es cero se conoce la concentración del reactivo O y del producto R en la superficie del electrodo, ecuaciones 2.21 y 2.22.

$$\bar{C}_O(s, 0) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{\bar{I}}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \quad (2.21)$$

$$\bar{C}_R(s, 0) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{\bar{I}}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \quad (2.22)$$

Del capítulo uno se sabe que la corriente es función de tres variables, C_O , C_R y de η , por lo tanto, el cambio de \bar{I} debido a cambios arbitrarios es dado por la diferencial total, en forma de transformada de Laplace, ecuación 2.23.

$$d\bar{I} = \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{E}}\right)d\bar{E} + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_O}\right)d\bar{C}_O + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_R}\right)d\bar{C}_R \quad (2.23)$$

Por lo que a partir de la ecuación 2.23, el inverso de la impedancia de punto motriz es la ecuación 2.24.

$$\frac{1}{Z(s)} = \frac{d\bar{I}}{d\bar{E}} = \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{E}}\right) + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_O}\right)\left(\frac{d\bar{C}_O}{d\bar{E}}\right) + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_R}\right)\left(\frac{d\bar{C}_R}{d\bar{E}}\right) \quad (2.24)$$

Si se consideran condiciones de bajo campo entonces por lo visto en el capítulo uno el cambio de la corriente con respecto al potencial se transforma en el inverso de R_p , por lo que la ecuación 2.24 se convierte en la 2.25.

$$\frac{1}{Z(s)} = \frac{1}{R_p} + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_O}\right)\left(\frac{d\bar{C}_O}{d\bar{E}}\right) + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_R}\right)\left(\frac{d\bar{C}_R}{d\bar{E}}\right) \quad (2.25)$$

Si se deriva parcialmente a las ecuaciones 2.21 y 2.22 con respecto a E se obtienen las ecuaciones 2.26 y 2.27.

$$\frac{d\bar{C}_O}{d\bar{E}} = -\frac{1}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \frac{d\bar{I}}{d\bar{E}} = -\frac{1}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \frac{1}{Z(s)} \quad (2.26)$$

$$\frac{d\bar{C}_R}{d\bar{E}} = \frac{1}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \frac{d\bar{I}}{d\bar{E}} = \frac{1}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \frac{1}{Z(s)} \quad (2.27)$$

Sustituyendo estas dos últimas expresiones en la 2.25 se obtiene la 2.28.

$$\frac{1}{Z(s)} = \frac{1}{R_p} - \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_O} \right) \left(\frac{1}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \frac{1}{Z(s)} \right) + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_R} \right) \left(\frac{1}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \frac{1}{Z(s)} \right) \quad (2.28)$$

Agrupando los términos que tienen al inverso de la impedancia del lado izquierdo de esta ecuación y multiplicando por $R_p Z(s)$, se obtiene la ecuación 2.29.

$$Z(s) = R_p + \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_O} \right) \left(\frac{R_p}{nFA\sqrt{D_O}\sqrt{s}} \right) - \left(\frac{\partial \bar{I}}{\partial \bar{C}_R} \right) \left(\frac{R_p}{nFA\sqrt{D_R}\sqrt{s}} \right) \quad (2.29)$$

El cambio de la corriente se asume constante con respecto a la concentración de O y de R , α y β respectivamente por lo que la ecuación 2.29 se escribe como la 2.30.

$$Z(s) = R_p + \left(\frac{R_p}{nFA\sqrt{s}} \right) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{D_O}} - \frac{\beta}{\sqrt{D_R}} \right) \quad (2.30)$$

Experimentalmente la variable de perturbación es la frecuencia w , por lo que al cambiar a s por iw , la ecuación 2.30 se transforma en la ecuación 2.31.

$$Z(iw) = R_p + \left(\frac{R_p}{nFA\sqrt{i}\sqrt{w}} \right) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{D_O}} - \frac{\beta}{\sqrt{D_R}} \right) \quad (2.31)$$

Por el teorema de De Moivre se sabe que:

$$\sqrt{i} = \frac{(1+i)}{\sqrt{2}} \quad (2.32)$$

Su inverso es:

$$\frac{1}{\sqrt{i}} = \frac{\sqrt{2}}{1+i} = \left(\frac{\sqrt{2}}{1+i} \right) \left(\frac{1-i}{1-i} \right) = \frac{\sqrt{2}}{1-i^2} (1-i) = \frac{\sqrt{2}}{2} (1-i) = \frac{(1-i)}{\sqrt{2}} \quad (2.33)$$

Al sustituir la ecuación 2.33 en la 2.31 se llega a la ecuación 2.34.

$$Z(i\omega) = R_p + \left(\frac{R_p}{\sqrt{2nFA\sqrt{\omega}}} \right) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{D_o}} - \frac{\beta}{\sqrt{D_R}} \right) (1-i) \quad (2.31)$$

El segundo término de la ecuación es la impedancia de Warburg, ecuación 2.32, de aquí se obtiene su diagrama de Nyquist, figura 2.7 que es una sucesión de puntos sobre una línea recta a 45 grados, la figura 2.8 muestra su circuito eléctrico equivalente.

$$W(i\omega) = \left(\frac{R_p}{\sqrt{2nFA\sqrt{\omega}}} \right) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{D_o}} - \frac{\beta}{\sqrt{D_R}} \right) (1-i) \quad (2.32)$$

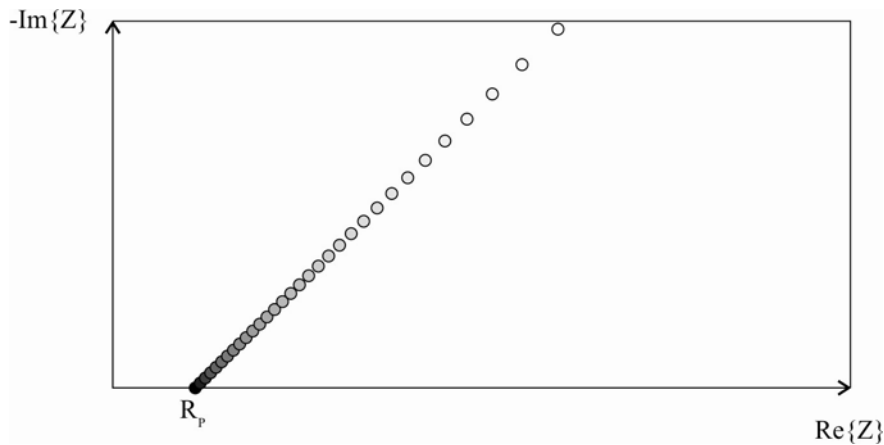


Figura 2.7 Diagrama de Nyquist para la impedancia de Warburg.



Figura 2.8 Impedancia de Warburg.

Resumiendo las dos secciones previas, en electroquímica se proponen el o los modelos físicos del fenómeno, se encuentra la función de transferencia para estos y se comparan con la función de transferencia obtenida experimentalmente. El problema de hacer esto es que la realidad física muchas veces no cumple con las condiciones impuestas para resolver el problema teórico, por lo que las funciones de transferencia suelen ser diferentes, además se sabe que para dos redes diferentes se puede obtener la misma respuesta dada por la función de transferencia.

3.1 Protección catódica por ánodos de sacrificio^{1,22}.

La protección catódica es una técnica electroquímica del control de la corrosión en que la reacción de oxidación en una celda galvánica es concentrada al ánodo que suprime la corrosión del cátodo de la misma celda. El objetivo de la técnica de la protección catódica es proteger al cátodo de una celda galvánica, acero en la mayoría de las aplicaciones y el material considerado en este trabajo.

Existen dos tipos de protecciones catódicas, corriente impresa y ánodos de sacrificio, se discutirá brevemente la protección catódica por ánodos de sacrificio. La técnica de protección catódica por ánodos de sacrificio se basa en la serie electromotriz de potenciales de media celda (sección 1.10), si acero es el electrodo de una media celda dada y esta se une eléctrica y electrolíticamente a otra media celda cuyo potencial de media celda sea más negativo, el acero actuará como cátodo y la otra media celda será el ánodo en la pila galvánica resultante. Por esta razón, los ánodos utilizados comúnmente en protección catódica por ánodos de sacrificio son de magnesio, zinc y de aleaciones de aluminio, ya que sus potenciales son de los más negativos de la serie, tabla 1.4, en esta tesis se estudió el comportamiento electroquímico de ánodos de sacrificio Al-Zn-Mg. Los criterios de protección catódica de acero se omitirán en este trabajo pues en realidad se estudió el comportamiento electroquímico de ánodos de Al-Zn-Mg vistos como medias celdas en una solución de cloruro de sodio, la discusión posterior se centrará en las características electroquímicas y metalúrgicas que debe tener un ánodo de sacrificio.

Las propiedades electroquímicas de un ánodo de sacrificio son dos principalmente, la capacidad de drenaje de corriente CDC y su resistencia a la polarización R_p , esta última definida en el capítulo uno.

La desintegración de un ánodo de sacrificio es debida a la reacción heterogénea en su superficie, en el capítulo uno se mostró que la velocidad a la que se lleva esta reacción depende del área superficial del electrodo en contacto con el electrolito, entonces para lograr una alta velocidad de oxidación en la superficie del ánodo y como consecuencia una alta capacidad de drenaje de corriente del mismo se debe tener una superficie anódica “adecuada”. En la sección 3.3 se explicará en términos metalúrgicos como se obtiene la superficie adecuada para las aleaciones Al-Zn-Mg.

3.2 Capacidad de drenaje de corriente.

El diseño electroquímico de ánodos de sacrificio se basa en el concepto de capacidad de drenaje de corriente, se define como la capacidad de un ánodo a suministrar corriente durante un tiempo determinado por unidad de peso. Si se reescribe la ecuación 5 del capítulo uno como la ecuación 1.49 se obtiene la definición de CDC en términos cuantitativos, ecuación 3.1.

$$CDC = \frac{I t}{W} = \frac{nF}{PA} \quad (3.1)$$

De la ecuación anterior es posible determinar las capacidades de corriente teóricas de ánodos de sacrificio a partir de los equivalentes transferidos en la óxido-reacción y de su peso atómico, en la tabla 2.1 se presentan las CDC teóricas de los tres elementos utilizados en este trabajo.

Tabla 2.1.

Ánodo	CDC (A Hr Kg ⁻¹)
Al	2980
Mg	2206
Zn	820

Aluminio es el material que tiene una de las capacidades de drenaje de corriente teórica más grande, tabla 2.1, este material puede suministrar más carga al cátodo a proteger por unidad de peso con respecto a magnesio y zinc. En principio, aluminio sería el material más indicado para hacer ánodos de sacrificios pero este forma una película de óxido pasiva sobre su superficie que impide que la reacción óxido-reducción se lleve de manera eficiente sobre su superficie y por lo tanto la cantidad de corriente que puede suministrar al cátodo será mucho menor que la teórica. Para evitar la pasivación del aluminio este se alea con metales como son zinc, magnesio, indio, litio, etc. La forma en la que estos elementos de aleación evitan la pasivación de la superficie de aluminio se discutirá en la sección siguiente, por ahora sólo se mencionará que la capacidad de drenaje de corriente teórica de un ánodo de sacrificio es mayor estricta que la capacidad de drenaje de corriente determinada experimentalmente, ecuación 1.50.

$$CDC_{EXP} = \frac{It}{W} < \frac{nF}{PA} = CDC_{TEO} \quad (3.2)$$

De esta última ecuación se puede calcular el porcentaje de eficiencia de un ánodo de sacrificio, que es el parámetro electroquímico utilizado en este trabajo para caracterizarlos.

$$\% \text{Eficiencia} = 100 \frac{CDC_{EXP}}{CDC_{TEO}} \quad (3.3)$$

Un ánodo de sacrificio que tiene una alta capacidad de drenaje de corriente y por lo tanto una alta eficiencia se debe comportar como un electrodo idealmente no polarizable, no debe acumular carga, de lo contrario la reacción de oxidación que se lleva sobre su superficie no será eficiente por la falta de corriente. Entonces en un ánodo de sacrificio la R_p debe tender a cero.

3.3 Aleaciones Al-Zn-Mg^{10,19}.

El diseño metalúrgico de ánodos de sacrificio de aluminio se basa en el hecho de que estos se pasivan, es necesario por lo tanto evitar que la película de óxido se forme sobre la superficie en contacto con el electrolito; esto se logra generando una gran cantidad de fases intermedias o compuestos intermetálicos distribuidos uniformemente sobre los granos metálicos de la aleación de aluminio.

Los compuestos intermetálicos son fases cuya composición química es intermedia entre los metales puros que constituyen la aleación y cuyas estructuras cristalinas son diferentes a la de los metales puros que la forman, esta diferencia de estructura cristalina distingue fases intermedias de soluciones sólidas primarias.

La activación de un ánodo de sacrificio de aluminio mediante compuestos intermetálicos se debe a que estos concentran la corriente total que pasa por los ánodos en puntos con un área diminuta con respecto a la superficie total de ánodo, por lo que la densidad de corriente es tan grande que logra romper la capa de óxido en estas zonas, continuando con la disolución de ánodo.

Las aleaciones ternarias de aluminio utilizadas habitualmente para fabricar ánodos de sacrificio con fases intermedias útiles para su activación son del tipo Al-B-A, donde B representa a un metal de las familias B de la tabla periódica y A representa a un metal de las familias A.

Las aleaciones comerciales de esta clase son aleaciones de Al-Hg-In o aleaciones del tipo Al-IIB-IIIA, poseen eficiencias superiores al 98% y capacidades de drenaje de corriente elevadas debido a que estas forman compuestos intermetálicos que activan a la superficie anódica, la desventaja es que sus productos de corrosión contaminan el mar. La idea del trabajo fue proponer aleaciones de aluminio del tipo Al-IIB-IIA o Al-Zn-Mg cuyos elementos son menos contaminantes, de tal forma que estos ánodos tengan grandes eficiencias y altas capacidades de drenaje de corriente altas.

Es importante predecir en las aleaciones de Al-Zn-Mg su estructura cristalina y la composición de las fases que pueden existir en equilibrio una composición y a una temperatura dadas presentes en la aleación, en metalurgia física esto es posible mediante los diagramas de equilibrio de fases binario y ternario.

La eficiencia y la capacidad de corriente de los ánodos de sacrificio son determinadas por el tipo de microestructura obtenida, se debe procurar obtener granos equiaxiales lo mas pequeños posibles, con lo que se generan una gran cantidad de heterogeneidades en la superficie y la consecuente activación de la misma; esto se logra con una baja velocidad de solidificación. En este trabajo, el intermetálico que se buscó generar en mayor cantidad fue el τ , este es un compuesto formado por Mg_2Al_3 y $Al_2Mg_3Zn_3$.

Diagrama de fase ternario. La figura 3.1 es el diagrama de fases ternario para aleaciones Al-Zn-Mg en un corte a 400°C, a esta temperatura se dan las últimas transformaciones de fase que experimentan estas aleaciones antes de llegar a 25°C.

Se identifican en los tres vértices del triángulo las soluciones sólidas de aluminio, magnesio y zinc, además, se reconoce la presencia de compuestos intermetálicos identificados con letras griegas, entre ellos la fase τ . Debido a la alta capacidad de drenaje de corriente que posee el aluminio comparada a la del zinc y mercurio es deseable que este se encuentre en mayor proporción que los demás elementos, las aleaciones comerciales se encuentran marcadas en la zona de color gris figura 3.1. La zona indicada por el círculo negro es la composición aproximada de las aleaciones estudiadas en este trabajo.

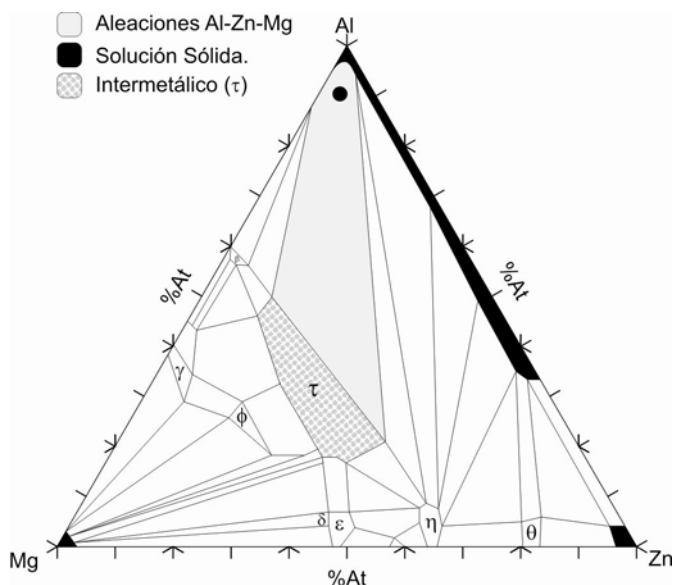


Figura 3.1. Diagrama ternario Al-Zn-Mg corte a 400°C.

Las aleaciones Al-Zn-Mg seleccionadas en este trabajo pueden formar en sus microestructuras combinaciones de solución sólidas de aluminio con el intermetálico τ o cualquier otra fase intermedia reportada en el diagrama de fases ternario de la figura 3.1, aunque en este trabajo estas últimas fases se encontraron en menor proporción que el intermetálico τ , debido a la composición elegida. Para predecir la microestructura de una aleación con composición fija se debe conocer la trayectoria de solidificación de esta aleación en términos de un diagrama binario de fases. Se tiene reportado en trabajos anteriores el diagrama de fases binario para aluminio 5.3% de zinc fijo contra el contenido de magnesio y aluminio.

Diagrama de fase binario. La figura 3.2 es el diagrama de fases binario para las aleaciones Al-Mg fijando el contenido de zinc en 5.3 por ciento atómico, en esta figura se advierte la forma en la que las aleaciones bajo la condición de equilibrio solidifican desde la temperatura de fusión hasta la temperatura ambiente.

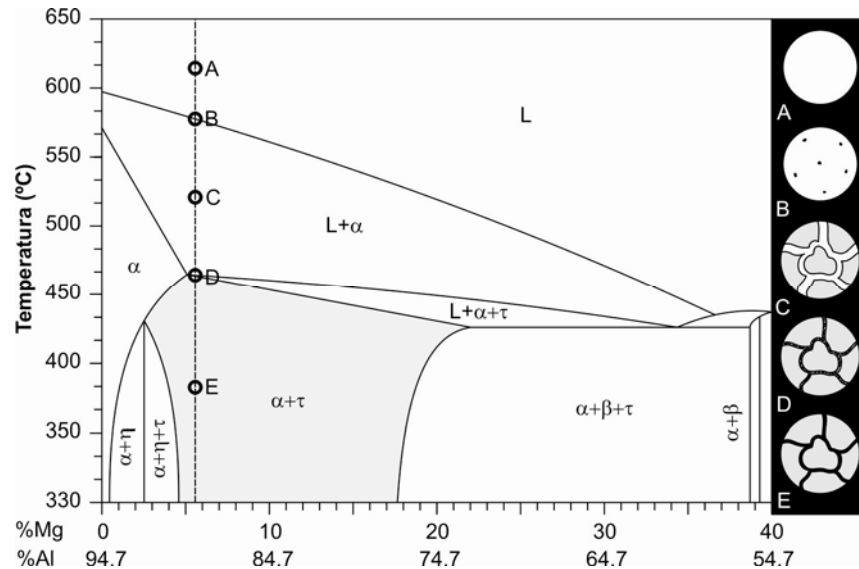


Figura 3.2. Diagrama de fase binario Al-Mg con 5.3% en peso de Zinc.

Las aleaciones estudiadas en este trabajo tienen aproximadamente cinco por ciento de magnesio, zona gris de la figura 3.1, a esta composición la aleación de aluminio genera una gran cantidad de fases intermedias τ . La solidificación teórica de las probetas ensayadas en este trabajo puede ser seguida de la trayectoria dada por la línea punteada de la figura 3.2 en ella se distinguen cinco zonas que se explican a continuación.

Zona A) La aleación se encuentra en estado líquido, aproximadamente a 600°C. Zona B) Se tienen a todos los componentes de la aleación en fase líquida, conforme se enfría la aleación hacia la zona de la línea de líquidus se comienzan a formar núcleos en donde comenzarán a crecer los granos del primer sólido que solidifica, en este caso, se trata de la solución sólida de aluminio. Zona C) Los núcleos de la solución sólida de aluminio comienzan a crecer desde la línea de líquidus hasta antes de llegar a la línea de sólidos, el crecimiento es de forma dendrítica para formar granos equiaxiales de solución sólida de aluminio; esto si la solidificación es lenta. Zona D) El líquido remanente que se encuentra en la parte final de los brazos dendríticos ya solidificados comenzará a formar la fase τ ; existen dos formas en las que se puede encontrar la fase intermedia τ , la primera es como un eutéctico y la otra como un precipitado de τ . Como eutéctico forma laminillas intercaladas de la fase de solución sólida de aluminio y fase τ , como precipitado se encontrará a la fase τ dispersa en los límites de grano; es conveniente obtener a la fase τ como precipitado. Zona E) En esta zona se encuentra la microestructura final que tendrá la aleación a 25°C, es decir, la solución sólida de aluminio con la fase τ como eutéctico o como precipitado en los límites de grano.

Las posibles microestructuras para las aleaciones de aluminio manejadas en este trabajo son básicamente tres. Morfología A: Granos equiaxiales de aluminio α con el eutéctico τ en los límites de grano. Morfología B: Granos equiaxiales de aluminio con la precipitación de la fase τ en los límites de grano. Morfología C: Granos equiaxiales de aluminio con la fase τ distribuida homogéneamente en los granos de aluminio.

Las dos primeras morfologías son obtenidas de una solidificación muy lenta, la morfología tipo B en este trabajo es la que se quiso obtener en mayor proporción en los ánodos Al-Zn-Mg. La morfología del tipo C es obtenida después de un tratamiento térmico de normalizado a partir de la morfología B.

Circuito eléctrico equivalente. En el artículo “Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds” de A. Barbucci, se propone como circuito eléctrico equivalente para la activación de las aleaciones Al-Zn-Mg el mostrado en la figura 3.3.

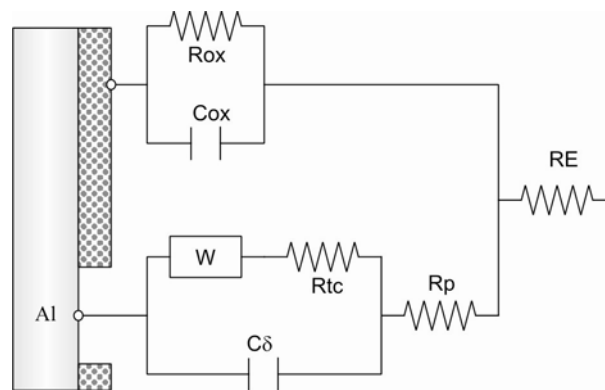


Figura 3.3. Circuito eléctrico equivalente propuesto para las aleaciones Al-Zn-Mg.

R_{ox} y C_{ox} , representan la resistencia y la capacitancia asociada a la película de óxido, respectivamente, que quedan integradas en un circuito RC. R_{tc} , W y C_{δ} son la resistencia a la transferencia de carga de la reacción redox de la aleación en serie con la resistencia de Warburg y estos dos en paralelo a la capacitancia de la doble capa electroquímica, este último circuito WRC corresponde a uno en serie con la resistencia a la polarización R_p , R_E es la resistencia del electrolito.

La configuración eléctrica de este circuito se baso en el supuesto que el aluminio presentara corrosión por picado, que es lo deseable en este tipo de aleaciones que serán utilizadas como ánodos de sacrificio.

Se omite en este trabajo escribir la función de transferencia asociada al circuito de la figura 3.3 debido a su gran tamaño, pero en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se dan sus curvas de Nyquist y de Bode teóricas de este circuito eléctrico variando R_{ox} , R_{tc} y R_p .

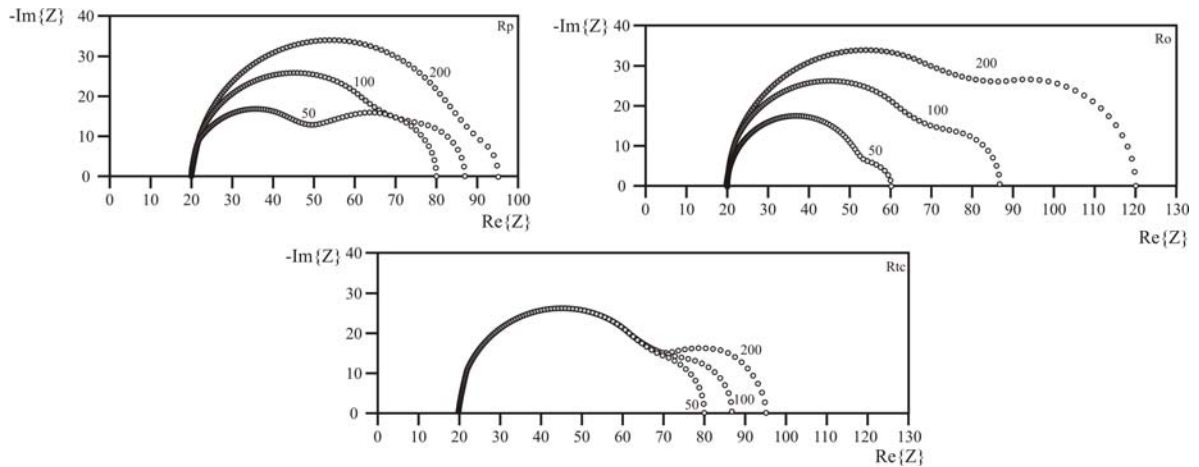


Figura 3.4. Diagramas de Nyquist del circuito equivalente de la figura 3.3.

De la figura 3.4 se puede apreciar que al variar el valor de la R_p de 200Ω a 50Ω se forman de dos semicírculos a partir de uno, el semicírculo a bajas frecuencias crece mientras que el de altas frecuencias decrece. Al variar el valor de R_{ox} de 200Ω a 50Ω se aprecia que los dos semicírculos decrecen casi proporcionalmente, aunque el semicírculo de bajas frecuencias lo hace un poco más rápido que el de altas frecuencias. Al variar R_{tc} de 200Ω a 50Ω se aprecia que el semicírculo de bajas frecuencias disminuye drásticamente en comparación con el semicírculo de altas frecuencias que parece no verse afectado.

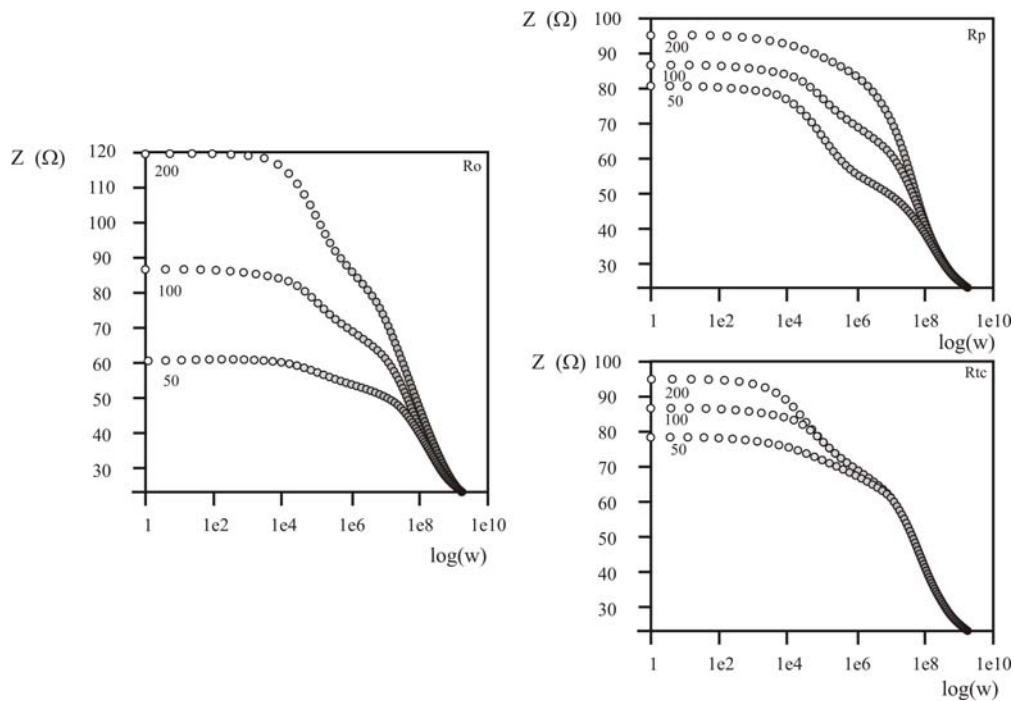


Figura 3.5. Diagrama de Bode asociado al circuito eléctrico equivalente de la figura 3.3.

Figura 3.5, se puede apreciar que, un cambio más significativo resulta en variar a R_{ox} que a R_p o a R_{tc} . En todos los casos, al disminuir sus resistencias el circuito tenderá a ser un circuito puramente resistivo, aunque experimentalmente esto no es posible. Para el

diseño electroquímico de un ánodo de sacrificio, es necesario que R_{ox} sea lo menor posible ya que sería un indicativo de que el material deja de formar una película de óxido altamente resistiva que impida que la corriente fluya y por lo tanto deje llevarse a cabo la reacción de oxidación del ánodo que a su vez evitaría que este suministrara la corriente necesaria para proteger al cátodo.

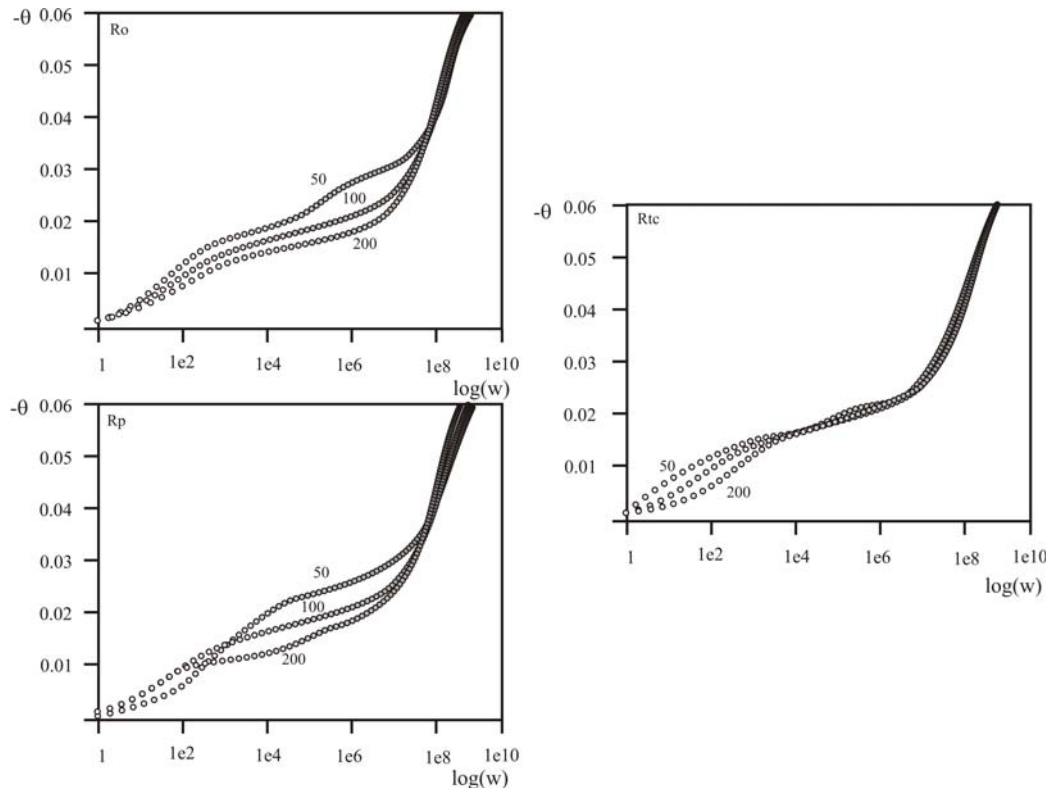


Figura 3.6. Diagrama de Bode asociado al circuito eléctrico equivalente de la figura 3.3.

Figura 3.6, al variar R_{ox} no sufre un cambio muy importante en la forma de la función de impedancia; solo a altas frecuencias al pasar de un valor de 50 a 100 ohms desaparece una cresta de la curva. Al variar R_{tc} los cambios más significativos se dan a bajas frecuencias, que contrasta al variar la R_p ya que los cambios empiezan de bajas y llegan hasta altas frecuencias.

Procedimiento experimental.

4.1 Fundición de las aleaciones Al-Zn-Mg²⁰.

En la tesis doctoral de la Dra. Socorro del Carmen Valdez Rodríguez dirigida por el Dr. Julio Alberto Juárez Islas del IIM de la UNAM, “Desarrollo de una nueva aleación base aluminio de tubos sumergidos en agua de mar”, se dan todos los detalles de la preparación de las muestras y se explican detalladamente las micro estructuras obtenidas de cada aleación, en esta tesis sólo se extraen generalidades del procedimiento de preparación de las aleaciones. Los ánodos de aluminio se elaboraron en el Instituto de Investigación de Materiales (IIM) de la UNAM, las aleaciones de aluminio fueron preparadas usando aluminio, zinc y magnesio comerciales con una pureza de 99.98%, la composición de las aleaciones de aluminio que se querían obtener era cercana a 5% en peso de zinc y 5% en peso de magnesio, se limpiaba el material y se pesaban las cantidades de zinc y magnesio necesarias. La temperatura de fusión fue de 760°C controlada con un termopar cromel-alumel tipo K colocado en la parte superior de un horno de resistencias Liderberg. En un crisol de carburo de silicio con capacidad de 3Kg se colocaba la carga de aluminio, zinc y magnesio, para evitar pérdidas de magnesio y zinc por evaporación durante la fundición, estos elementos se colocaron dentro de cápsulas de aluminio; inicialmente el aluminio fue puesto en un crisol recubierto de alúmina y grafito, se fundió en un horno de resistencia bajo una atmósfera de argón. Una vez fundido las cápsulas de aluminio que contenían zinc y magnesio fueron agregadas. El baño fue agitado con argón por 10 minutos para distribuir

el zinc y el magnesio homogéneamente en la aleación. Inmediatamente después del procedimiento anterior la aleación fue vertida en moldes de hierro de forma trapezoidal, ya que la muestra estaba solidificada se procedía a cortarlas a la mitad para formar pares iguales; la forma geométrica de cada par fue un rectángulo de 2x2x1cm aproximadamente. De estos rectángulos la probeta fue cortada una vez mas para las pruebas electroquímicas de tal manera que tuviera la forma que se muestra en la figura 4.1.

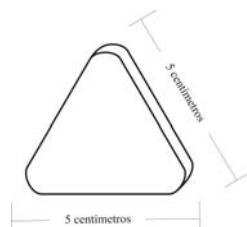


Figura 4.1. Forma geométrica de las probetas.

4.2. Análisis químico y caracterización metalográfica.

La composición de las probetas se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica con un equipo Espectrolab 5L. En la tabla 4.1 sólo se dan las composiciones en por ciento en peso de zinc y magnesio de cada una de las probetas experimentadas en este trabajo.

Tabla 4.1.

Probeta	% Zn	% Mg	R
R1 A	5,43	6,25	0,87
R1 B	5,55	6,38	0,87
R1 C	5,36	6,16	0,87
R1 D	5,61	6,39	0,88
R1 E	5,59	4,841	1,15
R2 A	5,29	5,81	0,91
R2 B	4,97	5,45	0,91
R2 C	5,35	5,8	0,92
R2 D	5,57	5,99	0,93
R2 E	5,25	5,59	0,94
R3 A	5,96	4,728	1,26
R3 B	6,03	4,777	1,26
R3 C	6,02	4,767	1,26
R3 D	5,99	4,734	1,27
R3 E	6,08	4,799	1,27
R4 A	9,56	7,18	1,33
R4 B	9,35	7,01	1,33
R4 C	9,12	6,79	1,34
R4 D	9,21	6,86	1,34
R4 E	9,23	6,85	1,35

En la cuarta columna de esta última tabla de puede apreciar la relación entre el contenido de zinc y magnesio de cada probeta, siendo las probetas con iniciales R1 y R2 las que tienen menos zinc que magnesio, lo contrario sucede con R3 y R4, figura 4.2.

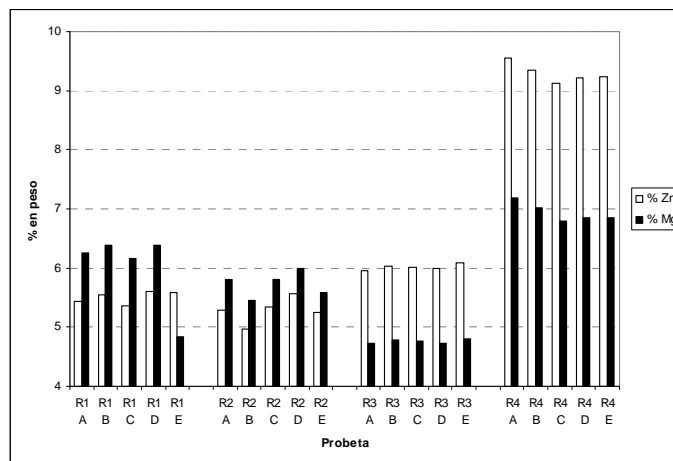


Figura 4.2. Porcentaje en peso de Zinc y Magnesio de cada probeta.

La microestructura de solidificación de las probetas fue revelada usando el reactivo Keller durante 30 segundos. La microestructura fue observada con un microscopio electrónico Stereoscan 440 equipado con un microanalizador WDS. La difracción de rayos X sobre las aleaciones de aluminio fue hecha con un equipo X Siemens 5000 empleando una velocidad de barrido de dos grados por minuto. Una vez que las probetas fueron elaboradas y caracterizadas metalográficamente en el IIM se traían al laboratorio de corrosión de la facultad de química, UNAM.

4.3 Preparación de la superficie anódica para pruebas electroquímicas.

Se desbastaron los ánodos por una de sus caras de mayor área superficial; la cara desbastada se lijo hasta lija 600, se limpiaron las probetas con agua destilada y se secaron con acetona. Las probetas fueron guardadas en bolsas de plástico con cierre hermético teniendo cuidado de no tocar la cara preparada previo a los ensayos electroquímicos.

4.4 Diseño de celda.

Para ahorrar tiempo de laboratorio y simplificar las conexiones, se diseñó una celda que tuviese las siguientes características:

- Permitiese determinar la capacidad de corriente de 10 ánodos conectados en serie y determinar su eficiencia, mediante el procedimiento DNV-RP-401.
- Obtener el espectro de impedancia mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en función del tiempo y de la corriente impuesta por el procedimiento DNV-RP-401.

Las dimensiones de la celda están dadas de la figura 4.3 a la 4.7, en la figura 4.8 se muestra a esta celda lista para las pruebas electroquímicas con los ánodos colocados en la cara lateral de esta, los cátodos de titanio en forma de malla y un electrodo de referencia de Calomel, la solución siempre fue cloruro de sodio al 3% en peso.

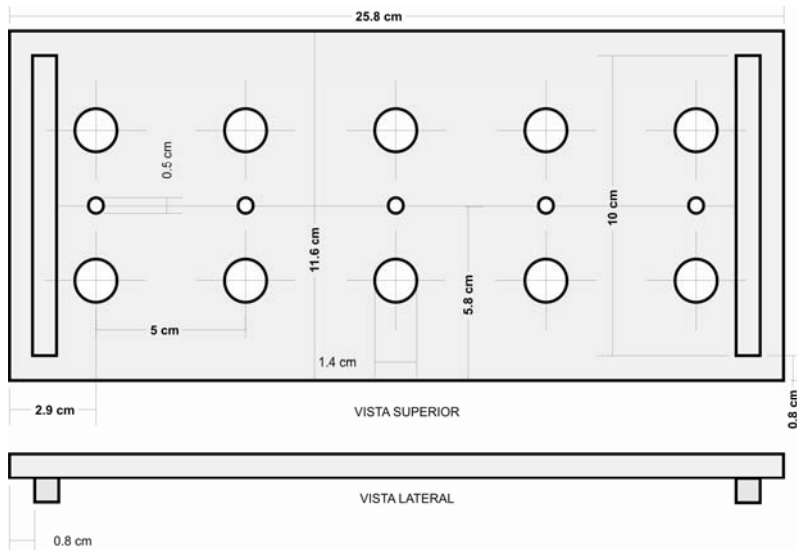


Figura 4.3. Tapa de la celda, los orificios de mayor diámetro fueron para el electrodo de referencia y los de menor diámetro para los cátodos.



Figura 4.4. Fondo de la celda.



Figura 4.5. Separadores.

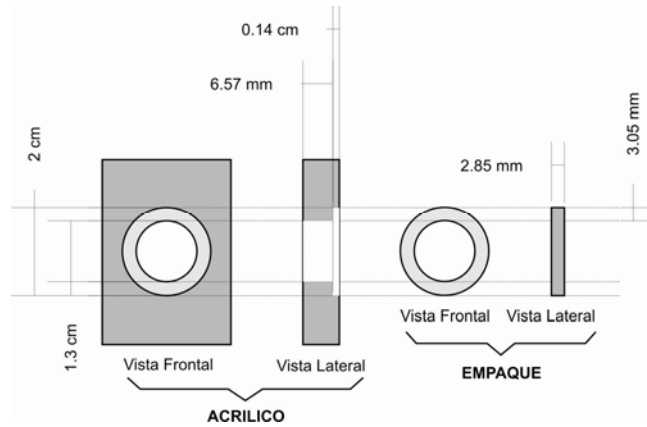


Figura 4.6. Dimensiones de los orificios laterales de la celda donde se colocaban los ánodos de sacrificio de Al-Zn-Mg.

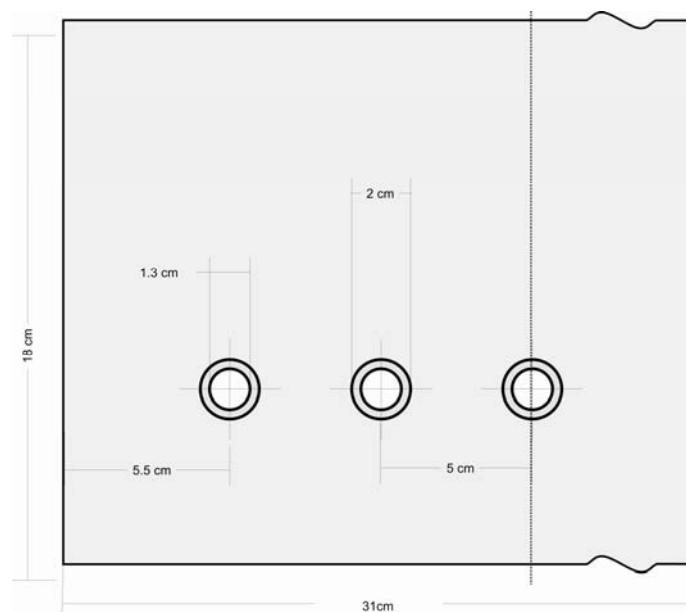


Figura 4.7. Parte de la pared lateral con los orificios donde se colocaban las probetas.

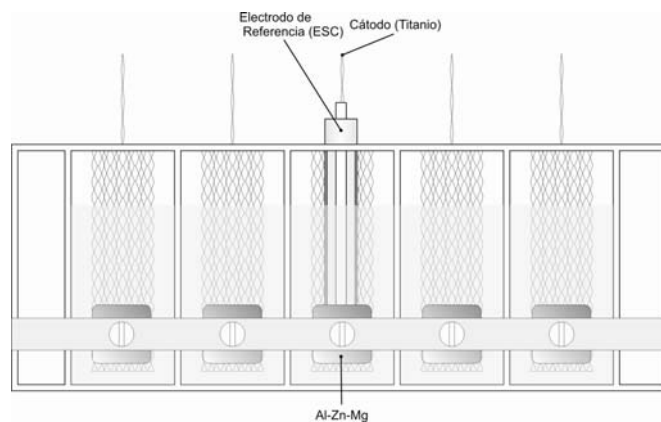


Figura 4.8. Vista lateral de la celda, la solución utilizada fue de 3% en peso de NaCl, el electrodo de referencia fue para las pruebas electroquímicas.

4.5 Preparación de la celda para las pruebas electroquímicas.

Se pesaron 31gr de cloruro de sodio y se vertieron en un matraz de un litro, posteriormente se aforaron y se mezcló perfectamente su contenido. Se guardó la solución en botellas de vidrio previamente lavadas y enjuagadas con agua. Lo anterior se repitió hasta obtener tres litros de cloruro de sodio, con una concentración aproximada de 3% en peso de cloruro de sodio. Evitando tocar los ánodos por la cara preparada, se instalaron en la celda de tal forma que la cara preparada de cada probeta se colocó apuntando hacia adentro de la misma, se aprisionaron firmemente con los tornillos de la celda hasta que quedara completamente sellada con los empaques. Se vertió la solución de cloruro de sodio en cada compartimiento de la celda hasta alcanzar 2/3 partes del volumen total de cada uno. Se revisó que no existieran fugas en los empaques de la solución, se examinó la zona de contacto entre la cara preparada de la probeta y la solución para detectar la presencia de burbujas, cuando se apreciaba que tenían burbujas, se retiraban succionándolas con una jeringa. Se liberaron todas las caras expuestas de cada probeta de estas burbujas. Se colocó la tapa de la celda con todos los contra electrodos de titanio y el electrodo de referencia.

4.6 Resistencia a la polarización.

Se montaron las probetas en la celda conforme lo explicado en la sección 4.5; la fuente de poder utilizada es marca VIMAR modelo PG-2EV, figura 4.9, el caimán negro del VIMAR se conectó al tornillo del ánodo, el caimán rojo se conecto al contra electrodo de titanio y el electrodo de referencia se enchufó a la punta electrométrica del potencióstato. Se giró la perilla de voltaje del potencióstato a 1V y la perilla junto al interruptor hasta Vrep, se esperó hasta que el potencial se estabilizara, el criterio fue que no cambiara el potencial en más de un minuto y se reporto ese valor. Con el potencióstato se le suministró un potencial catódico y anódico de 20mV a la probeta, primero el catódico y después el anódico, reportando el valor de corriente asociado a estos potenciales respectivamente.

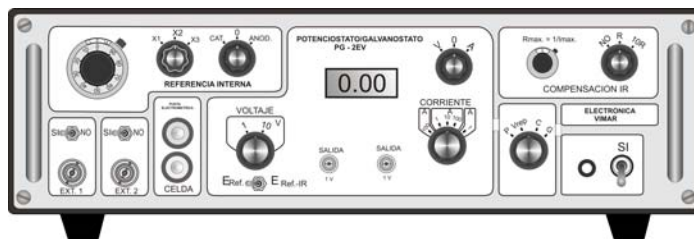


Figura 4.9. Potencióstato VIMAR PG-2EV utilizado en la prueba de RP.

4.7 Curvas de polarización.

El equipo utilizado fue un AUTO AC ACM Instruments, Figura 4.10, la prueba se realizó aplicando un barrido catódico de 200mV y anódico de 1000mV, con una velocidad de barrido de 60mV/minuto. Se conectó el potencióstato de la siguiente manera: la probeta se conectó a la terminal WE (Electrodo de trabajo) del equipo, el contra electrodo se conectó a la terminal AE (contraelectrodo) y el electrodo de referencia se conectó a la terminal RE (electrodo de referencia). En la computadora se establecieron las condiciones de experimentación y se llevaron a cabo las pruebas. Al terminar las pruebas se desconectó la

celda. Se desconectaron todos los caimanes de la celda, se retiró la solución, los ánodos, y se guardaron en bolsas herméticas.



Figura 4.10. Potenciostato ACM utilizado en la prueba de curvas de polarización.

4.8 Eficiencia, ensayo acelerado DNV-RP-401²¹.

Det Norske Veritas (DNV) es una fundación autónoma e independiente que tiene como objetivo salvaguardar la vida en medio ambiente marino. DNV clasifica, certifica, y verifica los servicios relacionados con la calidad de los barcos, unidades, instalaciones e industrias en las costas de todo el mundo y lleva a cabo investigaciones en relación de estas funciones. En lo que respecta al diseño de ánodos de sacrificio establece como criterio electroquímico, que un ánodo de sacrificio base aluminio debe tener una capacidad de drenaje de corriente al menos de 2500Ah/Kg y su potencial de circuito cerrado debe ser menor que -1.05V vs ESC. Además indica que en las pruebas para determinar la capacidad de drenaje de corriente se debe lograr que la corriente a través de la celda se ajuste para proveer densidades de corriente anódicas de acuerdo al siguiente esquema: día 1 a 1.5 mA/cm², día 2 a 0.4 mA/cm², día 3 a 4.0 mA/cm² y día 4 a 1.5 mA/cm². La densidad de corriente debe controlarse con una exactitud de 0.1mA/cm² y debe mantenerse por un periodo de 24 horas ± 1 hora. El total del tiempo de ensayo deberá ser de 96 horas ± 4 horas temperatura de 20°C ± 3°C, ver figura 4.11.

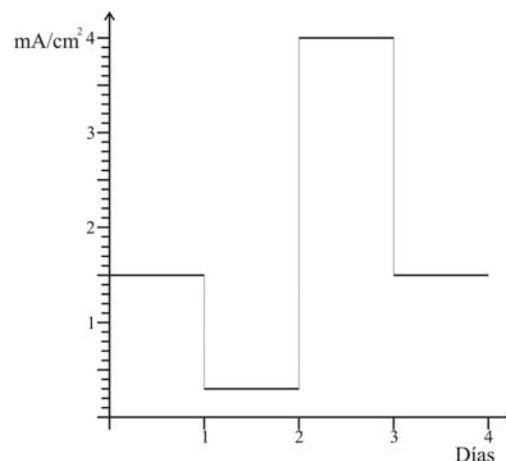


Figura 4.11. Procedimiento DNV RP 401.

Para realizar este procedimiento con las probetas de Al-Zn-Mg se utilizó la configuración de la figura 4.12, en esta se aprecian dos coulombímetros colocados al inicio y final del sistema y las celdas conectadas en serie, con los coulombímetros se obtuvo el promedio de la cantidad de corriente suministrada por la fuente de poder. En la figura 4.13

se representa la fuente de poder VIMAR modelo FCC-05 utilizada en el esquema de la figura 4.12.

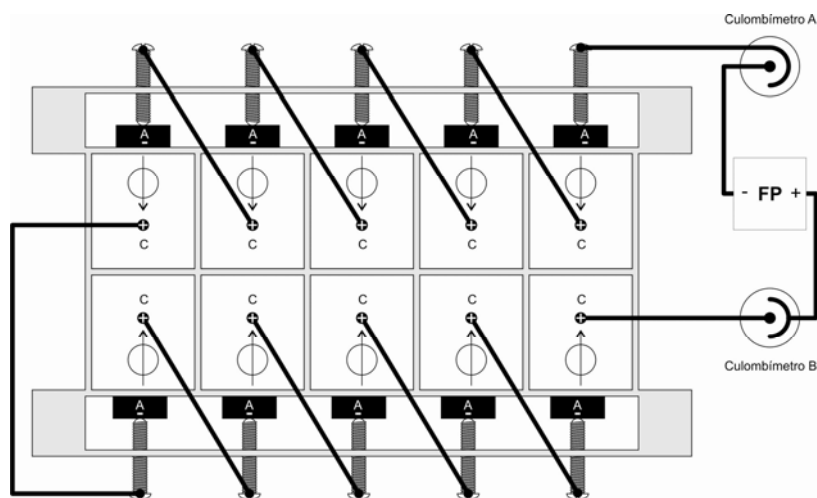


Figura 4.12. Esquema de las conexiones de celda, vista superior.

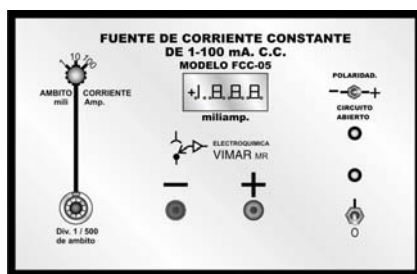


Figura 4.13 Fuente de corriente constante utilizada para el procedimiento DNV RP 401.

La preparación de los coulombímetros de cobre se realizó de la siguiente forma, se pesaron 67gr de sulfato de cobre y se disolvieron completamente en 200ml de agua destilada en un vaso de precipitados. Se agregaron posteriormente, 62ml de etanol absoluto y 27ml de ácido sulfúrico concentrado a la solución de sulfato de cobre. La solución se vertió en un matraz de 1000ml y se aforó con agua destilada. Se montaron los coulombímetros como se muestra en la figura 4.14, conectando en serie los ánodos que correspondieron al signo mas y el cátodo al signo menos de corriente.

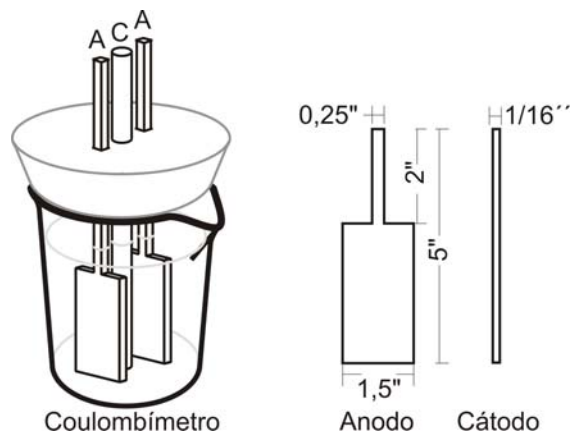


Figura 4.14 Coulombímetro.

Para determinar la capacidad de corriente y la eficiencia de estas probetas, se pesaban antes de aplicar el procedimiento DNV-PR-401, después de transcurridos los cuatro días se pesaban nuevamente y así por diferencia de peso se sabía cuanta masa había sido perdida en el ánodo. De las ecuaciones 50 y 51 del capítulo tres y de la capacidad de corriente promedio suministrada por la fuente de poder se obtenía la capacidad de drenaje de corriente y la eficiencia de los ánodos de Al-Zn-Mg.

4.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica¹⁸.

La técnica de impedancia electroquímica consiste en perturbar con una señal de potencial E senoidal a una media celda dada en un sistema de tres electrodos y esta responde con corriente I , figura 4.15, la señal de perturbación utilizada fue dada por la ecuación 4.1. E_o se llama la amplitud de la señal de perturbación.

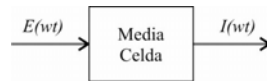


Figura 4.15 Impedancia electroquímica.

$$E(wt) = E_o \cos(wt) \quad (4.1)$$

Donde w es la frecuencia angular dada en radianes entre segundo, se define como la ecuación 4.2, f es la frecuencia en Hertz.

$$w = 2\pi f \quad (4.2)$$

En los capítulos previos se hizo notar que un sistema electroquímico se comporta linealmente si las polarizaciones son muy pequeñas, en términos eléctricos, si para dos señales de entrada E_1 y E_2 el sistema responde con I_1 e I_2 respectivamente, entonces para una señal de entrada $E_1 + E_2$ y una cE_1 , donde c es una constante el sistema deberá responder con $I_1 + I_2$ y cI_1 respectivamente. Si esto ocurre, entonces la señal de salida para la ecuación 4.1 deberá corresponder a la ecuación 4.3.

$$I(wt) = I_o \cos(wt - \phi) \quad (4.3)$$

Donde ϕ es la fase, es decir, la señal de salida sufre un desfase debido a los elementos capacitivos que se encuentran en la red, este ángulo puede ir de 0 grados a 90 grados, figura 4.16.

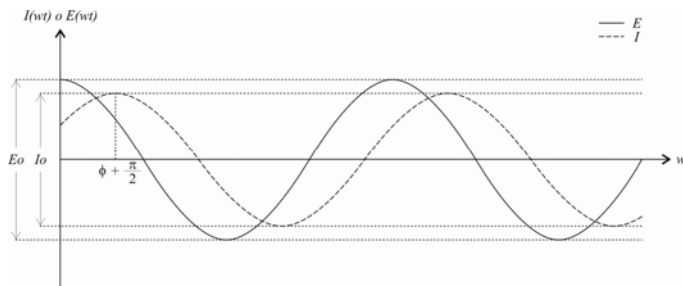


Figura 4.16. Señal de entrada y de salida contra wt .

Por lo que la impedancia se calcula con la ecuación 4.4.

$$Z(\omega t) = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} \quad (4.4)$$

Los sistemas electroquímicos no cumplen que las impedancias de los elementos que conforman su red sean constantes con el tiempo, pero se asume que no cambian mucho con respecto al tiempo.

Para cada probeta se determinó su espectro de impedancia utilizando un equipo Gamry modelo SR810DSP de Stanfords Research Systems, figura 4.17, en un medio de 3% en peso en cloruro de sodio con el sistema de tres electrodos clásico, el electrodo de referencia fue el de calomel.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes: frecuencia inicial 100000Hz, frecuencia final 0.01Hz, amplitud de frecuencia 10mV y 10puntos por década. Se obtuvieron los espectros de impedancia en función del tiempo para cada probeta.

Se analizó el comportamiento de las medias celdas con esta técnica cuando estaban impuestas las condiciones del procedimiento DNV RP 401, el sistema utilizado se ilustra en la figura 4.17. Con el software Zview, se analizaron la función de transferencia asociada a cada probeta.

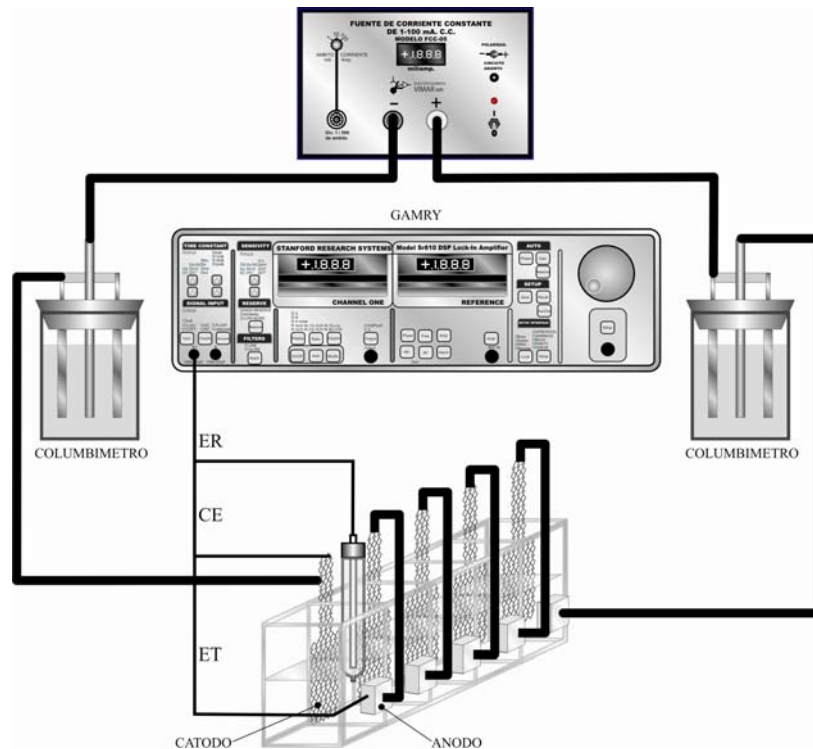


Figura 4.17. Esquema de conexiones para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica para el procedimiento DNV RP 401.

Análisis de resultados.

5.1 Resistencia a la polarización.

En el gráfico 5.1 se pueden apreciar los resultados de la resistencia a la polarización de cada probeta ensayada, el valor más alto fue dado por la probeta R4A con un valor de $513\Omega\text{cm}^2$ y el menor R1B con $119\Omega\text{cm}^2$, el promedio de todas las R_p fue de $281\Omega\text{cm}^2$.

En ese mismo gráfico se puede apreciar la gran dispersión de los resultados obtenidos, no resulta claro saber si la relación entre el contenido de zinc y el de magnesio afectan o no a la resistencia a la polarización, más aún, si realmente fuese determinante esta variable en el valor de resistencia a la polarización, sería necesario saber, por lo tanto, cual relación de las cuatro ensayadas consigue un valor de R_p que sea el menor.

Para responder al menos la primera interrogante se recurrió al modelo de diseño unifactorial completamente aleatorizado²³, la variable de respuesta fue la R_p de cada probeta mientras que el factor se considero la relación entre zinc y magnesio, R , tomando los cuatro casos de este trabajo: el caso en que esta relación fuera aproximadamente 0.87 que corresponde a las probetas R1, 0.92 que corresponde a las probetas R2, 1.26 que corresponde a las probetas R3 y 1.33 que corresponde a las probetas R4.

Como es recomendado en diseño de experimentos se construye la tabla 5.1 con las observaciones, en este caso el valor de R_p , de acuerdo a los niveles, cuatro en este trabajo, que son las relaciones mencionadas en el párrafo de arriba.

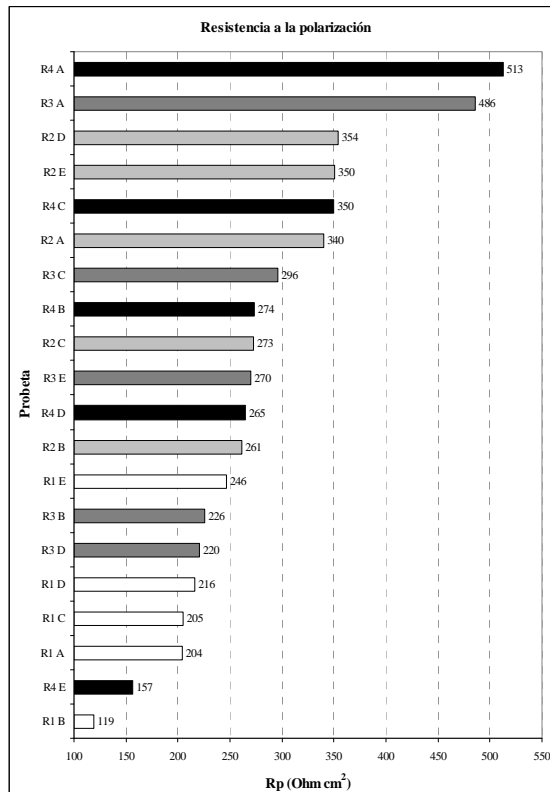


Gráfico 5.1) Resistencia de polarización de cada probeta.

Tabla de observaciones. 5.1.

Nivel	Observaciones	Totales	Promedios
1	$y_{11} \ y_{12} \ \dots \ y_{1n}$	$y_{1.}$	$\bar{y}_{1.}$
2	$y_{21} \ y_{22} \ \dots \ y_{2n}$	$y_{2.}$	$\bar{y}_{2.}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
a	$y_{a1} \ y_{a2} \ \dots \ y_{an}$	$y_{a.}$	$\bar{y}_{a.}$
		$y_{..}$	$\bar{y}_{..}$

Con la tabla 5.1 se construye la tabla ANOVA dada en la tabla 5.2.

Tabla de ANOVA. 5.2.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	$SS_{Tratamiento}$	$a-1$	$MS_{Trata} = \frac{SS_{Tratamiento}}{a-1}$	$F_O = \frac{MS_{Tratamiento}}{MS_{Error}}$
Del error	SS_{Error}	$N-a$	$MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{N-a}$	
Total	SS_{Total}	$N-1$		

Donde: $SS_{Total} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$, $SS_{Tratamiento} = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i.}^2}{n_i} - \frac{y_{..}^2}{N}$ y $SS_E = SS_{Total} - SS_{Tratamiento}$

Se rechaza a la hipótesis nula a nivel α cuando $F_O > F_{\alpha, a-1, N-a}$. donde $F_{\alpha, a-1, N-a}$ se da en tablas.

Para el caso de la resistencia a la polarización la tabla de observaciones se da en la tabla 5.3, la tabla ANOVA asociada a esta es la tabla 5.4.

Tabla de observaciones Rp. 5.3.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	204	119	205	216	246	991	198
R2	340	261	273	354	350	1578	316
R3	486	226	296	220	270	1498	300
R4	513	274	350	265	157	1558	312
						5624	281

Tabla de Anova, Rp. 5.4.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	46688	3	15563	1.859
Del error	133939	16	8371	
Total	180627	19		

De tablas²³ $F_{0.05, 3, 16}$ es 3.24, por lo que en este caso $F_0 < F_{\alpha, a-1, N-a \cdot j}$, entonces se acepta la hipótesis nula, es decir, la relación entre el contenido de peso de zinc entre el magnesio no afecta el valor de Rp.

5.2 Curvas de polarización.

Del gráfico 5.2 al 5.5 se dan las curvas de polarización obtenidas para las probetas R1, R2, R3 y R4 respectivamente, en casi todas las probetas (menos la R1C y R3E) se puede apreciar una zona de pasivación, que en algunos casos es muy marcado como en el caso de las probetas R3 y en menor medida en las probetas R1.

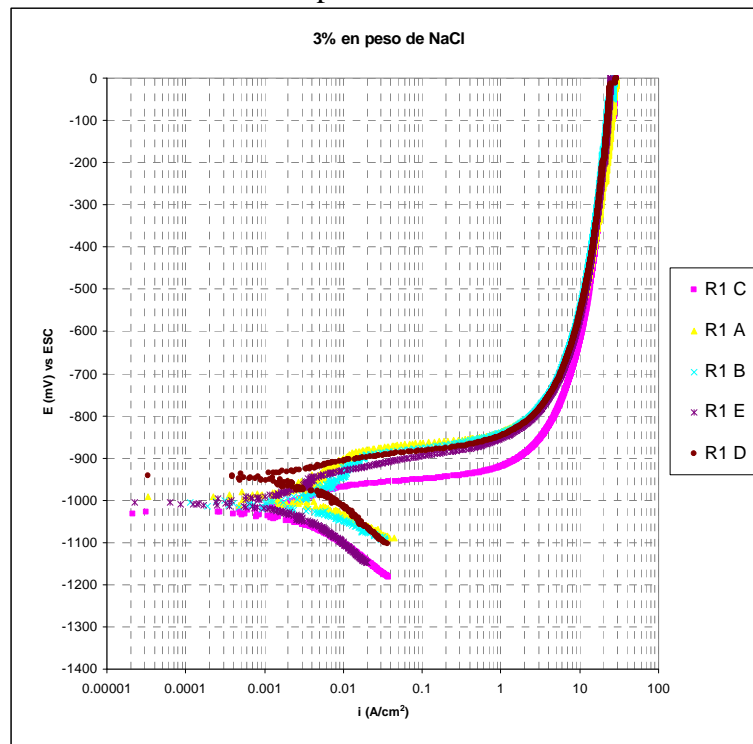


Gráfico 5.2) Curva de polarización de las probetas R1.

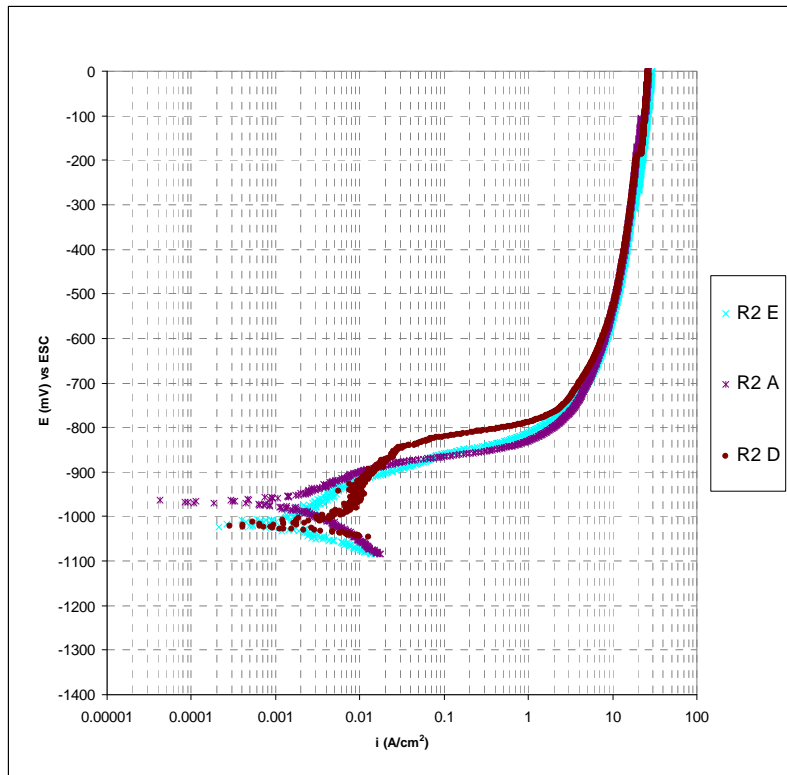


Gráfico 5.3) Curva de polarización de las probetas R2.

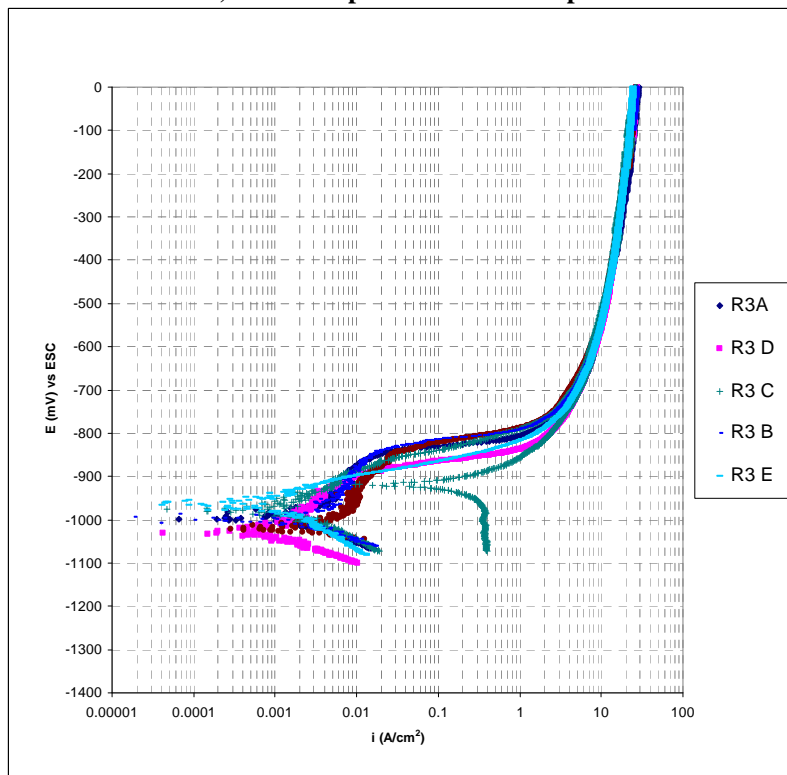


Gráfico 5.4) Curva de polarización de las probetas R3.

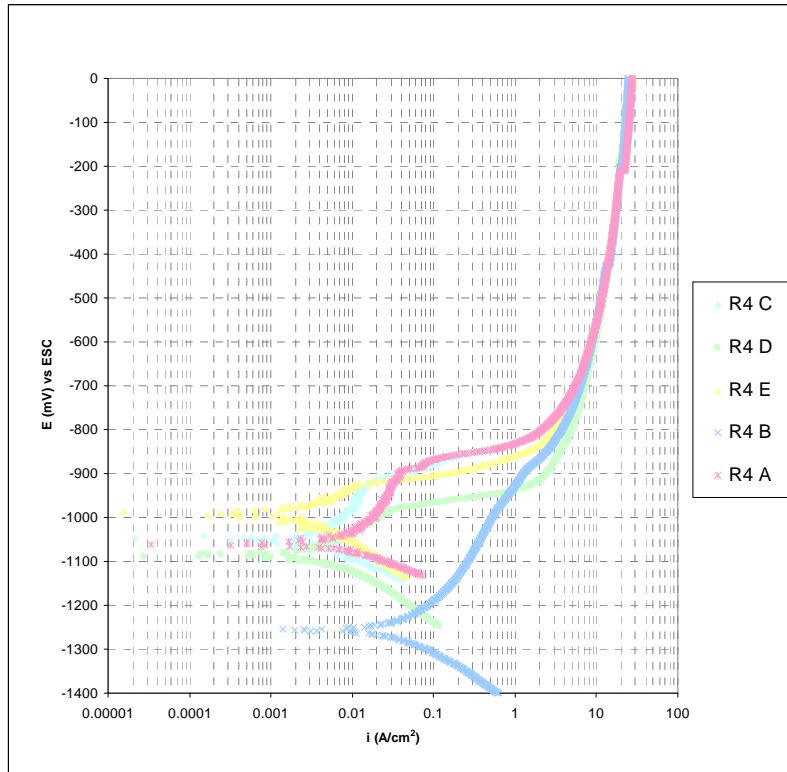


Gráfico 5.5) Curva de polarización de las probetas R4.

De las curvas de polarización de las figuras 5.2 a la 5.5 se calcularon la corriente de corrosión, potencial de corrosión, potencial de reposo, pendiente catódica y anódica. Los resultados de estas variables se dan en las gráficas 5.6 y 5.7.

La probeta R3B obtuvo la menor corriente de corrosión con un valor de $1.62E-08A/cm^2$ mientras que el valor más alto lo obtuvo la probeta R4B con $6.73E-05A/cm^2$, la probeta R3E obtuvo el mayor potencial de corrosión con $-0.957V$ vs ESC, mientras que la probeta R4B obtuvo el menor potencial de corrosión con un valor de -1.256 , figura 5.6. Las probetas R1B, R3B, R4E, R1A, R3C R2A y R3E ni siquiera se aproximan al valor de potencial mínimo especificado por DNV como mínimo, el resto si lo hace.

El máximo potencial de reposo corresponde a la probeta R2D con $-845mV$ vs ESC, mientras que el menor fue de la probeta R4B con un potencial de $-1202mV$ vs ESC, aquí es mucho más drástico el cambio de potencial que el anterior, pues solo las probetas R2B, R4D y R4B dan los valores mínimos para ser utilizados como ánodos de sacrificio.

En cuando a la pendiente anódica, la probeta R4B obtuvo el menor valor de pendiente con un valor de $-0.2495V/dec$, mientras que la probeta R2A obtuvo el valor más grande con un valor de $-0.0386V/dec$.

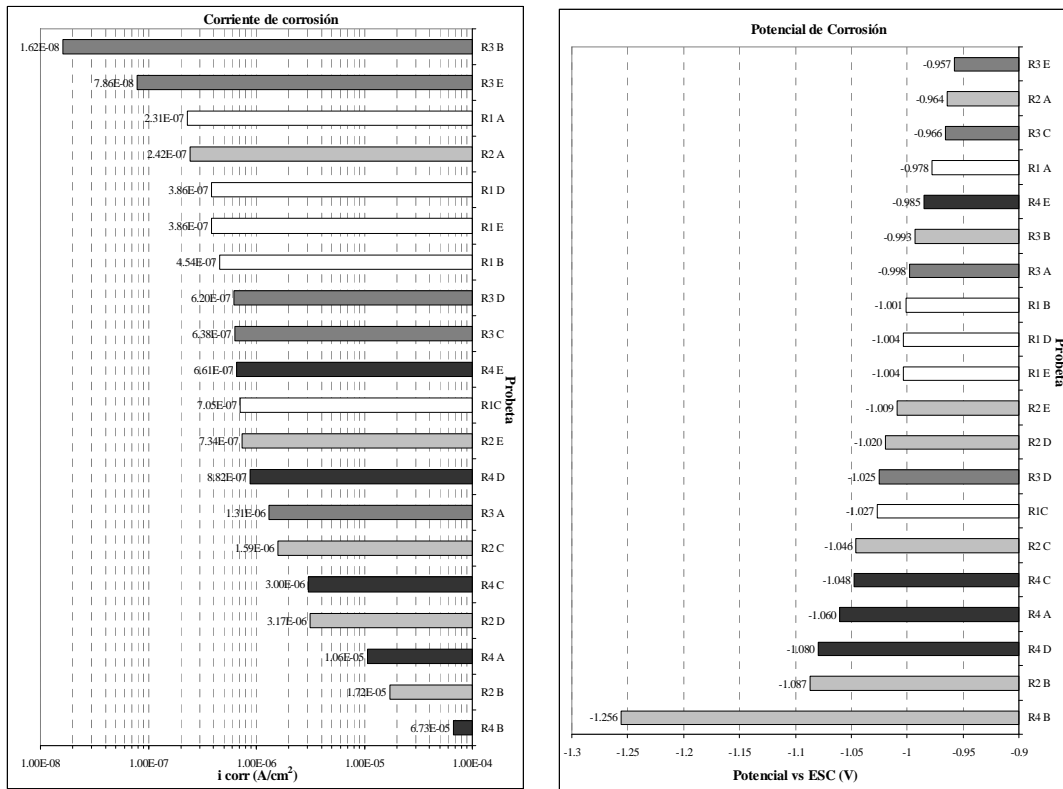


Gráfico 5.6) Corriente de corrosión de cada probeta y potencial de corrosión de cada probeta.

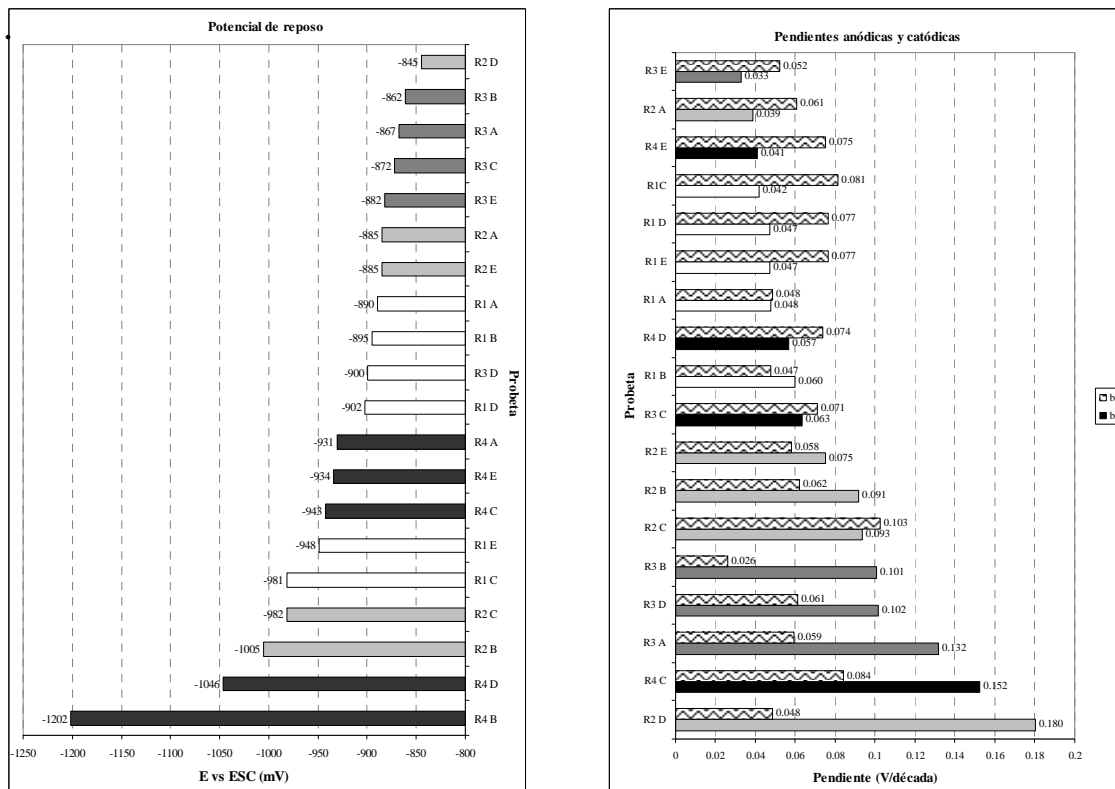


Gráfico 5.7) Potencial de reposo y pendiente catódica y anódica para cada probeta.

Las tablas de la 5.5 a la 5.12, se hace un estudio ANOVA de los parámetros discutidos en la página anterior.

Tabla de observaciones, *potencial de reposo*. 5.5.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	-890	-895	-981	-902	-948	-4617	-923
R2	-885	-1005	-982	-845	-885	-4602	-920
R3	-867	-862	-872	-900	-882	-4383	-877
R4	-931	-1202	-943	-1046	-934	-5055	-1011
						-18658	-933

Tabla de Anova, *potencial de reposo*. 5.6.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	47664	3	15888	3.131
Del error	81181	16	5074	
Total	128845	19		

Tabla de observaciones, *potencial de corrosión*. 5.7.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	-978	-1001	-1004	-1004	-1004	-5013	-1003
R2	-964	-1087	-1046	-1020	-1009	-5126	-1025
R3	-998	-993	-966	-1025	-957	-4940	-988
R4	-1060	-1256	-1048	-1080	-985	-5429	-1086
						-20508	-1025

Tabla de Anova, *potencial de corrosión*. 5.8.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	27857	3	9286	2.765
Del error	53726	16	3358	
Total	81583	19		

Tabla de observaciones, *corriente de corrosión*. 5.9.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	2.31E-7	4.54E-7	7.05E-7	3.86E-7	3.85E-7	2.16E-6	4.33E-7
R2	2.42E-7	1.72E-5	1.59E-6	3.17E-6	7.34E-7	2.30E-5	4.59E-6
R3	1.31E-6	1.62E-8	6.38E-7	6.20E-7	7.86E-8	2.67E-6	5.33E-7
R4	1.06E-5	6.73E-5	3.00E-6	8.82E-7	6.61E-7	8.25E-5	1.65E-5
						1.10E-4	5.51E-6

Tabla de Anova, *corriente de corrosión*. 5.10.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	8.61E-10	3	2.87E-10	1.312
Del error	3.50E-9	16	2.19E-10	
Total	4.36E-9	19		

Tabla de observaciones, *pendiente anódica* 5.11.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	0.0478	0.0596	0.0418	0.0474	0.0474	0.244	0.049
R2	0.0386	0.0915	0.0934	0.1803	0.0751	0.479	0.096
R3	0.1317	0.1007	0.0634	0.1016	0.0329	0.430	0.086
R4	0.272	0.2495	0.1524	0.0567	0.0408	0.771	0.154
						1.924	0.096

Tabla de Anova, *pendiente anódica*. 5.12.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	0.0285	3	0.00951	2.45082
Del error	0.0621	16	0.00388	
Total	0.0906	19		

De manera análoga al caso de la resistencia a la polarización, en cada uno de los factores analizados, el valor de F_o de cada uno cumple que es menor que $F_{0.05, 3, 16}$ (3.24) dado en tablas, esto es indicativo de que la hipótesis nula es aceptada, es decir, el contenido de peso de zinc entre el magnesio no afecta el potencial de corrosión, el potencial de reposo, la corriente de corrosión y la pendiente anódica.

5.3 Espectros de Impedancia Electroquímica.

Del gráfico 5.7 al 5.25 se dan los espectros de impedancia obtenidos para cada probeta y para cada día del ensayo DNV-RP-401.

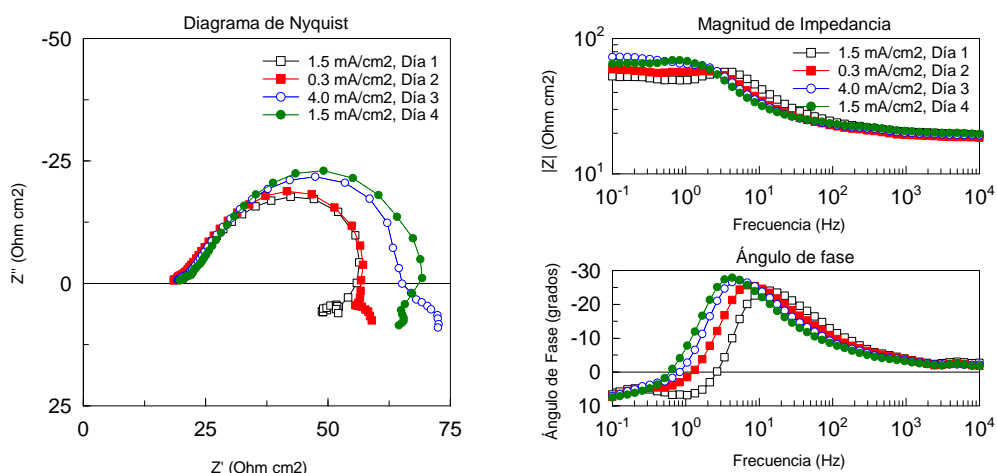


Gráfico 5.7) EIS R1A.

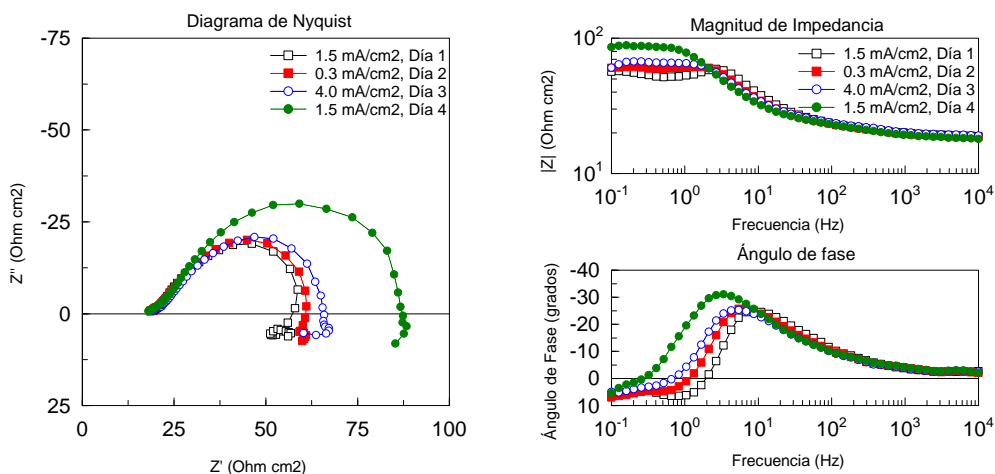


Gráfico 5.8) EIS R1B.

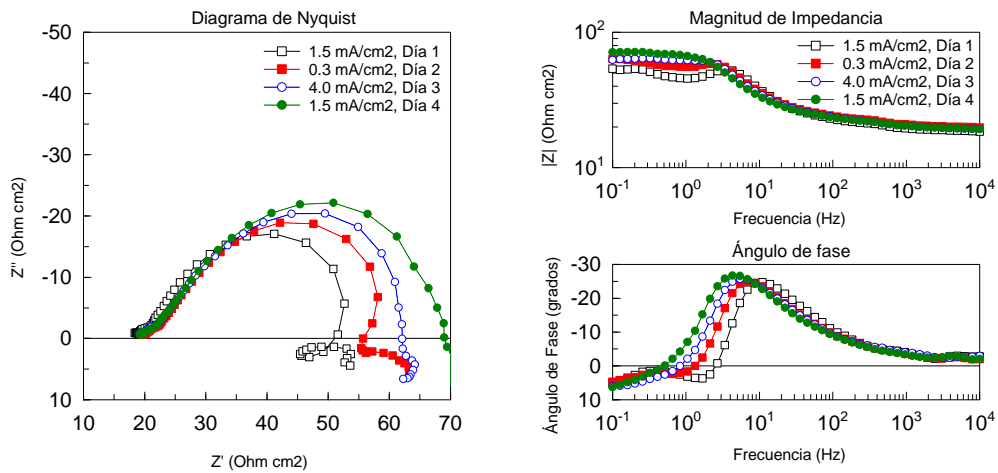


Gráfico 5.9) EIS R1C.

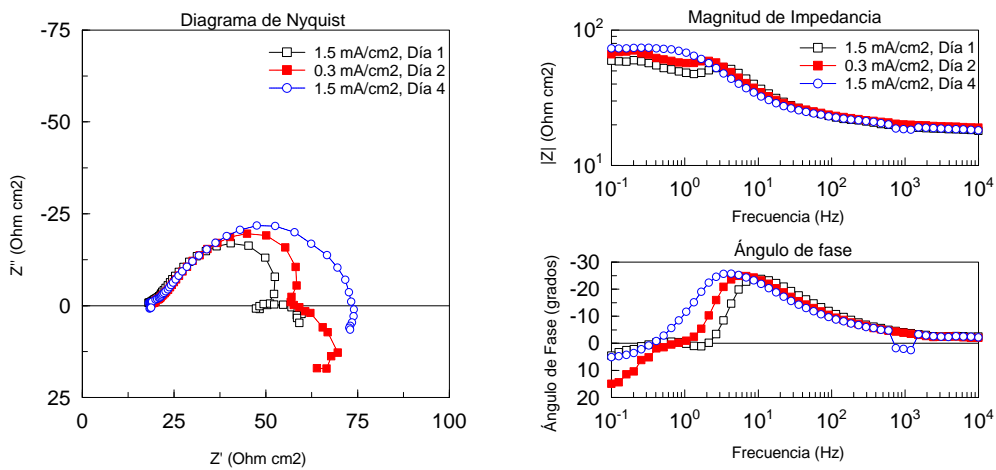


Gráfico 5.10) EIS R1D.

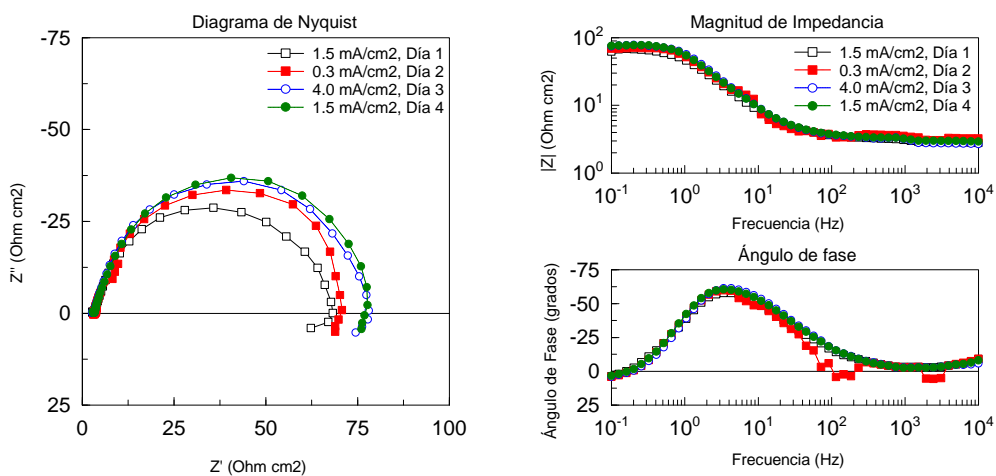


Gráfico 5.11) EIS R1E.

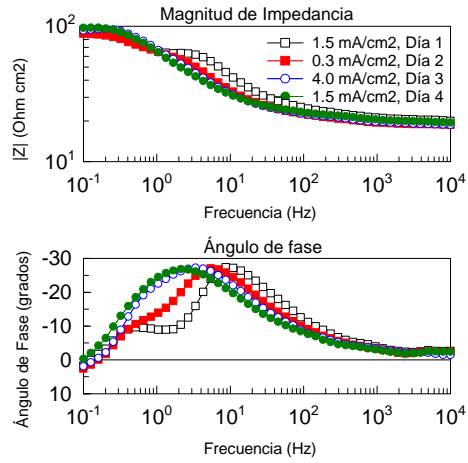
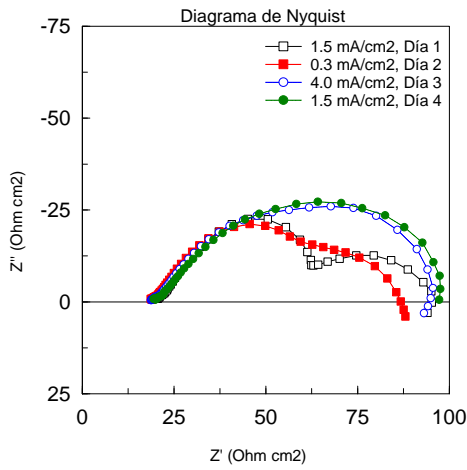


Gráfico 5.12) EIS R2A.

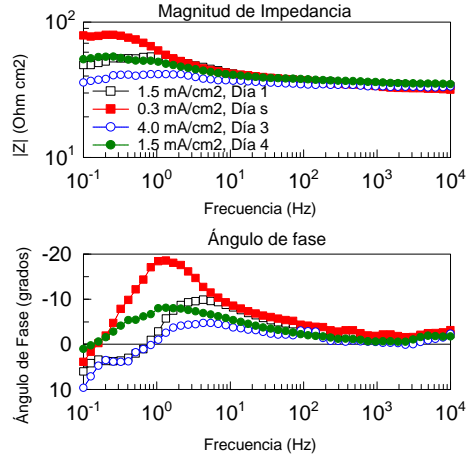
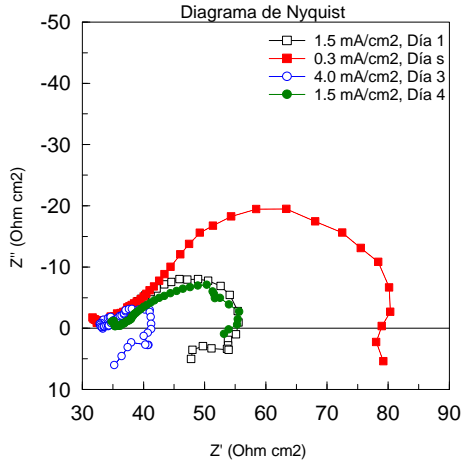


Gráfico 5.13) EIS R2B.

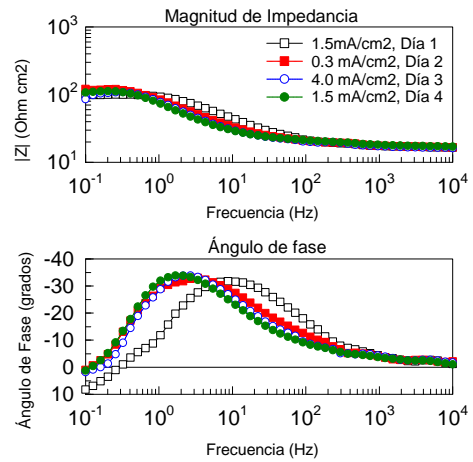
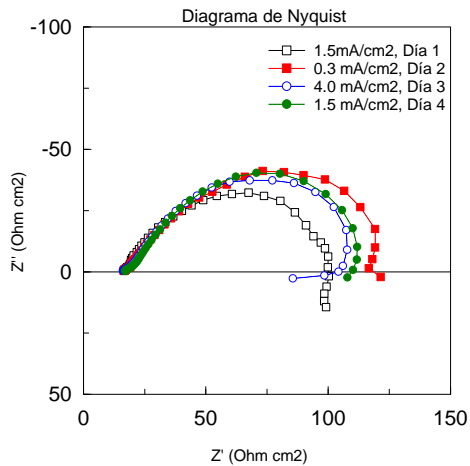


Gráfico 5.14) EIS R2D.

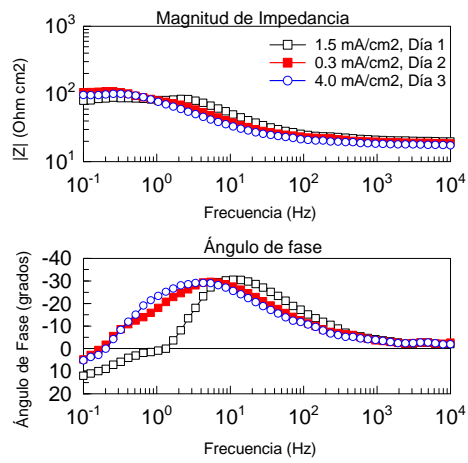
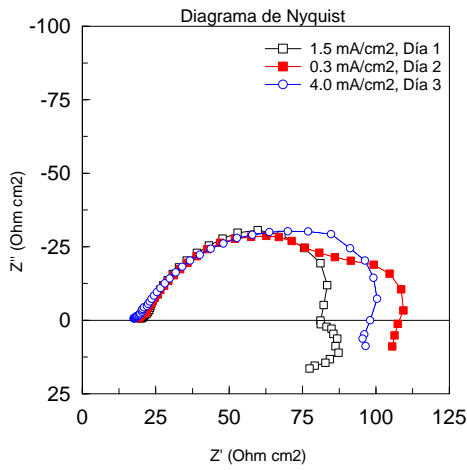


Gráfico 5.15) EIS R2E.

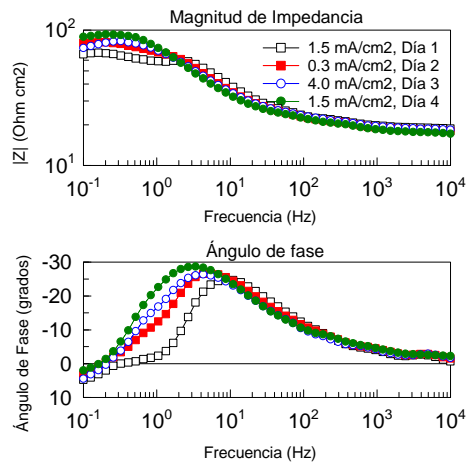
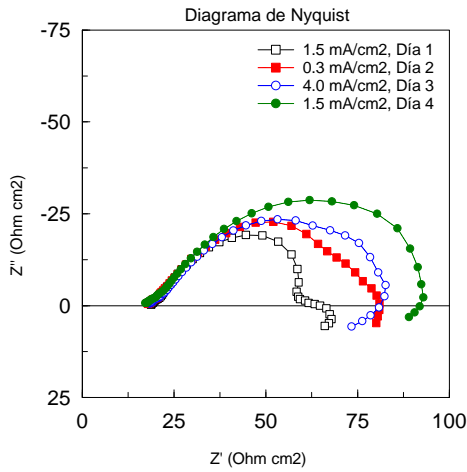


Gráfico 5.16) EIS R3A.

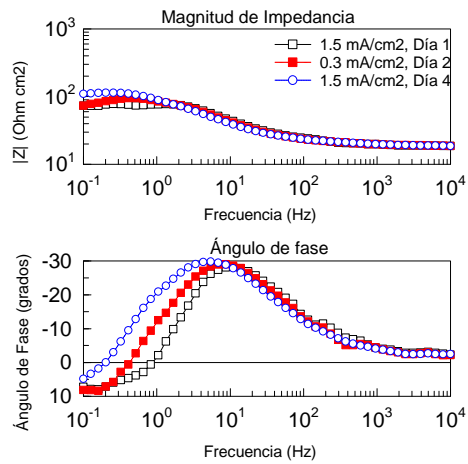
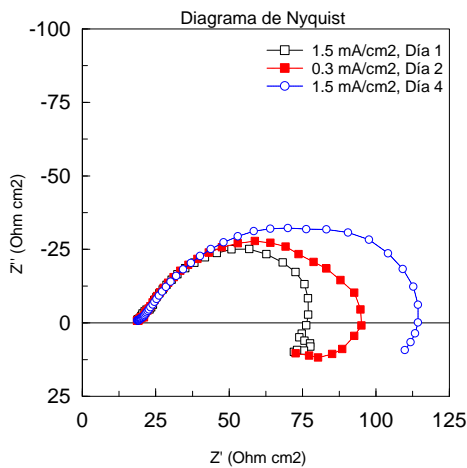


Gráfico 5.17) EIS R3B.

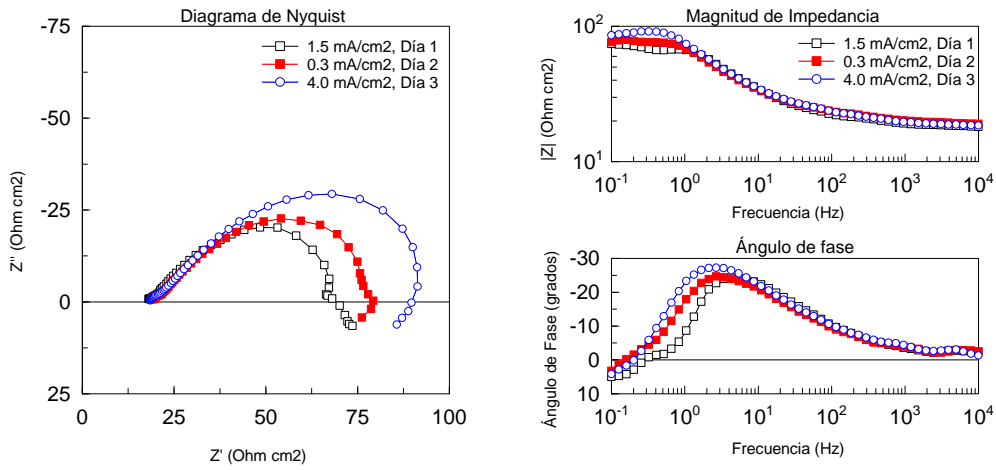


Gráfico 5.18) EIS R3C.

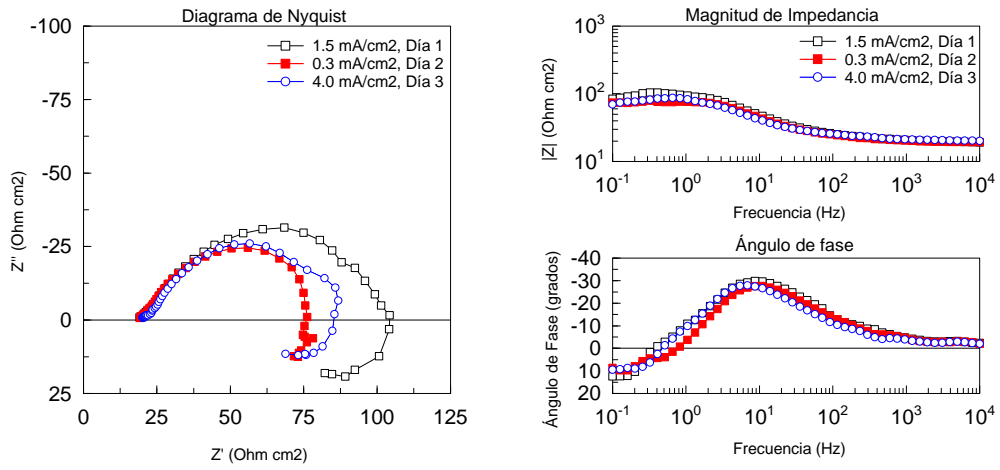


Gráfico 5.19) EIS R3D.

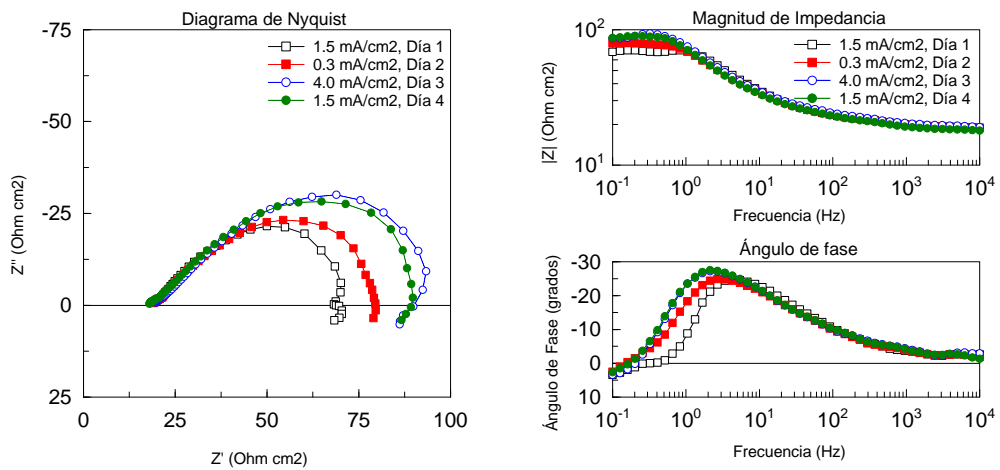


Gráfico 5.20) EIS R3E.

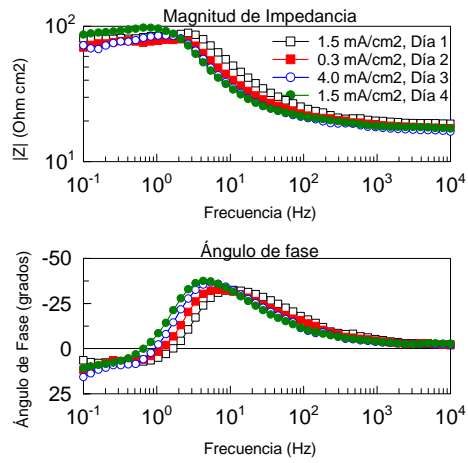
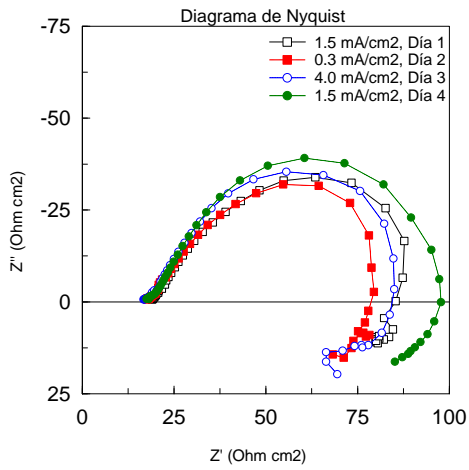


Gráfico 5.21) EIS R4A.

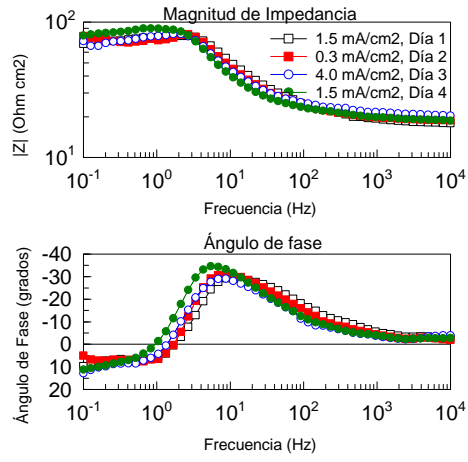
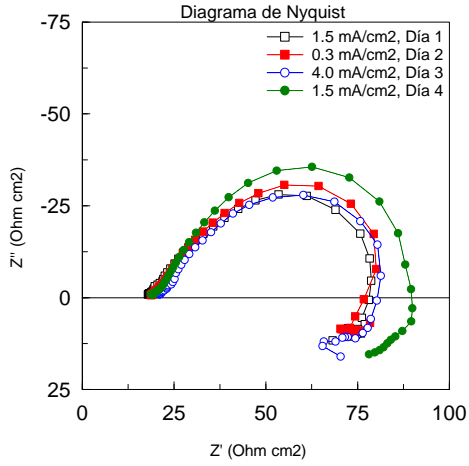


Gráfico 5.22) EIS R4B.

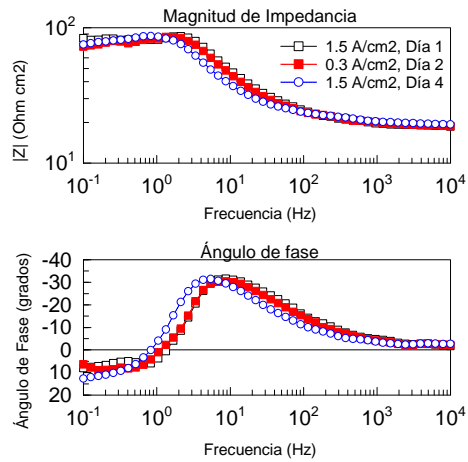
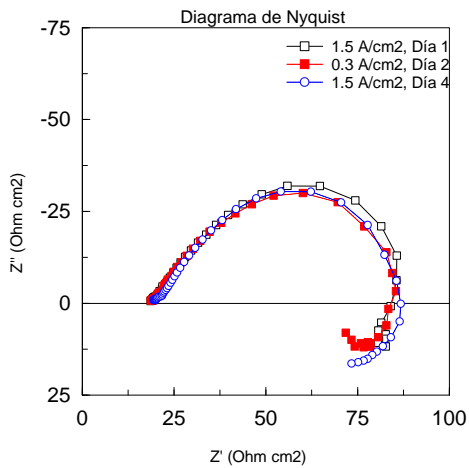


Gráfico 5.23) EIS R4C.

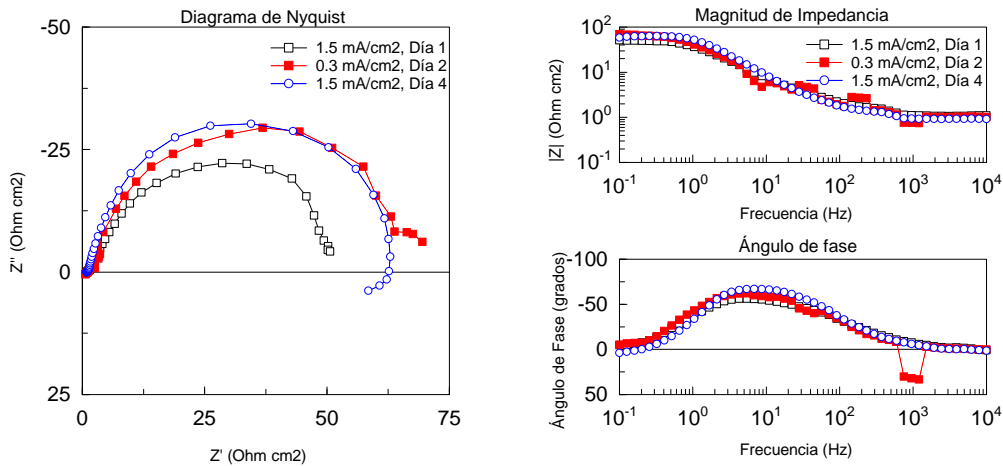


Gráfico 5.24) EIS R4D.

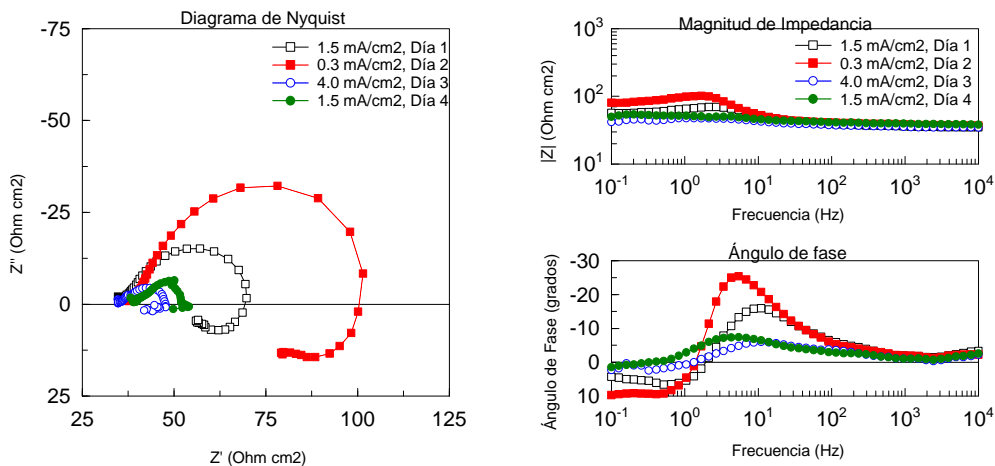


Gráfico 5.25) EIS R4E.

Comparando los espectros de impedancia experimentales con el teórico dado en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 del capítulo tres, se puede apreciar que todos los espectros de impedancia de las probetas, exceptuando a las probetas R2A, R2B y R4E, se comportan de forma similar que el espectro teórico que se obtiene al variar R_{tc} , figura 3.4, esto se aprecia porque el semicírculo de altas frecuencias no cambia con respecto al de bajas frecuencias de todas estas probetas.

Sin embargo, lo que resulta interesante es que el semicírculo de bajas frecuencias aumenta su diámetro, contrario a lo deseado en un ánodo de sacrificio, se puede afirmar por tanto, que lo que esta aumenta en mayor medida es el valor de R_{tc} . Como consecuencia de lo anterior, la reacción redox se lleva cada vez más lento y esto es un indicio que estos ánodos se pasivaron.

Una observación adicional a estos casos es que este cambio de R_{tc} es independiente de la corriente impuesta en el ensayo DN-RP-401, no hay una afectación en el diámetro del

semicírculo de bajas frecuencias en función de esta corriente, crece conforme el tiempo aumenta y en algunos casos no cambia como en las probetas R1E, R2D y R4C.

Esto último, queda mas claro si se toma por ejemplo el espectro de impedancia de la probeta R1E y se encuentran los valores de resistencia y capacitancia asociados a cada semicírculo, figura 5.26, donde R1 y C1, corresponden a la resistencia y capacitancia del semicírculo de altas frecuencias y R2 y C2, corresponden a la resistencia y capacitancia del semicírculo de bajas frecuencias.

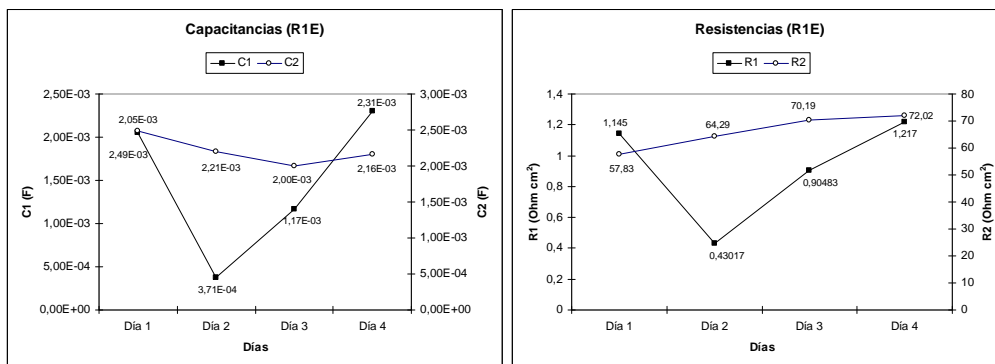


Gráfico 5.26) Resistencias y capacitancias asociadas a los semicírculos del espectro de impedancia de la probeta R1E.

Como evidencia adicional a la pasivación de estas probetas se ve la clásica transición activo-pasivo del espectro de impedancia de cada una de estas probetas a frecuencias pequeñas, esta transición activo-pasivo es atribuida a la formación de una monocapa de oxígeno adsorbido en la superficie o la formación de una película de óxido en la superficie, en ambos casos el aluminio es aislado del electrolito y por lo tanto el valor de corriente cae rápidamente¹⁸.

El espectro de impedancia de la probeta R2A es muy similar al caso donde cambia el valor de la Rp, figura 3.4 capítulo 3, ya que el semicírculo de altas frecuencias decrece mientras que el de bajas frecuencias aumenta, en este caso el valor de Rp aumenta con el tiempo, esto indica de nuevo que el ánodo sufre una pasivación, pero no tan marcada como en los casos anteriores, incluso la transición activo pasivo es apenas visible en comparación a los otros casos.

Los dos casos mas importantes en este trabajo fueron los casos de las probetas R2B y en especial de la probeta R4E, en ambos casos su comportamiento se asimila al caso que varía Ro, esto se concluye por el cambio uniforme en el diámetro de ambos semicírculos, mas aún, el valor de Ro disminuye con respecto al tiempo, una clara evidencia de la activación de estas probetas pues la resistencia de la capa de óxido disminuye. Se aprecia que a un cambio de corriente impuesta entonces cambia el tamaño del espectro de impedancia, a diferencia de los casos anteriores, figuras 5.27 y 5.28.

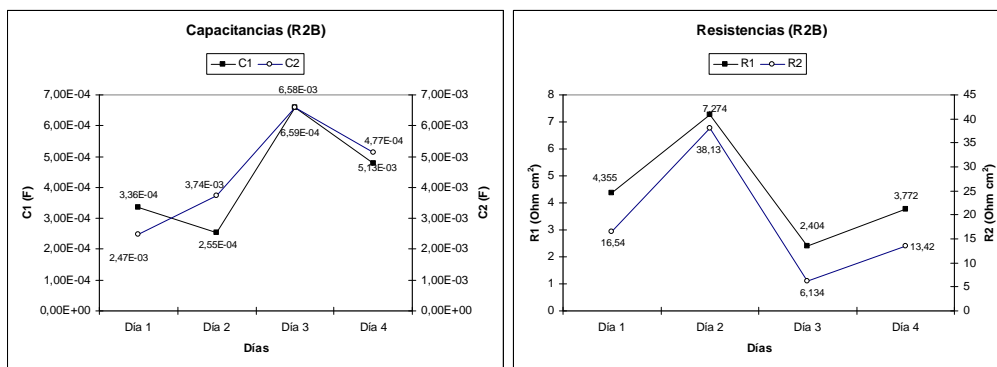


Gráfico 5.27) Resistencias y capacitancias asociadas a los semicírculos del espectro de impedancia de la probeta R2B.

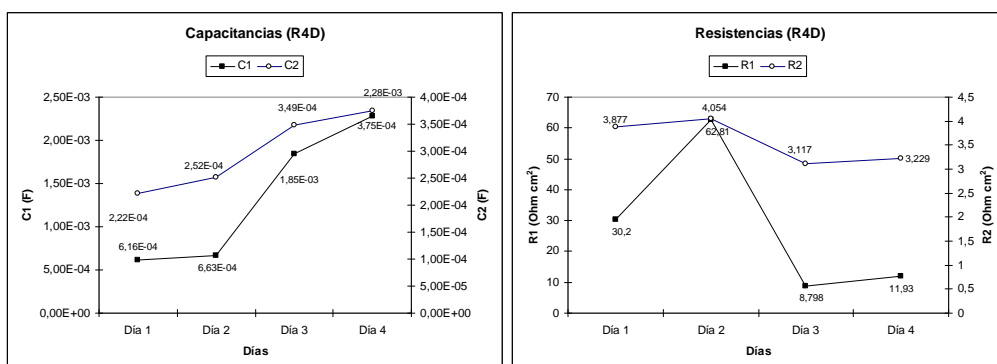


Gráfico 5.28) Resistencias y capacitancias asociadas a los semicírculos del espectro de impedancia de la probeta R4D.

5.4 CDC y eficiencia.

En la tabla 5.13 y en el gráfico 5.29 se reportan los valores de eficiencia y de capacidad de drenaje experimental obtenidos por el procedimiento DNV-RP-401, la probeta R4E presenta el valor más alto con 87.35% de eficiencia y una CDC de 2603Ahr/Kg y la menor fue para la probeta R2D con 75.3% de eficiencia, la probeta R2B obtuvo una eficiencia de 84.25.

Tabla de eficiencia y CDC experimentales. 5.13.

	R1A	R1B	R1C	R1D	R1E
Eficiencia	82.5	81.63	76.34	82.31	76.11
CDC (Ahr/Kg)	2459	2433	2275	2453	2268
	R2A	R2B	R2C	R2D	R2E
Eficiencia	78.78	84.25	79.96	75.3	76.32
CDC (Ahr/Kg)	2348	2511	2383	2244	2274
	R3A	R3B	R3C	R3D	R3E
Eficiencia	80.01	77.58	78.99	79.57	77.30
CDC (Ahr/Kg)	2384	2312	2354	2371	2304
	R4A	R4B	R4C	R4D	R4E
Eficiencia	78.80	79.03	80.21	79.71	87.35
CDC (Ahr/Kg)	2348	2355	2390	2375	2603

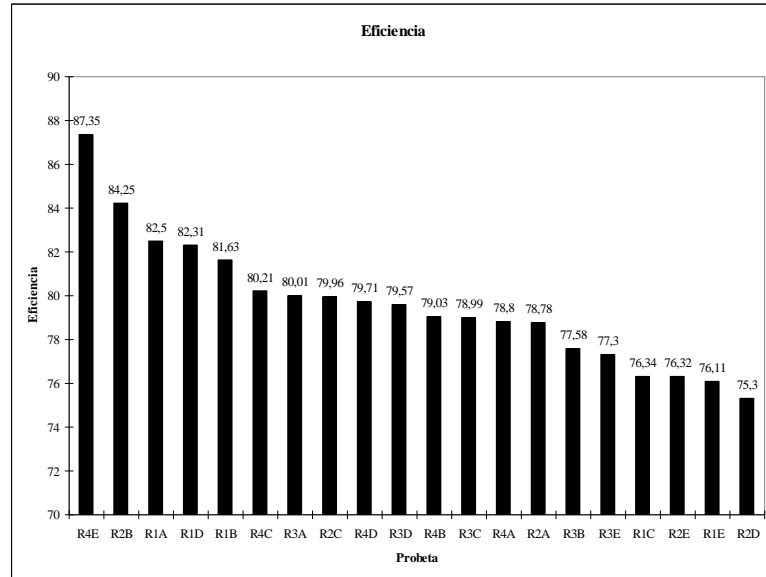


Gráfico 5.29) Eficiencia y CDC de cada probeta.

En la tabla 5.14 y 5.15 se dan las tablas de observaciones de eficiencia y la tabla ANOVA, respectivamente.

Tabla de observaciones *Eficiencia*. 5.14.

Nivel	Observaciones					Totales	Promedios
	A	B	C	D	E		
R1	82.50	81.63	76.34	82.31	76.11	399	79.78
R2	78.78	84.25	79.96	75.30	76.32	395	78.92
R3	80.01	77.58	78.99	79.57	77.30	393	78.69
R4	78.80	79.03	80.21	79.71	87.35	405	81.02
						1592	79.60

Tabla de Anova, *Eficiencia*. 5.15.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	16.68	3	6	0.597
Del error	149	16	9	
Total	165.68	19		

De tablas $F_{0.05, 3, 16}$ es 3.24, por lo que en este caso $F_O < F_{\alpha, a-1, N-a}$, entonces se acepta la hipótesis nula, es decir, la relación entre el contenido de peso de zinc entre el magnesio **no** afecta el valor de eficiencia.

5.5. Microestructura.

La imagen 5.1 muestra la morfología distintiva encontrada en las probetas estudiadas en este trabajo, fueron granos equiaxiales de aproximadamente $200\mu\text{m}$, los granos equiaxiales blancos eran solución sólida $\alpha\text{-Al}$ mientras que las zonas oscuras se encontraba la precipitación del eutéctico τ .

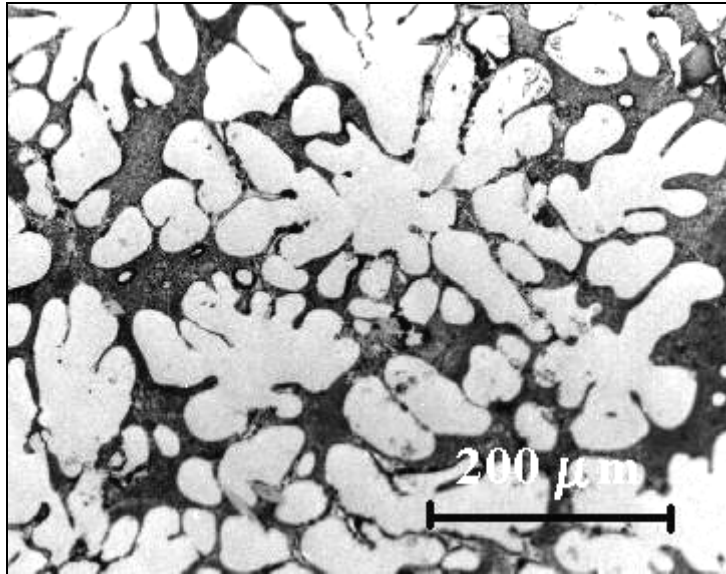


Imagen 5.1. Granos equiaxiales típicos obtenidos de las probetas Al-Zn-Mg.

La tabla 5.16 muestra el tipo de intermetálicos obtenidos por difracción de rayos X en polvos de las aleaciones de Al-Zn-Mg estudiadas, de acuerdo a estos resultados la principal fase fue la solución sólida α de aluminio, además de esta fase fue detectada la presencia de τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ seguida de la fase Mg_7Zn_3 ; otras fases menores como MgZn_2 fueron detectadas.

Tabla de intermetálicos. 5.16.

Fases de la aleación	d (Å)
τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, Mg_7Zn_3	2.429
α -Al, Mg_7Zn_3	2.339
τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, Mg_7Zn_3	2.299
τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$	2.090
α -Al	2.028
τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$	2.005
α -Al	1.436
α -Al	1.173
MgZn_2	0.9329
α -Al	0.9307
α -Al, MgZn_2	0.9073

La imagen 5.2 (a) muestra la microestructura de otra probeta y de forma similar a la de la figura 5.1 se puede apreciar la fase α -Al en forma de granos equiaxiales, con eutéctico interdendrítico distribuido uniformemente, en (b) se muestra una ampliación de la zona marcada por la flecha en (a) y se ven precipitados del eutéctico en forma de aguja dentro de la solución sólida marcados por las flechas.

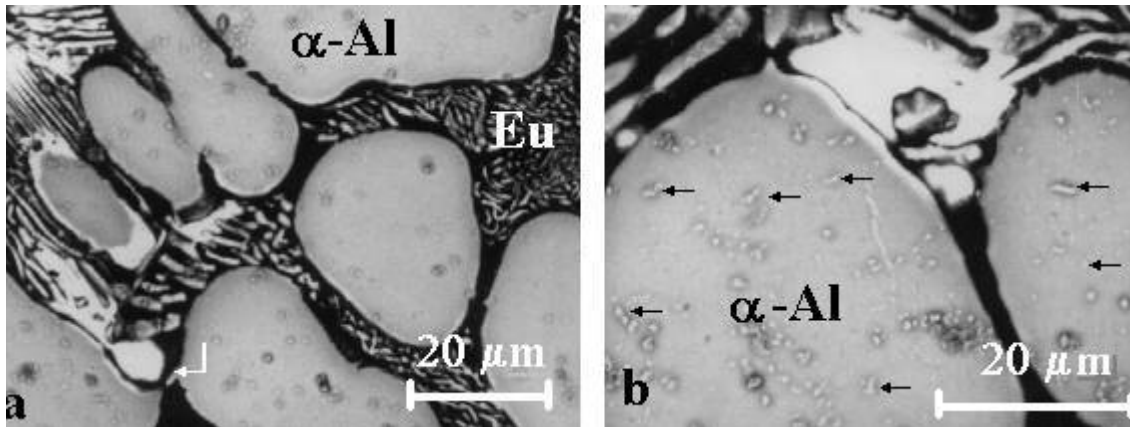


Imagen 5.2. (a) Dendritas de la fase α -Al con eutéctico interdendrítico y fase primaria, esta última mostrada con una flecha (b) precipitados en forma de aguja dentro de la solución sólida mostrados con las flechas.

Conclusiones.

El diseño unifactorial completamente aleatorizado determinó que la relación entre el contenido de zinc y magnesio **no** afectan el valor de la resistencia a la polarización, el potencial de reposo, el potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión, la pendiente anódica y eficiencia de las probetas estudiadas. Es necesario, por lo tanto, buscar los factores metalúrgicos que **si** influyan en las variables electroquímicas de interés, en lugar de modificar las concentraciones de zinc y magnesio, para tratar de aumentar la eficiencia. Entre estas variables podrían mencionarse: la temperatura de vaciado de la aleación, tamaño de grano, distribución del eutéctico τ en la fase α , tipo de crecimiento dendrítico, tipo de intermetálico, tratamiento térmico, temperatura de tratamiento térmico e incluso la adición de otro elemento o elementos, variar aún mas el contenido de zinc y magnesio que las concentraciones estudiadas en este trabajo. Es necesario definir lo anterior para hacer un diseño experimental de uno o más factores que permita diseñar ánodos más eficientes que no contaminen tanto el mar y que tengan las propiedades mínimas para ser utilizados como ánodos de sacrificio.

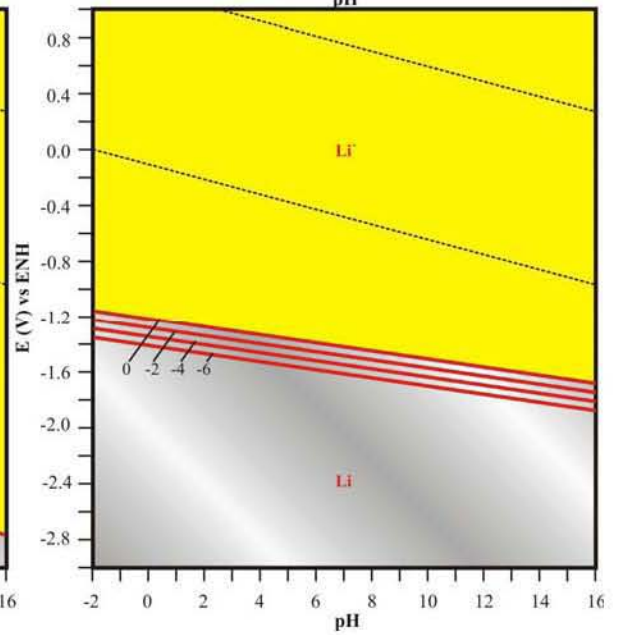
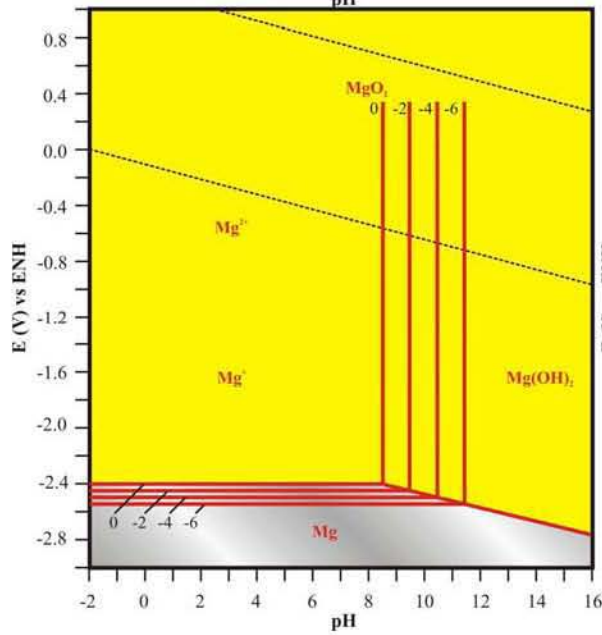
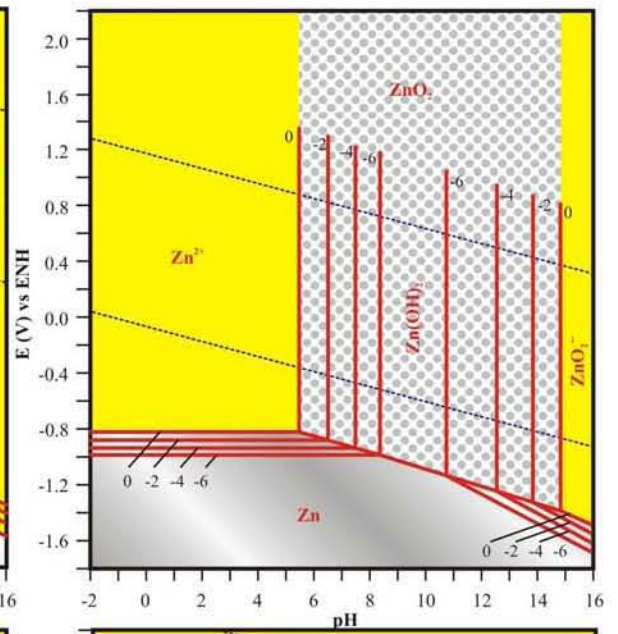
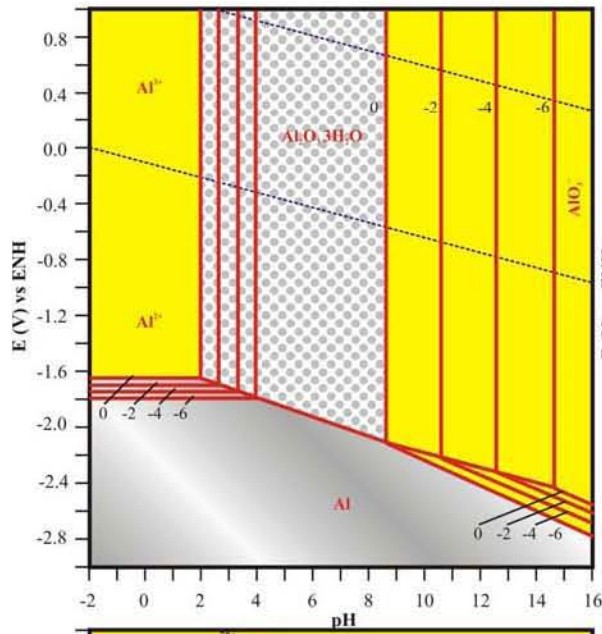
Las probetas R2B y R4E son las únicas probetas que presentan un proceso activacional durante el tiempo de ensayo del procedimiento DNV-RP-401 el resto se pasiva irremediablemente; la técnica de impedancia electroquímica junto con el procedimiento DNV-RP-401 permitieron determinar esta pasivación, de forma mas precisa que las técnicas de corriente directa. Se sugiere seguir aplicar estos dos procedimientos juntos para la evaluación de ánodos de sacrificio y utilizar la técnica de resistencia a la polarización. El circuito eléctrico equivalente propuesto por Barbucci fue una de las herramientas electroquímicas mas valiosas para seguir el proceso de activación-pasivación de los ánodos de aluminio el comportamiento teórico es muy semejante con los espectros de impedancia experimental obtenidos de la aleaciones de estudio.

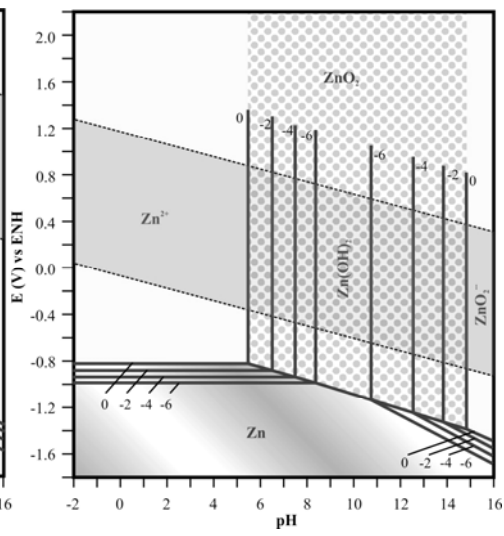
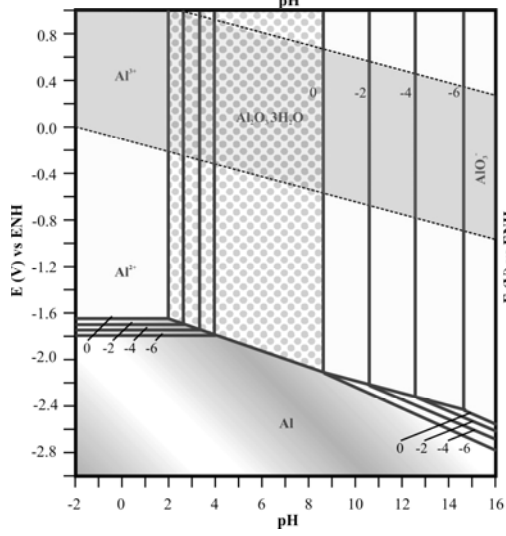
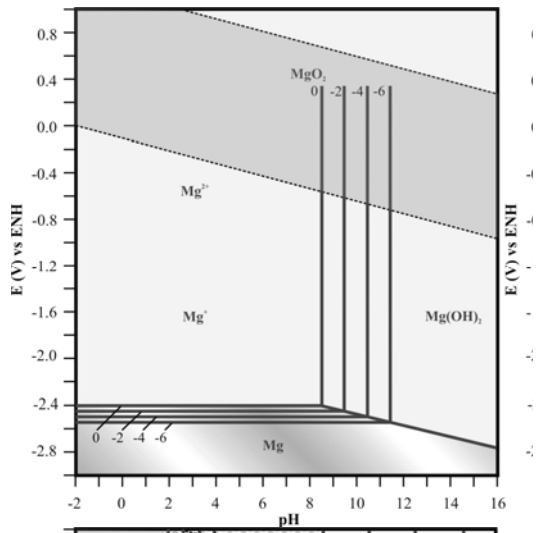
Los promedios de todos los parámetros electroquímicos medidos para todas las probetas se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1.

	Rp (Ωcm^2)	Erep (mV)	Ecorr (mV)	Icorr (A/cm²)	Ba (mV/dec)	Eficiencia (%)
Valor mínimo	119	-1011	-1256	1.62E-8	0.2495	87.37
Valor máximo	513	-874	-957	1.72E-5	0.0387	75.30
Promedio	281	-933	-1025	5.51E-6	0.0960	79.60
R2B	261	-1005	-1087	1.72E-5	0.0915	84.25
R4E	157	-934	-985	6.61E-7	0.0408	87.37

Las probetas que mejores resultados obtuvieron fueron la R4E y la R2B, ambas presentaron un proceso activacional en su espectro de impedancia. La probeta R4E tiene una resistencia a la polarización abajo del promedio, aunque su potencial de reposo no es lo suficientemente negativo para proteger correctamente estructuras de acero y su velocidad de corrosión esta por abajo del promedio, en cambio la aleación R2B tiene una baja resistencia a la polarización en comparación con el promedio y su densidad de corrosión fue la mas alta registrada.





Referencias.

- (1) “*Designing cathodic protection systems for marine structures and Vehicles*”, Harvey P. Hack, ASTM, 1999.
- (2) “*Evaluation of an Al-Zn-Mg-Li alloy potential candidate as Al-sacrificial anode*”, Valdez S., Mena B., Juárez Islas A., Genescá J. *Journal of materials Engineering and performance*, Vol. 10, N° 5, 2001.
- (3) “*Solidification of chill-cast Al-Zn-Mg alloys to be used as sacrificial anodes*”, Valdez S., Mena B., Juárez Islas A., Genescá J., *Metallurgical and transactions*, Vol. 34, N° 12, 2003.
- (4) “*Electrochemical testing of Al-Zn-Mg sacrificial anodes*”, Talavera M., Juárez Islas A., Genesca J. *Journal of materiales Engineering and performance*, Vol. 10, N° 5, 2001.
- (5) “*Activation of an Al-Mg-Zn alloy by the presence of precipitates to be used as sacrificial anode*, Juárez Isalas A., Genesca J., Valdez S. *Materials resech society*, 2001.
- (6) “*Electrochemical characteristics of Al-Zn-Mg alloys as sacrificial anodes in sea water*”, Orozco R., Canto M., Genesca J., Juárez Islas A., *Corrosion*, 2005.
- (7) “*Relationship of chemical components and impurities of aluminum galvanic anodes upon the cathodic protection of marine structures*”, Hack H. P. *American society for testing and materials*. 1999.
- (8) “*Effects of pollution on fish*”, Lawrence Andrew. *Blacwell Science*, 2003.
- (9) “*Aluminium anode composition for cathodic protection in seawater*”, Hanson H., *NACE Corrosion*, 1997.
- (10) “*Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds*”, Barbucci A., Cerisola G., Bruzzone, Saccone A., *Electrochemical Acta*, Vol. 42, N° 15, 1997.
- (11) “*Materials Performance*”, Eliassen S., Vol. 36, N° 20.
- (12) “*Modern electrochemistry*”, Van Valkenburg M. E., *Wiley international*, Vol. I y II. 1960.
- (13) “*Electrochemistry, principles, methods and applications*”, Brett C., Oliveira, A., *Oxford University Press*, 1993.
- (14) “*Fundamentals of electrochemistry*”, Bagotsky, V.S., *Jhon Wiley*, 2006.
- (15) “*Introduction to modern network synthesis*”, Van Valkenburg M. E., *Wiley international*, 1960.
- (16) “*Transient Techniques in Electrochemistry*”, Digby D. Macdonald, *Plenum Press*, 1973.
- (17) “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”, Mark E. Tribollet B., *Wiley international*, 2008.
- (18) “*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*”, Barsoukov E., Macdonald J., *Wiley international*, 2005.
- (19) “*Corrosion behaviour and protection and aluminium alloys in seawater*”, Féron D., *CRC*, 2007.
- (20) “*Desarrollo de una nueva aleación base aluminio de tubos sumergidos en agua de mar*”, Valdéz Socorro, *Tesis doctoral, IIM, UNAM*.
- (21) “*DET NORSKE VERITAS*”, <http://www.dnv.com>.
- (22) “*Handbook of Cathodic corrosion protection*”, Baeckmann W., Schwenk W., *Gulf professional Publishing*, 1997.
- (23) “*Desing and analysis of experiments*”, Montgomery, *Jhon Wiley*, 1997.