



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE METALURGIA
FACULTAD DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ÁNODOS GALVÁNICOS Zn-22Al CON 2, 4, 6 % EN PESO DE Ag PARA PROTECCIÓN CATÓDICA

TESIS que para obtener el grado de
MAESTRO EN METALURGIA E INGENIERIA DE MATERIALES

Presenta
L. Q. LAURA ANGÉLICA HERNÁNDEZ ALVARADO

Asesor:
DR. LUIS SALVADOR HERNÁNDEZ

Co-asesora:
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

ENERO DEL 2008



AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por tener tan poco que pedirle y tanto que agradecerle.

A mi asesor, **Dr. Luis S. Hernández**, por la paciencia, apoyo y tiempo que dedicó a la realización de este trabajo.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (**ESIQIE**) del **Instituto Politécnico Nacional**, especialmente a la **Dra. Elsa Miriam Arce Estrada**, por su valiosa coasesoría y por permitirme el equipo y laboratorios para realizar los estudios de impedancia.

Al **Dr. Román Cabrera Sierra**, por su invaluable apoyo y ayuda con los resultados de impedancia y por regalarme parte de su tiempo para tener esas discusiones que contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado, **Dra. Lilia Narváez Hernández** y **M. C. Gabriel García García**, por las aportaciones y sugerencias con las que enriquecieron este trabajo.

Al cuerpo docente de la Maestría en Metalurgia e Ingeniería de Materiales de la UASLP.

A todo el personal del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

Este trabajo se realizó con el apoyo de becas otorgadas por
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**)
Espacio Común de Educación Superior (**ECOES**) y **Banco Santander**

DEDICATORIAS

A mi padre, **Luis Salvador Hernández**, por acompañarme en esta nueva experiencia que compartimos durante dos años y medio.

A mi madre, **Juana Alvarado Rodríguez**, sin cuyo incondicional apoyo me hubiera resultado imposible terminar este trabajo.

A mis hermanos, **Margarita** y **Luis**, por llenar mi vida de gratos momentos.

A **Alejandro, Linda, Martha**. A **Rosa Lina** e **Israel Labastida**, amigos y compañeros de las aflicciones inherentes a los estudios de posgrado. A **Roberto**, por su ayuda para realizar la estancia en la ESQIE-IPN.

A la **Sra. Martita Puente**, que me hizo sentir como si estuviera en mi propia casa.

A mis compañeros de la Maestría en Metalurgia e Ingeniería de Materiales de la UASLP.

A mis compañeros de la ESQIE y a toda la gente que me trató tan bien y siempre me brindó su ayuda y apoyo, especialmente a **Claudia, Toño, Aracely, Israel** y **Constancio**.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	<i>i</i>
DEDICATORIA	<i>ii</i>
INDICE	<i>iii</i>
RESUMEN	<i>vi</i>
INTRODUCCION	<i>vii</i>

Capítulo 1

Fundamentos teóricos de la protección catódica

1.1	MÉTODOS CONTRA LA CORROSIÓN.	1
1.2	PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA.	1
1.3	PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA (IMPUESTA).	3
1.4	PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO.	4
1.5	MATERIALES DE ÁNODOS Y DE RELLENO.	5
1.6	ÁNODOS DE SACRIFICIO.	6
1.6.1	Potencial de operación del ánodo, potencial de protección y voltaje impulsor.	6
1.6.2	Suministro de corriente o capacidad del ánodo y eficiencia	6
1.6.3	Propiedades que debe reunir un material anódico.	7
1.6.4	Ánodos de zinc	9
1.6.5	Ánodos de aluminio.	9
1.6.6	Ánodos de magnesio.	12
1.6.7	Cálculo de la Intensidad de Corriente Anódica.	14
1.6.8	Cálculo del Tiempo de Vida de los Ánodos.	16
1.7	MAGNITUD DE LA CORRIENTE REQUERIDA	16
1.8	SOBREPROTECCIÓN	19
1.9	CRITERIOS DE PROTECCIÓN	19
1.9.1	Criterios cualitativos	19
1.9.2	Medidas de Potencial	20
1.9.3	Posición del Electrodo de Referencia	21
1.10	EMPLEO DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA EN COMBINACIÓN CON RECUBRIMIENTOS	22
1.11	FACTORES ECONÓMICOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA	23
1.12	NUEVO DISEÑO DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA:	24

	POLARIZACIÓN RÁPIDA Y EL MÉTODO DEL PARÁMETRO DE LA PENDIENTE.	
1.12.1	Depósitos calcáreos	25
1.13	ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag	25

Capítulo 2

Aplicación de ensayos con y sin control galvanostático y de técnicas electroquímicas de corriente continua y alterna para la evaluación del desempeño de los ánodos

2.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	28
2.2	EVALUACIÓN DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag CON CONTROL GALVANOSTÁTICO.	28
2.3	EVALUACIÓN DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag SIN CONTROL GALVANOSTÁTICO.	36
2.4	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	38
	2.4.1 Técnicas de corriente continua.	38
	2.4.2 Técnicas de corriente alterna.	40
2.5	ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	40
2.6	RESUMEN DE LOS ENSAYOS REALIZADOS	40

Capítulo 3

Resultados obtenidos de la evaluación a los ánodos de sacrificio

3.1	MICROESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag.	42
3.2	EVALUACIÓN DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO CON CONTROL GALVANOSTÁTICO.	47
	3.2.1 Aspecto visual de las aleaciones después del ensayo con control galvanostático.	47
	3.2.2 Decapado.	49
	3.2.3 Suministro de corriente.	51
	3.2.4 Evolución del potencial de trabajo de los ánodos ensayados.	60
	3.2.5 Composición de los depósitos anódicos.	65
3.3	EVALUACIÓN DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO CON CONTROL GALVANOSTÁTICO.	67
	3.2.1 Aspecto visual de los sistemas después del ensayo sin control galvanostático.	67
	3.3.2 Potencial del cátodo y densidad de corriente.	69

3.3.3	Diagramas de decaimiento E_c vs i	72
3.3.4	Potencial del ánodo.	76
3.3.5	Depósitos calcáreos.	77
3.4	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	82
3.4.1	Técnicas de corriente continua	82
3.4.2	Técnicas de corriente alterna	87

Capítulo 4		
Conclusiones		99

REFERENCIAS		101
-------------	--	-----

APÉNDICES

APÉNDICE 1	Preparación de la solución de agua de mar artificial	105
APÉNDICE 2	Cálculo del suministro de corriente teórico de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag	107
APÉNDICE 3	Valores de los elementos de los circuitos eléctricos de la figura 3.38 que mejor ajustaron los datos de impedancia obtenidos experimentalmente	109

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue determinar la posibilidad de que aleaciones Zn-Al de composición eutectoide (Zn-22%Al), a las que se añaden contenidos de Ag de 2, 4 y 6 % (en peso), puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Se emplearon aleaciones con microestructura tanto de colada como homogeneizada; esta última se obtuvo después de la aplicación de un tratamiento térmico.

El desempeño de las aleaciones como ánodos de sacrificio se evaluó mediante un ensayo con control galvanostático, uno sin control galvanostático y otros ensayos electroquímicos de corriente continua y alterna, empleando una solución de agua de mar artificial o NaCl 0,5 M como electrolitos. La evaluación con control galvanostático se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos y criterios establecidos en la norma noruega DNV RP B401. Dentro de los ensayos de corriente continua utilizados, se encuentra la resistencia a la polarización y las curvas de polarización potenciodinámica, mientras que se empleó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como técnica de corriente alterna.

Los ánodos fabricados a partir de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con ambas microestructuras, presentan un comportamiento pasivo en la solución de agua de mar artificial, lo cual está sustentado por el ennoblecimiento de los potenciales de trabajo de los ánodos en este electrolito, la falta de linealidad en los diagramas E vs i obtenidos en el ensayo sin control galvanostático y los valores de impedancia y capacitancia registrados. Estos últimos indican que la película de productos de corrosión que se forma sobre la superficie de las aleaciones, en este electrolito, es pasiva-aislante.

Por otro lado, las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas, presentan potenciales apropiados para actuar como ánodos de sacrificio en la solución de NaCl 0,5 M. Específicamente, la aleación con 6% Ag presentó las mejores características para este uso, pues mostró los menores valores de impedancia de todos los sistemas aleación/tratamiento térmico/electrolito analizados, además de que la película de productos de corrosión que se forma en su superficie es la más porosa. No obstante, la decisión de una posible utilización de estas aleaciones como ánodos de sacrificio y su posible aplicación, dependerá de consideraciones económicas, tomando en cuenta el costo extra que representan los elementos de aleación y el tratamiento de homogeneización.

INTRODUCCIÓN

La protección catódica es el método de protección más importante de los utilizados para evitar la corrosión de las estructuras metálicas enterradas o sumergidas en medios acuosos. Sus aplicaciones incluyen, por ejemplo, cascos de barcos, oleoductos, plataformas *off-shore*, redes enterradas de distribución de agua y de gas, tanques y cimientos de una gran variedad de estructuras. La protección catódica se define como la reducción o eliminación de la corrosión convirtiendo a la estructura metálica el cátodo, por medio de una corriente continua impresa o impuesta, o por el acoplamiento galvánico con un material más activo y que, por lo tanto, actúa como ánodo de sacrificio. El cátodo es el electrodo donde ocurre la reducción electroquímica (y no la corrosión). Antes de la aplicación de la protección catódica, la mayoría de las estructuras que se están corroyendo tienen áreas catódicas y anódicas (áreas donde está ocurriendo la corrosión). Si todas las áreas anódicas pueden convertirse a áreas catódicas, la estructura entera llegará a ser el cátodo y la corrosión será eliminada.

En la protección catódica por ánodos de sacrificio, el potencial y la corriente de protección se obtienen de la unión de la estructura que se pretende proteger, con otro material metálico mucho más electronegativo. En estas pilas galvánicas formadas, los metales más activos actúan de ánodo, "sacrificándose" en beneficio de la estructura metálica que se desea proteger y que actúa como cátodo. Los ánodos de sacrificio suplen a la fuente de energía externa, por lo que el procedimiento es particularmente útil en casos donde no existe la posibilidad de utilizar una instalación eléctrica o no es económico su empleo. Las exigencias del proceso ponen de manifiesto que solamente las aleaciones de zinc, magnesio y aluminio pueden ser consideradas como materiales prácticos para ánodos de sacrificio. Con la excepción de ciertas aleaciones de magnesio y zinc, cubiertas por las normas militares de los Estados Unidos, la mayoría de las composiciones de los ánodos de sacrificio están protegidas por patentes.

Por una parte, la presencia de Al en los ánodos de sacrificio es deseable, pues tiene la ventaja de poseer mayor suministro real de corriente y mejor equivalente electroquímico que el Zn. Sin embargo, este metal se pasiva en varios electrolitos, entre ellos, el agua de mar, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre sus superficie. Con objeto de evitar la pasividad, se añaden metales pesados, como Hg y Sn, que afectan al ecosistema marino. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevas composiciones que proporcionen mejores rendimientos de corriente, potenciales de disolución y equivalentes electroquímicos, a un precio más reducido y sin consecuencias medioambientales negativas.

El presente trabajo forma parte de un amplio estudio que busca un mayor y mejor aprovechamiento de los metales que México produce en grandes cantidades, como por

ejemplo, zinc y plata, y aliviar la dependencia de materiales metálicos con los que no cuenta el país y que deben ser importados, como el aluminio, generalmente como productos terminados. Este es el caso de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, que se proponen no solo como sustitutos de las aleaciones base aluminio, sino a las que se buscan aplicaciones nuevas. La adición de Ag a la aleación eutectoide Zn-Al tiene como finalidad refinar el grano y hacer posible que las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag presenten un comportamiento superplástico, como lo señalan Casolco *et al.* (2003). Un uso adicional de estas aleaciones sería su utilización como ánodos de sacrificio, ya que en un estudio preliminar realizado (Casolco *et al.*) se obtuvieron resultados que apuntan en esa dirección.

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

1.1 Métodos contra la corrosión.

La corrosión es prevenida o controlada de cinco formas principales: modificación del diseño mecánico, selección de un material alternativo más resistente a la corrosión, polarización por una fuente externa de corriente (polarización catódica o anódica), modificación del medio ambiente (incluido el uso de inhibidores) y recubrimientos protectores. La protección de un metal por medios electroquímicos, es decir, la polarización a potenciales suficientemente negativos para convertir al metal en cátodo, o a potenciales suficientemente positivos o nobles para formar un óxido superficial protector o pasivo, es muy efectiva para estructuras enterradas o sumergidas, tales como cables, tuberías y cascos de buques, pero es impráctica y frecuentemente imposible para muchas otras estructuras. Sería imposible proteger por este método, por ejemplo, automóviles, aeronaves, puentes y edificios, ya que estas estructuras sólo raramente están completamente cubiertas por una película continua de humedad y, por lo tanto, un esquema de protección externa que requiera electrodos auxiliares no es factible en dichos casos.

1.2 Principios básicos de la protección catódica.

La protección catódica es quizás el método más importante de todos los intentados para conseguir el control de la corrosión (*Uhlig, 1975*). Por medio de una corriente eléctrica aplicada exteriormente, la corrosión se reduce virtualmente a cero y se puede mantener una superficie metálica en un medio corrosivo sin sufrir deterioro, durante un tiempo indefinido. Si en un par galvánico constituido por dos materiales metálicos distintos, la polarización del cátodo se lleva a cabo mediante el empleo de una corriente externa de valor suficientemente elevado, más allá del potencial de corrosión hasta alcanzar el potencial del ánodo en circuito abierto, ambos materiales adquieren el mismo potencial y no fluye corriente de acción local. Por lo tanto, el ánodo no puede corroerse en tanto se mantenga la corriente externa. El diagrama de polarización correspondiente a esta situación se presenta en la figura 1.1, en donde la protección total se alcanza solo si se aplica una corriente de la magnitud señalada. Si el metal se polariza en dirección negativa, un poco más allá del potencial en circuito abierto del ánodo (E_a), la velocidad de corrosión es nula. La corriente neta se dirige a las áreas anódicas, desde el electrolito al metal, y de aquí que los iones del metal no puedan entrar en solución. Sin

embargo, la corriente empleada en exceso no es conveniente y puede dañar a los metales anfóteros o a los recubrimientos. Visto de otro modo, aplicando una densidad de corriente externa se crea una diferencia de potencial entre el ánodo de la protección catódica y la estructura a proteger, de tal manera que el ánodo está a un potencial más negativo que cualquier punto sobre la superficie de la estructura. De este modo, la estructura llega a ser el cátodo de una nueva celda de corrosión (Fitzgerald, 2000). Se permite que el ánodo de la protección catódica se corra, mientras que la estructura, siendo el cátodo, no se corroe.

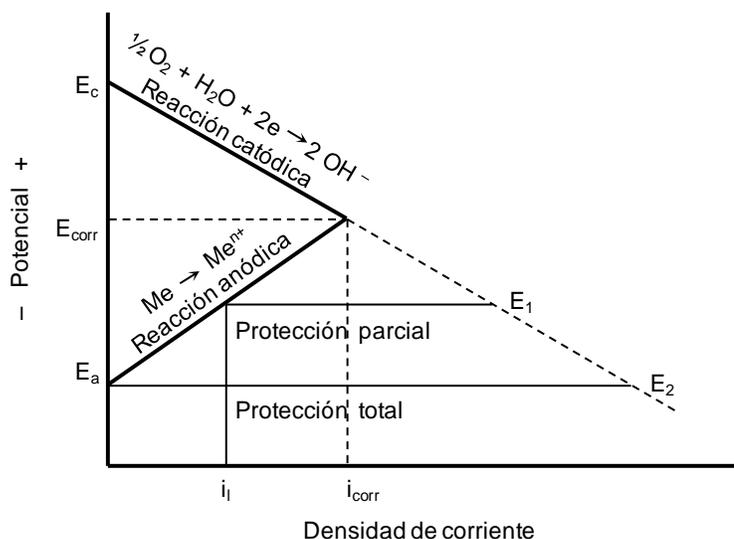


Figura 1.1. Diagrama de polarización que ilustra el principio de la protección catódica (Morcillo, 1984).

La protección catódica se define, asimismo, como el establecimiento de un estado de inmunidad mediante polarización catódica. Pourbaix, en sus diagramas potencial vs. pH (figura 1.2), define la zona de inmunidad como aquella en que la concentración de ion metálico, en el electrolito en contacto con la superficie metálica, es inferior o igual a 10^{-6} g·L⁻¹. Estos diagramas ofrecen una primera indicación para el conocimiento del potencial de protección, parámetro de singular importancia a la hora del diseño de cualquier sistema de protección catódica. En la práctica se puede aplicar la protección catódica para proteger metales (acero, cobre, plomo, latón, aluminio) contra la corrosión en todos los suelos y en casi todos los medios acuosos. Puede emplearse eficazmente para eliminar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones (por ejemplo, del latón, acero, aceros inoxidables, magnesio y aluminio), o fatiga por corrosión (pero no la fatiga), la corrosión intergranular (por ejemplo, del duraluminio y del acero inoxidable 18-8), el deszincado del latón o las picaduras (por ejemplo, de los aceros inoxidables en el agua de mar, o del acero en el suelo). No puede emplearse para evitar la corrosión por encima de la línea de agua, por ejemplo, en los depósitos de agua, porque la corriente impresa no puede alcanzar las áreas del metal que no están en contacto con el

electrolito. La corriente protectora tampoco puede entrar en áreas eléctricamente blindadas, tales como el interior de tubos condensadores de agua (a menos que el ánodo auxiliar entre en el tubo), aun cuando la caja de agua se puede proteger adecuadamente (Uhlig, 1975).

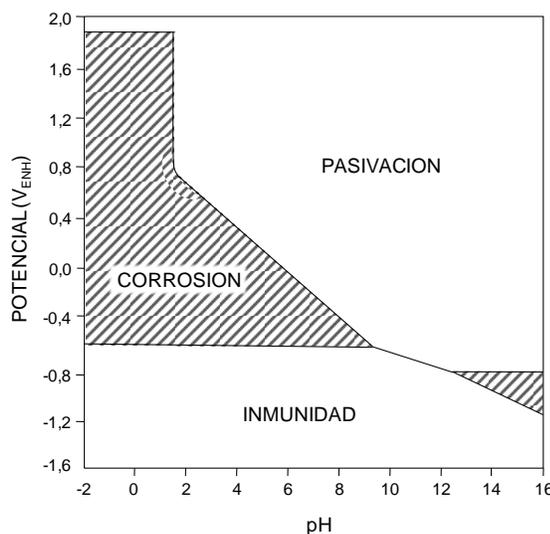


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix mostrando las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación del hierro a 25° C (Morcillo, 1984).

1.3 Protección catódica por corriente impuesta.

La protección catódica requiere una fuente de corriente continua (cc) y un electrodo auxiliar (ánodo), por lo general de hierro o grafito, situado a cierta distancia de la estructura a proteger. La terminal positiva de la fuente de corriente continua se conecta al electrodo auxiliar y la terminal negativa a la estructura a proteger; de esta manera la corriente fluye del electrodo a través del electrolito a la estructura (figura 1.3). El voltaje a aplicar no es crítico, sólo se necesita que sea suficiente para suministrar una densidad de corriente adecuada a todas las partes de la estructura protegida. En suelos y aguas de resistividad elevada el voltaje aplicado deberá ser más alto que en medios de baja resistividad. También tendrá que elevarse el voltaje cuando se trate de proteger los extremos de una larga tubería con un solo ánodo (Uhlig, 1975).

En general, la fuente de corriente suele ser un rectificador que suministra corriente continua de varios amperios. También se emplean motores generadores, aunque su mantenimiento es gravoso. En las zonas donde los vientos predominantes son bastante seguros se emplean generadores eólicos (molinos de viento). Aun en los períodos de calma persiste cierto grado de protección temporal del acero, debido al efecto inhibitor de los productos de electrólisis alcalinas depositados en la superficie del cátodo.

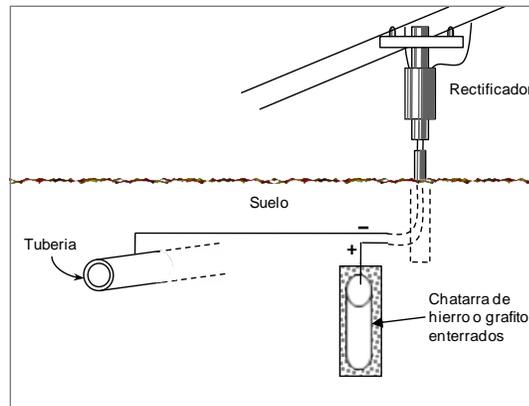


Figura 1.3. Esquema de tubería protegida catódicamente mediante el empleo de un ánodo auxiliar y un rectificador (Uhlig, 1975).

1.4 Protección catódica por ánodos de sacrificio.

Si el ánodo auxiliar se compone de un metal más activo (en la serie galvánica) que el metal que se va a proteger, se establece una pila galvánica con un flujo de corriente en la misma dirección descrita antes. La fuente de la corriente impresa, es decir, el rectificador, se puede entonces eliminar y el electrodo se denomina ánodo de sacrificio (figura 1.4). Los metales que más se utilizan como ánodos de sacrificio para protección catódica son el zinc, el magnesio y el aluminio, activando este último con ciertos elementos aleantes. Lo mismo que el aluminio, la composición del zinc y del magnesio debe ser la adecuada para dar la corriente requerida sin una gran polarización anódica y con buen rendimiento. Los ánodos de sacrificio sirven esencialmente como fuentes de energía eléctrica transportable y son particularmente útiles cuando no es posible obtener energía eléctrica con facilidad o en circunstancias en las que no es conveniente o económico instalar líneas de energía para este propósito.

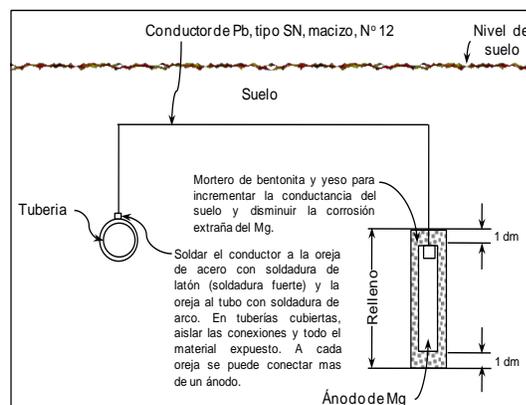


Figura 1.4. Esquema de tubería protegida catódicamente mediante el empleo de un ánodo de sacrificio (Uhlig, 1975).

1.5 Materiales de ánodos y de relleno.

Los ánodos auxiliares que se emplean con corriente impresa son, por lo general, de chatarra de hierro o de grafito. Los de chatarra de hierro se consumen a una velocidad de 7,5 a 10,0 kg por amperio-año ($\text{kg}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$) y hay que renovarlos periódicamente. Los ánodos de grafito se consumen a una velocidad inferior, que quizás no exceda $1 \text{ kg}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ (Uhlig, 1975). El grafito cuesta más que la chatarra de hierro, tanto en su valor inicial como por el costo subsiguiente de mayor consumo de energía eléctrica debido al potencial noble y elevada sobretensión asociada con el desprendimiento de oxígeno (o cloro) sobre el grafito, con relación al potencial activo y menor sobretensión de la reacción $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^{-}$. El grafito es también frágil en comparación con la chatarra de hierro, y su instalación hay que hacerla con mayor cuidado. Las ventajas y desventajas del grafito se pueden aplicar en grado similar a los ánodos de aleación Fe-14%Si, que también se recomiendan como ánodos auxiliares. Para la protección de estructuras por corriente impresa en el agua de mar se han recomendado, como ánodos resistentes a la corrosión, electrodos plaqueados con Pt o la aleación Pb-2%Ag. Mientras que los ánodos de sacrificio de Mg requieren ser reemplazados cada dos años aproximadamente, se estima que la duración de los ánodos de Pb-2%Ag pasa de los 10 años, y en ánodos de 90%Pt-10%Ir es todavía mayor. Para sistemas de corriente impresa en aguas dulces se han empleado algunas veces ánodos de Al.

Debido a que la resistividad efectiva del suelo que rodea a un ánodo se limita a la zona inmediata al electrodo, es usual reducir la resistencia local por el procedimiento llamado de relleno (algunas veces se sumerge el ánodo en el lecho de un río, lago o mar, y en estos casos no se requieren rellenos). En los sistemas de corriente impresa, este método consiste en rodear al ánodo con una capa gruesa de coque y adicionar una mezcla que puede ser tres a cuatro partes de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) y una parte de cloruro de sodio (NaCl). El relleno de coque, al ser conductor, toma parte de la corriente, reduciendo en cierta medida el consumo del ánodo propiamente dicho. Los ánodos auxiliares no necesitan consumirse con objeto de cumplir su misión.

Los ánodos de sacrificio también requieren de un relleno. Con ánodos de Mg, el relleno tiene la ventaja de reducir la resistencia de las películas aislantes formadas por productos de corrosión [por ejemplo, $\text{Mg}(\text{OH})_2$], así como de incrementar la conductividad del medio inmediato. Un relleno adecuado puede consistir en alrededor de 20% de bentonita (un coloide inorgánico para la retención de humedad), 75% de yeso y 5% de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Algunas veces se hace el empaquetado previo del relleno, colocándolo en un saco rodeando al ánodo, de forma que el conjunto ánodo-relleno se coloca al mismo tiempo, en la posición requerida, enterrado en el suelo.

1.6 Ánodos de sacrificio.

1.6.1 Potencial de operación del ánodo, potencial de protección y voltaje impulsor.

El potencial de operación de un ánodo es su potencial cuando está acoplado a una estructura (el potencial en circuito cerrado). Ya que todos los ánodos comerciales son formulados para presentar solo una ligera polarización en la mayoría de las condiciones de exposición, el potencial de operación se aproxima al potencial en circuito abierto. En efecto, cualquier diferencia substancial (> 50 mV) entre estos dos potenciales, llamaría la atención sobre lo apropiado del ánodo en ese medio ambiente particular (Sherwood, 1994).

El potencial de protección se refiere al potencial en el que la experiencia indica que la corrosión de un material metálico cesará. Los diferentes materiales metálicos tienen diferentes potenciales de protección (véase, por ejemplo, la tabla 1.1.). Ocasionalmente se especificará un potencial de protección menos negativo, si es que algún grado de corrosión es permisible. Debe señalarse que en un sistema metálico mixto, se adopta el potencial de protección del material metálico más activo.

Tabla 1.1. Potenciales de protección de materiales metálicos en agua de mar (Sherwood, 1994).

Material metálico	E (mV_{Ag/AgCl/agua de mar})
Hierro y acero (medio ambiente aeróbico)	- 800
Hierro y acero (medio ambiente anaeróbico)	- 900
Plomo	- 550
Aleaciones de cobre	- 450 a - 600

El voltaje impulsor es la diferencia entre el potencial de operación del ánodo y el potencial de la estructura polarizada a la que está conectado. Para propósitos de diseño, el voltaje impulsor se toma como la diferencia entre el potencial de operación del ánodo y el potencial de protección requerido de la estructura.

1.6.2 Suministro de corriente o capacidad del ánodo y eficiencia.

La capacidad de un ánodo, o suministro de corriente, es la carga coulométrica total (corriente \times tiempo), producida por unidad de masa del ánodo, como resultado de su disolución electroquímica. Normalmente se expresa en amperio – hora por kilogramo ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$), aunque algunas veces se utiliza el inverso de la capacidad del ánodo, es decir, la velocidad de consumo ($kg \cdot A^{-1} \cdot año^{-1}$). La capacidad teórica del ánodo puede calcularse con la ley de Faraday. A partir de ésta, puede demostrarse, por ejemplo, que un kilogramo de aluminio deberá proporcionar 2981 A–h de carga. En la práctica, la

capacidad real de un ánodo es menor que su valor teórico. La capacidad real de un ánodo, opuesta a la teórica, es una medida de la cantidad de corriente catódica que un ánodo puede proporcionar. Ya que la capacidad de ánodo varía según el material del mismo, es el parámetro con el que deberá evaluarse el costo del ánodo por unidad de peso. La eficiencia del ánodo (ε) es el porcentaje de la capacidad teórica que es alcanzado en la práctica, y se puede calcular mediante la ecuación

$$\varepsilon = \frac{SC_r}{SC_t} \times 100 \quad [1.1]$$

donde SC_r = suministro de corriente real (o experimental) del ánodo

SC_t = suministro de corriente teórico del ánodo

La eficiencia del ánodo tiene un significado práctico limitado y puede ser engañosa (Sherwood, 1994). Por ejemplo, los ánodos de aleaciones de magnesio tienen una eficiencia cercana al 50%, mientras que para los ánodos de aleaciones de zinc, el valor excede el 90%; sin embargo, no se concluye que los ánodos de aleaciones de zinc sean superiores a aquéllos basados en magnesio.

1.6.3 Propiedades que debe reunir un material anódico.

Si se tiene en cuenta la serie electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico con relación a otro si se encuentra más cerca del extremo activo que el otro considerado en esta serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico con relación al zinc. El metal que actúa de ánodo se sacrifica en favor del que actúa de cátodo, por eso este sistema se conoce como protección catódica por ánodos de sacrificio. Según esto, el hierro podría, en principio, protegerse con cualquiera de los metales más activos que él en la serie electroquímica. Sin embargo, en la práctica no es así, pues para que un material metálico pueda utilizarse como ánodo de sacrificio, tiene que reunir una serie de propiedades esenciales, desde el punto de vista tanto técnico como económico.

El requisito fundamental de un ánodo de sacrificio es impartir suficiente protección catódica a una estructura, de forma económica, previsible y a lo largo de un periodo definido, y eliminar o reducir a un nivel aceptable la corrosión, que de otra forma se presentaría. En vista de los criterios anteriores, las siguientes propiedades son prerequisites para la viabilidad comercial de un ánodo de sacrificio (Sherwood, 1994):

1. Su potencial de disolución (E_{dis}) debe ser de magnitud suficiente para polarizar la estructura a proteger hasta el potencial de protección. Este requisito implica que el ánodo debe tener un potencial de operación más negativo que la estructura del material a proteger.

2. El material del ánodo debe tener un potencial de operación más o menos constante en un rango de corrientes de salida. Consecuentemente, el ánodo debe resistir la polarización cuando fluya la corriente; las características de polarización también deben ser previsibles.
3. Debe tener una capacidad real elevada, reproducible y disponible. Mientras actúa como ánodo, debe ser capaz de entregar consistentemente y sobre demanda un gran número de amperios-hora por kg de material consumido. El material anódico ideal no se pasivará en la exposición al medio ambiente, se corroerá uniformemente, evitando así la fragmentación mecánica (y por lo tanto pérdidas) y se aproximará a su capacidad teórica.
4. La producción de grandes cantidades del material aleado en la forma de ánodo, con las propiedades mecánicas deseadas, debe obviamente ser práctica y económica. Un procesado secundario, como un tratamiento térmico, es indeseable.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente las aleaciones de zinc, magnesio y aluminio pueden ser consideradas como materiales prácticos para ánodos de sacrificio. Los valores de sus características electroquímicas se agrupan en la tabla 1.2. Estos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utiliza íntegramente en producción de corriente.

Tabla 1.2. Características electroquímicas para diferentes aleaciones utilizadas como electrodos de sacrificio (Fitzgerald, 2000; Guillén, 1991; Crundwell, 1993).

Material anódico	Medio ambiente común	SC_t ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$)	SC_r ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$)	ε (%)	Consumo ($kg \cdot A^{-1} \cdot año^{-1}$)	Potencial de disolución (V*)	Potencial de trabajo (V*)
Zn tipo I	agua de mar	860	781	90	11	-1,05	—
Zn tipo II	suelos	816	739	90	12	-1,09	—
Mg, aleación AZ-63 (H-1)	suelos, aguas	2 205	551-1279	25-58	6,8 a 16,0	-1,50	—
Mg, aleación de alto potencial	suelos, aguas	2 205	992-1191	45-54	7,3 a 8,6	-1,15 a -1,7	-1,3 a -1,4
Al/Zn/Hg	agua de mar, fondo marino	2 977	2 822	95	3,1	-1,05 a -1,14	-0,8 a -1,1
Al/Zn/In	agua de mar, fondo marino	2 977	2 591	87	3,3	-1,05 a -1,15	-0,8 a -1,1
Al/Zn/Sn	agua de mar, fondo marino	—	2 600	—	—	-1,0 a -1,10	—

* vs. Ag/AgCl/agua de mar

1.6.4 Ánodos de zinc.

De los materiales utilizados como ánodos, el zinc es el más confiable y el que ha sido sin duda, hasta la actualidad, el material anódico de mayor utilización en la práctica, en particular en agua de mar. Posee, con pocas excepciones, un desempeño electroquímico seguro. Estas excepciones se encuentran en las operaciones de alta temperatura. El potencial del zinc es el menor de los materiales utilizados como ánodos de sacrificio. Por lo tanto, es inapropiado en suelos de alta resistividad y aguas de baja salinidad. Sin embargo, un potencial de operación de -1050 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl/agua de mar, no puede conducir a una sobreprotección, lo que es una ventaja donde existe la preocupación de la deslaminación de un recubrimiento y daño por hidrógeno a aceros de alta resistencia (> 700 Mpa) (*DNV Recommended Practice RP B401, 1993*). Los ánodos de zinc no deben utilizarse a temperaturas mayores a 50° C. Las aleaciones Zn-Al-Cd sufren decohesión intergranular, y el zinc de alta pureza se pasiva (*Sherwood, 1994*).

Por lo general, para los ánodos de sacrificio se emplea zinc de alta pureza como materia prima, con objeto de evitar una polarización anódica importante que conduce a la reducción de la corriente producida. Esta reducción es causada por la acumulación de productos de reacción del zinc, aislantes y adherentes, sobre el zinc comercial, tendencia menos pronunciada en el Zn de alta pureza. Las impurezas más perjudiciales para el ánodo de zinc son el hierro y el plomo, por lo que se especifica (MIL-A-18001) mantener el contenido de Fe inferior a 14 ppm. Según la norma MIL-A-18001-H, puede admitirse un contenido mayor en hierro (50 ppm) si están presentes determinadas cantidades de Al (0,10 a 0,50 %) y Cd (0,025 a 0,15 %) (*Morcillo, 1984*). La tendencia del zinc a la autocorrosión por formación de pilas locales es pequeña y su rendimiento (eficiencia) es elevado (tabla 1.2), del 85 al 95% del suministro teórico de corriente. Se puede considerar que el zinc ha alcanzado prácticamente su límite de desarrollo como material anódico (*Tait, 1997*), siendo en la actualidad desplazado gradualmente por aleaciones de aluminio de igual rendimiento de corriente (90%), pero con la ventaja de poseer mayor suministro real de corriente y mejor equivalente electroquímico. Sin embargo, el zinc no es susceptible a la pasivación en medio ambientes con baja concentración de cloruros o como consecuencia de periodos de bajas densidades de corriente de operación. Las características de operación confiable del zinc frecuentemente pesan más que la aparente ventaja económica del aluminio, que puede pasivarse en las condiciones señaladas.

1.6.5 Ánodos de aluminio.

Debido a las razones anteriormente expuestas, desde hace tiempo existe la tendencia de sustituir las aleaciones de Zn por aleaciones de Al como ánodos de sacrificio. Además, la densidad del Zn ($7,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) es 2,6 veces mayor que la del Al ($2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), lo cual representa una disminución considerable en peso, al reemplazar los ánodos de Zn por ánodos de Al. No obstante estas ventajas teóricas del Al sobre el Zn, no se ha

llevado a cabo la sustitución total (Zaragoza, 1998), ya que el Al se pasiva en varios electrolitos, entre ellos el agua de mar, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre su superficie, con una correspondiente desviación del potencial a un valor próximo o más noble que el del acero, por lo que deja de funcionar como electrodo de sacrificio. Con objeto de evitar la pasividad se puede preparar, alrededor del electrodo, un medio químico con alto contenido de cloruros. Sin embargo, este relleno es, en el mejor de los casos, un remedio temporal.

Se ha demostrado que las adiciones de Zn (Hollingsworth, 1987), en el rango de 3-6% en peso, conducen el potencial de operación del Al a un valor suficientemente activo para proporcionar protección catódica al acero en agua de mar. Sin embargo, se ha encontrado que estas aleaciones tienen una eficiencia considerablemente menor, o presentan grandes áreas electroquímicamente inactivas, a menos que se adicione pequeñas cantidades de elementos de aleación, tales como indio (In), estaño (Sn) o mercurio (Hg), denominados elementos activadores.

De todos los elementos de aleación mencionados anteriormente, se ha hecho énfasis en la evaluación de ánodos de Al activados con In (Sherwood, 1994), debido a que los ánodos activados con Hg liberan productos de reacción tóxicos, perjudiciales al medio ambiente, mientras que los ánodos de Al activados con Sn presentan variaciones considerables en su eficiencia electroquímica (Lennox, 1968) y necesitan un tratamiento térmico, lo cual incrementa los costos de producción. Por ejemplo, aleando el aluminio con 0,1% de Sn, seguido de tratamiento térmico a 620° C por 16 horas y temple en agua, para retener el estaño en solución sólida, disminuye considerablemente la polarización anódica en soluciones de cloruros. El potencial de corrosión de la aleación con 0,1% de Sn, en solución de NaCl 0,1 N es -1,2 V_{ENH}, comparado con -0,5 V para el aluminio puro. Otras composiciones que contienen 0,6% Zn, 0,04% Hg y 0,06% Fe, cuando son ensayadas en agua de mar por 254 días, operan con una eficiencia del 94% (2803 A·h·kg⁻¹). Tales aleaciones, en forma de ánodos de sacrificio, representan alrededor de 2,26 millones de kilogramos de aluminio consumidas cada año en los Estados Unidos (Uhlig, 1971).

Sakano y Toda (1966) han demostrado que la adición de In en cantidades mayores a 40 ppm, incrementa considerablemente la eficiencia y disminuye el valor del potencial de circuito cerrado. Adicionalmente, demostraron que las variaciones en el contenido de Zn aparentemente no afectan el comportamiento electroquímico de los ánodos. Otros estudios (Reboul, 1983), han reportado resultados similares respecto al efecto del In sobre el comportamiento electroquímico de ánodos de Al, encontrándose que la concentración crítica del In se encuentra en el rango de 70 - 100 ppm.

Attanasio et al. (1996) observaron diferencias en el comportamiento electroquímico en muestras provenientes de diferentes zonas de un mismo ánodo de Al. Ellos relacionaron esta diferencia en el comportamiento electroquímico con algunas diferencias en la composición y en la microestructura de las muestras. También observaron que cuando

las muestras presentan corrosión generalizada, se obtienen potenciales de circuito cerrado más activos ($< -1,1$ V) respecto al electrodo de calomelanos saturado (ECS), mientras que cuando las muestras presentan corrosión por picaduras, los potenciales de circuito cerrado no alcanzan potenciales más activos de $-0,945$ V_{ECS}. Uruchurtu (1991), observó que los ánodos de Al que no contienen In presentan un alto índice de corrosión por picaduras, y que la adición de In altera la disolución, conduciendo a una corrosión generalizada de los ánodos.

Murray et al. (1996), también han observado diferencias en el comportamiento electroquímico entre dos áreas diferentes de un mismo ánodo. Ellos atribuyeron estas diferencias a las características tanto químicas (composición) como microestructurales, entre las diferentes secciones del ánodo. Ellos observaron que los ánodos son más eficientes cuando presentan un tamaño de grano grande, que cuando presentan uno pequeño.

La mayoría de los estudios realizados sobre ánodos de sacrificio hacen énfasis en los aspectos químicos (composición) y electroquímicos, y han descuidado los aspectos metalúrgicos. Sin embargo, algunos investigadores (Salinas, 1991) han estudiado y determinado que el comportamiento electroquímico de estas aleaciones depende de su estructura metalúrgica (macro y microestructura), la cual es función de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de solidificación. La microestructura obtenida depende en gran parte de la técnica de colada empleada (por ejemplo, del tipo de molde o del material del molde), la cual es determinante en el proceso de transferencia de calor (velocidad de enfriamiento) durante el proceso de solidificación. Las propiedades electroquímicas de las aleaciones dependen fundamentalmente de la composición química de las mismas. Sin embargo, la composición promedio obtenida por medio de análisis químico, no puede ser considerada como una composición homogénea, debido a que los ánodos presentan diversas microestructuras, en donde los principales elementos de aleación y las impurezas están distribuidas (por ejemplo, puede presentarse solución homogénea, segregación dendrítica, formación de segundas fases, eutécticos segregados en los límites de grano, granos columnares y/o equiaxiados o una combinación de éstos) (Zaragoza, 1998).

La gran atracción de los ánodos de Al radica en su muy alta capacidad, más de tres veces mayor que la del Zn. Son atractivos desde el punto de vista económico y también ofrecen ahorros de peso substanciales, que pueden ser de gran importancia, por ejemplo, en las plataformas marinas. Los ánodos de Al son menos constantes en sus características electroquímicas que los de Zn. Presentan reducción de la capacidad o suministro de corriente e incremento del potencial de operación (y, por lo tanto, riesgo de pasivación) al incrementarse la temperatura por encima de los 50° C, disminuir la salinidad y/o la densidad de corriente de operación (Sherwood, 1994). Las aleaciones de Al pueden dar origen a chispas, resultado de la reacción aluminotérmica que se produce cuando entran en contacto el Al con el óxido de Fe. Por consiguiente, su uso puede estar sujeto a restricciones. Por ejemplo, en los tanques de los barcos, el peso del ánodo y la altura a la que está suspendido son controlados estrictamente, debido a

que las chispas por reacción aluminotérmica dependen de la energía cinética del ánodo. Los ánodos de aleaciones de Al con Hg e In han llegado a ser los caballos de batalla para la protección en agua de mar (*Sherwood, 1994*).

1.6.6 Ánodos de magnesio.

Las características electroquímicas del magnesio, principalmente la diferencia de potencial respecto a un metal catódico, lo ubican como un material efectivo para llevar a cabo la protección catódica del acero. El magnesio puro y las aleaciones estructurales de magnesio fueron investigados, para usarse como materiales anódicos de sacrificio, en la década de 1930. El magnesio comercialmente puro posee un alto potencial de disolución, pero la eficiencia de corriente no es confiable, por lo que desarrollaron aleaciones especiales de magnesio en las décadas de 1940 y 1950 que proporcionaron un desempeño estable. Estas aleaciones son todavía los materiales de ánodos de sacrificio más comúnmente usados en la protección del acero en aplicaciones de suelos y aguas. Uno de los grandes mercados para estas aleaciones son las tuberías de acero de diámetro pequeño, empleadas para la distribución de gas (*May, 2004*).

Los ánodos fundidos de magnesio fueron muy usados después de la segunda guerra mundial, durante un periodo de gran construcción de tuberías. La primera aleación comercial para ánodos fue designada como AZ-63 o aleación H-1. Esta aleación nominalmente contiene 6% Al, 3% Zn y 0,15% Mn, con las impurezas controladas. El origen de esta aleación fue en la construcción de aeronaves durante la segunda guerra mundial, y sus propiedades electroquímicas fueron coincidentes. La aleación H-1 está todavía en uso en tres grados que difieren por los niveles de impurezas. La familia de ánodos AZ-63 es producida usando un gran porcentaje de magnesio reciclado, proveyendo un material anódico relativamente barato.

Los ánodos de magnesio de alto potencial fueron desarrollados en la década de los 50's por la Dow Chemical Co. La aleación de alto potencial fue producida a partir de magnesio primario, en oposición a los materiales reciclados utilizados para la producción de la aleación H-1. Fue desarrollada para mejorar el potencial en circuito abierto, a la vez que mantenía una eficiencia de corriente comparable a la de la aleación H-1. Un mayor potencial en circuito abierto tiene ventajas significativas en aplicaciones de alta resistividad, ya que proporciona un mayor potencial impulsor a la estructura protegida. Un trabajo de desarrollo extensivo en la década de 1950 produjo la aleación de la marca registrada Galvomag. La aleación proporciona un mayor potencial en circuito abierto y crea ánodos con corrientes de salida 20 a 30% mayores que la aleación H-1. El incremento en potencial en circuito abierto es debido a un mejoramiento en la microestructura y química de la aleación con la adición de manganeso. La aleación de marca registrada ha llegado a ser la aleación de alto desempeño que domina en la industria, de tal suerte que la mayor parte de los ánodos de sacrificio en uso son de magnesio. Solamente en los Estados Unidos se consumen, con este fin, alrededor de 6,7 millones de kilogramos al año (*Uhlig, 1971*).

La aleación Mg-Mn se utiliza mucho en la protección de estructuras enterradas y medios de elevada resistividad (hasta $6000 \Omega \cdot \text{cm}$), como resultado de un voltaje impulsor disponible 200 mV mayor que el ánodo Mg-Al-Zn, donde se requieren altos potenciales de trabajo. Es particularmente útil en la protección de cascos de barcos, cuando se utiliza protección temporal mediante ánodos suspendidos, ya que se requieren pocos ánodos para una completa protección. Por otro lado, la diferencia de potencial en circuito abierto del Mg, con respecto al acero, es alrededor de 1 V, por lo que sólo se puede proteger con un ánodo una longitud limitada de una tubería, sobre todo en suelos de alta resistividad. Este bajo voltaje es a veces una ventaja sobre los más elevados voltajes impresos, ya que el peligro de sobreprotección de algunas de las partes del sistema es menor y, puesto que la corriente total por ánodo es limitada, se reduce el peligro de causar deterioros por corrientes vagabundas (problemas de interferencia) a las estructuras metálicas contiguas.

Debido a que el magnesio no es tóxico, se permite su uso en sistemas de agua potable donde la conductividad es baja. Así, es común incluir un ánodo de magnesio en forma de varilla en los depósitos de agua caliente. Los ánodos de este tipo incrementan la vida de los depósitos de acero en varios años, sobre todo si se renueva la varilla a medida que se necesite. El grado de protección es mayor en aguas de conductividad elevada, donde las corrientes naturalmente establecidas por el par Mg-Fe alcanzan valores más altos que en las aguas de baja conductividad (aguas blandas).

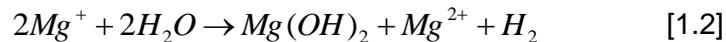
A pesar de su amplia utilización, este material anódico presenta dos inconvenientes principales:

- a) Alto potencial de trabajo, lo que limita su empleo en medios muy conductores y donde se requiere que el potencial de protección no adquiera valores muy negativos (caso del casco de un buque). Para cumplir con tal requisito, se tendría que recurrir al control del potencial mediante tramos resistivos, lo que complica extraordinariamente el diseño de protección.
- b) Gran tendencia a la autocorrosión, por formación de micropilas locales, y bajo rendimiento de corriente, aproximadamente el 50%. El rendimiento medido de los ánodos de magnesio es, por término medio, de unos $1000 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, frente a un rendimiento teórico de $2000 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Debido al primero de estos inconvenientes, ha disminuido su utilización para la protección de carenas de buques. La alta alcalinización del entorno del ánodo y el desprendimiento de gas hidrógeno exige un refuerzo del sistema de pinturas en estas zonas. El elevado voltaje impulsor, combinado con la relativamente pobre capacidad y el alto costo por unidad, han ocasionado que los ánodos de Mg raramente encuentren aplicación en protecciones submarinas, donde hay disponibles otras alternativas (*Sherwood, 1994*). El peligro de explosión también ha ocasionado que disminuya el uso del Mg en la protección interior de tanques de combustible, debido a la susceptibilidad de este metal a las chispas producidas por la reacción exotérmica que ocurre cuando se

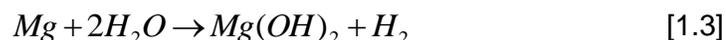
deja caer sobre superficies oxidadas (similar a la reacción aluminotérmica mencionada en la sección 1.6.5).

El segundo inconveniente se atribuye a las corrientes de acción local sobre la superficie del metal, a la formación de partículas coloidales de metal o a la formación inicial de iones de magnesio monovalentes. Estos iones son inestables y en parte reaccionan con agua, de acuerdo con:



De aquí que, en NaCl diluido, alrededor de la mitad del Mg que se corroe anódicamente aparece como hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$, y la otra mitad como cloruro de magnesio $[MgCl_2]$; la corrosión está acompañada por desprendimiento de hidrógeno en el ánodo, en la cantidad esperada según la reacción indicada. También pueden ocurrir, al mismo tiempo y en menor cuantía, reacciones marginales adicionales. Se ha encontrado, por determinaciones coulométricas, que la valencia aparente del Mg disuelto anódicamente tiene un valor entre 1 y 2 (Uhlir, 1975), y el anolito es capaz, temporalmente, de reducir diversas sustancias, por ejemplo, $KMnO_4$, antes de transcurrido el tiempo necesario para que los iones Mg^{+} pasen a Mg^{2+} . Aunque no hay duda que las corrientes de acción local contribuyen al proceso de disolución y, además, pueden formarse algunas partículas coloidales de metal, el conjunto de evidencias sugiere que la formación de iones Mg^{+} inestables es, en gran parte, responsable de un rendimiento que sólo llega a ser del orden del 50% de los $2000 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ que se calcula sobre la base de formación de iones Mg^{2+} .

El magnesio sin alear no se puede utilizar en contacto con agua de mar (British Standard CP-1021, 1973) ya que por el citado fenómeno de autocorrosión, el consumo del ánodo progresa a gran velocidad:



Aleándolo con Al, Zn y Mn, se reduce notablemente el progreso de esta reacción en beneficio de una mayor corriente de protección; el Mn le confiere un gran poder dispersor de la corriente. Aleaciones con otros metales más nobles que él, como el Cu, Ni o Fe, tienen un efecto contrario, favoreciendo la desintegración anódica.

1.6.7 Cálculo de la intensidad de corriente anódica.

Con la ley de Faraday se puede calcular fácilmente la intensidad de corriente que es capaz de dar un kilogramo de metal en su actuación anódica. Ahora bien, este valor está muy lejos de ser significativo, ya que esta fórmula, para efectos del cálculo de la intensidad anódica, no tiene en cuenta lo siguiente:

- a) La intensidad que es capaz de dar un metal en su actuación anódica es función de su superficie, es decir, un kilogramo de metal en forma cilíndrica suministrará una intensidad de corriente menor que si tiene forma de estrella. Por otro lado, hay que considerar que cualquiera que sea su superficie, a medida que el ánodo se va desgastando, va disminuyendo ésta, factor que habrá que tener en cuenta en el cálculo real de la intensidad.
- b) El valor obtenido con ayuda de la ley de Faraday equivaldría a un rendimiento electroquímico del 100% que, como ya se ha mencionado, nunca se puede alcanzar. La pila formada dará un valor máximo de corriente en el instante de iniciar su funcionamiento, decreciendo después por los procesos de polarización que tienen lugar en los electrodos. Por otra parte, la autocorrosión que, en mayor o menor grado, presentan las aleaciones de los tres metales anódicos, hará que el rendimiento sea siempre inferior al 100%.

La intensidad de corriente que puede suministrar un material anódico dependerá, fundamentalmente, del tipo de metal, de su forma geométrica y de la resistencia anódica, que es a su vez función de la resistividad del medio, longitud del ánodo y radio equivalente. Cada tipo de ánodo, bien sumergido o enterrado, tendrá una resistencia determinada, que viene dada por la fórmula de Dwight (*Dwight, 1936, Trethewey & Chamberlain, 1995*):

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left(\ln \frac{2L}{r} - 1 \right) \quad [1.4]$$

donde ρ = resistividad del electrolito ($\Omega \times \text{cm}$)

L = longitud del ánodo (cm)

r = radio equivalente (cm)

Esta fórmula es tanto más válida cuanto mayor sea L con relación a r . Para ánodos largos se utiliza $4L$ en vez de $2L$. Por otro lado, el radio equivalente será igual a:

$$r = \sqrt{\frac{\text{Seccion}}{\pi}} = \sqrt{\frac{l \times h}{\pi}} \quad [1.5]$$

Donde l = longitud media del ánodo (cm)

El radio equivalente es el radio de un cilindro de igual superficie transversal que el ánodo en cuestión, cuando éste se haya consumido un 40%; por consiguiente, queda:

$$r = \sqrt{\frac{l \times h}{\pi}} \times 0,6 \quad [1.6]$$

Cada ánodo podrá suministrar una intensidad de corriente que vendrá dada por:

$$i = \frac{V}{R} = \frac{V_{Fe} - V_{MA}}{\frac{\rho}{2\pi L} \left(\frac{\ln 2L}{\sqrt{\frac{l \times h}{\pi}} \times 0,6} - 1 \right)} \quad [1.7]$$

Siendo V_{Fe} = potencial de protección del acero

V_{MA} = potencial de disolución del metal anódico.

El potencial de protección del acero en medio ambientes aeróbicos se toma como -0,80 V (vs. Ag/AgCl/agua de mar).

1.6.8 Cálculo del tiempo de vida de los ánodos.

Para el cálculo del tiempo de vida hay que considerar que, cuando el ánodo se ha consumido en un 85%, debe de ser sustituido; éste será el factor de utilización. La fórmula para el cálculo del tiempo de vida, será (Sherwood, 1994; Trethewey, 1995):

$$L = \frac{MU}{IE} \quad [1.8]$$

donde L = vida efectiva del ánodo (años)

M = masa de un ánodo (kg)

U = factor de utilización, por ejemplo, 0,75 – 0,80 para ánodos de brazaletes

E = velocidad de consumo del ánodo ($\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$) (inverso de la capacidad en unidades apropiadas)

I = corriente de salida del ánodo (A)

U es puramente una función de la geometría del ánodo y es la fracción del ánodo consumido cuando el ánodo remanente no puede entregar la corriente requerida (DNV Recommended Practice RP B401, 1993).

Una vida excesiva del ánodo no es de beneficio (Sherwood, 1994). Si la vida calculada es inapropiada, deberá considerarse una diferente forma y/o tamaño del ánodo. Sin embargo, esto no siempre es posible, especialmente para estructuras recubiertas, de vida corta, cuando las restricciones dimensionales no pueden imponerse sobre los ánodos.

1.7 Magnitud de la corriente requerida.

La densidad de corriente aplicada siempre debe exceder la densidad de corriente equivalente a la velocidad de corrosión determinada en el mismo medio. Por ello, cuanto mayor es la velocidad de corrosión, mayor tendrá que ser la densidad de la corriente

impresa para la protección. La densidad de corriente necesaria para la protección completa se puede determinar de varias formas, la más importante de las cuales es la medida de potencial de la estructura protegida. En ausencia de estas medidas, sólo pueden darse los intervalos entre los que suelen estar comprendidas estas magnitudes. Ejemplos de densidades de corriente requeridas para la protección del acero (para alcanzar un potencial del acero de $-0,8$ V vs. Ag/AgCl/agua de mar), se presentan en la tabla 1.3. Debe tenerse en cuenta que la demanda de corriente de una estructura será influenciada, entre otros, por la temperatura, grado de aireación, velocidad de flujo, escamas protectoras, estado del enterramiento, salinidad y presencia de bacterias (Sherwood, 1994).

Es importante que la correcta densidad de corriente requerida sea asignada para propósitos de diseño. Si se utiliza un valor demasiado alto, la estructura podría ser excesivamente sobreprotegida, mientras que un valor muy pequeño significará que el sistema sub-protege y la estructura no alcanza su vida de diseño.

Los sistemas de protección catódica pueden diseñarse con un tiempo de vida entre uno y cuarenta años. Entre mayor sea el tiempo de protección, mayor será la masa de material anódico requerido. También es necesario considerar la exposición intermitente y las condiciones locales. El lastre o los tanques de almacenamiento de los barcos experimentarán periodos de completa inmersión, cubrimiento parcial y pueden, en ocasiones, estar vacíos. De forma similar, las áreas humedecidas de estructuras mar adentro (*offshore*) pueden estar gobernadas por variaciones de la marea y estacionales. Por lo tanto, los requerimientos locales deben ser considerados para alcanzar la vida óptima del sistema.

Tabla 1.3. Densidades de corriente para la protección catódica de distintas estructuras y condiciones de trabajo (Fitzgerald, 2000; Guillén, 1991).

Estructuras	Medio agresivo	Características específicas	Densidad de corriente (mA·m⁻²)
Buques	Agua de mar	Velocidad = 0,5 m·seg ⁻¹	86 - 130
		Velocidad = 1,0-1,5 m·seg ⁻¹	150 - 600
		Zona de codaste y timón	20 - 30
		Hélice	200 - 1500
		Tanques carga-lastre (ligeros)	170 - 230
		Tanques lastre limpio	190 - 280
		Tanques carga-lastre (crudo)	100 - 170
		Acero pintado. Pintura normal.	25 - 50
		Acero pintado. Alta calidad.	10 - 25
Pilones hincados (pantalanes)	Agua de mar	Zona hincada	10 - 30
		Zona sumergida	50 - 80
Interior de tuberías	Agua de mar	Acero desnudo*	50 - 100
		Acero revestido	0,2
	Agua	Estancada	50
		En movimiento	50 - 150
Exterior de tuberías	Terrenos	Hormigón baja calidad	4
		Hormigón medio	1 - 2
		Hormigón buena calidad	0,4 - 1,0
		Aireado y seco	5 - 20
		Bacterias sulforreductoras	400 - 500
		Aerobio sin bacterias	5 - 20
		Suelo neutro-estéril	5 - 20
		Suelo húmedo	30 - 70
		Suelo muy ácido	50 - 170
		Acero pintado	0,1 - 0,2
		Acero revestido con asfalto y fibra de vidrio	0,01
Acero revestido con polietileno extruido	3 - 6 μ A·m ⁻²		
Cambiador de calor	Agua de mar	Caja sin revestir	60 - 80
		Caja pintada	40 - 50
		Caja revestida	20 - 30

* Puede llegar a ser de 160-430 mA·m⁻², en aguas frías y árticas (Fitzgerald, 2000).

1.8 Sobreprotección.

La sobreprotección moderada de las estructuras de acero no es perjudicial. Las principales desventajas que representa son la pérdida de electricidad y el aumento de consumo de los ánodos auxiliares. En casos extremos, se producen desventajas adicionales cuando en la estructura que se protege se genera hidrógeno, en tal cantidad como para causar el desconchado de recubrimientos orgánicos, la fragilización por hidrógeno del acero (pérdida de ductilidad por absorción de hidrógeno), o el agrietamiento por hidrógeno. El deterioro del acero por absorción de H_2 se da con facilidad en aquellos medios que contienen sulfuros.

1.9 Criterios de protección.

1.9.1 Criterios cualitativos.

La eficacia de la protección catódica en la práctica se puede establecer de varias formas, habiéndose empleado en el pasado diversos criterios para comprobar si la protección es completa o no. Por ejemplo, en una conducción de tubería enterrada hace tiempo se contrastan el número de fugas (de agua o gasolina) observadas en función del tiempo, advirtiendo que las fugas por año disminuyen hasta un pequeño número, o incluso a cero, después de instalar la protección catódica. En el caso del casco de un buque, puede comprobarse en intervalos regulares la profundidad de las picaduras. También es posible comprobar la efectividad de la protección por ensayos de corta duración, entre los que están incluidos los siguientes:

1. *Ensayos con muestra.* Un trozo de metal, de peso conocido, se adapta a la superficie exterior de una tubería enterrada y se une a la misma por medio de un cable de conexión soldado. El cable y la superficie entre la muestra y la tubería se cubren con alquitrán de carbón. Después de una exposición al suelo de varias semanas o meses, se retira la muestra, se limpia y se determina la pérdida de peso para juzgar si la protección catódica de la tubería es completa.
2. *Ensayos colorimétricos.* Se limpia una zona de la tubería enterrada para exponer el metal desnudo. Se empapa un trozo de papel absorbente en solución de ferricianuro potásico, se pone en contacto con la zona de metal que se ha limpiado y se tapa todo nuevamente, volviendo a colocar en su lugar la tierra retirada. Después de un tiempo relativamente corto, se examina el papel. Un color azul de ferricianuro ferroso indica que la protección catódica es incompleta, mientras que la ausencia de color azul manifiesta que la protección es satisfactoria.

Ambos ensayos son cualitativos y no proporcionan información sobre si la corriente suministrada es suficiente o en exceso.

1.9.2 Medidas de potencial.

Como se mencionó anteriormente, proteger catódicamente a un metal significa ponerlo como el cátodo de un circuito electroquímico, empleando un ánodo de sacrificio o imponiendo corriente. Esta corriente polarizará al metal a un potencial menor (más negativo) que su potencial en circuito abierto. De esta forma se detendrá la corrosión, pues solo se llevarán a cabo reacciones catódicas en la superficie del metal, como la que se muestra a continuación:



Se obtiene un criterio que indica el grado de protección, incluyendo la sobreprotección, por medida del potencial de la estructura protegida. Esta medida es de la mayor importancia y es el criterio generalmente aceptado y empleado por los ingenieros especialistas en corrosión. Se basa en el concepto fundamental de que la protección catódica es justamente completa cuando la estructura protegida está polarizada al potencial anódico en circuito abierto de las pilas de acción local. Este potencial para el acero, determinado empíricamente, es igual a -0,85 V vs. Cu/CuSO₄ saturado, o -0,53 V_{ENH}. La figura 1.5 muestra las diferentes zonas de polarización y los grados de protección del acero.

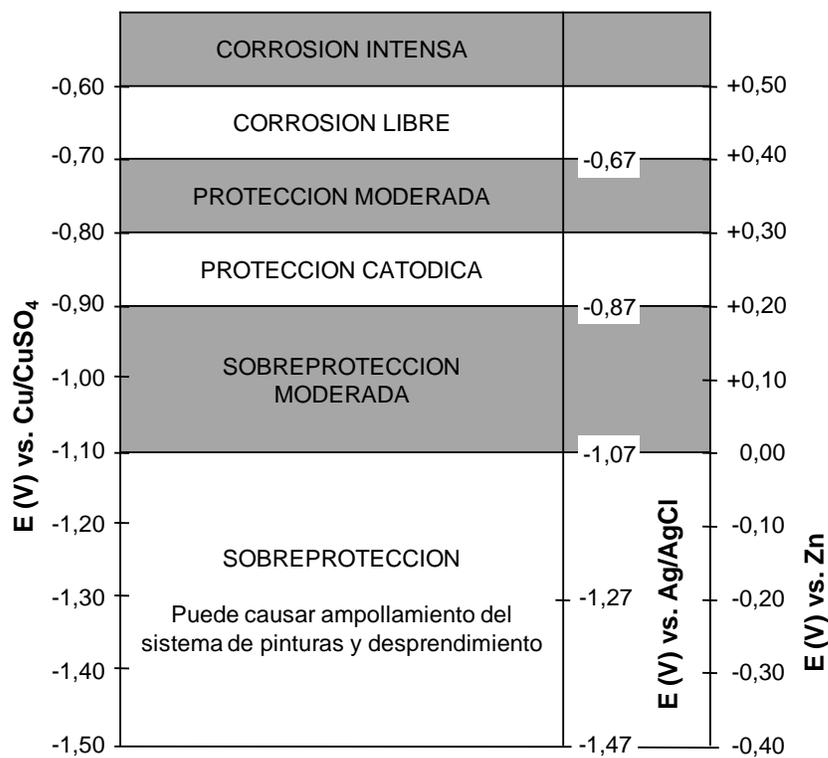


Figura 1.5. Zonas de potencial correspondientes a la corrosión y protección del acero (Jensen).

Para los materiales metálicos pasivos, el criterio de protección difiere del recién descrito. Los materiales metálicos pasivos se corroen uniformemente a bajas velocidades, pero cuando la corrosión es por picaduras, lo hacen a elevadas velocidades. Por lo tanto, la protección catódica de los metales como el aluminio o el acero inoxidable 18-8 depende de polarizarlos, no al potencial de ánodo en circuito abierto, sino solamente a un valor más activo que el potencial crítico al que se inician las picaduras. Este último potencial cae en el rango pasivo y será menos noble entre mayor sea la concentración de cloruros; en NaCl al 3%, el valor para el aluminio es $-0,45 V_{ENH}$. Por lo tanto, el hierro con un potencial de corrosión en agua de mar de alrededor de $-0,4 V_{ENH}$ no es apropiado como un ánodo de sacrificio para la protección catódica del aluminio, a diferencia del Zn, que tiene un potencial de corrosión más favorable, de aproximadamente $-0,8 V_{ENH}$.

Para el acero inoxidable 18-8, el potencial crítico en NaCl al 3% es $0,21 V_{ENH}$; para el níquel es de aproximadamente $0,23 V_{ENH}$. Por lo tanto, acoplado estos materiales metálicos a un área apropiada de hierro o zinc, se puede efectivamente protegerlos catódicamente en agua de mar contra la corrosión por picaduras. Las estructuras reales (por ejemplo, barcos y plataformas de perforación de crudo mar adentro) algunas veces se diseñan aprovechando las uniones galvánicas de este tipo (Uhlig, 1971).

1.9.3 Posición del electrodo de referencia.

La forma ideal de determinar el potencial de una estructura protegida catódicamente consiste en colocar el electrodo de referencia tan próximo a la estructura como sea posible, para evitar el error producido por la caída de voltaje (IR) a través del suelo. Cualquier caída de voltaje a través de las películas formadas por productos de corrosión o recubrimientos aislantes persistirá, por supuesto, aun cuando se tomen las precauciones adecuadas, tendiendo además a hacer más activo el potencial medido, en comparación con el potencial real de la superficie del metal. En las conducciones enterradas, se elige en la práctica una posición de compromiso en la superficie del suelo localizado directamente sobre la tubería enterrada. Se elige esto porque las corrientes de protección catódica fluyen, en su mayor parte, hacia la superficie inferior, y son mínimas las que fluyen a la superficie superior de la tubería, a pocos decímetros por debajo de la superficie del suelo.

A veces se sitúa el electrodo de referencia en una posición alejada de la conducción, lo cual se recomienda porque las corrientes no llegan a zonas alejadas, y así se evitan los efectos de la caída de voltaje. En la práctica, el potencial medido en una posición alejada es un potencial de compromiso de un valor entre el de la estructura polarizada y el del ánodo de sacrificio o auxiliar polarizado. Estos potenciales difieren debido a la caída de voltaje a través del suelo y de los recubrimientos. Por lo tanto, el potencial medido en una posición alejada tiende a ser más activo que el verdadero potencial de la estructura, como resultado de lo cual la estructura puede quedar poco protegida.

1.10 Empleo de la protección catódica en combinación con recubrimientos.

La distribución de corriente en los depósitos para agua, de acero protegido catódicamente, no es ideal; el flujo de corriente hacia los lados puede ser excesivo y hacia la parte superior e inferior insuficiente. Se consigue una mejor distribución empleando un revestimiento aislante, por ejemplo, un recubrimiento orgánico para temperaturas ordinarias o un recubrimiento de vidrio para temperaturas elevadas. El recubrimiento aislante no necesita estar exento de poros, ya que la corriente protectora fluye con preferencia a las zonas metálicas expuestas, donde quiera que estén situadas, que son precisamente las zonas que necesitan protección. La corriente total requerida es menor que para los depósitos no recubiertos, por lo que los ánodos de Mg duran más. En aguas duras, puede formarse sobre el acero un recubrimiento relativamente protector, que consiste en su mayor parte de carbonato de calcio (CaCO_3), precipitado por álcalis generados como productos de reacción en la superficie del cátodo. En las superficies protegidas catódicamente, expuestas al agua de mar, se forma gradualmente un recubrimiento similar (con mayor rapidez a densidades de corriente elevadas). Estos recubrimientos, cuando son adherentes, también resultan útiles para distribuir la corriente protectora y para reducir la corriente total necesaria.

En la aplicación general de la protección catódica, por corriente impresa o por ánodos de sacrificio, es conveniente emplear alguna clase de recubrimiento aislante, y ésta es la combinación aceptada en la práctica actual. Por ejemplo, la distribución de corriente en una tubería recubierta es mucho mejor que en una tubería desnuda, la corriente total y el número de ánodos requeridos es menor, y la longitud total de tubería protegida por ánodo es mucho mayor. Puesto que la corteza terrestre es, en general, un buen conductor eléctrico y la resistividad del suelo está localizada dentro de la zona de la tubería o de los electrodos, un ánodo de Mg puede proteger hasta 8 km de tubería recubierta, mientras que para una tubería desnuda la distancia correspondiente sería de sólo 30 m (*Uhlig, 1975*). Empleando una corriente impresa a voltajes más elevados, un ánodo protegería hasta 80 km de tubería recubierta. El límite de la longitud de tubería protegida por ánodo no lo impone la resistencia del suelo, sino la resistencia eléctrica del metal de la propia tubería. En la tabla 1.4 se presentan valores de potencial para el caso de un sistema combinado de protección catódica + pintura.

Tabla 1.4. Valores límite de potencial a aplicar para acero protegido con distintos esquemas de pintura en contacto con agua de mar (Guillén, 1991).

Tipo de pintura	E (mV_{Ag/AgCl/agua de mar})
Oleo-resina	– 800 a – 1 000
Aluminio bituminosa	– 1 100
Clorocaucho	– 1 100
Vinílica	– 1 100 a – 1 200
Epoxi-bituminosa	– 1 600
Epoxídica	– 2 000

1.11 Factores económicos de la protección catódica.

En el caso de las conducciones enterradas, el costo de la protección catódica es mucho menor que el de cualquier otro sistema que ofrezca la misma seguridad de protección. La garantía de que en una conducción enterrada protegida catódicamente no se producirán fugas por la cara del suelo, ha hecho factible, desde el punto de vista económico, transportar petróleo y gas natural a alta presión a través de medio continente de América. En la actualidad, la disminución de la corrosión de la cara exterior hace posible especificar tuberías de paredes más delgadas, adecuadas para resistir las presiones internas, y eliminar los espesores extras dados como factor de seguridad contra la corrosión. En algunos casos, esta economía ha pagado los costos del capital empleado en la instalación y equipo de protección catódica. Las compuertas del canal de Panamá están protegidas mediante corriente impresa, cuyo costo inicial es menor que el 0,5 % del costo que supone reemplazar las compuertas. Una ventaja importante es que las compuertas pueden continuar trabajando sin necesidad de largas paradas periódicas para reparar los daños causados por la corrosión. Por razones similares, un buque protegido catódicamente puede navegar, en principio, durante períodos más largos entre las entradas a dique seco y, por lo tanto, efectuar ahorros considerables. Las ventajas económicas por evitar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones, fatiga por corrosión y picaduras de diversos metales estructurales, están sólo empezando a ser estimadas.

¿Qué debe tenerse en cuenta para determinar el costo que representa proteger catódicamente una estructura?. Por ejemplo, de un buque de 280 000 toneladas, aproximadamente 25 000 m² están sumergidos en el agua y, normalmente, 20 mA/m² (Jensen) son necesarios para proteger catódicamente esta superficie. Esto significa que es necesario suministrar 500 A·h. Sin embargo, si se desea proteger el buque durante 2 años, se requieren 8 760 000 A·h. El dueño del barco debe obtener esta cantidad de corriente, ya sea de un sistema de corriente impresa o de ánodos de sacrificio. El costo de la protección catódica depende de la cantidad de A·h requeridos. Por lo tanto, es más importante tener en cuenta la cantidad de A·h empleados, que el costo por

kilogramo de los ánodos Zn, Al o Mg. Es necesario considerar que el costo de los ánodos de sacrificio se da por kilo y, además, debe conocerse su capacidad en $A \cdot h \cdot kg^{-1}$.

1.12 Nuevo diseño de sistemas de protección catódica: polarización rápida y el método del parámetro de la pendiente.

Históricamente, el diseño de los sistemas de protección catódica se ha basado en una sola densidad de corriente (i), con la cual se pretendía polarizar la estructura al potencial requerido para su protección ($-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) en un lapso de tiempo de varios meses a un año. La magnitud de esta densidad de corriente es función de las propiedades del agua (temperatura, condiciones de flujo) y se obtenía a partir de la experiencia en el servicio. Se empleaba el menor valor de i que originara la polarización adecuada a largo plazo.

Una propuesta de diseño más reciente (*NACE Standard RP0176-92, 1994; DNV Recommended Practice RP B401, 1993*) se ha basado en la polarización rápida de la estructura mediante la aplicación de una i inicial relativamente alta, la cual desplaza el potencial de la estructura en el rango de -900 a $-1000 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ dentro de un periodo de tiempo razonablemente corto, acompañado por la formación de depósitos calcáreos. Estos depósitos son particularmente protectores y originan una menor densidad de corriente de mantenimiento (a largo plazo), en comparación con la originada al aplicar una baja i inicial y después realizar una polarización gradual (*Cox, 1940*).

En un esfuerzo por cuantificar el comportamiento de la polarización rápida, Fischer (*1989*) consideró la interrelación entre el potencial del cátodo y del ánodo polarizados (E_a y E_c , respectivamente) en términos de la corriente anódica o catódica (I_a e I_c). De acuerdo a la ley de Ohm:

$$I_a = I_c = \frac{E_a - E_c}{R_x + R_c + R_a} \quad [1.10]$$

Donde R_x , R_c y R_a son la resistencia externa (conexión eléctrica), del cátodo y del ánodo, respectivamente. Si tenemos en cuenta que $I_c = i_c \times A_c$, donde A_c es el área del cátodo e I_c es la densidad de corriente catódica, y que $R_t = R_x + R_c + R_a$, entonces podemos escribir la ecuación anterior de la forma

$$E_c = (R_t \times A_c)i_c + E_a \quad [1.11]$$

De esta forma, se espera que la pendiente de la interdependencia lineal entre E_c e i_c sea el producto de la resistencia total del circuito (R_t) y el área del cátodo (A_c), y que la ordenada al origen sea E_a . Esta técnica nos permite cuantificar las relaciones E vs. i asociadas con la protección catódica por ánodos de sacrificio, y tiene utilidad para establecer una relación entre los datos obtenidos con la investigación y el diseño de nuevos sistemas de protección catódica (*Wang, 1996*).

1.12.1 Depósitos calcáreos.

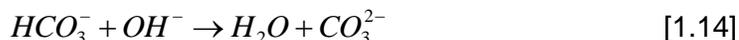
Una consecuencia de la protección catódica en agua de mar es la formación de una escama calcárea protectora (Sherwood, 1994), también llamada depósito calcáreo. Estos depósitos son benéficos, ya que son protectores y no conductores, reduciendo así la densidad de corriente catódica. Asegurando una alta densidad de corriente en el periodo inicial de operación, se favorecerá la formación de los depósitos calcáreos y esto reducirá los requerimientos de corriente a largo plazo.

Los depósitos calcáreos son un tipo único de película superficial, compuestos principalmente de CaCO_3 (aragonita) y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucita) que precipita en las superficies catódicas sumergidas en agua de mar. Se ha propuesto (Luo, 1991) que su mecanismo de formación involucra:

- 1) un incremento del pH del electrolito adyacente a la superficie metálica, asociado con alguna de las siguientes reacciones:



- 2) un aumento en la concentración de iones carbonato, de acuerdo a la reacción:



- 3) la precipitación de compuestos inorgánicos cuyos productos de solubilidad se ha excedido, como



El crecimiento de depósitos calcáreos es un tema complejo. Las densidades de corriente muy altas no necesariamente provocarán las escamas más protectoras. En caso extremo, la evolución de hidrógeno puede romper la escama ocasionando una protección limitada.

1.13 Aleaciones Zn-22%Al-x%Ag.

Aleaciones Zn-Al de composición eutéctica (Zn-22%Al), a las que se añaden diferentes contenidos de Ag (de 1 a 6,15% en peso), se han caracterizado por sus propiedades superplásticas debido al refinamiento microestructural inducido por la Ag (Casolco et al, 2003). En este trabajo se pretende buscar un uso adicional a estas aleaciones, como

ánodos de sacrificio, pues un trabajo preliminar (*Casolco et al.*) mostró resultados prometedores en este sentido.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la posibilidad de que aleaciones Zn-22%Al, con 2, 4 y 6% Ag, puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Los ensayos para realizar dicha evaluación se llevaron a cabo en dos electrolitos diferentes: agua de mar artificial (*ASTM D 1141, 1990*) y una solución acuosa de NaCl 0,5 M (3% en peso).

CAPITULO 2

APLICACIÓN DE ENSAYOS CON Y SIN CONTROL GALVANOSTÁTICO Y DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE CONTINÚA Y ALTERNA PARA LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS ÁNODOS

El desempeño de las aleaciones Zn-22%Al-xAg como ánodos de sacrificio se evaluó mediante diversos ensayos y técnicas, los cuales pueden clasificarse de acuerdo al diagrama de la figura 2.1. El procedimiento experimental llevado a cabo para realizar cada uno de los ensayos se explica, a continuación, en este capítulo.

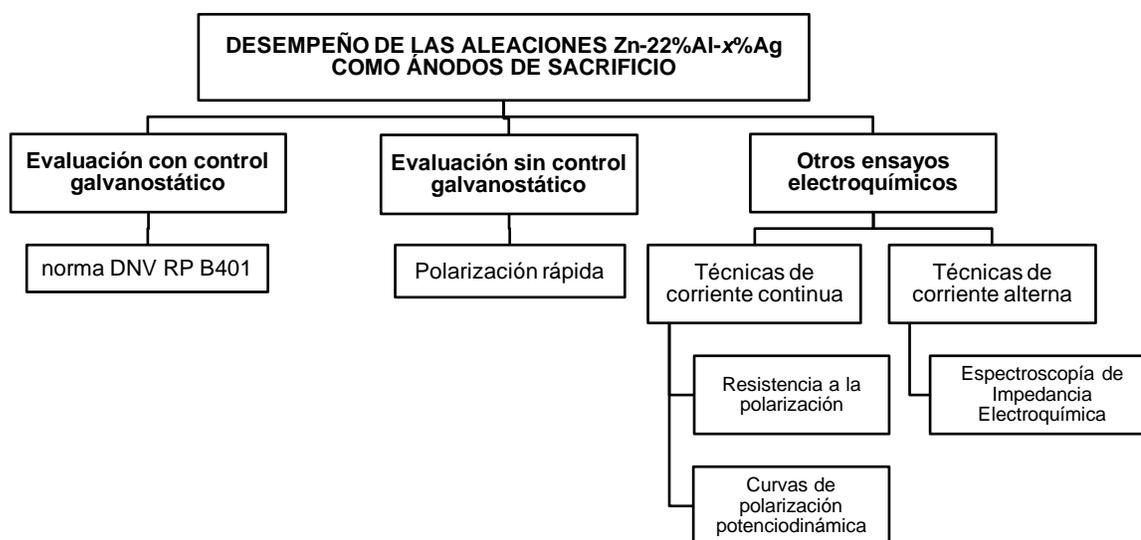


Figura 2.1. Diagrama del procedimiento experimental llevado a cabo para evaluar el desempeño de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio.

La evaluación de las aleaciones con control galvanostático se realizó de acuerdo a la norma DNV RP B401 (1993) "Recommended Practice for Accelerated Laboratory Testing of Sacrificial Anode Materials with the Objective of Quality Control"; es un

ensayo con control galvanostático porque se llevó a cabo con ayuda de una fuente de poder para mantener la densidad de corriente constante, durante cierto periodo de tiempo. El ensayo sin control galvanostático consistió en acoplar eléctricamente ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag a placas de acero, y sumergir estos pares galvánicos en agua de mar artificial. Este ensayo se basa en la polarización rápida, descrito en la sección 1.12 de este trabajo. El desempeño de las aleaciones como ánodos de sacrificio también se evaluó con técnicas de corriente continua, como la resistencia a la polarización (R_p) y las curvas de polarización potenciodinámica, mientras que dentro de las técnicas de corriente alterna se empleó la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

2.1 Preparación de las muestras.

Para todos los ensayos realizados, se partió de probetas cilíndricas fundidas de la aleación Zn-22%Al, con contenidos nominales de plata de 2, 4 y 6% (en peso), de 19,5 cm de largo y 1,2 cm de diámetro, de las que se cortaron y manufacturaron piezas cilíndricas de diferentes tamaños. Algunas de las muestras fueron homogeneizadas, lo cual se consiguió mediante la aplicación de un tratamiento térmico, que consistió en el calentamiento de las mismas a 350 °C durante 96 h (Pérez H., 2007).

2.2 Evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag con control galvanostático.

Esta evaluación se realizó de acuerdo a los procedimientos y criterios establecidos en la norma noruega DNV RP B401 "Recommended Practice for Accelerated Laboratory Testing of Sacrificial Anode Materials with the Objective of Quality Control", empleando agua de mar artificial o una solución acuosa de NaCl 0,5 M como electrolitos. El procedimiento de laboratorio descrito en esta norma tiene como objetivo evaluar la calidad de los materiales anódicos base Al y base Zn durante la producción de ánodos de sacrificio (DNV Recommended Practice RP B401, 1993).

A partir de las probetas cilíndricas mencionadas en la sección 2.1, con microestructura tanto de colada como homogeneizada, se maquinaron muestras (ánodos) también cilíndricas, de 5 cm de largo por 1 cm de diámetro, a las cuales se les realizó una perforación en uno de los extremos, de 0,2 cm de diámetro, para permitir la conexión con una varilla metálica, que sirvió de soporte. Antes de ser ensayados, los ánodos fueron lavados con detergente, desengrasados con acetona y pesados tres veces; el promedio de las tres pesadas se tomó como el peso inicial. Solamente el área lateral de los ánodos estuvo expuesta al electrolito; los extremos de los mismos, así como la varilla que servía de soporte, se recubrieron con cinta aislante y sellador de silicona.

Los cátodos empleados fueron unos recipientes cilíndricos de acero de 14 cm de altura y 10 cm de diámetro, abiertos por un extremo, que se llenaban hasta una altura de ~ 12 cm con 1 litro de electrolito. Cada cátodo se acoplaba a un ánodo de las aleaciones Zn-

22%Al-x%Ag. La altura del ánodo se ajustaba para que quedara suspendido en el centro del cátodo, cubierto por el electrolito, como se muestra en la figura 2.2.

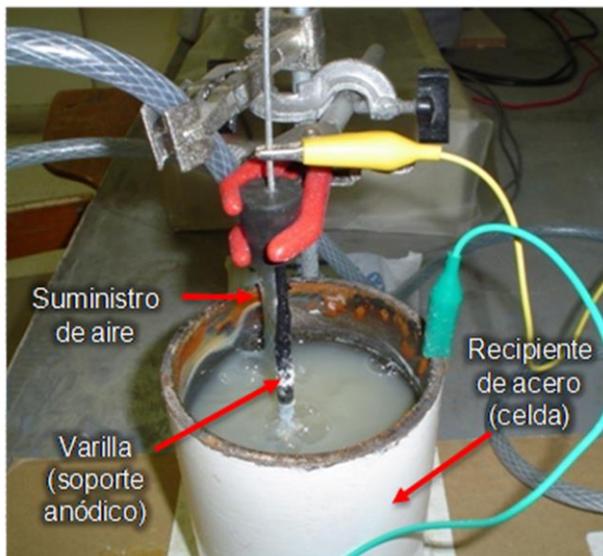


Figura 2.2. Celda empleada para la evaluación, con control galvanostático, de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio.

Considerando que el área catódica expuesta (A_c) fue de $455,5 \text{ cm}^2$, y teniendo en consideración que los dos extremos de los ánodos cilíndricos no deben exponerse al electrolito, se obtiene la siguiente relación de áreas cátodo/ánodo:

$$\frac{A_c}{A_a} = \frac{455,5 \text{ cm}^2}{15,7 \text{ cm}^2} = 29 \quad [2.1]$$

la cual resulta apropiada, ya que la norma noruega establece que el cátodo de acero debe tener una superficie al menos 20 veces mayor al área anódica (A_a) que se evaluará.

Los electrolitos empleados fueron agua de mar artificial (*ama*) o una solución de NaCl 0,5 M (3% en peso). El agua de mar artificial se preparó de acuerdo a la norma ASTM D 1141 (1990), con un pH de 8,2. Su composición se muestra en la tabla 2.1, y en el Apéndice 1 se presenta detalladamente la forma de preparar esta solución. La solución de NaCl 0,5 M tenía un pH de 5,5-6,0.

Se hizo burbujear aire a través del electrolito durante todo el tiempo de ensayo. No se agregó electrolito durante el ensayo para compensar las pérdidas debidas a evaporación y salpicaduras. Estas pérdidas ocasionaron una disminución de entre 80 y 160 mL de electrolito al final del ensayo. El control del suministro de aire a través del

electrolito de las celdas, fue el parámetro experimental con el que se tuvieron mayores problemas: si por alguna causa dejaba de burbujearse aire en una celda, el valor de la intensidad de corriente disminuía en varios mA. La temperatura se mantuvo entre 20 ± 3 °C, como señala la norma.

Tabla 2.1. Composición del agua de mar artificial (ASTM D 1141, 1990).

Compuesto	Composición (g·L⁻¹)
NaCl	24,534
Na ₂ SO ₄	4,094
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11,120
CaCl ₂	1,158
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,042
KCl*	0,965
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,100
H ₃ BO ₃	0,027
NaF	0,003

De acuerdo con la norma noruega DNV RP B401, se pueden conectar varias celdas, como la de la figura 2.2, en serie. En el presente trabajo se conectaron tres. El ensayo se llevó a cabo bajo control galvanostático por medio de una fuente de corriente continua (cc) y un reóstato (conocido comercialmente como potenciómetro) de 5 kΩ. El ánodo y el cátodo de acero se acoplaron a las terminales positiva y negativa de la fuente de cc, respectivamente.

En el circuito, que contenía tres celdas similares a la de la figura 2.2, la fuente de poder y el reóstato conectados en serie, se insertaron dos coulombímetros de cobre. Los coulombímetros son celdas electrolíticas que miden la cantidad de corriente que pasa a través de un circuito, con una exactitud de $\pm 2\%$ (DNV Recommended Practice RP B401, 1993). Cada uno de éstos estaba constituido por dos placas de cobre de peso conocido, de aproximadamente 10,0×2,5×0,1 cm, sumergidas en un vaso de precipitado que contenía una solución acidificada de sulfato cúprico, a la que se añadió una pequeña cantidad de etanol para prevenir la oxidación del cobre depositado. La composición del electrolito utilizado en los coulombímetros de cobre aparece en la tabla 2.2, mientras que la disposición experimental general empleada en la evaluación con control galvanostático se puede observar en la figura 2.3.

Tabla 2.2. Composición de la solución de los coulombímetros (Urquiza, 1969; ASTM G 97, 1997).

Reactivo	Cantidad
CuSO ₄ ·5H ₂ O	135 g
H ₂ SO ₄ (98%)	27 mL
Alcohol etílico (96%)	50 mL
Agua destilada	900 mL

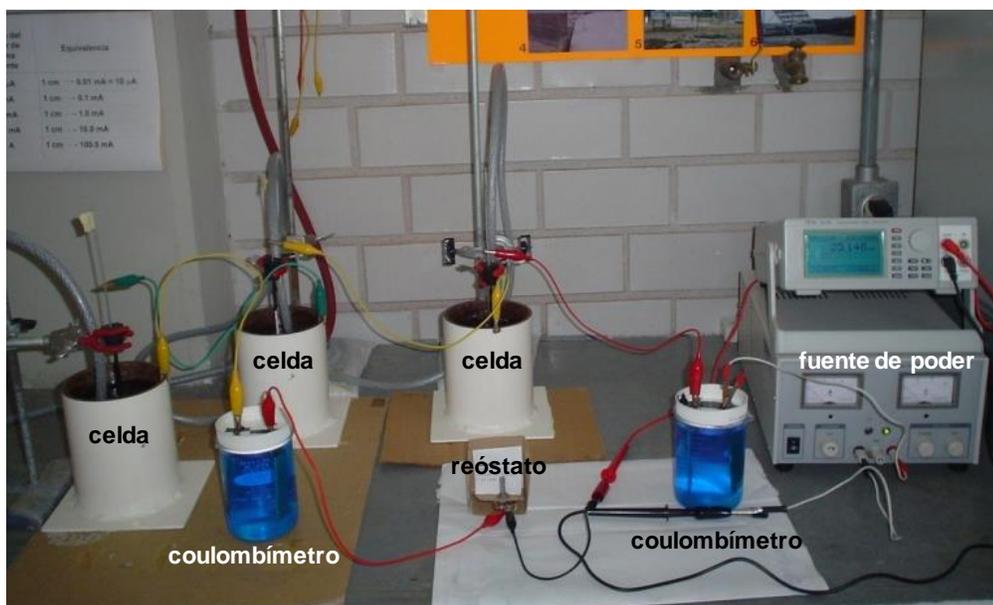


Figura 2.3. Disposición general del arreglo experimental empleado para la evaluación, con control galvanostático, de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio.

El tiempo total del ensayo fue de 96 horas (4 días). Siguiendo la norma, cada día debe suministrarse una intensidad de corriente diferente a las celdas, la cual se calcula a partir del área superficial inicialmente expuesta de los ánodos. La intensidad de corriente que se suministró cada día del ensayo se muestra en la Tabla 2.3. A pesar de que ésta sufría frecuentes fluctuaciones, siendo necesario hacer constantes modificaciones con ayuda de la fuente de poder, la densidad de corriente siempre se mantuvo en el rango de $\pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ especificado en la norma. Al final de cada día se midió el potencial de trabajo de cada ánodo, colocando el electrodo de referencia (de calomel saturado, ECS) en la parte media del mismo. En total, se realizaron 22 ensayos con control galvanostático, cada uno con una duración de 4 días.

Tabla 2.3. Corriente anódica impuesta a los cilindros de prueba
(DNV Recommended Practice RP B401, 1993).

Día	Densidad de corriente (mA/cm²)	Intensidad de corriente (mA)
1	1,5	23,56
2	0,4	6,28
3	4,0	62,83
4	1,5	23,56

Los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag se ensayaron simultáneamente con muestras base zinc: Zinc Special High Grade (SHG) y Zinc Continuous Galvanizing Grade (CGG); además de muestras base aluminio, como es la aleación de Al 6063. La composición química de los materiales ensayados aparece en la tabla 2.4, junto con la composición química de ánodos de zinc utilizados para protección catódica en agua de mar (*ASTM B 418, 1988*). La composición del zinc CGG es similar a la de los ánodos tipo I y a la de los ánodos MIL-A-18001H. Los contenidos de Al y Pb del zinc CGG se determinaron en el laboratorio, empleando la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), y corresponden al grado Z81330 de la norma correspondiente (*ASTM B 852, 1997*). Esta norma incluye ocho composiciones para zinc CGG, que varían de 0,22 a 0,48% de Al y de 0,010 a 0,125% de Pb, manteniéndose los demás elementos en los valores máximos señalados en la tabla 2.4. La composición de la aleación 6063 y de las aleaciones Zn-22%Al, con diferentes contenidos de Ag, se comprobó mediante análisis con el espectrómetro de energías dispersadas (EDS), integrado en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). En el caso de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, se realizaron mediciones en ocho campos diferentes, a 200 X; los resultados que se muestran en la tabla 2.4 son un promedio de las mismas.

Después del periodo total del ensayo (96 horas), se retiraron los productos de corrosión de la superficie de los ánodos, con ayuda de una espátula, para su posterior análisis. Enseguida, conforme lo señala la norma (*DNV Recommended Practice RP B401, 1993*), los materiales metálicos base zinc se sumergieron, durante dos horas, en una solución saturada de cloruro de amonio (NH₄Cl) a temperatura ambiente. (Solubilidad del cloruro de amonio en agua: 28,2% a 25° C (*J.L. Busovicki, Zaclon Inc., 2001*)).

Para materiales metálicos base aluminio, el decapado se realizó en una solución de 20 g de trióxido de cromo y 30 mL de ácido fosfórico concentrado por litro de agua, a 80 °C, durante 10 minutos. Al inicio de la inmersión, se observó un gran desprendimiento de burbujas y la precipitación de un polvo gris, fenómenos que disminuyeron conforme transcurrió el tiempo. Existe un procedimiento para evaluar esta solución decapante (*ASTM G 97, 1997*): un cilindro de Al sin ensayar se somete al tratamiento de limpieza. Si la pérdida de peso es mayor a 5,0 mg, la solución decapante debe desecharse; si no lo es, se sigue adelante con el tratamiento de limpieza. Los valores obtenidos al realizar este procedimiento fueron de 2,4 mg.

Tabla 2.4. Composición química de los materiales metálicos evaluados en el ensayo con control galvanostático y de los ánodos de zinc utilizados comúnmente para protección catódica en agua de mar.

Material anódico	% en peso						
	Al	Pb	Cu	Cd	Fe	Zn	otro
Zinc Special High Grade (SHG) (ASTM B 6)	0,002 max	0,003 max	0,002 max	0,003 max	0,003 max	99,99 min	Sn 0,001 max
Zinc Continuous Galvanizing Grade (CGG) (ASTM B 852, 1997)	0,22 - 0,28 (0.228)*	0,01 - 0,03 (0,035)*	0,02 max	0,01 max	0,01 max	Bal.	—
Ánodo de zinc MIL-A-18001H (Nevison, 1987)	0,1 - 0,5	0,006 max	0,005 max	0,025 - 0,150	0,005 max	Bal.	Si 0,125 max
Ánodo de zinc Tipo I (ASTM B 418, 1988)	0,1 - 0,5	0,006 max	0,005 max	0,025 - 0,070	0,005 max	Bal.	—
Anodo de zinc Tipo II (ASTM B 418, 1988)	0,005 max	0,003 max	0,002 max	0,003 max	0,0014 max	Bal.	—
Aleación de aluminio 6063 (ASM Metals Reference Book, 1983)	98,9	—	—	—	—	—	Mg 0,70 Si 0,40
Zn-22%Al-2%Ag	27,95 †	—	—	—	—	69,66 †	Ag 2,39 †
Zn-22%Al-4%Ag	26,51 †	—	—	—	—	70,01 †	Ag 3,47 †
Zn-22%Al-6%Ag	33,64 †	—	—	—	—	60,64 †	Ag 5,72 †

* determinados con EAA

† determinados con EDS

Después de la eliminación de los productos de reacción, los ánodos, tanto base Zn como base Al, fueron lavados con agua corriente, enjuagados con etanol y secados con aire caliente, para después ser colocados sobre una parrilla eléctrica caliente, antes de ser pesados. En la figura 2.4 se compara el aspecto superficial de dos ánodos sin ensayar y uno después de ser sometido al ensayo y posterior decapado.



Figura 2.4. Aspecto de los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, a) sin ensayar, b) ensayado en la solución de NaCl 0,5 M. Obsérvese la porosidad en ambos estados.

Inicialmente, se intentó hacer un ensayo con el zinc SHG, pero éste era de un tamaño de grano muy grande, lo cual ocasionó que los ánodos se fracturarán durante el maquinado. Por esta razón, solo se logró manufacturar y ensayar un ánodo, cuyo aspecto, después del decapado, se muestra en la figura 2.5, donde se aprecia el tamaño de grano del mismo.



Figura 2.5. Aspecto del cilindro de Zn SHG después del decapado.

Después de las 96 horas del ensayo, se medía el volumen final del electrolito y se decantaba para separar el residuo sólido. En la tabla 2.5 aparecen el pH y temperatura final de el agua de mar artificial, de cada una de las tres celdas empleadas en 2 de los

22 ensayos realizados (pH inicial = 8,2). Es evidente la acidificación de las soluciones durante el tiempo del ensayo.

Tabla 2.5. pH y temperatura final de dos soluciones de *ama* después del ensayo.

Ensayo n°	Celda n°	Material anódico	pH	Temperatura (°C)
12	1	Al 6063	4,65	18,4
	2	Zn-22%Al-2%Ag	6,35	18,4
	3	Zn-22%Al-6%Ag	5,95	18,4
13	1	Al 6063	4,82	18,1
	2	Zn-22%Al-4%Ag	5,11	18,4
	3	Zn-22%Al-6%Ag	5,55	18,6

El suministro real de corriente SC_r o capacidad real del ánodo es la capacidad de drenaje de corriente que puede suministrar un ánodo, expresado en A·h·kg⁻¹. Se calculó a partir de la expresión,

$$SC_r = \frac{Q \times 1000}{\Delta W_a} \quad [2.2]$$

donde Q = corriente total descargada (A-h)

ΔW_a = pérdida de peso del ánodo (gramos)

La corriente total descargada (Q) se calculó utilizando la ley de Faraday y la diferencia en peso de los cátodos de los coulombímetros (figura 2.6), de acuerdo con la ecuación,

$$Q = \frac{\Delta W_{Cu} \times F}{P_{eq\ Cu}} \quad [2.3]$$

donde ΔW_{Cu} = pérdida de peso promedio de los cátodos de los coulombímetros (g)

F = constante de Faraday

$P_{eq\ Cu}$ = peso equivalente del cobre

La norma utilizada (*DNV Recommended Practice RP B401, 1993*) nombra este parámetro, suministro de corriente o capacidad real del ánodo, como eficiencia electroquímica (ε). Sin embargo, como se mencionó anteriormente en la sección 1.6.2 de este trabajo, la eficiencia electroquímica se refiere a la relación del suministro real de corriente dividido entre el suministro teórico, de acuerdo a la ley de Faraday.

Los valores de capacidad real de corriente que se obtuvieron de esta forma se compararon con los correspondientes a muestras base zinc (CGG y SHG) y base

aluminio (Al 6063), utilizadas como referencia, y que se evaluaron simultáneamente con las mediciones de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag.

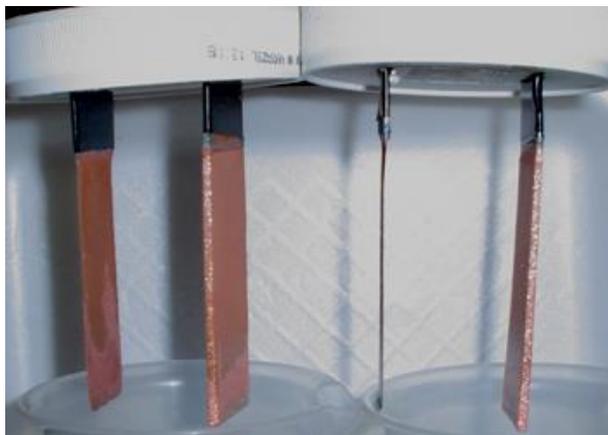


Figura 2.6. Aspecto del adelgazamiento de los ánodos y engrosamiento de los cátodos de cobre, por efecto del paso de corriente en los coulombímetros, después de 4 ensayos consecutivos.

2.3 Evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag sin control galvanostático.

En la evaluación del desempeño de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag sin control galvanostático, se emplearon placas de acero (cátodos) de 3,5x3,9 cm. Todas las muestras fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio, número 120, 240, 400 y 600. Después, fueron lavadas con detergente, enjuagadas con agua corriente y agua destilada, desengrasadas con acetona y secadas con aire caliente. Se pesaron 3 veces; el promedio de estas mediciones se consideró como el peso inicial antes del ensayo. Posteriormente, se les realizó una perforación con una broca, en la parte central de uno de los bordes, a través de la cual se enredó un alambre de cobre, que sirvió de soporte y a la vez permitió establecer la conexión eléctrica externa con el ánodo. Finalmente, a todas las placas se les recubrieron los bordes con cinta aislante eléctrica de vinilo, para dejar un área expuesta de 6.25 cm² por cara, con un área total expuesta de 12,5 cm².

El área de los cátodos permaneció constante en todos los experimentos, mientras que las dimensiones de los ánodos de Zn-22%Al-xAg se modificaron, empleando muestras cilíndricas de 1 cm de diámetro y 1,5, 2,5 y 3,0 cm de altura, para obtener proporciones de área ánodo/cátodo (A_a/A_c) de 0,38, 0,6 y 0,75, respectivamente. A estos ánodos se les realizó una perforación en uno de los extremos, de 0,2 cm de diámetro, para permitir la conexión con una varilla metálica, que sirvió de soporte y conexión metálica, de igual forma que se realizó en la evaluación con control galvanostático. Antes de ser ensayados, los ánodos fueron lavados con detergente, enjuagados con agua corriente y agua destilada, desengrasados con acetona y secados con aire caliente. Una vez secos, se pesaron tres veces consecutivas; el promedio de estas mediciones se tomó como el peso inicial. Solamente se expuso el área lateral de los ánodos al electrolito, de igual

forma que en el ensayo con control galvanostático, por lo que los extremos de los mismos, así como la varilla que servía de soporte, se aislaron con cinta aislante y sellador de silicona.

Las placas de acero se acoplaron eléctricamente a los ánodos de la aleación Zn-22%Al-x%Ag, colocando entre ánodo y cátodo una resistencia de $\sim 150 \Omega$ (valor nominal), como se muestra en la figura 2.7. La resistencia externa permitió controlar la densidad de corriente inicial y el alcance de la polarización catódica, además de que simula una situación donde la relación de áreas ánodo/cátodo es menor que la que se tiene, y es más parecida a la que existe en las estructuras reales (Wang, 1990; Hartt et al., 1998; Hartt et al., 2001). Las celdas consistían en recipientes de 0,5 L de capacidad. En cada celda se colocó solamente un par ánodo-cátodo. El electrolito empleado fue agua de mar artificial (ASTM D 1141, 1990), la cual se mantuvo en condiciones estáticas y no se renovó a lo largo del experimento. Solamente se añadió, ocasionalmente, la cantidad de agua de mar necesaria para mantener la celda llena en su totalidad y compensar las pequeñas pérdidas de líquido debido a la evaporación.

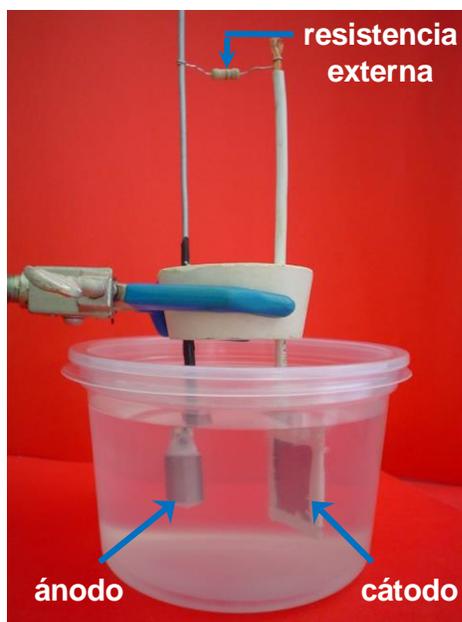


Figura 2.7. Dispositivo experimental empleado en la evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag sin control galvanostático.

Se realizó el seguimiento de los potenciales polarizados, del cátodo y del ánodo, respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), en función del tiempo de exposición en agua de mar artificial durante 100 días. También se monitoreó la densidad de corriente catódica respecto al tiempo, la cual se calculó a partir de la caída de voltaje a través de la resistencia y del área expuesta del cátodo.

Una vez finalizado el ensayo, se retiraron los depósitos anódicos con ayuda de una espátula y fueron dispuestos aparte para su posterior análisis. Posteriormente, se procedió al decapado, durante dos horas, en una solución de NH_4Cl saturado, similar a la que se empleó en el ensayo con control galvanostático. Después del decapado, los ánodos se enjuagaron con agua destilada y alcohol, y se secaron con aire caliente. Finalmente, se pesaron tres veces consecutivas; el promedio de estas mediciones se tomó como el peso de los ánodos después del ensayo.

En lo que respecta a los cátodos, éstos se extrajeron de las celdas y se dejaron secar al aire libre durante aproximadamente 3 horas. Después se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente, para posteriormente analizar los depósitos catódicos formados.

2.4 Ensayos electroquímicos.

2.4.1 Técnicas de corriente continua.

La aplicación de estas técnicas fue posible gracias al potenciostato-galvanostato y generador de barrido Vimar, con el que cuenta el Laboratorio de Corrosión del Instituto de Metalurgia, mostrados en la figura 2.8.

Las medidas de resistencia de polarización (R_p) se obtuvieron previamente a las curvas de polarización. Con este propósito, se empleó una celda para muestras planas de la marca PAR (figura 2.9), con un área de contacto entre electrodo de trabajo y electrolito de 1 cm^2 , provista de una malla de platino como contraelectrodo, y un electrodo de referencia de calomelanos saturado (ECS), utilizando las soluciones de agua de mar artificial y de NaCl 0,5 M como electrolito. Se dejó un lapso de 30 minutos para que el potencial de corrosión (E_{corr}) de las aleaciones se estabilizara. Posteriormente, a las muestras se les aplicó una polarización de 10 mV anódicos. Después de 30 segundos, se registró el valor de intensidad de corriente, e inmediatamente se aplicó una polarización de 10 mV catódicos, obteniendo la correspondiente lectura de intensidad de corriente.



Figura 2.8. Potenciostato/Galvanostato Vimar modelo PG-2EV (parte inferior) y generador de espectro de voltaje Vimar modelo GB 02 (parte superior).

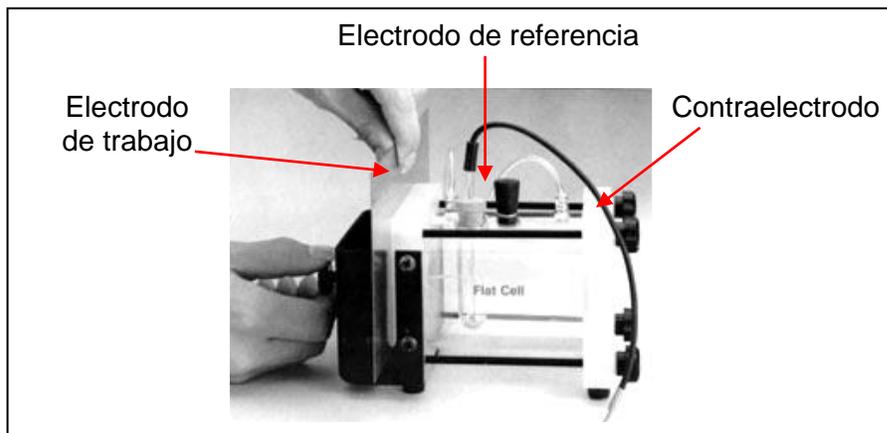


Figura 2.9. Celda para muestras planas Princeton Applied Research, modelo KD235, empleada en los ensayos electroquímicos de corriente continua.

Después de registrar la resistencia a la polarización de las aleaciones, se esperó un tiempo de 15 minutos para que se estabilizara E_{corr} , e inmediatamente después se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica. La velocidad de barrido fue de 50 mV/min, empezando en el valor de E_{corr} hasta aproximadamente 0 mV_{ECS} (barridos anódicos), y desde el valor de E_{corr} hasta aproximadamente -1700 mV_{ECS} (barridos catódicos). Primero se obtuvo la curva catódica, y después de un tiempo, en el que se permitía al sistema recuperarse y alcanzar nuevamente un valor igual o cercano a E_{corr} , se obtenía la curva anódica. En este método, además del potenciostato y del generador de barrido (rampa) de la figura 2.8, se empleó un graficador X-Y. Todas las mediciones electroquímicas por técnicas de corriente continua se realizaron a temperatura ambiente y con un flujo continuo de aire a través del electrolito.

2.4.2 Técnicas de corriente alterna.

Para evaluar la corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), se empleó una celda electroquímica convencional con un arreglo típico de tres electrodos. Las muestras de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag se montaron en resina epóxica, dejando un área expuesta al electrolito de 0,785 cm².

Para las pruebas de EIE se aplicó una perturbación de ± 10 mV de amplitud con respecto a E_{corr} , y un barrido de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz (8 puntos por década). Estas mediciones se realizaron a diferentes tiempos de inmersión: 0, 3, 12, 24 y 168 horas (7 días), para las aleaciones con 2 y 6% de Ag, con microestructura tanto colada como homogeneizada, en ambos electrolitos. Se empleó una barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (ECS), acoplado a un capilar de Luggin, como electrodo de referencia. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en estado estacionario, empleando un potencióstato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, acoplado a una computadora para el control y obtención de los datos experimentales. Se empleó el software *FRA* (Frequency Response Analyzer) para la obtención de los datos, y el software *Equivalent Circuit (Boukamp, 1986)*, para analizar los datos mediante un ajuste de regresión de datos no-lineal.

Al inicio de todas las pruebas electroquímicas, tanto de corriente directa como alterna, la superficie de las muestras se desbastó con lijas de carburo de silicio, número 120, 320, 400, 600 y 1000.

2.5 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

La caracterización de las distintas aleaciones se llevo a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo Phillips XL-30. La composición de las fases presentes se determinó usando el espectrómetro de energías dispersadas de rayos X (EDS), aparato EDAX DX-4i integrado al MEB.

La identificación de las fases cristalinas presentes en los depósitos, tanto anódicos como catódicos, se realizó empleando la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro Rigaku DMAX 2200, empleando la radiación $K\alpha$ del cobre de longitud de onda igual a 1,54056 Å y un monocromador de níquel, en un intervalo de barrido de 5° - 100° en 2 θ .

2.6 Resumen de los ensayos realizados.

En la tabla 2.6 se muestran, en forma resumida, los diferentes ensayos realizados para evaluar las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio, su duración, los electrolitos empleados y las muestras ensayadas en cada uno de ellos. En lo sucesivo,

se hará referencia a los materiales metálicos evaluados mediante el uso de las siglas que aparecen en la tabla 2.6. Para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, el número indica el porcentaje de Ag (2, 4 ó 6%), mientras que la letra hace referencia a la condición de la microestructura (“C” para colada y “H” para homogeneizada). Las abreviaciones Zn CGG y Zn SHG corresponden al Zn *Continuous Galvanizing Grade* y al Zn *Special High Grade*, respectivamente.

Tabla 2.6. Ensayos realizados en la evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio.

	<i>Evaluación con control galvanostático</i>		<i>Evaluación sin control galvanostático</i>		<i>Otros ensayos electroquímicos</i>			
		<i>ama</i>		<i>ama</i>	<i>CC</i>		<i>CA</i>	
Electrolito empleado	NaCl 0,5 M	<i>ama</i>	NaCl 0,5 M	<i>ama</i>	NaCl 0,5 M	<i>ama</i>	NaCl 0,5 M	<i>ama</i>
Materiales metálicos evaluados	2C	2C	—	2C	2C	2C	2C	2C
	2H	2H	—	—	—	2H	2H	2H
	4C	4C	—	4C	4C	4C	—	—
	4H	4H	—	—	—	4H	—	—
	6C	6C	—	—	6C	6C	6C	6C
	6H	6H	—	—	—	6H	6H	6H
	Zn CGG	Zn CGG	—	—	Zn CGG	Zn CGG	—	—
	Zn SHG	Zn SHG	—	—	—	—	—	—
Al 6063	Al 6063	—	—	—	—	—	—	
Duración del ensayo	4 días		100 días		1 hora		50 días	

CAPITULO III

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA EVALUACIÓN A LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO

3.1 Microestructura de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag.

Las figuras 3.1-3.3 presentan la microestructura de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, a diferentes aumentos, correspondiente a la condición de colada evaluada en este trabajo.

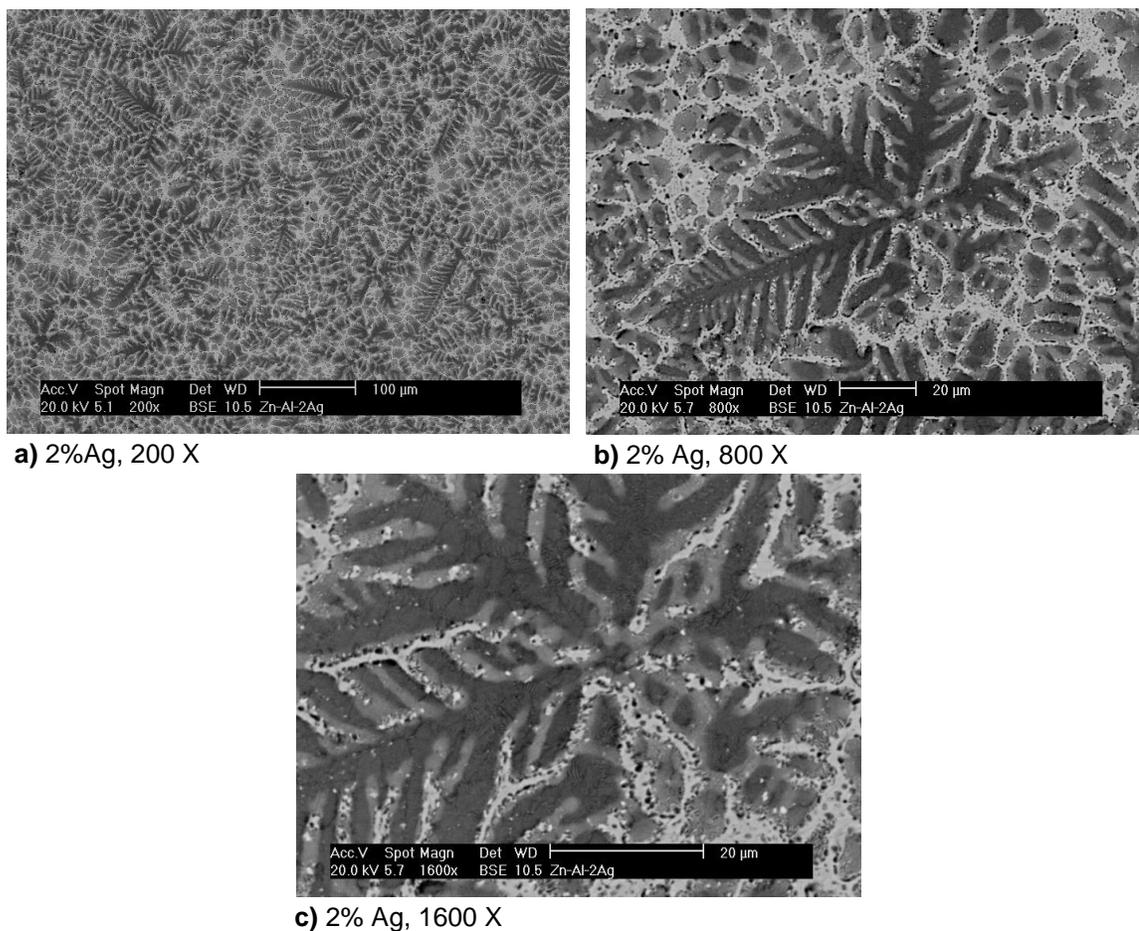


Figura 3.1. Microestructura colada de la aleación Zn-22%Al-2%Ag.

Las micrografías de las figuras 3.1-3.3 se obtuvieron en el MEB con ayuda del detector de electrones retrodispersados (BSE). Al observar las muestras con este detector, se aprecian diferentes tonalidades de grises que nos indican la distribución de los diferentes elementos de la aleación, sin necesidad de realizar un ataque químico. Esto se debe a que el número de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico, por lo que, entre menor sea el número atómico de un elemento, más oscura será la tonalidad de gris con que aparezca, mientras que los elementos con un número atómico grande muestran tonalidades más claras. De esta forma, las regiones más claras y brillantes de las figuras 3.1-3.3 corresponden a zonas ricas en Ag, mientras que las regiones más oscuras corresponden a áreas ricas en Al.

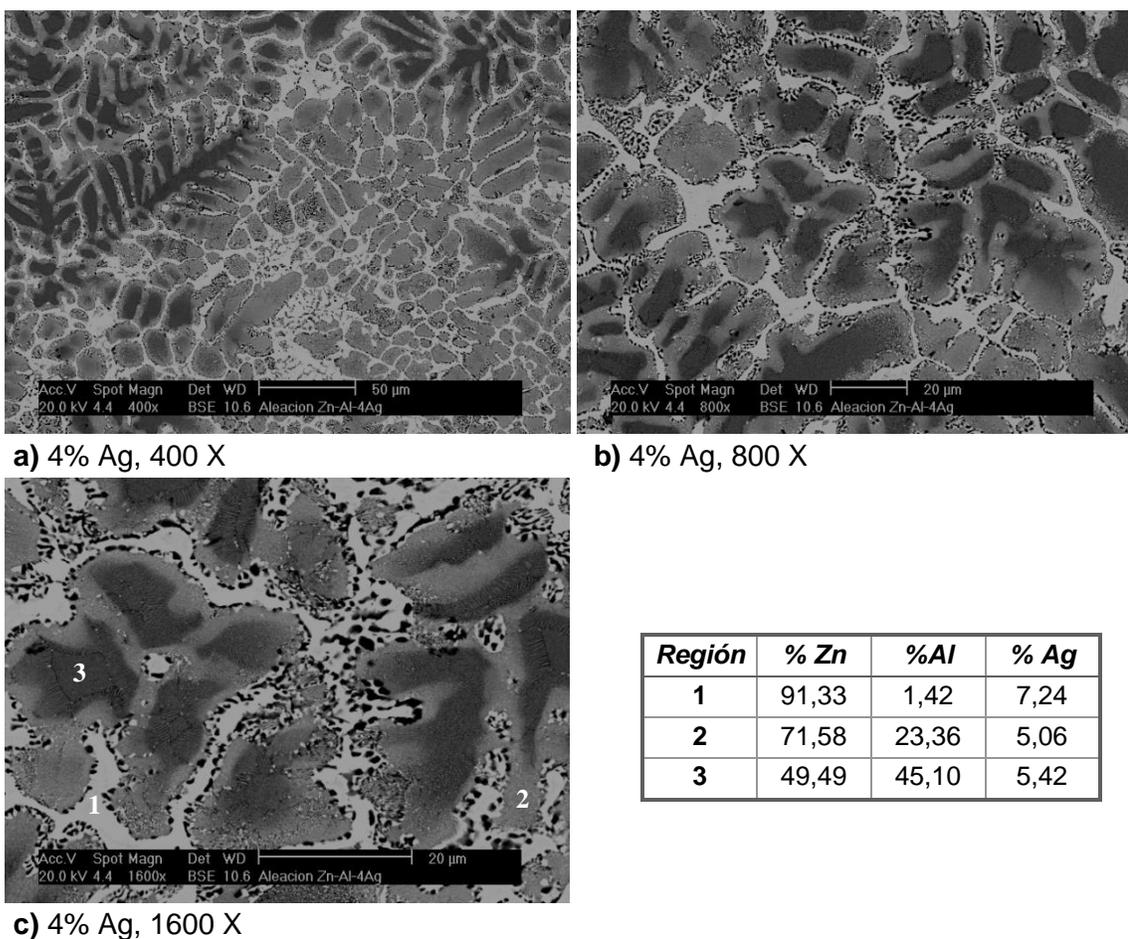
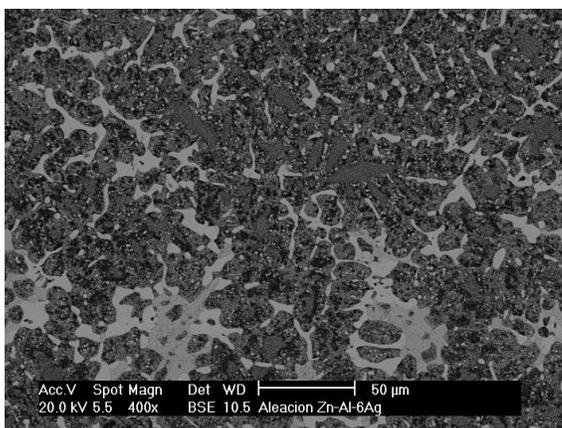


Figura 3.2. Microestructura colada de la aleación Zn-22%Al-4%Ag.

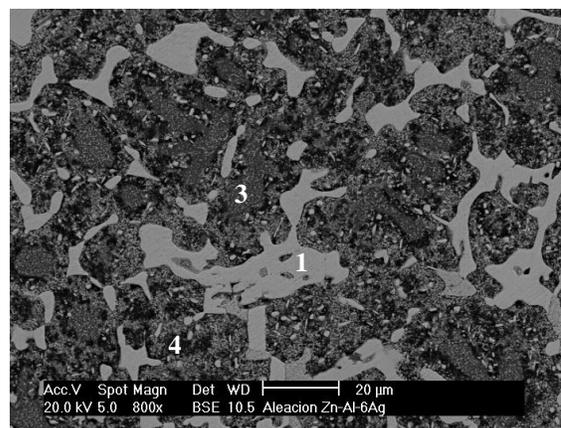
De acuerdo a la composición de las aleaciones, el diagrama de fases ternario Zn-Al-Ag (Mondolfo, 1976) nos indica que la microestructura colada de las aleaciones debería consistir de la fase ϵ más la mezcla eutectoide ($\alpha + \eta$). Sin embargo, debido a las condiciones de alta velocidad de solidificación, la fase ϵ no aparece y sí, en cambio, la

clásica estructura dendrítica con segregación. Esta estructura heterogénea de segregación intragranular, que se desarrolló durante la rápida solidificación, es claramente visible en las micrografías de las figuras 3.1 y 3.2. El interior de las dendritas, que solidificó en primer lugar, difiere en composición química respecto a la zona exterior, y las imágenes obtenidas en el MEB revelan esta diferencia en forma de una variación en la tonalidad de grises. El interior de las dendritas esta constituido, principalmente, de Zn y Al (figura 3.2.c). Adicionalmente, las figuras 3.1 y 3.2 muestran la presencia de partículas negras que rodean la zona exterior a las dendritas (región 1 de la figura 3.2.c) y cuya distribución es similar a una estructura celular (Calvo, 1972) o laminar gruesa (Calvo, 1972). Las partículas presentes en la aleación con 2% Ag parecen ser más finas, en comparación con las de la aleación con 4% Ag.

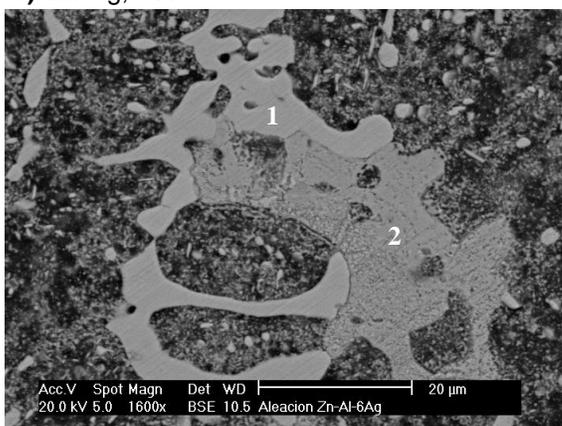
La aleación con 6% Ag (figura 3.3) presenta un aspecto muy distinto al descrito anteriormente. En este caso, el interior de las dendritas muestra una microestructura muy fina de partículas nodulares claras y oscuras íntimamente mezcladas. Este aspecto es debido al efecto refinador de grano de la Ag, el cual no se manifestó a contenidos menores (aleaciones con 2 y 4% Ag), y que es responsable del excelente comportamiento superplástico exhibido por esta aleación (Casolco, 2003).



a) 6% Ag, 400 X



b) 6% Ag, 800 X



c) 6% Ag, 1600 X

Región	% Zn	%Al	% Ag
1	79,94	1,37	17,00
2	88,31	2,17	9,52
3	39,24	2,00	58,76
4	60,21	3,20	36,59

Figura 3.3. Microestructura colada de la aleación Zn-22%Al-6%Ag.

En la aleación con 6% Ag se detectó una zona con composición similar a la de la fase AgZn_3 (35,48% Ag y 64,52% Zn), cuya presencia ha sido previamente reportada por otros autores (Casolco, 2003), y es similar a la composición del punto 4 de la figura 3.3.b. Sin embargo, es necesario analizar la aleación mediante la técnica de DRX para comprobar su presencia. La presencia de este compuesto intermetálico es importante, pues se ha reportado que promueve el deterioro de la primer capa superficial protectora de óxido de aluminio y, de esta forma, activa una deszincificación considerable de las aleaciones de este tipo (Flores et al., 2003), condición deseable para un buen desempeño como ánodo de sacrificio.

El análisis con energías dispersadas en el MEB (tabla 2.4 y figuras 3.1-3.3) reveló que, para todas las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag coladas existen heterogeneidades, tanto en composición como en microestructura. A pesar de que en la tabla 2.4 se incluyen los valores promedio, resultado del análisis en 8 regiones diferentes, se observó cierta dispersión en los resultados obtenidos. Por ejemplo, para la aleación con 4% Ag, el contenido de Ag era > 4,0% en el centro de la muestra, mientras que, cerca de la periferia, se registraron contenidos de Ag de 2,7%. Es importante tener en cuenta estas diferencias en composición y microestructura, pues tienen una notable influencia en el comportamiento de las aleaciones coladas como ánodos de sacrificio.

Por otro lado, se ha reportado en trabajos anteriores (Pérez, 2007) que con el tratamiento de homogeneización aplicado desaparece el patrón dendrítico observable a 200 X, lo cual se logra después de que las aleaciones permanecen durante 96 h a 350 °C. Además, este tratamiento térmico permite tener un grano y composición más uniforme. Pérez (2007) reportó que se detectó, mediante DRX, la presencia de dos soluciones sólidas: η (solución sólida rica en Zn) y α (solución sólida rica en Al) en la aleación con 2% Ag homogeneizada, mientras que en las aleaciones con 4 y 6% de Ag homogeneizadas se detectó, adicionalmente, la presencia del intermetálico $\text{Ag}_{0,16}\text{Zn}_{0,84}$, que contiene 23,91% Ag y 76,09% Zn. La figura 3.4 muestra la microestructura de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag correspondiente a la condición homogeneizada.

En general, el estado de colada en una aleación se traduce en amplios gradientes de energía de un punto a otro; estas variaciones favorecen la autocorrosión por la formación de pares galvánicos localizados. La destrucción del estado de colada debe disminuir la formación de pares galvánicos localizados y mejorar el desempeño de las aleaciones como ánodos de sacrificio

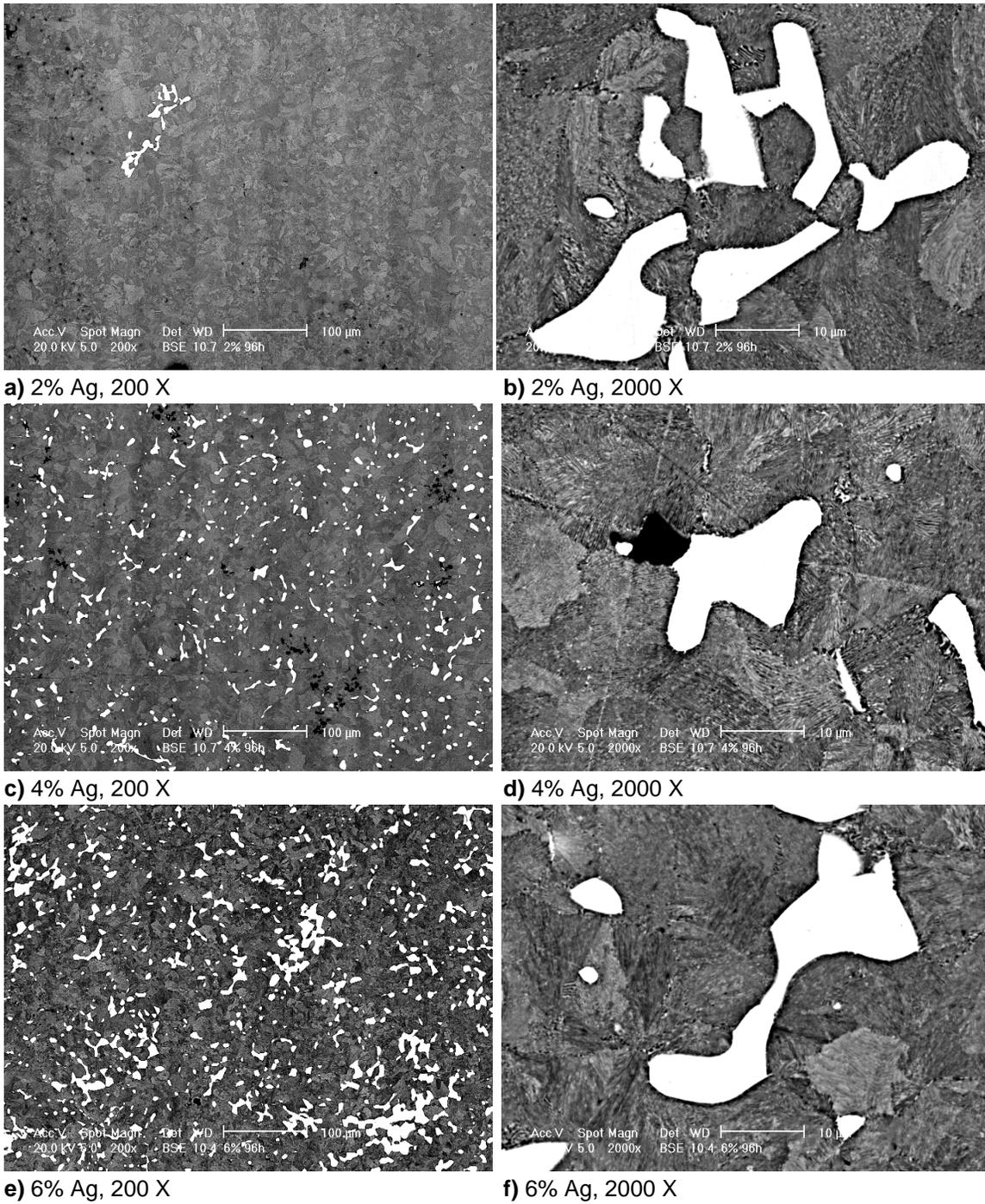


Figura 3.4. Microestructura homogeneizada de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag.

3.2 Evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio con control galvanostático.

3.2.1 Aspecto visual de las aleaciones después del ensayo con control galvanostático.

El aspecto de los ánodos al término de los 4 días del ensayo, inmediatamente después de extraerlos de las celdas, aparece en las figuras 3.5 y 3.6. Es notable como en los ensayos en *ama* (figura 3.5), las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, tanto coladas (figura 3.5.a,c,e) como homogeneizadas (figura 3.5.b,d,f), aparecen cubiertas por productos blancos y voluminosos, que no se encuentran uniformemente distribuidos sobre toda la superficie. El Zn CGG aparece levemente descostrado (figura 3.5.g), mientras que el Al 6063 (figura 3.5.h) está cubierto por una capa de productos blancos, similares a los de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, pero son menos voluminosos y cubren más homogéneamente la superficie del ánodo. Es importante señalar que estos productos blancos voluminosos, tanto en las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como en el Al 6063, pueden, en principio, limitar el acceso del electrolito a la superficie metálica y disminuir su pérdida de peso, protegiéndolos, en un proceso que puede clasificarse como pasivación.

Después del ensayo en la solución de NaCl, la superficie de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag con microestructura de colada, presentó fragmentación y desprendimiento en forma de capas longitudinales, que puede clasificarse como exfoliación (división en láminas), como se aprecia en las figuras 3.6.a,c,e. Además, se observa la presencia de productos blancos o anaranjados, no voluminosos.

Sin embargo, los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag con microestructura homogeneizada no experimentaron esta exfoliación (figura 3.6.b,d,f). La superficie de estas aleaciones tenía una apariencia uniforme, con apenas algunos productos blancos o anaranjados adheridos. Esto sugiere que la condición homogeneizada es más resistente que la microestructura de colada frente a la solución de NaCl.

En lo que respecta a los materiales anódicos tomados como referencia, en la solución de NaCl el Zn CGG vuelve a parecer levemente descostrado (figura 3.6.g), mientras que la superficie del Al 6063 aparentemente no presenta productos de corrosión (figura 3.6.h). La ausencia de productos blancos voluminosos en la superficie de las muestras ensayadas en NaCl puede traducirse en que el ataque de los ánodos en este electrolito fue más agresivo.

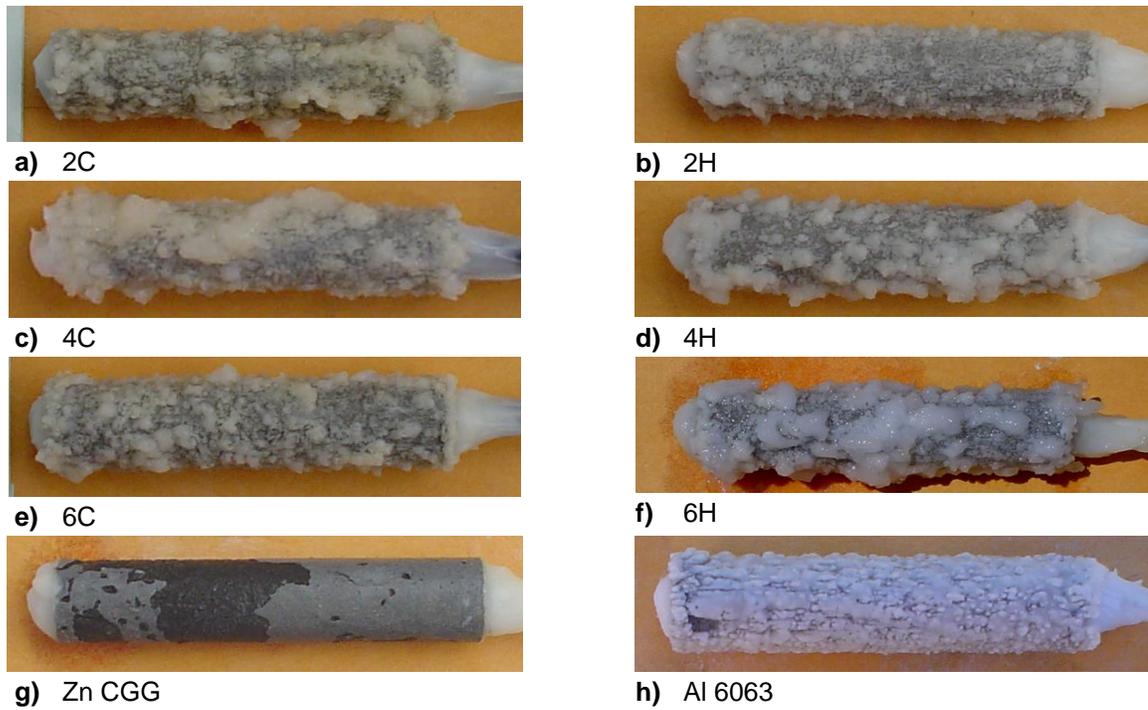


Figura 3.5. Aspecto visual de los ánodos después del ensayo con control galvanostático en ama.

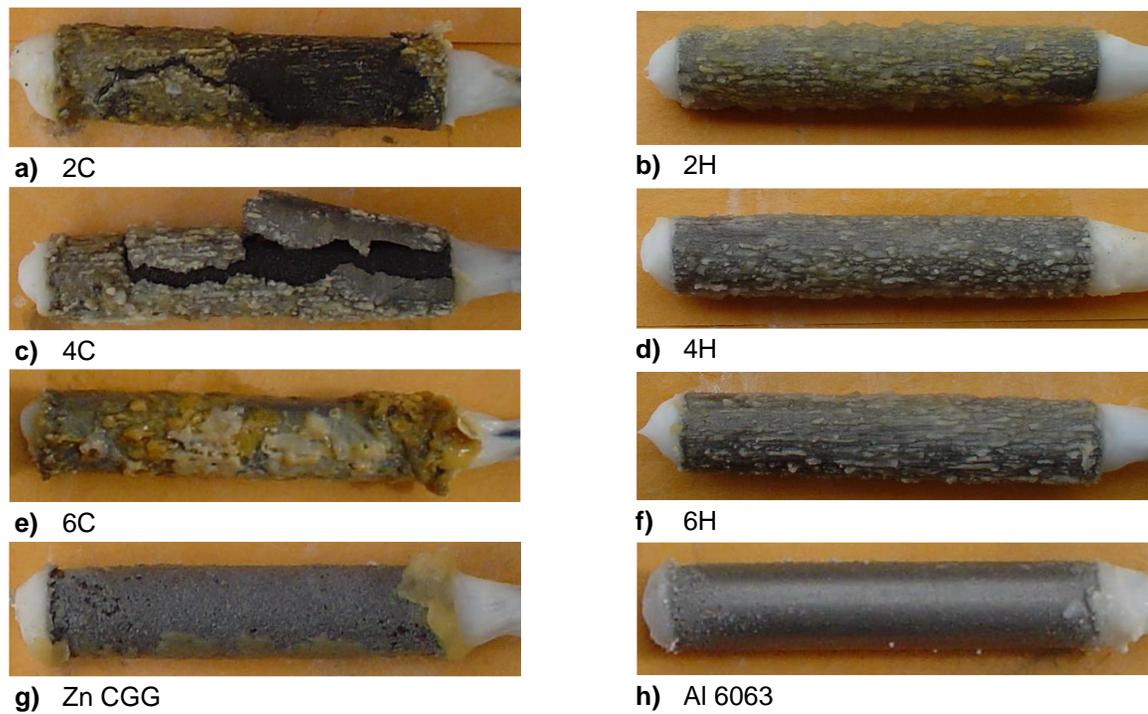


Figura 3.6. Aspecto visual de los ánodos después del ensayo con control galvanostático en NaCl 0,5 M.

3.2.2 Decapado.

Esta operación se complicó debido a que, después del decapado y secado de las muestras, el área de los ánodos que estuvo expuesta a la solución de *ama* se agrietó y desprendió considerablemente, además de que apareció, sobre la superficie de la misma, gran cantidad de productos blancos. Esto solo sucedió en el caso de los materiales metálicos que contenían Al (aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, tanto coladas como homogeneizadas, y aleación Al 6063).

El aspecto de los ánodos húmedos, después de ser retirados de la solución decapante, era uniforme, color gris oscuro. Sin embargo, conforme se iban secando en la parrilla caliente, aparecían manchas blancas de sales sobre su superficie, además de fragmentación y desprendimiento de la misma (figura 3.7.a). Este proceso era variable, es decir, la cantidad de sal blanca que aparecía en la superficie no era constante.

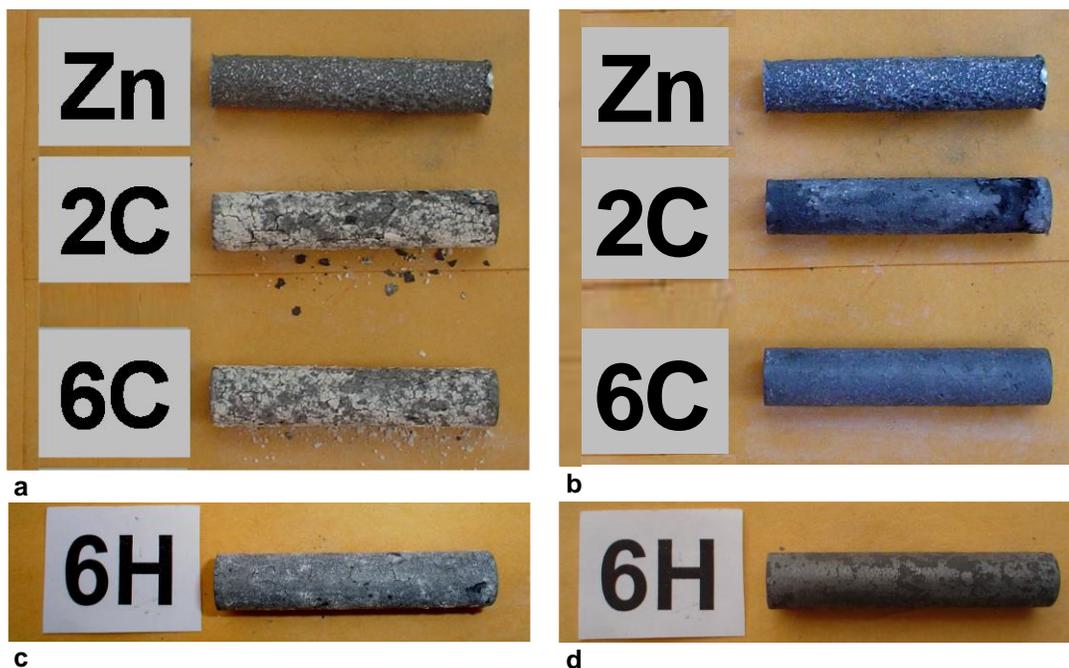


Figura 3.7. Aspecto superficial de los ánodos de Zn CGG y de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag (ensayados en *ama*) después de 2 horas en NH_4Cl y posterior secado en la parrilla caliente. **a)** y **c)** Apariencia inmediatamente después del secado; **b)** y **d)** Apariencia después del secado + limpieza manual.

Con la intención de cumplir estrictamente con lo marcado en la norma noruega (*DNV Recommended Practice RP B401, 1993*), se hizo una pesada inicial de los ánodos, sin retirar las sales de su superficie, empleando una bandeja de papel o plástico que colectaba las partículas desprendidas. Posteriormente, cada ánodo se limpiaba

manualmente con papel y se volvía a pesar (figura 3.7.b,d). En las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, el desprendimiento se daba en mayor cantidad que en la aleación de Al 6063, debido a su calidad de colada y la reiterada presencia de poros (figura 2.4), los cuales favorecían el desprendimiento de burbujas de gas. Se pensó en la posibilidad de no decapar los ánodos en la solución de NH_4Cl y solamente limpiar manualmente la superficie de los mismos una vez finalizado el ensayo, pero nuevamente surge el inconveniente de no seguir la norma y de una escasa reproducibilidad en los resultados.

Sin embargo, el agrietamiento de la superficie y formación de productos blancos no se presentó en el caso de los ánodos de Zn CGG y Zn SHG ensayados en la solución de *ama* (figura 3.7.a), pues su superficie era uniforme después del decapado y no presentaba señales de agrietamiento o desprendimiento.

En los ensayos en la solución de NaCl , las muestras homogeneizadas de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag presentaron el mismo agrietamiento, posterior al decapado, que las muestras ensayadas en *ama*. Sin embargo, las muestras con microestructura de colada no exhibieron esas capas desprendibles (figura 3.8).

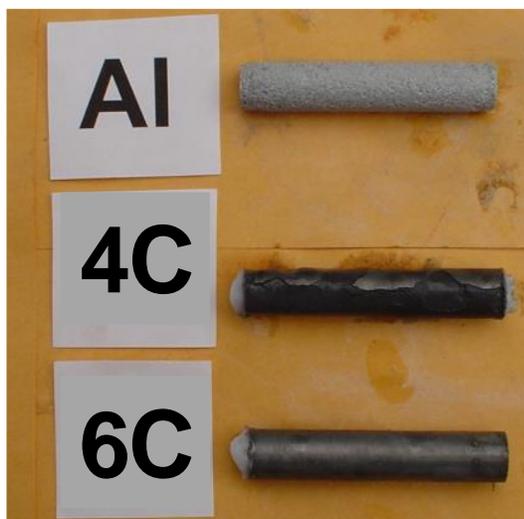


Figura 3.8. Aspecto superficial de los ánodos de Al 6063 y de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag (ensayados en NaCl 0,5 M), después del decapado por dos horas en NH_4Cl .

De lo expuesto anteriormente, se puede concluir que el calentamiento durante la homogeneización produjo dos efectos en los ánodos ensayados en la solución de NaCl :

- una microestructura más resistente a la acción de la solución, debido a que no se presentó exfoliación de las muestras homogeneizadas durante el ensayo (figura 3.6.b,d,f).
- la microestructura homogeneizada presentó un desprendimiento continuado, después del decapado, que solo había sido mostrado por los ánodos después de ensayarlos en *ama*.

3.2.3 Suministro de corriente.

Durante los ensayos con control galvanostático, los valores de la corriente descargada en los coulombímetros fueron muy parecidos, exhibiendo una pequeña diferencia entre ellos, como se muestra en la figura 3.9. La figura 3.9 muestra el promedio, por semana, de la corriente descargada en cada una de estas celdas. En la mayoría de los 22 experimentos realizados, los valores de corriente promedio descargada en los coulombímetros se encuentran alrededor de 2,9 A·h.

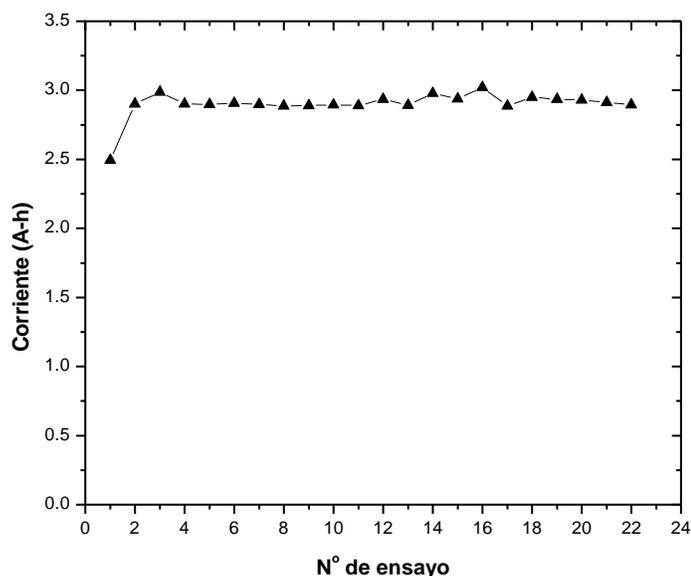


Figura 3.9. Corriente descargada en los coulombímetros a lo largo de los 22 ensayos realizados.

En las tablas 3.1-3.4 se presentan, para las muestras ensayadas en *ama*, los valores de suministro real de corriente calculados con la pérdida de peso de las muestras inmediatamente después de ser decapadas (SC_r), y los calculados con el peso obtenido después de decapar y limpiar manualmente las muestras (SC_r'). Es decir, todas las muestras para las que se reporta este segundo valor de suministro de corriente, son aquellas que presentaron productos blancos y desprendimiento de la superficie después del decapado, descritos en la sección 3.2.2. Los promedios de estos valores ($\overline{SC_r}$ y $\overline{SC_r'}$) se encuentran graficados en la figura 3.10.

Tabla 3.1. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-2%Ag en la solución de *ama*.

Colada			Homogeneizada		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	1295	1268	1	1261	—
2	1305	1280	2	1314	1191
3	1315	—	3	1264	1312
4	1241	1155	4	1232	1262
5	1338	1176	5	1271	1217
6	1328	1217	—	—	—
8	1102	1009	—	—	—
9	1147	1096	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 1259$	$\overline{SC_r}' = 1172$		$\overline{SC_r} = 1268$	$\overline{SC_r}' = 1246$
	$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r}')/2 = 1215$			$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r}')/2 = 1257$	

Tabla 3.2. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-4%Ag en la solución de *ama*.

Colada			Homogeneizada		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	1332	1275	1	1228	1279
2	1334	—	2	1260	1285
3	1373	1354	3	1263	1124
4	1335	1223	—	—	—
5	1332	1294	—	—	—
6	1088	1172	—	—	—
7	1268	1224	—	—	—
8	1297	1285	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 1295$	$\overline{SC_r}' = 1261$		$\overline{SC_r} = 1250$	$\overline{SC_r}' = 1229$
	$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r}')/2 = 1278$			$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r}')/2 = 1240$	

Tabla 3.3. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-6%Ag en la solución de *ama*.

Colada			Homogeneizada		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	1218	—	1	1341	—
2	1289	1276	2	1452	1499
3	1312	1286	3	1210	1165
4	1296	1251	—	—	—
5	1361	1305	—	—	—
6	1205	1193	—	—	—
7	1238	1250	—	—	—
8	1265	1247	—	—	—
9	1202	1195	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 1265$	$\overline{SC_r'} = 1250$		$\overline{SC_r} = 1334$	$\overline{SC_r'} = 1332$
	$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'}) / 2 = 1258$			$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'}) / 2 = 1333$	

Tabla 3.4. Suministro de corriente de los materiales anódicos empleados como referencia en la solución de *ama*.

Zn CGG		Zn SHG		Al 6063		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	810	SHG	805	1	1776	1670
2	808	—	—	2	1760	1689
3	810	—	—	3	1620	1464
4	808	—	—	—	—	—
5	810	—	—	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 809$				$\overline{SC_r} = 1719$	$\overline{SC_r'} = 1608$
					$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'}) / 2 = 1663$	

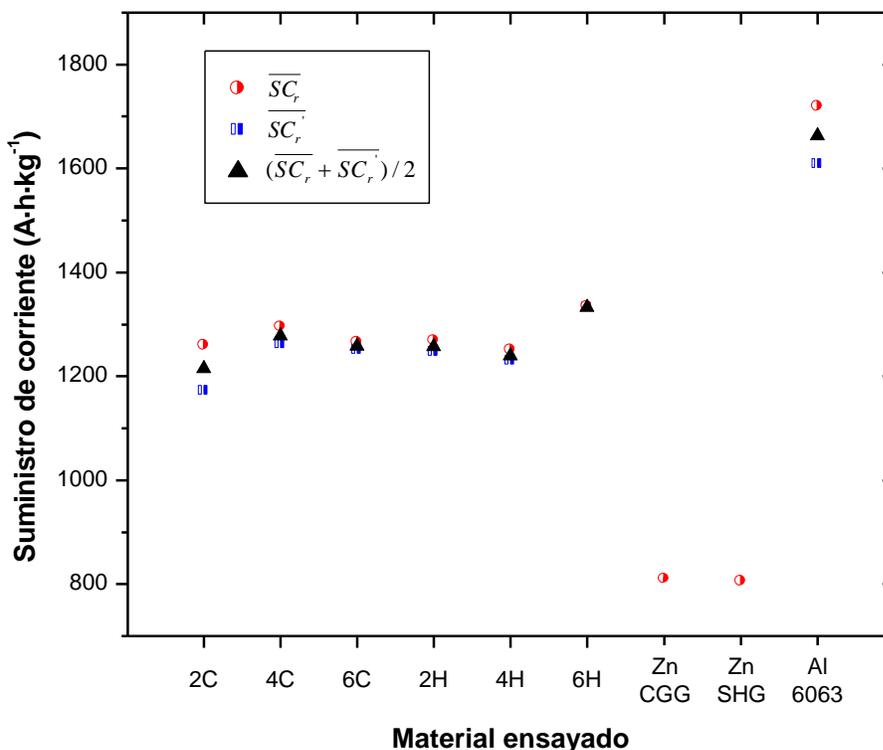


Figura 3.10. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio ensayados en la solución de ama.

En el caso de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en ama, tanto coladas como homogeneizadas, los valores promedio pueden considerarse como semejantes, y aunque la aleación homogeneizada con 6% de Ag presenta valores más altos, no se observa un efecto definido del contenido de Ag, es decir, al aumentar éste no aumentan o disminuyen, en igual forma, los valores de suministro de corriente.

En las tablas 3.5–3.8 se muestran los valores de suministro de corriente de las muestras ensayadas en la solución de NaCl, para los ánodos solamente decapados (SC_r), y decapados y limpiados manualmente (SC_r'). En la figura 3.11 se muestran estos valores, junto con sus respectivos promedios.

Tabla 3.5. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-2%Ag en la solución de NaCl 0,5 M.

Ánodo n°	Colados		Ánodo n°	Homogeneizados	
	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)		SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	842	—	1	996	913
2	890	—	2	981	949
	$\overline{SC_r} = 866$	—		$\overline{SC_r} = 989$	$\overline{SC_r'} = 931$
				$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'})/2 = 960$	

Tabla 3.6. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-4%Ag en la solución de NaCl 0,5 M.

Colados			Homogeneizados		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	900	—	1	1064	1104
2	845	—	2	1174	1165
3	946	—	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 897$	—		$\overline{SC_r} = 1119$	$\overline{SC_r'} = 1135$
				$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'}) / 2 = 1127$	

Tabla 3.7. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio de la aleación Zn-22%Al-6%Ag en la solución de NaCl 0,5 M.

Colados			Homogeneizados		
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	SC_r' (A-h/kg)
1	1086	—	1	1190	1180
2	1096	—	2	988	986
3	1069	—	—	—	—
4	1089	—	—	—	—
5	1086	—	—	—	—
6	1051	—	—	—	—
	$\overline{SC_r} = 1080$	—		$\overline{SC_r} = 1089$	$\overline{SC_r'} = 1083$
				$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'}) / 2 = 1086$	

Tabla 3.8. Suministro de corriente de los materiales anódicos empleados como referencia en la solución de NaCl 0,5 M.

Zn CGG		Al 6063	
Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)	Ánodo n°	SC_r (A-h/kg)
1	806	2	1849

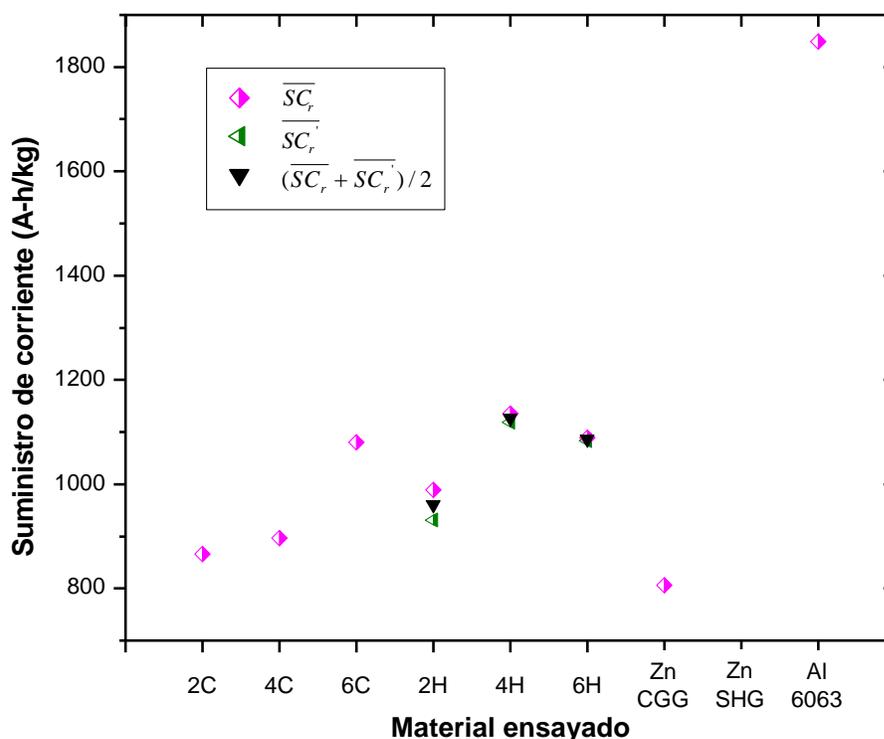


Figura 3.11. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio ensayados en la solución de NaCl 0,5 M.

Como ya se había mencionado anteriormente, en el caso de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag coladas en NaCl, solo se registró un valor de suministro de corriente debido a que no se presentó desprendimiento de la superficie de las muestras después del decapado. Además, como se aprecia en la figura 3.11, parece haber un efecto del contenido de plata, pues al aumentar éste, también aumentan los valores de suministro de corriente. Sin embargo, en el caso de las aleaciones homogeneizadas no se presentó este comportamiento. La diferencia entre \overline{SC}_r y \overline{SC}_r' es mayor para la aleación homogeneizada con 2% de Ag, en comparación con las demás aleaciones, tanto coladas como homogeneizadas.

Al comparar los valores de suministro de corriente de las aleaciones coladas, con los correspondientes de las muestras homogeneizadas con el mismo contenido de Ag, en la solución de NaCl, es notable que éstas últimas presentan mayores valores, lo cual significa que sufrieron menor pérdida de peso (ecuación [2.2]). Este hecho, aunado a que las muestras homogeneizadas no sufrieron exfoliación durante el ensayo (figura 3.6.b,d,f), sugiere que la microestructura homogeneizada es más resistente que la colada en la solución de NaCl. Sin embargo, debe tenerse en cuenta el limitado número de muestras homogeneizadas ensayadas en la solución de NaCl (dos por cada porcentaje de Ag). Además, las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas presentaron desprendimiento de la superficie después del decapado.

Por otro lado, las aleaciones con microestructura de colada sufrieron un ataque más agresivo en la solución de NaCl 0,5 M, lo cual se vio reflejado en la exfoliación de la superficie de las mismas después del ensayo (figura 3.6.a,c,e), lo cual ocasionó que los suministros reales de corriente fueran bajos.

En la figura 3.12 se muestra, de forma comparativa, el suministro de corriente de los materiales anódicos ensayados en agua de mar artificial y en NaCl 0,5 M. A pesar de que los valores de suministro de corriente de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, tanto coladas como homogeneizadas, presentaron cierta dispersión, ésta es menor para las que se sometieron al tratamiento térmico. La mayor dispersión de los valores del suministro real de corriente de las aleaciones coladas puede deberse a las diferencias en la composición y microestructura, detectadas por MEB (tabla 2.4 y figuras 3.1-3.3). Las diferencias en el comportamiento electroquímico en muestras provenientes de diferentes zonas de un mismo ánodo ya han sido reportadas previamente por otros autores (*Attanasio, 1996; Murray, 1996*). A pesar de que se eliminaron los extremos de las probetas cilíndricas fundidas, a partir de las cuales se fabricaron los ánodos evaluados, para disminuir las diferencias en composición y microestructura, además de la presencia de poros, estas características indeseables están presentes en las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag.

Por otro lado, la menor dispersión que presentaron los valores de suministro de corriente de las aleaciones homogeneizadas puede deberse a un efecto benéfico del tratamiento térmico aplicado, pues gracias a éste se obtuvo una composición y microestructura más homogénea, eliminando el patrón dendrítico (*Pérez H., 2007*). Aún así, la discreta diferencia en los valores de suministro de corriente obtenidos para las aleaciones homogeneizadas puede deberse a que las características electroquímicas de los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag no son constantes. Esto se debe, probablemente, a la presencia de Al, pues se ha reportado que los ánodos de este metal presentan reducción del suministro real de corriente e incremento del potencial de operación al disminuir la salinidad y/o la densidad de corriente de operación (*Sherwood, 1994*).

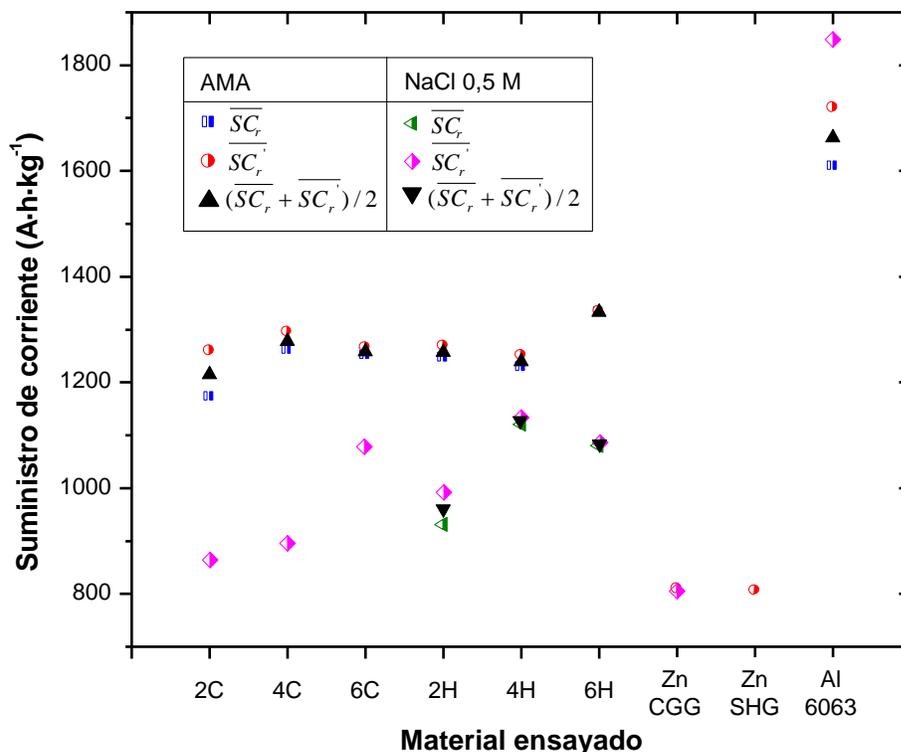


Figura 3.12. Suministro de corriente de los ánodos de sacrificio ensayados en las soluciones de *ama* y NaCl 0,5 M.

En la tabla 3.9 se repiten los valores experimentales promedio de suministro de corriente y se enlistan los valores teóricos (SC_t), para cada material ensayado. En el Apéndice 2 se detalla como se calcularon estos últimos valores. Además, se incluyen los valores de eficiencia electroquímica, los cuales fueron calculados con la ecuación [1.1]. El suministro real de corriente y, por lo tanto, la eficiencia de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, son mayores en la solución de *ama*. Sin embargo, esto no se debe a su notable desempeño como ánodos de sacrificio, sino a que se pasivaron, lo cual provocó que la pérdida de peso fuera menor. La pasivación se debe, posiblemente, a la presencia de los productos blancos voluminosos sobre la superficie de los ánodos, los cuales limitaron el acceso del agua de mar a la superficie metálica, protegiéndola. El fenómeno de pasivación experimentado por estas aleaciones, en la evaluación con control galvanostático, se sustenta con el ennoblecimiento del potencial de las mismas, como se verá más adelante.

En lo que respecta a las aleaciones ensayadas en NaCl 0,5 M, los valores de suministro real de corriente son bajos debido a que, como se mencionó anteriormente, este electrolito resulta más agresivo que la solución de *ama*, lo cual se traduce en una mayor pérdida de peso de las aleaciones; o bien, la composición de la solución de NaCl no favorece la formación de depósitos que contribuyen a la pasivación, lo cual origina una mayor corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en este electrolito.

Tabla 3.9. Suministro de corriente teórico (SC_t), experimental promedio $[(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'})/2]$ y eficiencias (ϵ) de los materiales anódicos ensayados.

Material anódico	SC_t (A-h/kg)	Agua de mar artificial		NaCl 0,5 M	
		$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'})/2$ (A-h/kg)	Eficiencia (%)	$(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'})/2$ (A-h/kg)	Eficiencia (%)
2C	1410	1215	86	866*	61
2H	1410	1257	89	960	68
4C	1373	1278	93	897*	65
4H	1373	1240	90	1127	82
6C	1514	1258	83	1080*	71
6H	1514	1333	88	1086	72
Zn CGG	820 (Genescá, 1989)	809	99	806*	98
Zn SHG	820 (Genescá, 1989)	805	98	—	—
Al 6063	2980 (Genescá, 1989)	1663	56	1849*	82

*Solo se obtuvo un valor de suministro de corriente porque las muestras no presentaron desprendimiento de la superficie después del decapado, por lo que no se reporta $(\overline{SC_r} + \overline{SC_r'})/2$, sino $\overline{SC_r}$.

La norma empleada (*DNV Recommended Practice RP B401, 1993*) señala como valores típicos de suministro de corriente los siguientes:

para ánodos base zinc 750 – 780 A·h·kg⁻¹
para ánodos base aluminio 2300 – 2700 A·h·kg⁻¹

Los valores reportados en este trabajo para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, tanto en *ama* como en la solución de NaCl, son mayores a los típicos para materiales base zinc. Los valores en *ama* (1200-1300 A·h·kg⁻¹) son aproximadamente del doble de los especificados para ánodos base Zn, pero alrededor de la mitad de los correspondientes a materiales base Al. En cuanto a los valores para la solución de NaCl, a pesar de que también son mayores a los especificados en la norma, los resultados obtenidos no son mayores a 1200 A·h·kg⁻¹.

Un hecho que da validez a los resultados presentados en este trabajo es el desempeño de los dos tipos de zinc empleados (CGG y SHG), pues ambos parecen tener un comportamiento sobresaliente y semejante en ambos electrolitos. Las cinco determinaciones realizadas fueron muy semejantes, con suministros de corriente (805-810 A·h·kg⁻¹) muy cercanos al 100% de eficiencia (tabla 3.9). No presentaron capas de productos de corrosión al final del ensayo y no hubo una diferencia notable entre ambos.

Para el caso de la aleación Al 6063, su uso como material anódico de referencia resultó una decisión inapropiada, pues esta aleación exhibió un comportamiento pasivante, lo cual se comprobará más adelante con la evolución del potencial de trabajo. Esta pasivación ocasionó una escasa pérdida de peso de la aleación de Al 6063, lo cual se tradujo en elevados valores de suministro de corriente. La pasivación se debe a que el Al 6063 no contiene elementos químicos activantes.

3.2.4 Evolución del potencial de trabajo de los ánodos ensayados.

En las figuras 3.13–3.18 pueden observarse las variaciones del potencial de los ánodos, en los dos electrolitos, durante los 22 ensayos realizados. El valor inicial, al tiempo cero, corresponde al potencial en circuito abierto, pocos minutos después de introducir el ánodo en el electrolito. Los valores para los días 1 a 4, corresponden a los potenciales registrados al final de cada periodo de 24 horas. El valor para el día 5, realmente es un valor leído poco tiempo después de terminado el ensayo, sin paso de corriente; por esta razón es que en las figuras 3.13-3.18 el potencial disminuye en este registro. La norma ASTM G 97 (1997), para ánodos de magnesio, señala que debe tomarse una lectura 24 horas después de terminado el ensayo de 14 días. Sin embargo, la norma Noruega seguida en este trabajo (DNV Recommended Practice RP B401, 1993) solo menciona una última lectura de potencial hasta el final del 4° periodo.

En la figura 3.13–3.15, para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag con microestructura de colada, es notable como los potenciales en *ama* se elevan al aumentar la densidad de corriente, alcanzando máximos que son inaceptables, al final de los periodos 3 y 4. Además, parece que la dispersión de los valores de potencial y el ennoblecimiento de los mismos se incrementan con el contenido de Ag. Por otro lado, las variaciones del potencial en la solución de NaCl, en todos los casos, no rebasaron los $-950 \text{ mV}_{\text{ecs}}$, y presentan menos dispersión, en comparación con los valores obtenidos en *ama*.

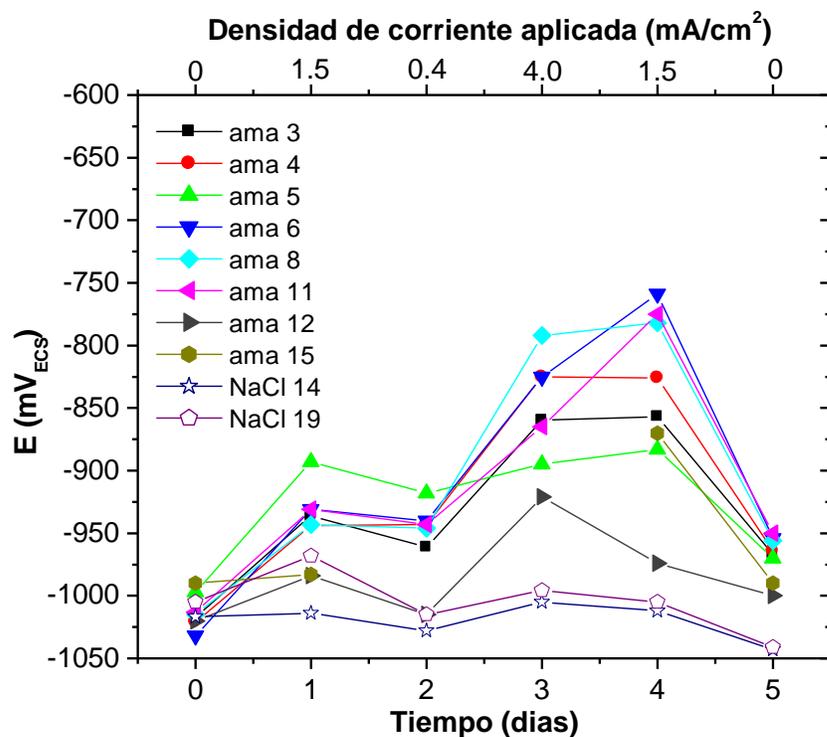


Figura 3.13. Variación del potencial de trabajo de la aleación 2C. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

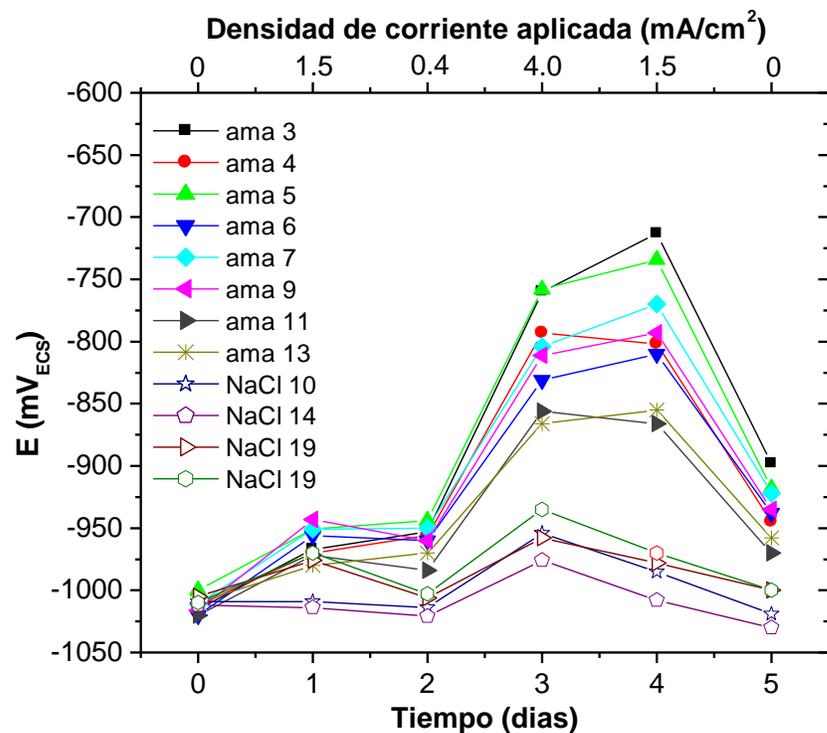


Figura 3.14. Variación del potencial de trabajo de la aleación 4C. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

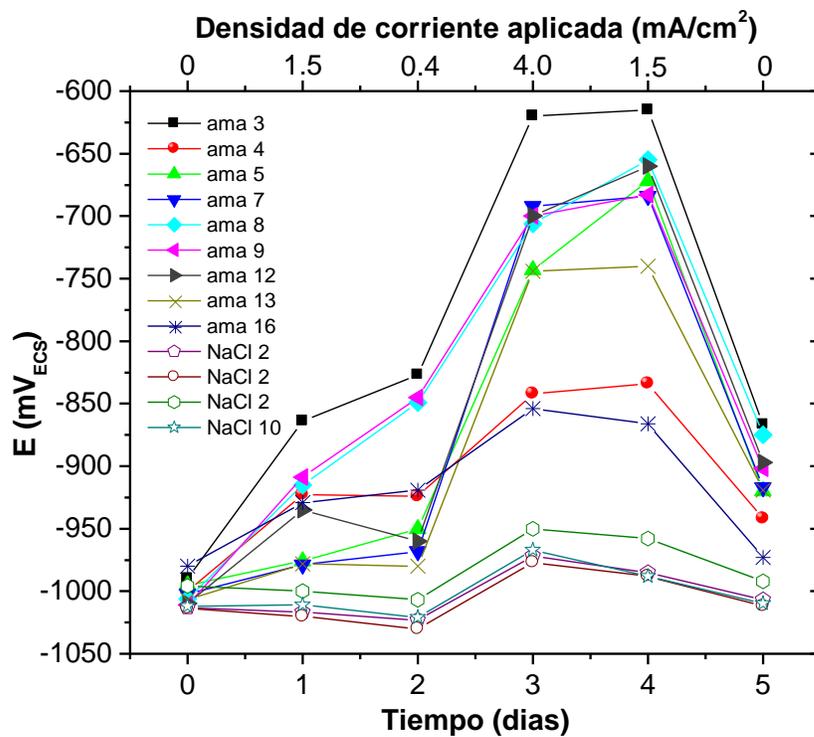


Figura 3.15. Variación del potencial de trabajo de la aleación 6C. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

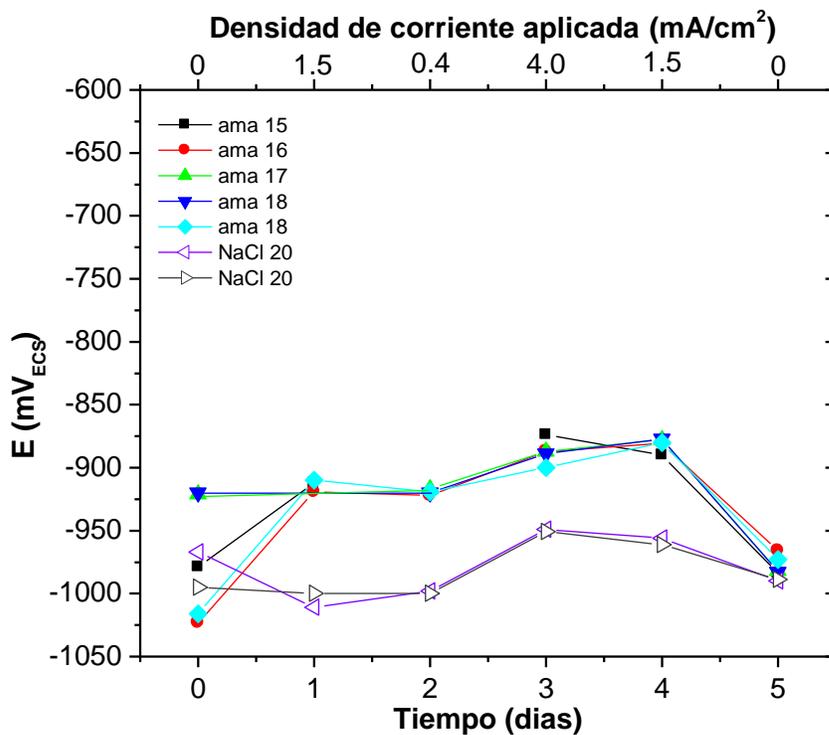


Figura 3.16. Variación del potencial de trabajo de la aleación 2H. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

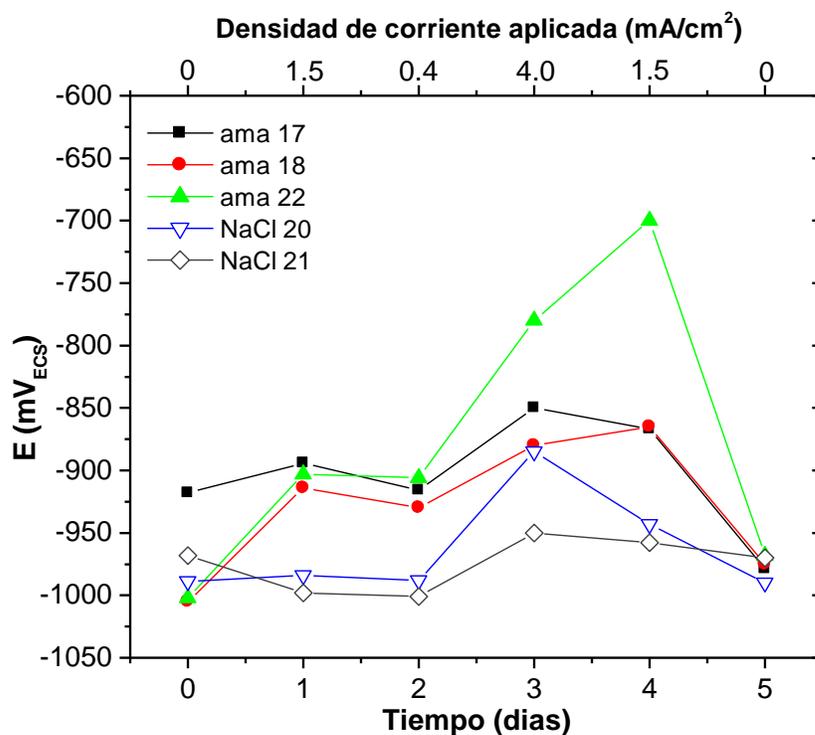


Figura 3.17. Variación del potencial de trabajo de la aleación 4H. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

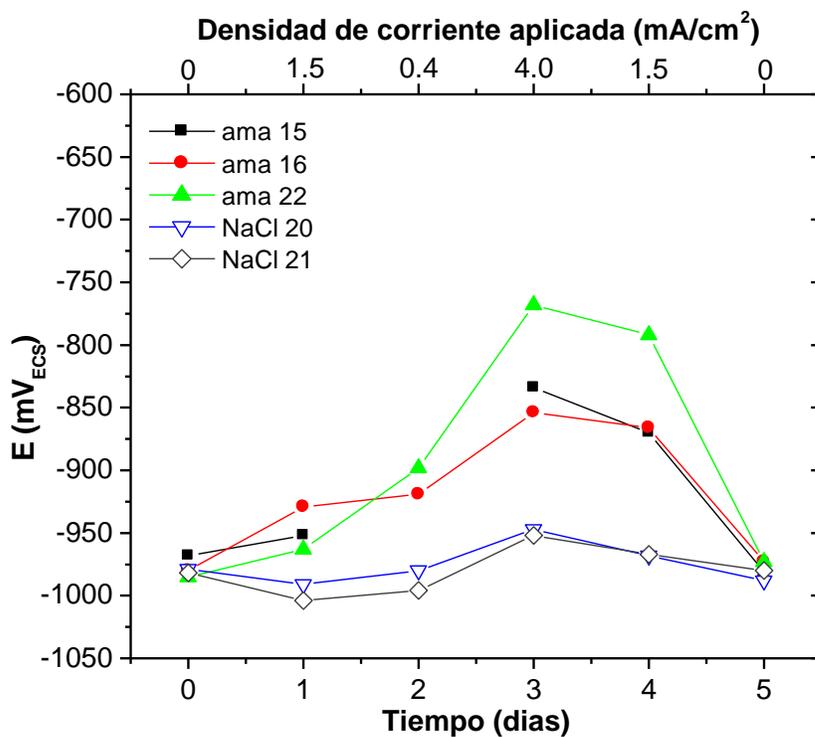


Figura 3.18. Variación del potencial de trabajo de la aleación 6H. El dígito después del electrolito indica el número de ensayo. Los valores para 0 y 5 días son sin paso de corriente.

En lo que respecta a las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas, en la solución de *ama* (figuras 3.16–3.18), no se observa una tendencia definida del potencial de trabajo del ánodo respecto a la densidad de corriente aplicada, aunque los potenciales registrados a lo largo del experimento no alcanzan valores tan nobles como los medidos para las aleaciones coladas en la misma solución (figuras 3.13–3.15). La evolución del potencial de las muestras homogeneizadas en NaCl es semejante al de las muestras con microestructura de colada en la misma solución, pues la gran mayoría de los potenciales son mayores a $-950 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

El material del ánodo debe tener un potencial de operación más o menos constante en el rango de corrientes de salida. Consecuentemente, el ánodo debe resistir la polarización cuando fluya la corriente. Los ánodos comerciales son formulados para presentar solo una ligera polarización en la mayoría de las condiciones de exposición, por lo que el potencial de operación debe aproximarse al potencial en circuito abierto y cualquier diferencia substancial ($> 50 \text{ mV}$) se considera preocupante (Nooyer, 1993; Sherwood, 1994). Si se considera como valor aproximado del potencial en circuito abierto $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, entonces el límite de polarización serían $-950 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. En base a este criterio, se podría concluir que las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con microestructura tanto colada como homogeneizada, presentan potenciales apropiados para actuar como ánodos de sacrificio en la solución de NaCl 0,5 M, pero no en *ama*.

Otro criterio ampliamente usado para proteger catódicamente una estructura de acero en agua de mar consiste en desplazar el potencial del acero a valores $\leq -770 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) por lo que cualquier valor de potencial de trabajo del ánodo más noble que este valor será inaceptable (Sherwood, 1994). Este criterio también sustenta el hecho de que las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con microestructura tanto colada como homogeneizada, pueden ser empleadas como ánodos de sacrificio en la solución de NaCl 0,5 M. Además, teniendo en cuenta este último criterio, parecería que las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas también podrían ser empleadas como ánodos de sacrificio en la solución de agua de mar artificial, pues los potenciales de trabajo de los ánodos no son mayores a $-770 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, con excepción de los potenciales correspondientes a los periodos 4 y 3 de las muestra con 4 y 6% de Ag, respectivamente, evaluadas en el ensayo número 22 (figuras 3.17 y 3.18). Sin embargo, esto es solo una posibilidad que debe evaluarse más detenidamente, pues debe recordarse que tanto las muestras homogeneizadas como las coladas, en agua de mar, presentan una elevación o ennoblecimiento de los potenciales de trabajo, superior a un rango de $50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, lo cual podría constituir una evidencia de un comportamiento pasivo.

Otro argumento a favor de la utilización de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos galvánicos en la solución de NaCl, es que todos los valores de suministro de corriente de éstas son superiores a los suministros de corriente proporcionados por los ánodos de Zn CGG ($806 \text{ kg}\cdot\text{A}\cdot\text{h}^{-1}$). No obstante, la decisión de una posible utilización de estas aleaciones como ánodos de sacrificio y su posible aplicación, en sustitución de los ánodos de Zn CGG con microestructura de colada, dependerá de consideraciones

económicas, tomando en cuenta el costo extra que representan los elementos de aleación y el tratamiento de homogeneización.

En la figura 3.19 se comparan las variaciones del potencial de los dos tipos de Zn (CGG y SHG) y del Al 6063 empleados como referencia en este estudio. Es evidente cómo el Al, al mostrar potenciales tan ennoblecidos, se encuentra pasivado, desde el final del primer periodo, con variaciones muy pequeñas en los periodos siguientes. Se ha reportado anteriormente (Zaragoza, 1998) que el Al se pasiva en varios electrolitos, entre ellos el agua de mar, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre su superficie, con una correspondiente desviación del potencial a un valor próximo o más noble que el del acero, por lo que deja de funcionar como electrodo de sacrificio. Para evitar esta pasivación, es necesario agregarle elementos químicos activantes, como Hg, Sn o In. Un hecho que da validez a los resultados presentados en este trabajo es el comportamiento del Zn, el cual presenta variaciones de potencial muy pequeñas, que pueden considerarse como despreciables, en circuito abierto o cerrado, sin importar el electrolito en que se ensaye, como se muestra en la figura 3.19.

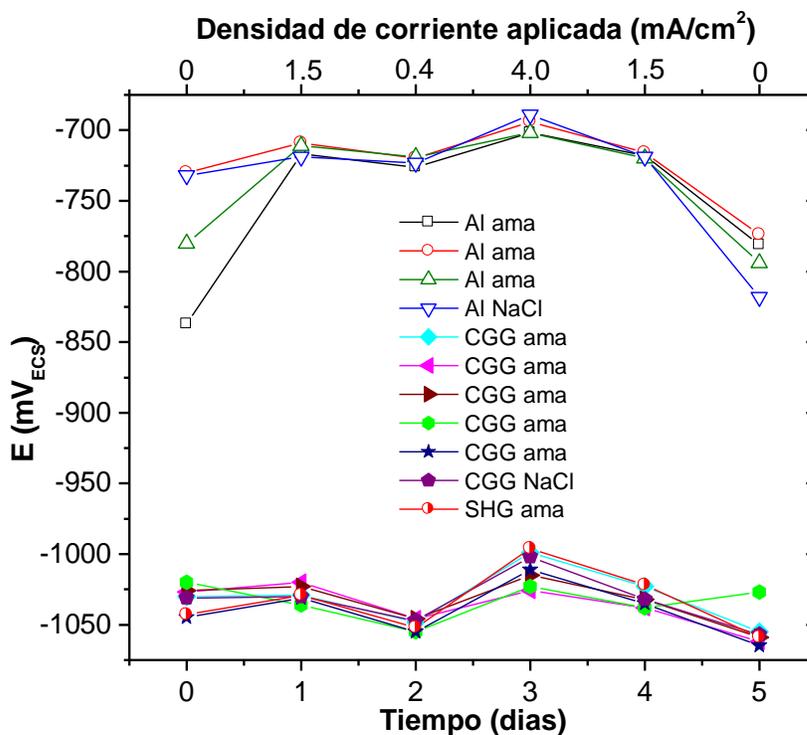


Figura 3.19. Variación de los potenciales de trabajo del Zn CGG, Zn SHG y Al 6063.

3.2.5 Composición de los depósitos anódicos.

La composición de los productos anódicos, blancos y voluminosos, que se formaron sobre la superficie de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag después del ensayo con control

galvanostático en agua de mar artificial (visibles en la figura 3.5) se determinó con ayuda del espectrómetro de energías dispersadas (EDS) en el MEB. En la tabla 3.10 se muestra su composición promedio.

Tabla 3.10. Composición promedio (% peso) de los depósitos anódicos formados sobre la superficie de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag después del ensayo con control galvanostático.

O	Cl	S	Na	Zn	Mg
59,6	14,7	13,8	6,0	4,4	1,3

La presencia de Zn y O podría sugerir que el compuesto ZnO se encuentra en los depósitos anódicos. Flores M. *et al.* (2003) han reportado que este compuesto está presente en los productos de corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag expuestas a NaCl 0,5 M.

La composición de estos productos también se analizó mediante la técnica de DRX. El difractograma obtenido se muestra en la figura 3.20. Solamente se identificaron NaCl (tarjeta JCPDS 5-628) y Fe (tarjeta JCPDS 6-696), este último proveniente de la disolución de los cátodos de acero. Sin embargo, el amplio pico ubicado entre 5-15 grados en 2θ , además de la amplitud del ruido, sugieren que en la muestra también están presentes otros compuestos, posiblemente amorfos, lo cual imposibilita su identificación mediante la técnica de DRX. Los precipitados de NaCl pueden ser el resultado de la evaporación natural del agua, la cual origina la sobresaturación de la solución y la precipitación del NaCl (Pérez C., 2000).

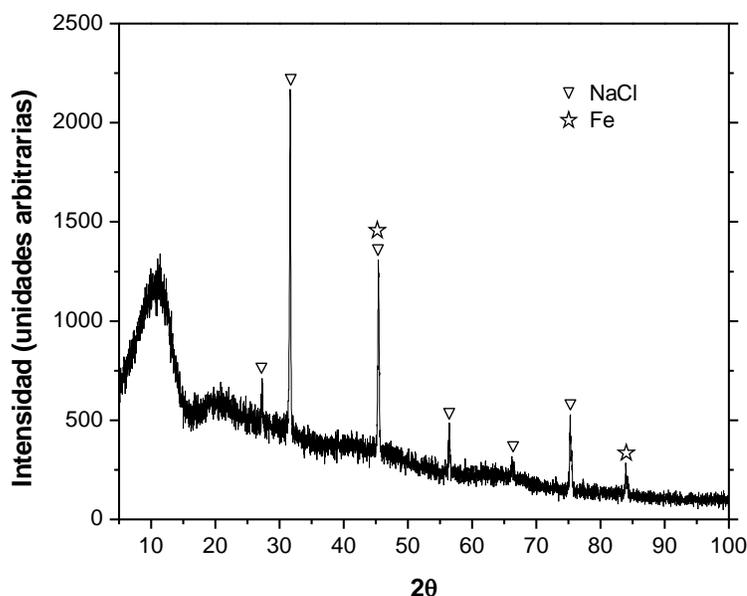


Figura 3.20. Difractograma de los productos formados sobre la superficie de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag después del ensayo con control galvanostático en agua de mar artificial.

3.3 Evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag como ánodos de sacrificio sin control galvanostático.

3.3.1 Aspecto visual de los sistemas después del ensayo sin control galvanostático.

En la evaluación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag sin control galvanostático se ensayaron cuatro pares galvánicos, cuyas características se muestran en la tabla 3.11. Las placas de acero se acoplaron eléctricamente a ánodos de la aleación Zn-22%Al-x%Ag, colocando entre ánodo y cátodo una resistencia de $\sim 150 \Omega$ (valor nominal), como se muestra en la figura 2.7. Se emplearon tres relaciones de área ánodo/cátodo diferentes (A_a/A_c), con el fin de averiguar cual es el sistema en el que la protección catódica es más efectiva.

Tabla 3.11. Características de los pares galvánicos evaluados en el ensayo sin control galvanostático.

Sistema*	Relación (A_a/A_c)	Composición del ánodo	A_c (cm²)	A_a (cm²)
0,38-2	0,38	Zn-22%Al-2%Ag	12,5	4,71
0,38-4	0,38	Zn-22%Al-4%Ag	12,5	4,71
0,60-2	0,60	Zn-22%Al-2%Ag	12,5	7,85
0,75-2	0,75	Zn-22%Al-2%Ag	12,5	9,40

*Los primeros 3 dígitos indican la relación (A_a/A_c) empleada, mientras que el dígito después del guión indica el porcentaje de Ag de los ánodos.

El aspecto de los ánodos, inmediatamente después de extraerlos de las celdas, donde permanecieron sumergidos durante 100 días en agua de mar artificial, aparece en la figura 3.21. Como puede apreciarse, la superficie de los ánodos está cubierta por productos blancos voluminosos, similares a los que presentaban los ánodos ensayados en el experimento con control galvanostático (figura 3.5). Sin embargo, éstos se encuentran en menor cantidad y cubren menos superficie anódica, lo cual sugiere que la formación de estos depósitos esta influenciada por la cantidad de corriente que pasa, o suministra, el ánodo al cátodo.

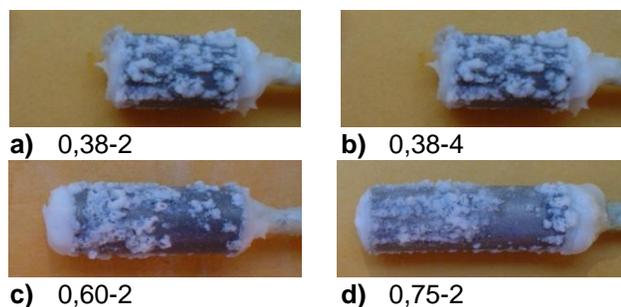


Figura 3.21. Aspecto visual de los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag después del ensayo sin control galvanostático.

Por otro lado, en la figura 3.22 se muestra el aspecto de los cátodos que permanecieron acoplados a los ánodos de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag (figura 2.7), inmediatamente después de retirarlos de las celdas. Los depósitos blancos que aparecen en la figura 3.22 se detectaron, a simple vista, a las 172 horas, para el sistema 0,38-2, y a las 116 horas para el sistema 0,60-2. No se registró el tiempo de formación de estos depósitos para el sistema 0,75-2 ni para el sistema 0,38-4 porque, antes que se formaran, apareció herrumbre sobre la superficie de los cátodos.

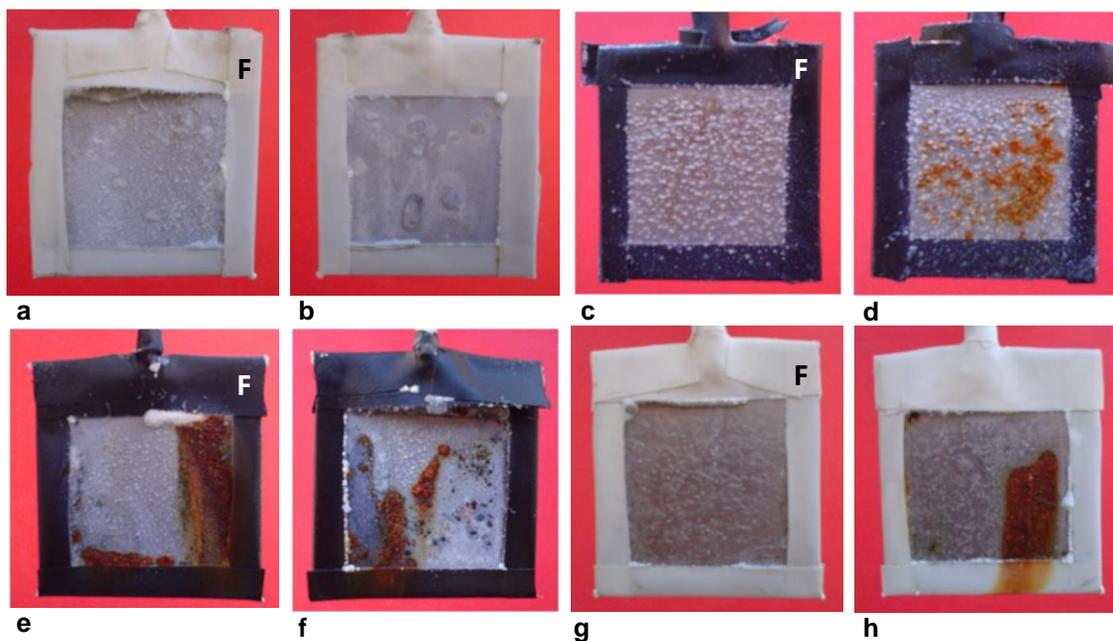


Figura 3.22. Aspecto visual de los cátodos de acero después del ensayo sin control galvanostático. **a)** y **b)** 0,38-2; **c)** y **d)** 0,60-2; **e)** y **f)** 0,75-2; **g)** y **h)** 0,38-4. La letra **F** indica la cara que estaba de frente al ánodo (ver figura 2.7).

A simple vista, parece que el aspecto de los depósitos formados sobre la superficie de los cátodos es distinto. El cátodo del sistema 0,38-2 presentó productos blancos que

cubrían uniformemente la mayor parte de su superficie, como se aprecia en la figura 3.22.a,b. En el caso del sistema 0,60-2, se trata de pequeños cúmulos que, aparentemente, no cubren uniformemente la superficie del acero, en medio de los cuales comenzó la formación de herrumbre, como se aprecia en la figura 3.22.c y d. Sin embargo, entre éstos cúmulos también se encuentran depósitos blancos, pero de menor tamaño, como se verá más adelante.

En el cátodo del sistema 0,75-2 también se formaron depósitos, a pesar de que primero apareció herrumbre en la superficie del acero, aunque también se aprecia la presencia de corrosión en forma de picaduras, principalmente en la cara del acero que no estaba frente al ánodo (figura 3.22.f). En lo que respecta al sistema 0,38-4 (figura 3.22.g,h), los depósitos formados parecen de una naturaleza diferente a la de los anteriores, además de que la cobertura de los mismos sobre el acero es más escasa.

En lo que corresponde a la aparición de herrumbre, el sistema 0,75-2 fue el que tuvo el desempeño mas pobre, pues ambas caras del acero presentaron herrumbre, que cubría uniformemente un cuarto de su superficie, a las 44 horas después de iniciado el ensayo. Le siguió el sistema 0,38-4, pues al noveno día, la cara opuesta al ánodo presentó herrumbre en aproximadamente un cuarto de su superficie, la cual permaneció hasta el final del ensayo (figura 3.22.h). Posteriormente, en el cátodo del sistema 0,60-2 aparecieron pequeños puntos de herrumbre, entre los productos que cubrían la superficie del acero, a las 1535 horas (día 64). El cátodo del sistema 0,38-2 no presentó herrumbre, como se aprecia en la figura 3.22.a,b.

Como puede observarse a partir de la figura 3.22, la cantidad de herrumbre presente en los cátodos parece incrementarse con la relación (A_a/A_c). Esto puede deberse a que, al incrementar el área de la superficie del ánodo y mantener constante el área del acero, como se realizó en todos los pares galvánicos evaluados en este ensayo, la demanda de electrones por parte de los sitios catódicos se mantiene constante, y como consecuencia hay un incremento en el exceso de electrones. Este incremento puede inducir a la pasivación del ánodo y disminuir su eficiencia como ánodo de sacrificio (Dzib, 2004).

3.3.2 Potencial del cátodo y densidad de corriente.

La figura 3.23 muestra el diagrama de densidad de corriente (i) en función del tiempo de inmersión de los cuatro pares galvánicos ensayados. En un sentido generalizado, las curvas de i vs tiempo involucran: 1) un decaimiento de i inicial, relativamente abrupto, durante los primeros minutos de exposición, el cual ha sido reportado previamente por otros autores (Mantel, 1992); 2) una disminución de i , menos pronunciada que la anterior, durante las primeras 150 horas, 3) una zona que involucra una o varias etapas de aumento y posterior disminución de i y, 4) una meseta originada cuando i alcanza un aparente estado estacionario, cuyo valor nos indica la densidad de corriente necesaria para polarizar catódicamente el acero a largo plazo (i_m). Esta meseta se presentó en

diferentes tiempos de inmersión para cada sistema: a partir de 300 h, para el sistema 0,38-4; desde 1 500 h para el sistema 0,38-2, y a partir de 2000 h para los sistemas 0,60-2 y 0,75-2.

La elevación de i que presenta el par galvánico 0,60-2 a las 200 h, y que alcanza valores de $\sim 300 \text{ mA/cm}^2$, se debe a que se renovó el electrolito (solución de agua de mar artificial) a los 7 días después del inicio del experimento, como lo han realizado otros autores (*Dzib, 2004*), renovando el agua de mar cada semana. Sin embargo, este cambio solo originó que se alterara la concentración de oxígeno en las inmediaciones de los electrodos, originando un aumento en la i y afectando el correspondiente diagrama E vs. i . Por esta razón, decidió emplearse el mismo electrolito, en condiciones estáticas, a lo largo de todo el ensayo.

La tendencia general que presentan las curvas de la figura 3,23, donde i disminuye continuamente con el tiempo de inmersión, y eventualmente alcanza un estado estacionario, es similar a la reportada por otros autores (*Wang W., 1996*) y se atribuye a una progresiva polarización por concentración de oxígeno, en conjunto con la formación de depósitos calcáreos (*Hartt W., 1998*).

La corriente necesaria para la protección catódica de una estructura y, por lo tanto, la densidad de corriente necesaria para polarizar catódicamente el acero a largo plazo (i_m), están gobernadas por la disponibilidad de oxígeno o por la velocidad de transporte de oxígeno en la superficie del acero, las cuales, a su vez, están afectadas por la temperatura, el movimiento relativo del agua y por las películas superficiales formadas (recubrimientos, depósitos calcáreos e incrustaciones orgánicas) (*Hugus, 1999*). Como se aprecia en la figura 3.23, los pares galvánicos con una relación (A_a/A_c) igual a 0,38 presentaron la menor densidad de corriente a largo plazo, en comparación con las otras relaciones ensayadas. Por lo tanto, puede suponerse que los productos catódicos de estos sistemas fueron los más eficientes en limitar la disponibilidad y transporte de oxígeno, lo cual se vio reflejado en una menor i_m .

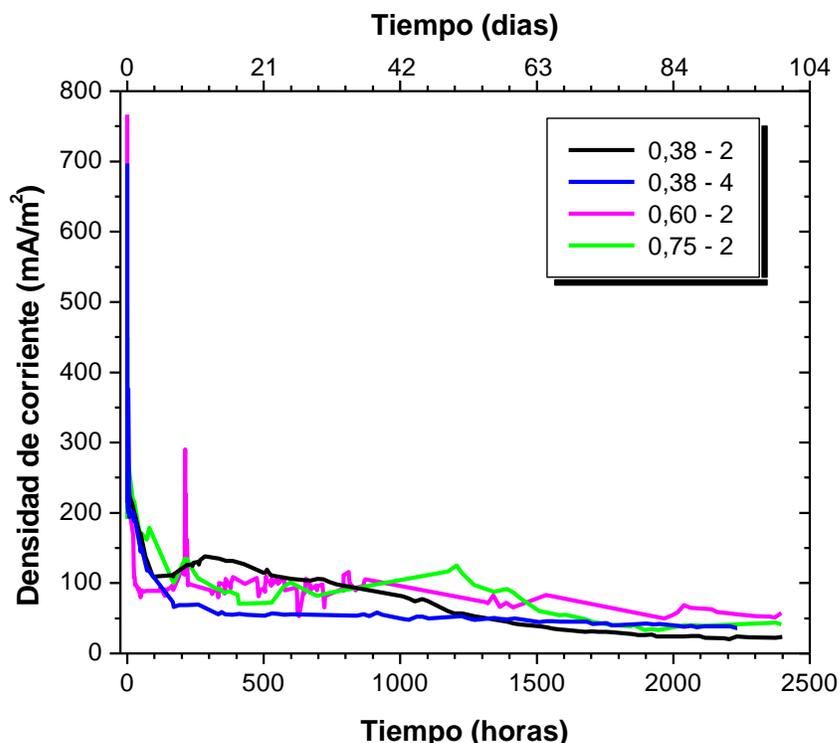


Figura 3.23. Diagrama de i vs tiempo de inmersión para acero polarizado catódicamente en agua de mar artificial.

La figura 3.24 muestra el diagrama del potencial del acero (E_c) polarizado catódicamente en agua de mar artificial en función del tiempo de inmersión. Desde los primeros minutos del ensayo, E_c fue desplazado, en todos los casos, a valores dentro del rango de protección catódica ($E_c < -770$ mV_{ECS}), y continuó disminuyendo hasta alcanzar valores entre -980 y -1000 mV_{ECS}.

Posteriormente, se presentaron dos comportamientos:

- Una permanencia en estos valores durante las primeras 200 horas, como se aprecia en las curvas de los sistemas 0,60-2 y 0,75-2. Después de este tiempo, E_c presentó varios fenómenos de despolarización y repolarización. Sin embargo, los potenciales se mantuvieron, durante la gran mayoría del ensayo, entre -920 y -1000 mV_{ECS}.
- Un evento de ligera depolarización, el cual se presentó en las primeras 200 horas de ensayo, como se aprecia en las curvas de los cátodos 0,38-2 y 0,38-4. En este caso, E_c se ennoblecó levemente, y posteriormente alcanzó un aparente estado estacionario, en ~ -960 mV_{ECS}, hasta el final del ensayo. El potencial del cátodo del sistema 0,38-2 fue más estable que el del sistema 0,38-4, pues, al final del ensayo, éste último alcanzó valores de -930 mV_{ECS}.

A pesar de que los potenciales de todos los cátodos permanecieron en la zona de protección ($E_c < -770 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) durante todo el ensayo, al final de éste era posible detectar la presencia de herrumbre, a simple vista, en la superficie de todos los cátodos de acero, con excepción del sistema 0,38-2.

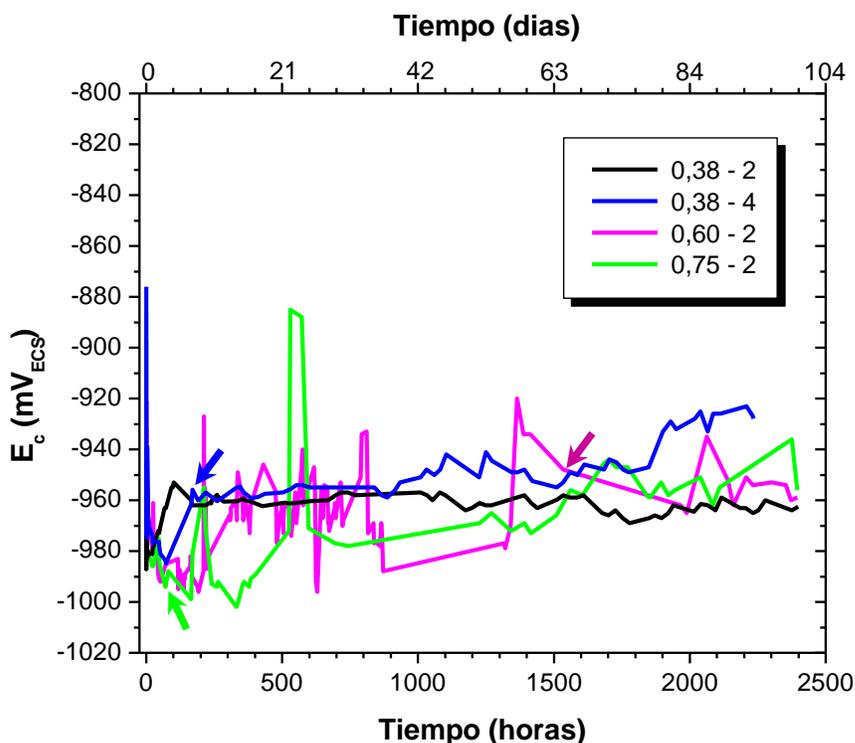


Figura 3.24. Diagrama de E_c vs tiempo de inmersión para acero polarizado catódicamente en agua de mar artificial. Los símbolos indican la aparición de herrumbre, detectable a simple vista.

3.3.3 Diagramas de decaimiento E_c vs i .

Como se mencionó en la sección 1.12 de este trabajo, se espera que los diagramas de decaimiento E vs i sigan una tendencia lineal, obedeciendo la ecuación [1.11], la cual indica el rango en el que la protección catódica es efectiva.

La figura 3.25 muestra los diagramas de decaimiento E_c vs i obtenidos para los pares galvánicos ensayados en este experimento. Al principio del ensayo (extremo superior derecho de los diagramas), el potencial y la densidad de corriente disminuyen con el tiempo, según una tendencia lineal. Todos los diagramas E_c vs i obedecen estrictamente esta tendencia durante ~ 16 minutos, pues hasta este tiempo, los datos tienen la misma pendiente. Posteriormente, se presenta una desviación del comportamiento lineal, con excepción de la tendencia mostrada por los sistemas 0,60-2 y 0,38-4 hasta las 21 y 71 horas, respectivamente, que ha sido considerado como lineal por algunos autores (Hugus, 1999; Chen, 2003).

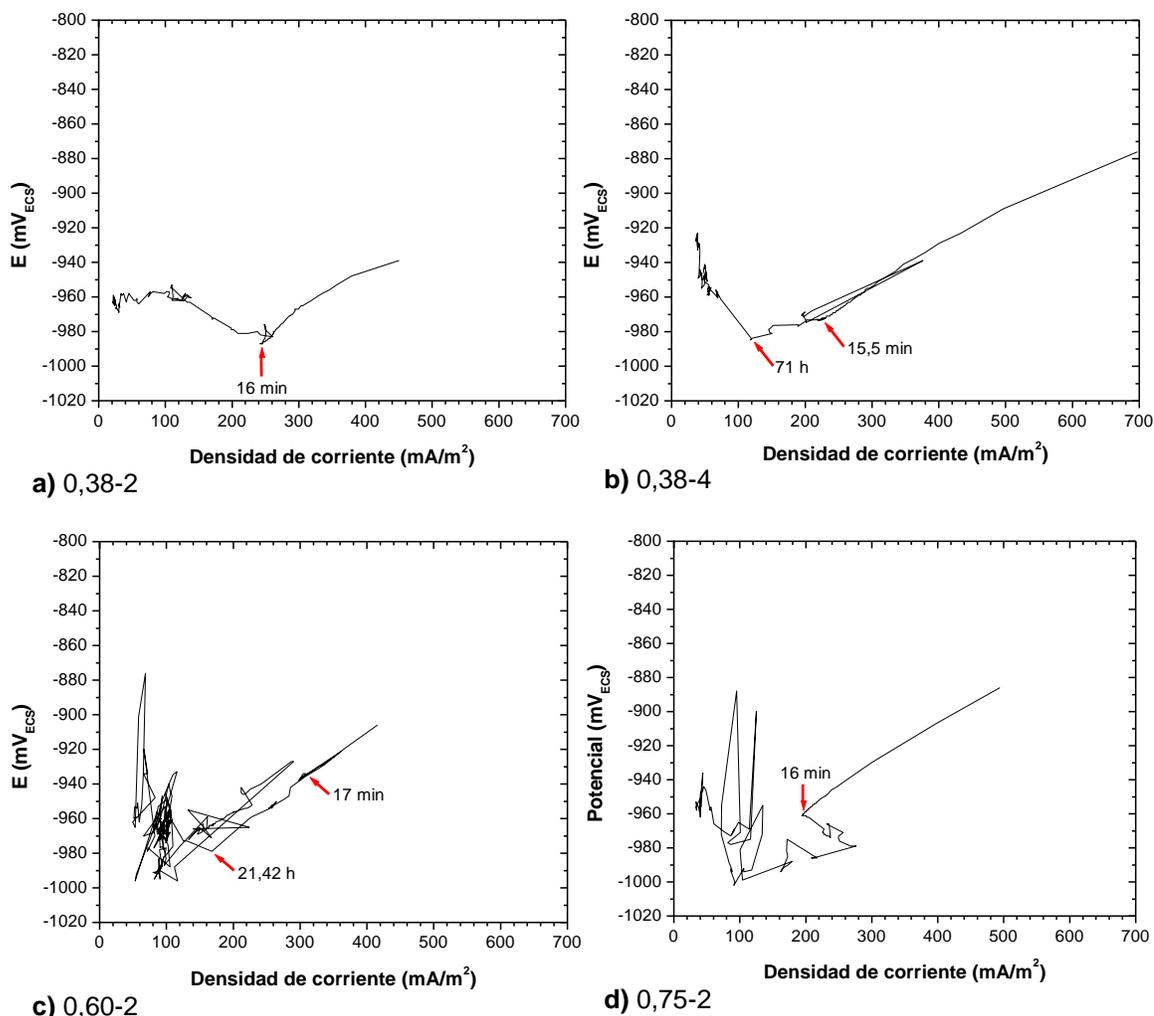


Figura 3.25. Diagramas E_c vs i para los 4 sistemas estudiados.

Wang *et al.* (1996) realizaron experimentos para determinar el alcance de la ecuación [1.11], $E_c = (R_t \times A_c)i_c + E_a$, y el rango del diagrama de decaimiento E_c vs i en que es precisa y útil. Con este fin, emplearon probetas de acero API-2H, grado 42, en agua de mar natural, polarizadas catódicamente mediante acoplamiento galvánico a un ánodo de AlZnHg a través de una resistencia externa de 149Ω . Obtuvieron un diagrama de decaimiento de E_c vs i , cuyo comportamiento se presenta esquemáticamente en tres regiones en la figura 3.26. En la primera región (1), que corresponde a la exposición inicial, la densidad de corriente se incrementa mientras que el potencial se vuelve más negativo con el tiempo (extremo superior derecho de los datos en la figura 3.26). El periodo para este comportamiento sólo se mantuvo durante algunos minutos. Después, el potencial y densidad de corriente disminuyeron con el tiempo, según una tendencia lineal (Región 2). Posteriormente, el potencial del cátodo presentó variaciones entre -1030 y $-960 mV_{ECS}$, mientras la densidad de corriente disminuyó continuamente (Región 3). Como se mencionó en la sección 1.12, se había proyectado que la ecuación [1.11] describiría el comportamiento en las tres regiones, pero solo describe la región 2.

El hecho de que la ecuación [1.11] no describa las regiones 1 y 3 indica que la resistencia total del sistema (R_t) o el potencial polarizado del ánodo (E_a) son dependientes del tiempo en estos periodos.

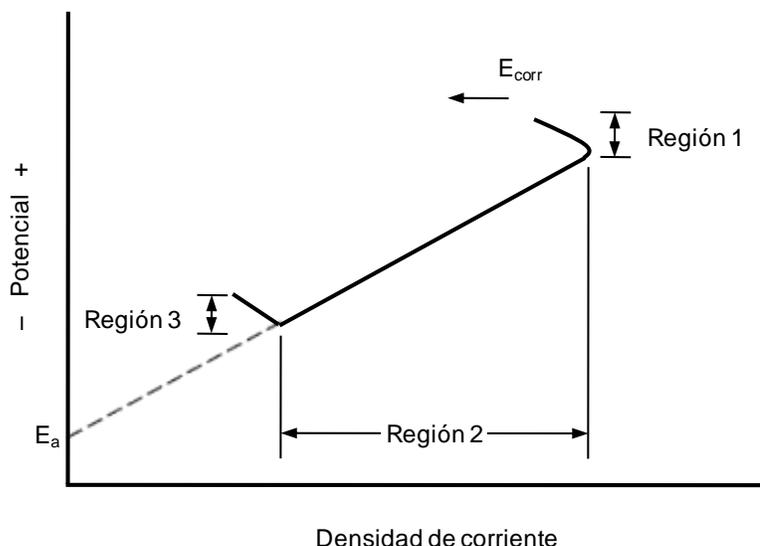


Figura 3.26. Diagrama esquemático de la interrelación E_c vs. i para acero polarizado catódicamente en agua de mar (Wang W., 1996).

En los diagramas de la figura 3.25 no se aprecia la presencia de la región 1 (figura 3.26), predicha por Wang y col. (1996), correspondiente a la activación del ánodo. En lugar de esto, desde el principio del ensayo, el potencial y la densidad de corriente disminuyen con el tiempo según una tendencia lineal, similar a la región 2. Sin embargo, ésta tiene una duración muy corta.

El hecho de que la ecuación [1.11] no describa los diagramas de decaimiento E_c vs i indica que R_t , E_a , o ambos, cambiaron (se incrementaron) conforme transcurrió el tiempo de inmersión. Según Wang y col. (1996), este comportamiento puede deberse a un aumento en: 1) la resistencia del ánodo con el tiempo, debido a la acumulación de productos de corrosión, 2) la resistencia del cátodo, en asociación con la formación de depósitos calcáreos, y 3) el potencial del ánodo como una consecuencia de una reducción en la salida de corriente y la pasivación del ánodo.

Para averiguar cual fue la causa de la falta de linealidad, se determinó la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, $E_c - E_a$, y se comparó con la caída de voltaje a través de la resistencia externa (ΔV), como lo han realizado otros autores (Hugus, 1999). Los resultados se muestran en la figura 3.27 e indican que la magnitud de estos dos parámetros fue esencialmente la misma para los sistemas 0,38-2 y 0,38-4. Por lo tanto, se puede concluir que un incremento en la resistencia del circuito, resultado de la

acumulación de productos de corrosión sobre el ánodo, o de depósitos calcáreos sobre el cátodo, o una combinación de estos dos, no fue el factor que influyó, y que la polarización de los ánodos de estos sistemas causó la falta de linealidad en los diagramas E_c vs i (Hugus, 1999).

Sin embargo, en los sistemas 0,60-2 y 0,75-2 si hubo mayores diferencias entre los valores de E_c-E_a y ΔV , lo cual sugiere que, además de la polarización de los ánodos, un incremento en R_a y/o R_c también influyó en que el comportamiento de los diagramas E_c vs i se desviara de la linealidad. Los valores negativos de E_c-E_a que presentó el sistema 0,60-2, entre 850 y 1350 horas (figura 3.27.c), se deben a que el par galvánico de este sistema experimentó una inversión de la polaridad. En este lapso de tiempo, el potencial catódico fue más activo que el anódico.

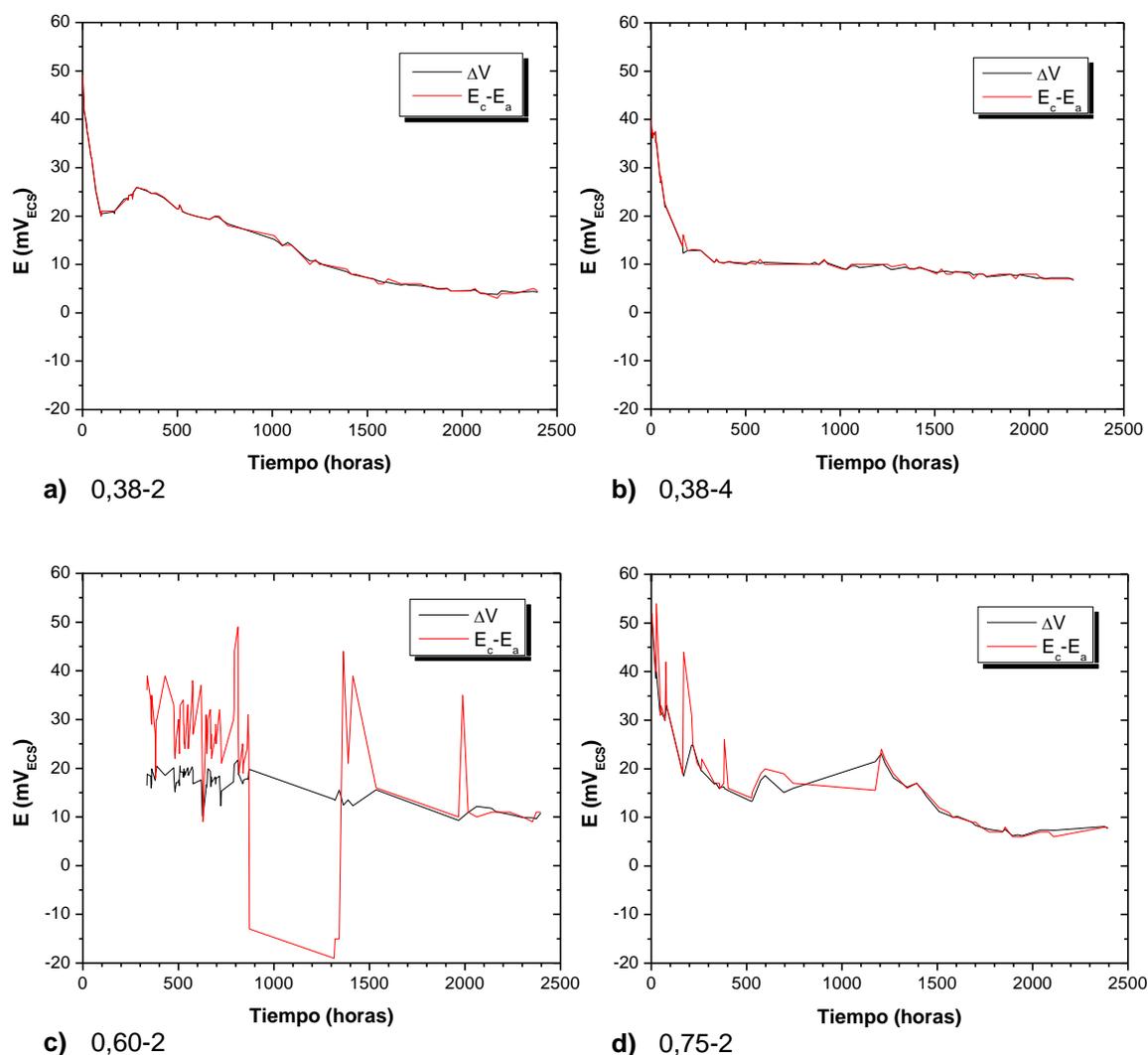


Figura 3.27. Comparación de E_c-E_a y ΔV vs tiempo de inmersión, para los 4 sistemas estudiados.

3.3.4 Potencial del ánodo.

En la figura 3.28 se muestran los potenciales, tanto anódicos como catódicos, de los cuatro sistemas evaluados sin control galvanostático. Como puede observarse, a grandes variaciones de E_c corresponden variaciones semejantes en E_a , de tal forma que las curvas de la figura 3.28 tienen la misma tendencia para cada sistema, pero con diferentes valores.

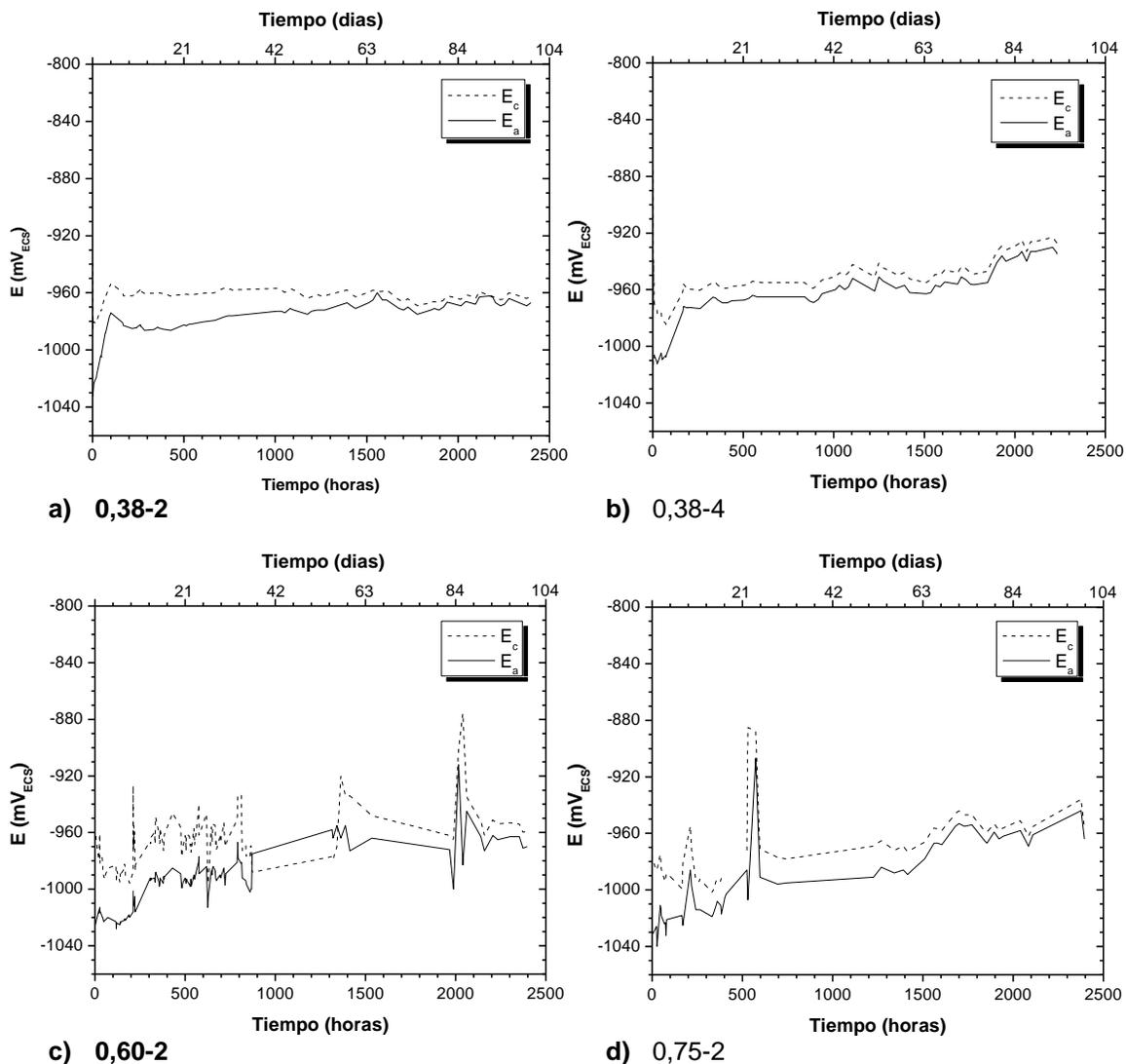


Figura 3.28. Diagrama de E_c y E_a vs tiempo de inmersión para los 4 sistemas estudiados.

Los valores de E_a siempre fueron más activos que los de E_c , excepto para el sistema 0,60-2. Sin embargo, en todos los casos y conforme transcurrió el tiempo de ensayo, la diferencia entre ambos potenciales fue disminuyendo. Esto se debe a que, en todos los

sistemas estudiados, E_a se ennoblecíó conforme transcurrió el tiempo de inmersión, aunque este ennoblecimiento fue menor para los pares galvánicos con una relación igual a 0,38 (figuras 3.28.a,b). Los potenciales anódicos de los sistemas 0,60-2 y 0,75-2 (figuras 3.27.c,d) experimentaron variaciones más abruptas, un mayor ennoblecimiento, e incluso una inversión de la polaridad para el sistema 0,60-2, entre 850 y 1350 horas (figura 3.28.c), como se mencionó anteriormente.

Debe recordarse que en la evaluación sin control galvanostático, solamente se emplearon ánodos con microestructura de colada, pues la homogeneización implica un costo extra, indeseable en la práctica. Las variaciones en el potencial anódico pueden deberse a pequeños fenómenos de pasivación, que ocurrieron debido a las heterogeneidades en composición en microestructura y composición propias de esta condición.

En conclusión, la falta de linealidad en los diagramas E_c vs. i (figura 3.25) y la evolución del potencial anódico (figura 3.28) de todos los sistemas evaluados en el ensayo sin control galvanostático, confirman el hecho de que las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag se pasivan en agua de mar artificial, pues el potencial tiene a ennobecerse con el tiempo de inmersión, como se observó anteriormente en el ensayo con control galvanostático (sección 3.2). No obstante, la diferente protección que tuvieron las placas de acero, a juzgar por la diferente cantidad de herrumbre en la superficie de las muestras, se debe a los depósitos formados en su superficie, y no a un notable desempeño de las aleaciones como ánodos de sacrificio. La naturaleza de éstos depósitos se discutirá a continuación.

3.3.5 Depósitos calcáreos.

Cuando el acero es protegido catódicamente, en el rango de potencial de -900 a -1000 mV_{ECS}, se espera la formación de depósitos calcáreos protectores, cuyas características y mecanismo de formación se describieron en la sección 1.12.1 de este trabajo. De acuerdo a la figura 3.24, el potencial de las placas de acero se mantuvo dentro de estos valores, por lo que es factible la formación estos depósitos.

En la figura 3.29 se muestra el aspecto de la superficie de las placas de acero de los sistemas 0,38-2, 0,60-2 y 0,75-2, evaluadas sin control galvanostático. Los depósitos calcáreos formados presentan la característica forma de partículas esferoidales, similares a las observadas al MEB por otros autores (*Hartt, 2001; Luo, 1991; Mantel, 1992*). En todas las micrografías de la figura 3.29 también se detecta la presencia de unas placas que crecieron entre los depósitos calcáreos, con excepción de la superficie del cátodo del sistema 0,60-2 (figura 3,29.c,d). La composición y características de estas placas se discutirá más adelante.

Como muestra la figura 3.29, el tamaño de los depósitos formados en la superficie del acero es diferente. Los que se encuentran en la superficie del cátodo del sistema 0,60-2 (figura 3.29.c,d) son, en general, los de menor tamaño, con ~17 μm de diámetro. Le

siguen los del sistema 0,75-2, con un tamaño intermedio (figura 3.29.e,f), entre 130-180 μm de diámetro; mientras que los del sistema 0,38-2 son los más grandes (figura 3.29.a,b), midiendo de 150-250 μm de diámetro. En todos los casos, se observa coalescencia entre los depósitos formados.

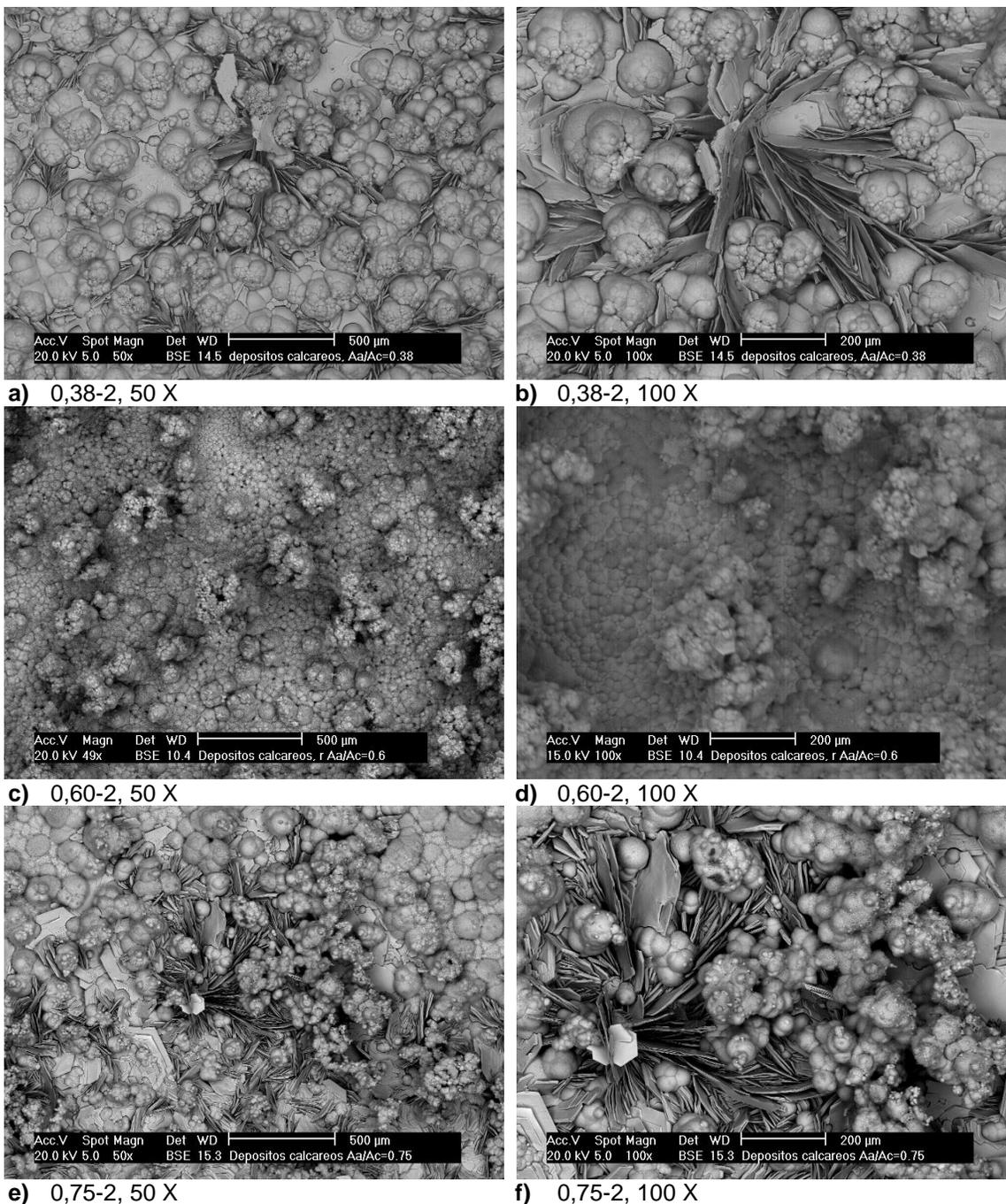


Figura 3.29. Aspecto de los depósitos formados sobre el acero, en el experimento sin control galvanostático, de los sistemas 0,38-2, 0,60-2 y 0,75-2.

En lo que respecta a su distribución sobre la superficie de acero, en los sistemas 0,38-2 y 0,75-2, los depósitos crecieron en forma de una capa paralela a la superficie del acero, mientras que en el sistema 0,60-2, los depósitos calcáreos formaron, además de la capa mencionada anteriormente, agregados columnares que crecieron perpendicularmente a la superficie y que alcanzaron cierta altura. Esto ya se había detectado a simple vista (figura 3.22.c,d) y se comprobó mediante la observación de los depósitos mediante el MEB (figura 3.29.c,d).

Con el fin de comprobar que, efectivamente, los depósitos observados en la figura 3.29 son calcáreos, se hicieron numerosos análisis mediante EDS. Además del Ca, Mg, O y C, constituyentes de los depósitos calcáreos protectores, también se detectaron constituyentes minoritarios de los depósitos (Sr) y residuos del agua de mar (Na, S, K). La presencia de estos elementos ha sido reportada previamente por otros autores (Hartt, 2001; Luo, 1991; Mantel, 1992). Adicionalmente, se detectó, en algunos casos, la presencia de pequeñas cantidades de Al y Ag, provenientes de la disolución del ánodo.

En un intento por comprobar que las especies cristalinas presentes en los depósitos de la figura 3.29 son brucita y aragonita, como se ha reportado en la literatura (Hartt, 2001; Mantel, 1992), se analizó mediante DRX la superficie de las placas de acero. Sin embargo, el espectro obtenido fue muy complejo y no fue posible identificar todos los picos obtenidos. Solo se identificó claramente la presencia de Fe (proveniente del sustrato de acero) y de NaCl (residuo del agua de mar). Sin embargo, en la literatura existen trabajos (Luo, 1991) donde no se reportan análisis de los depósitos calcáreos mediante DRX y solamente se basan en los resultados de EDS para comprobar su composición.

Las placas hexagonales que se encuentran entre los depósitos calcáreos de los sistemas 0,38-2 y 0,75-2, visibles en las micrografías de la figura 3.29 (a,b,e,f), están compuestas de Zn, como se comprobó mediante el análisis con EDS. Este elemento proviene de la disolución del ánodo. En todos los casos, parece ser que lo primero que se depositó sobre la superficie del acero fue esta capa de placas de Zn y, posteriormente, se formaron los depósitos calcáreos.

En las micrografías correspondientes a los sistemas 0,38-2 y 0,75-2 (figura 3.29.a,b,e,f) puede observarse que las placas de Zn crecieron tanto paralela como perpendicularmente a la superficie del acero. En las zonas donde las placas crecieron horizontalmente a lo largo de la superficie del acero, parece que éstas cubren homogénea y compactamente la superficie. Sin embargo, en medio de las zonas donde las placas crecieron perpendicularmente a la superficie, se observa la presencia de huecos que pudieran estar deficientemente recubiertos, por los cuales pudo haberse colado el electrolito. En el sistema 0,38-2 (figura 3.29.a,b), los depósitos calcáreos crecieron sobre estas zonas, cubriendo los huecos, lo cual puede ser la causa de que la placa de acero de este sistema no presentara herrumbre, incluso hasta el final del experimento (figura 3.22.a,b). Es posible que las placas de Zn, en conjunción

con los depósitos calcáreos, formaran un recubrimiento lo suficientemente compacto como para impedir el acceso del agua de mar al acero.

En el caso del sistema 0,75-2, los depósitos calcáreos no crecieron en forma tan compacta y abundante sobre los huecos existentes entre las placas de Zn (figura 3.29.g y h), facilitando el acceso del agua de mar artificial al acero. Esto puede explicar la presencia de corrosión por picaduras que se detectó a simple vista en la placa de acero de este sistema (figura 3.22.e,f).

Aparentemente, a juzgar por el aspecto de la figura 3.29.c,d, en el sistema 0,60-2 no se detecta la presencia de placas de Zn entre los depósitos calcáreos. No obstante, a mayores aumentos es posible observar que en este sistema también se depositaron placas de Zn, las cuales se encuentran debajo de los depósitos y están cubiertas por éstos (figura 3.30). Estas placas de Zn están fragmentadas en algunas regiones, como muestra la figura 3.30.

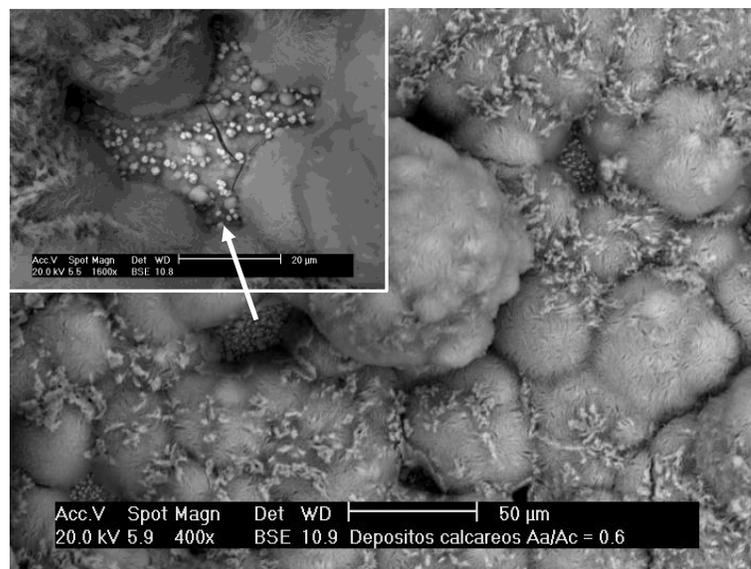


Figura 3.30. Detalle del aspecto de los depósitos formados sobre el acero, en el experimento sin control galvanostático, para el sistema 0,60-2.

En lo que concierne al sistema 0,38-4, inicialmente se depositaron, como en los demás sistemas, placas de Zn sobre la superficie del acero (figura 3.31.a,b). Sin embargo, la formación de depósitos calcáreos sobre el Zn fue muy escasa, pues en la gran mayoría de la superficie solamente se detectó la presencia de pequeñas partículas calcáreas, que no alcanzaron la característica forma esférica (figura 3.31.a).

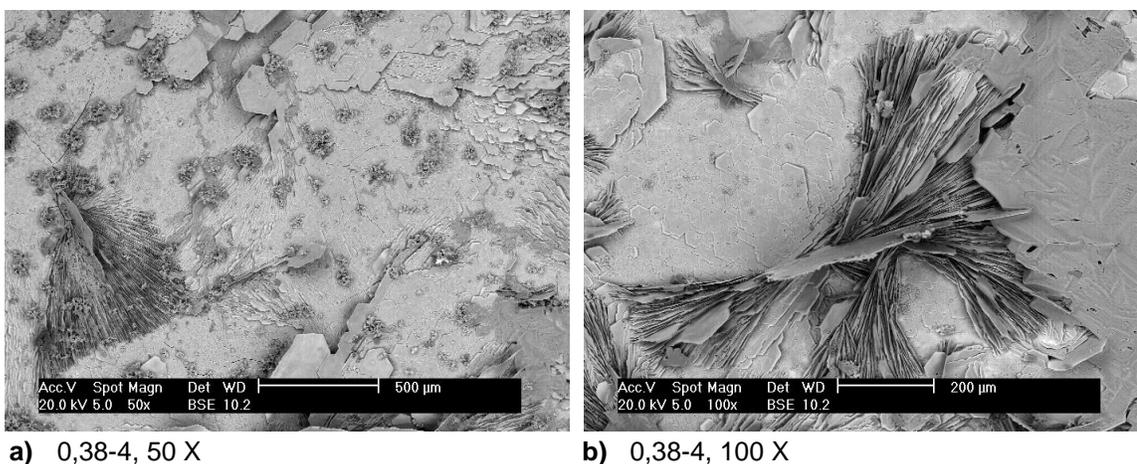


Figura 3.31. Aspecto de los depósitos formados sobre el acero, en el experimento sin control galvanostático, del sistemas 0,38-4.

En conclusión, el cátodo del sistema 0,38-2 no presentó herrumbre debido a que los depósitos formados fueron los más protectores. La capacidad protectora de éstos se debe, probablemente, a que cubrieron los huecos existentes entre las placas de Zn, formando, en conjunto, un recubrimiento compacto que limitó 1) el acceso del electrolito al sustrato de acero y 2) la disponibilidad y transporte de oxígeno.

En lo que respecta al sistema 0,38-4, a pesar de que no se formaron depósitos calcáreos sobre la superficie del acero, ésta estuvo moderadamente protegida. Esto se debe, probablemente, a que las placas de Zn formadas actuaron como recubrimiento de sacrificio, por lo que el acero seguía protegido catódicamente. Se presentó herrumbre solamente en una zona del cátodo, probablemente debido a una deficiente preparación de la muestra en esta área, es decir, a que el desbaste con lijas de carburo de silicio no fue homogéneo.

En lo que respecta a los sistemas 0,60-2 y 0,75-2, la mayor cantidad de herrumbre presente en los cátodos, la corrosión por picaduras que se presentó en la placa de acero del sistema 0,75-2, la mayor variación en los valores de E_a y E_c , la inversión de polaridad que se presentó en el sistema 0,60-2 permiten concluir que, en estos sistemas, los depósitos formados fueron escasamente protectores. Esto se debe a que estos sistemas tenían una mayor superficie anódica, en comparación con los sistemas 0,38. El incremento en el tamaño del ánodo fue proporcional al exceso de electrones suministrados y a la pasivación del mismo. Este incremento puede inducir a la pasivación del ánodo y disminuir su eficiencia como ánodo de sacrificio, como se ha reportado en trabajos anteriores (Dzib, 2004).

3.4 Ensayos electroquímicos.

3.4.1 Técnicas de corriente continua.

Sherwood (1994) afirma que los ensayos potencioestáticos son útiles para evaluar las tendencias pasivantes de los materiales utilizados como ánodos de sacrificio, pero no señala las condiciones precisas de dichos ensayos. Tratando de obtener otra confirmación del comportamiento pasivo de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en la solución de agua de mar artificial, en trabajos anteriores (Jauss, 2006) se aplicaron potenciales de $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$, considerando éste como el potencial de trabajo límite, a aleaciones con 4 y 6% de Ag coladas, y al Zn CGG. Si bien el Zn CGG mostró una mayor intensidad de corriente inicial, en comparación con las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, la disminución de la corriente con el tiempo de ensayo (70 minutos) exhibió un comportamiento muy similar, no pudiéndose obtener alguna evidencia concluyente. Cabría la consideración de mayores tiempos de seguimiento de la corriente, pero no se encontró ninguna información bibliográfica que diera un cierto intervalo de tiempo de medida.

En la figura 3.32 aparecen las curvas de polarización potenciodinámica para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con microestructura tanto colada como homogeneizada, después de 45 minutos de contacto con el electrolito (agua de mar artificial o NaCl 0,5 M).

En todos los casos, las curvas anódicas son muy similares entre sí, y deben corresponder a la disolución libre de las aleaciones en el electrolito. Se observa una zona de activación, seguida de pendientes muy pronunciadas, por encima de aproximadamente 10 mA/cm^2 , lo que indica una velocidad de reacción controlada por difusión (Yadav, 2004).

En el caso de las curvas obtenidas para las aleaciones homogeneizadas en ama (figura 3.32.c), las ramas catódicas son muy semejantes entre sí y corresponden a procesos de reducción (principalmente de oxígeno y agua sobre su superficie), los cuales se distinguen por las tres distintas pendientes que exhiben.

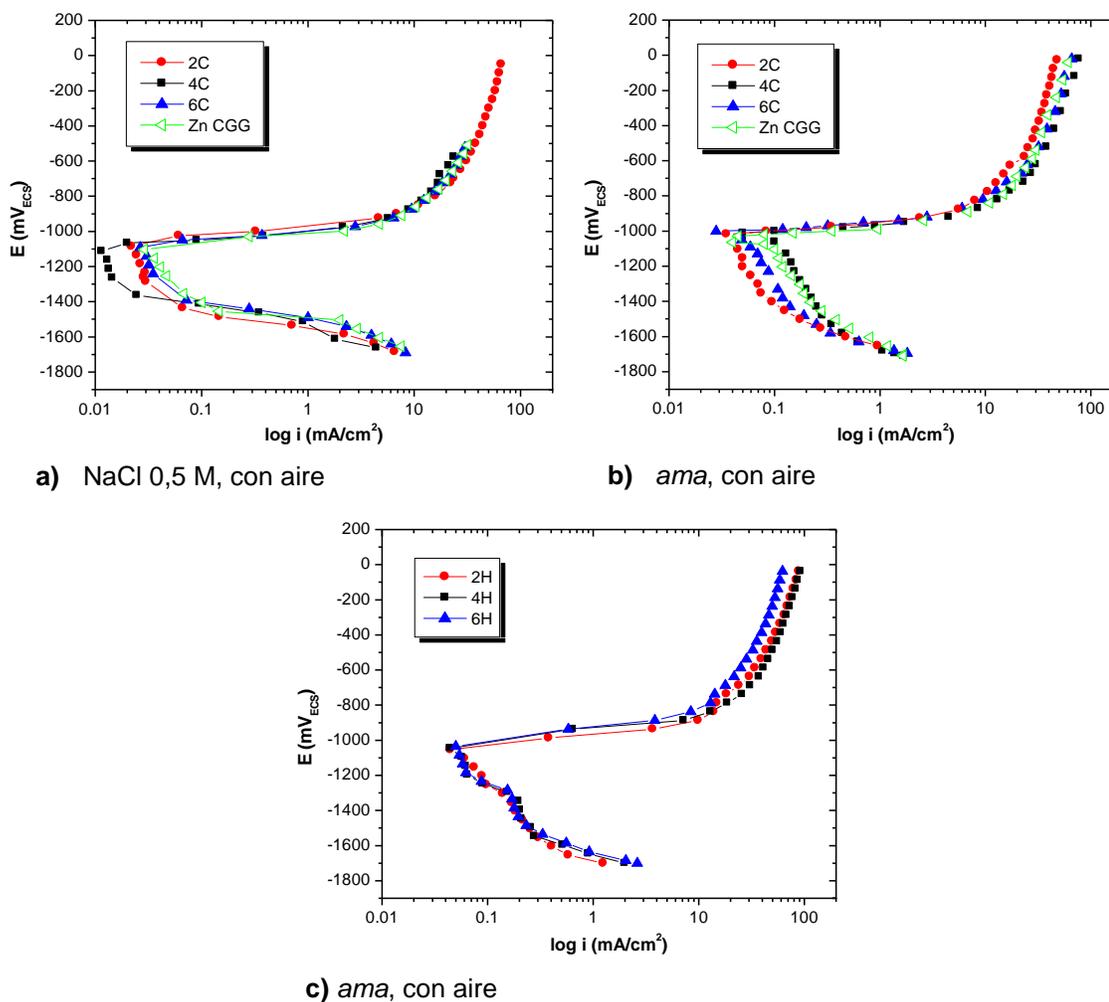


Figura 3.32. Curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag después de 45 minutos de contacto con el electrolito.

En las tablas 3.12–3.13 se muestran los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización de la figura 3.32. En todos los casos, se obtuvieron dos valores de E_{corr} y de i_{corr} , unos correspondientes a la curva catódica [$E_{corr(c)}$, $i_{corr(c)}$], y otros a la anódica [$E_{corr(a)}$, $i_{corr(a)}$] porque las curvas de polarización se determinaron por separado sobre la misma muestra metálica: primero se determinó la catódica, y después de un tiempo en que se permitió al sistema recuperarse, la curva anódica, como se describió en la sección 2.4.1. Por esta razón, los potenciales de corrosión catódicos y anódicos, aunque son muy cercanos, no tienen exactamente el mismo valor. Con fines comparativos, se tomarán en cuenta los valores de $E_{corr(c)}$ e $i_{corr(c)}$ pues como la rama catódica se obtuvo antes que la anódica, el potencial y densidad de corriente de ésta corresponden a las aleaciones sin haber sufrido alguna perturbación previa. La constante de proporcionalidad, B , se calculó de acuerdo a la ecuación

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad [3.1]$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Debido a que la porción lineal de la curva catódica esta mejor definida que aquella de la curva anódica, la extrapolación de la curva catódica produce una estimación más exacta de la velocidad de corrosión.

Las tablas 3.12 y 3.13 muestran los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización de las figuras 3.32.a,b, correspondientes a las aleaciones con microestructura de colada, tanto en ama como en NaCl. No se observa algún efecto del contenido de Ag en los valores de $E_{corr(c)}$ ni en los de $i_{corr(c)}$. Los valores de $E_{corr(c)}$ y de $i_{corr(c)}$ son muy similares para las aleaciones con 2 y 6% Ag en ambos electrolitos. Sin embargo, los valores de $E_{corr(c)}$ y de $i_{corr(c)}$ varían en ~ 30 mV_{ECS} y 0,060 mA/cm², respectivamente, para la aleación con 4% Ag en ambos electrolitos.

La tabla 3.14 muestra los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización de la figura 3.32.c, correspondientes a las aleaciones homogeneizadas en agua de mar artificial. En este caso, conforme se incrementa el contenido de Ag en las aleaciones Zn-22%Al, el valor de $E_{corr(c)}$ se desplaza hacia valores más nobles, lo cual era de esperarse debido a la ubicación de la Ag en la serie galvánica. Sin embargo, este efecto de la Ag en los valores de $E_{corr(c)}$ no se presentó en las aleaciones con microestructura de colada. Esto se debe, probablemente, a las heterogeneidades en composición que presentan las aleaciones con esta microestructura.

Tabla 3.12. Datos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con microestructura de colada, en la solución de NaCl 0,5 M.

	2C	4C	6C	Zn CGG
$E_{corr(a)}$ (mV _{ECS})	-1050	-1076	-1073	-1059
$E_{corr(c)}$ (mV _{ECS})	-1035	-1063	-1041	-1054
$i_{corr(a)}$ (mA/cm ²)	0.012	0.008	0.023	0.038
$i_{corr(c)}$ (mA/cm ²)	0.020	0.012	0.027	0.028
$i_{corr(promedio)}$	0.016	0.010	0.025	0.033
β_a (mV·década ⁻¹)	38	62	43	38
β_c (mV·década ⁻¹)	∞	∞	∞	881
B (mV _{ECS})	∞	∞	∞	15,8

Tabla 3.13. Datos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con microestructura de colada, en la solución de ama.

	2C	4C	6C	Zn CGG
$E_{corr(a)} (mV_{ECS})$	-1027	-1020	-1020	-1040
$E_{corr(c)} (mV_{ECS})$	-1039	-1030	-1040	-1054
$i_{corr(a)} (mA/cm^2)$	0.020	0.028	0.009	0.016
$i_{corr(c)} (mA/cm^2)$	0.039	0.114	0.050	0.080
$i_{corr(promedio)}$	0.030	0.071	0.029	0.048
$\beta_a (mV \cdot década^{-1})$	60.6	36	43	27
$\beta_c (mV \cdot década^{-1})$	∞	1336	714	747
$B (mV_{ECS})$	∞	15,2	17,6	11,3

Tabla 3.14. Datos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas, en la solución de ama.

	2H	4H	6H
$E_{corr(a)} (mV_{ECS})$	-1037	-987	-987
$E_{corr(c)} (mV_{ECS})$	-1004	-996	-985
$i_{corr(a)} (mA/cm^2)$	0.038	0.043	0.107
$i_{corr(c)} (mA/cm^2)$	0.041	0.055	0.047
$i_{corr(promedio)}$	0.040	0.049	0.077
$\beta_a (mV \cdot década^{-1})$	50	50	62.5
$\beta_c (mV \cdot década^{-1})$	606	∞	1525
$B (mV_{ECS})$	20,1	∞	26,1

La aleación con 4% Ag presentó las mayores $i_{corr(c)}$ en agua de mar artificial, sin importar su condición microestructural. En general, los potenciales catódicos de las aleaciones homogeneizadas son más nobles que los de las aleaciones con microestructura de colada.

En la mayoría de los electrolitos neutros aireados, como es el caso de las soluciones de agua de mar artificial y de NaCl 0,5 M empleadas en este trabajo, la velocidad de corrosión está controlada principalmente por la difusión del oxígeno hacia la superficie del electrodo, por lo que generalmente, $\beta_c \gg \beta_a$ (Barranco, 2004; Yadav, 2004). Los altos valores de β_c obtenidos indican que el proceso de corrosión en ambos electrolitos depende, total o parcialmente, de la difusión a través de las capas de productos de corrosión de las especies que son reducidas catódicamente, así como de los iones metálicos resultantes del proceso anódico.

La figura 3.33 muestra los valores de R_p en función del contenido de Ag de las aleaciones estudiadas. Para las muestras con microestructura de colada, ensayadas en agua de mar artificial, se observa un aumento en los valores de R_p al aumentar el contenido de Ag. Sin embargo, para las aleaciones homogeneizadas en el mismo electrolito, prácticamente ocurre lo contrario, pues los valores de R_p disminuyen al aumentar el contenido de Ag. No se detecta algún efecto del contenido de Ag para las aleaciones ensayadas en NaCl 0,5 M.

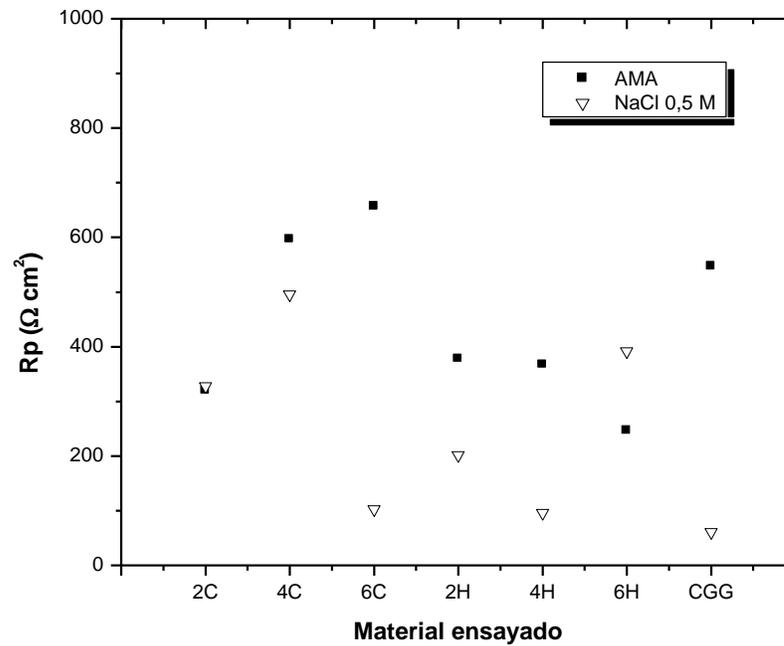


Figura 3.33. Resistencia de polarización de los ánodos de sacrificio ensayados en la solución de NaCl 0,5 M.

3.4.2 Técnicas de corriente alterna.

En la figura 3.34 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, con 2 y 6% Ag, inmediatamente después de introducirlas en agua de mar artificial y/o NaCl 0,5 M. La mayoría de los diagramas muestran dos semicírculos, uno en la región de altas y medianas frecuencias que, dependiendo del sistema aleación/electrolito estudiado, termina en el rango entre 6 y 0,6 Hz. El segundo semicírculo se define en la región de bajas frecuencias ($f < 0,5$ Hz). Se puede apreciar que todos los semicírculos están deprimidos, lo cual se ha asociado con la rugosidad de la superficie del electrodo de trabajo (Roberge, 1993; Sosa, 2002). Los valores de impedancia real (Z') de la mayoría de los sistemas aleación/electrolito fueron menores a $12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la impedancia imaginaria (Z'') no alcanzó los $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las aleaciones 2H y 6H ensayadas en NaCl constituyen una excepción a lo anterior, pues ambas mostraron valores mayores de impedancia real, en comparación con los otros sistemas aleación/electrolito ensayados.

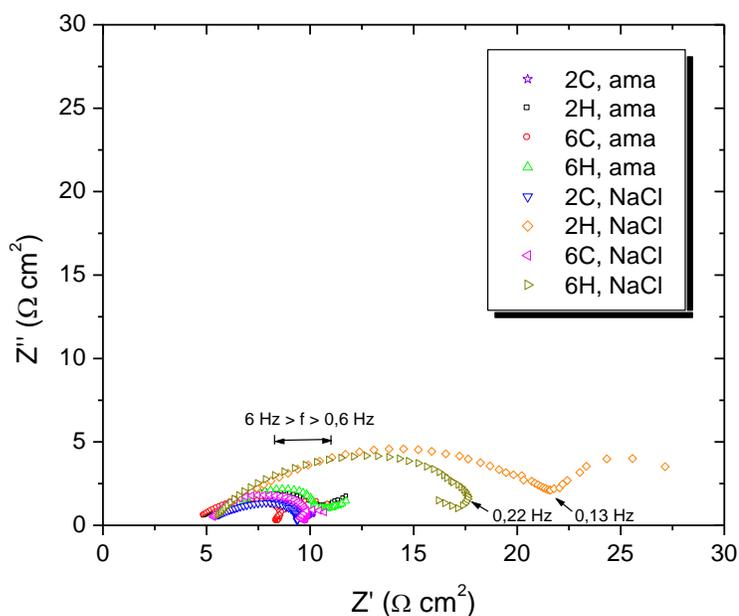


Figura 3.34. Diagramas de Nyquist de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, en las soluciones de agua de mar artificial y NaCl 0,5 M, inmediatamente después de introducirlas en los electrolitos.

De manera general, los bajos valores de impedancia mostrados en la figura 3.34 indican una gran actividad de los diferentes sistemas a tiempos de inmersión cortos. Esto debido probablemente a la ausencia de películas de productos de corrosión en la interfase de las aleaciones en los diferentes electrolitos. En general, para tiempos de inmersión cortos, no se aprecia alguna influencia del contenido de Ag de las aleaciones o del electrolito, ya que la respuesta de impedancia presenta una condición poco estable.

Sin embargo, la superficie de las aleaciones no permanece por mucho tiempo en un estado activo, pues para un tiempo de inmersión igual a 10 minutos, los valores de impedancia obtenidos aumentan un orden de magnitud. Esto indica que las aleaciones sufren de un rápido ataque por las soluciones acuosas empleadas, lo cual se comprobó visualmente, por la formación de productos de corrosión con una distribución no homogénea sobre la superficie de las muestras.

Las figura 3.35 presenta los diagramas de Nyquist para las aleaciones estudiadas, para tiempos de inmersión de 3 y 12 horas, 1, 7, 14, 21, 28 y 50 días de inmersión, mientras que la figura 3.36 se muestran los mismos diagramas, a una misma escala con fines de comparación. Los valores de impedancia obtenidos después de introducir las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en los medios (figura 3.34), son notablemente menores en comparación con los obtenidos a mayores tiempos de inmersión. Los diagramas de la figura 3.35, muestran aparentemente dos semicírculos, uno en la región de altas frecuencia ($f > 1$ Hz) y otro en la región de baja frecuencia ($f < 1$ Hz). En el caso de las aleaciones 6C y 6H en NaCl, la segunda constante de tiempo presenta un comportamiento de tipo lineal, el cual podría ser asociado con una impedancia tipo Warburg, para tiempos de inmersión mayores a 7 días. Este comportamiento comúnmente es asociado, en la literatura, a un proceso difusional de un reactante hacia, o un producto desde, la superficie del electrodo, lo cual es un caso frecuente cuando la superficie del electrodo se cubre por los productos de corrosión, como en el presente estudio.

Como puede observarse en la figura 3.36, los diagramas de Nyquist obtenidos en la solución de NaCl 0,5 M presentan menores valores de impedancia, en comparación con las aleaciones ensayadas en la solución de agua de mar artificial. En NaCl 0,5 M, la impedancia real (Z') alcanzó valores máximos de $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y la impedancia imaginaria (Z'') de $\sim 2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por otro lado, en agua de mar artificial, se alcanzaron valores máximos de aproximadamente $12\ 000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Z') y hasta $8\ 000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Z''). Las diferencias observadas en los valores de impedancia de los diagramas de Nyquist indican que la solución de NaCl 0,5 M es más agresiva que la solución de agua de mar artificial, o que su composición no favorece la formación de depósitos que contribuyen a la pasivación, lo cual origina una mayor corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag. Por otro lado, los valores mayores de impedancia obtenidos para las aleaciones en agua de mar artificial, podrían deberse a un comportamiento pasivo por la formación de diferentes productos (de composición variable), debido a la composición química del medio. Este hecho también fue observado anteriormente en el ensayo con control galvanostático (sección 3.2 de este trabajo).

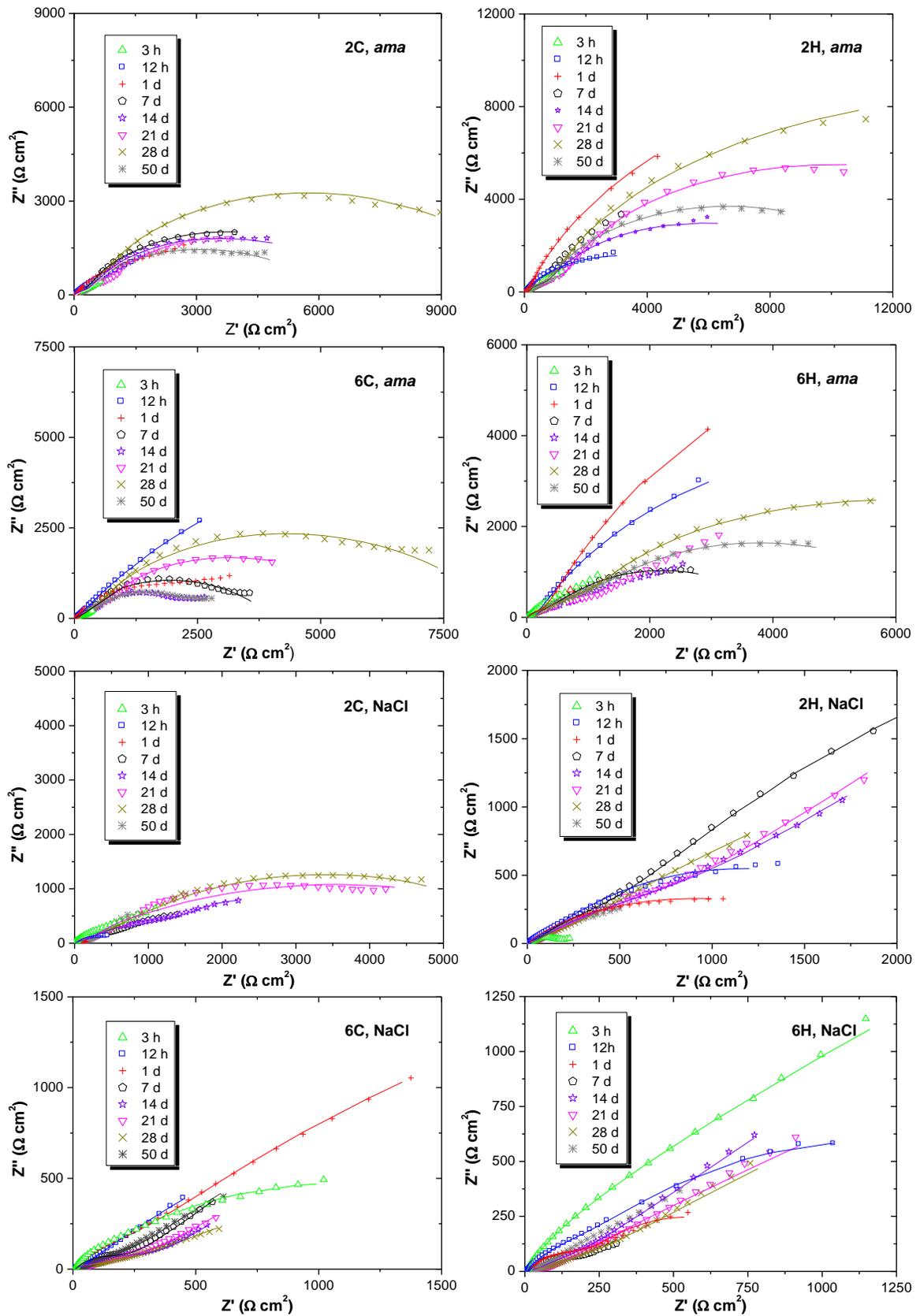


Figura 3.35. Diagramas de Nyquist de los sistemas aleación/electrolito analizados mediante EIE.

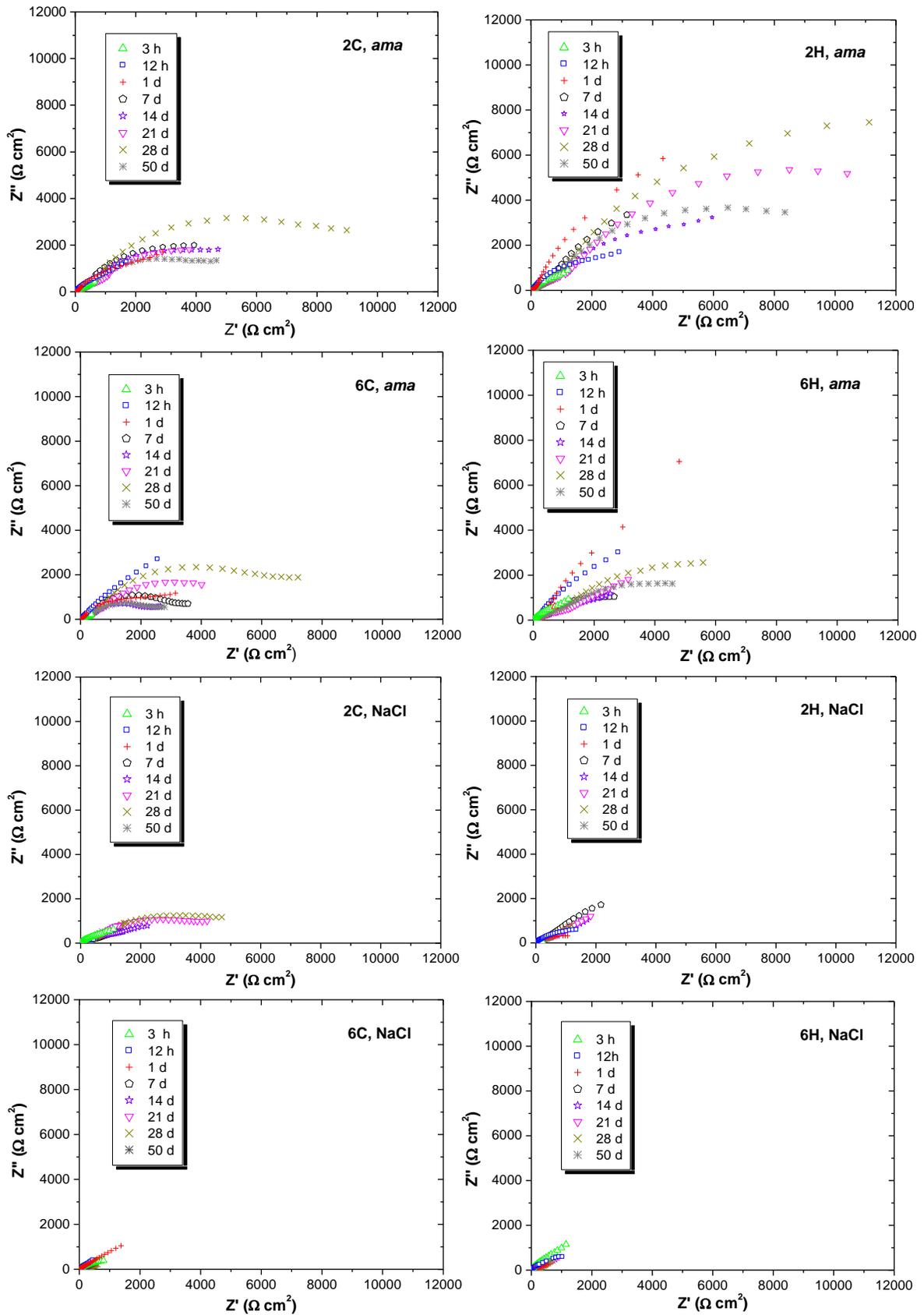


Figura 3.36. Diagramas de Nyquist de los sistemas aleación/electrolito analizados mediante EIE.

Como se aprecia en las figuras 3.35 y 3.36, en general no existe una dependencia de la magnitud de los valores de impedancia respecto al tiempo de inmersión, pues ésta aumenta o disminuye conforme transcurre el tiempo del ensayo. Las aleaciones 2H y 6C en agua de mar artificial (ama), y 2C en ambos electrolitos, presentaron una mayor impedancia para un tiempo de inmersión de 28 días, mientras que 6H en ama y 6C en NaCl para un tiempo de 24 h; 2H en NaCl a los 7 días y 6H en NaCl a las 3 horas. Esto sugiere que la película de productos de corrosión experimenta constantes modificaciones.

En lo concerniente al contenido de Ag, las aleaciones con 2% presentaron un mejor comportamiento anticorrosivo en ambos medios, en comparación con las aleaciones con 6% Ag, lo cual es reflejado en los mayores valores de impedancia obtenidos (figura 3.36). Un buen comportamiento anticorrosivo es indeseable para el desempeño de las aleaciones como ánodos de sacrificio. Los menores valores de impedancia obtenidos para las aleaciones con 6% de Ag en ambos electrolitos, sugieren que estas aleaciones se corroen más y, posiblemente, son más aptas para desempeñarse como ánodos de sacrificio.

En lo que respecta al tratamiento térmico aplicado, los valores de impedancia de las aleaciones homogeneizadas son mayores en comparación con sus respectivas condiciones de colada. Esto sugiere que el calentamiento, durante la homogeneización, produce una estructura más ordenada que es resistente a la agresividad de ambos electrolitos.

En la figura 3.37 se muestran los diagramas de Bode (ángulo de fase vs. log frecuencia), correspondientes a los 8 sistemas aleación/electrolito estudiados. A pesar de que la forma de éstos es compleja, en general se detecta la presencia de 3 constantes de tiempo bien definidas (formación de tres máximos). Aunque en algunos de los sistemas estudiados se presenta aparentemente la formación de una constante de tiempo, entre 3 horas y 7 días de inmersión (2H y 2C en ama, 6H y 6C en NaCl), el amplio intervalo de frecuencias que ésta abarca podría indicar que hay un traslapamiento de varias constantes de tiempo, las cuales se definen mejor conforme aumenta el tiempo de inmersión. En algunos casos también se observa un comportamiento capacitivo a altas frecuencias ($\sim 10^4$ kHz), cuyos valores del ángulo de fase se deben a un tipo de ruido introducido por las conexiones entre el equipo de impedancia y la celda. Debido a esto, en el análisis de los datos de impedancia se eliminaron los puntos que tienen esta contribución. Se ha reportado (Antaño, 1997) que esta metodología no altera la información evaluada del sistema electroquímico a través de los diagramas de impedancia.

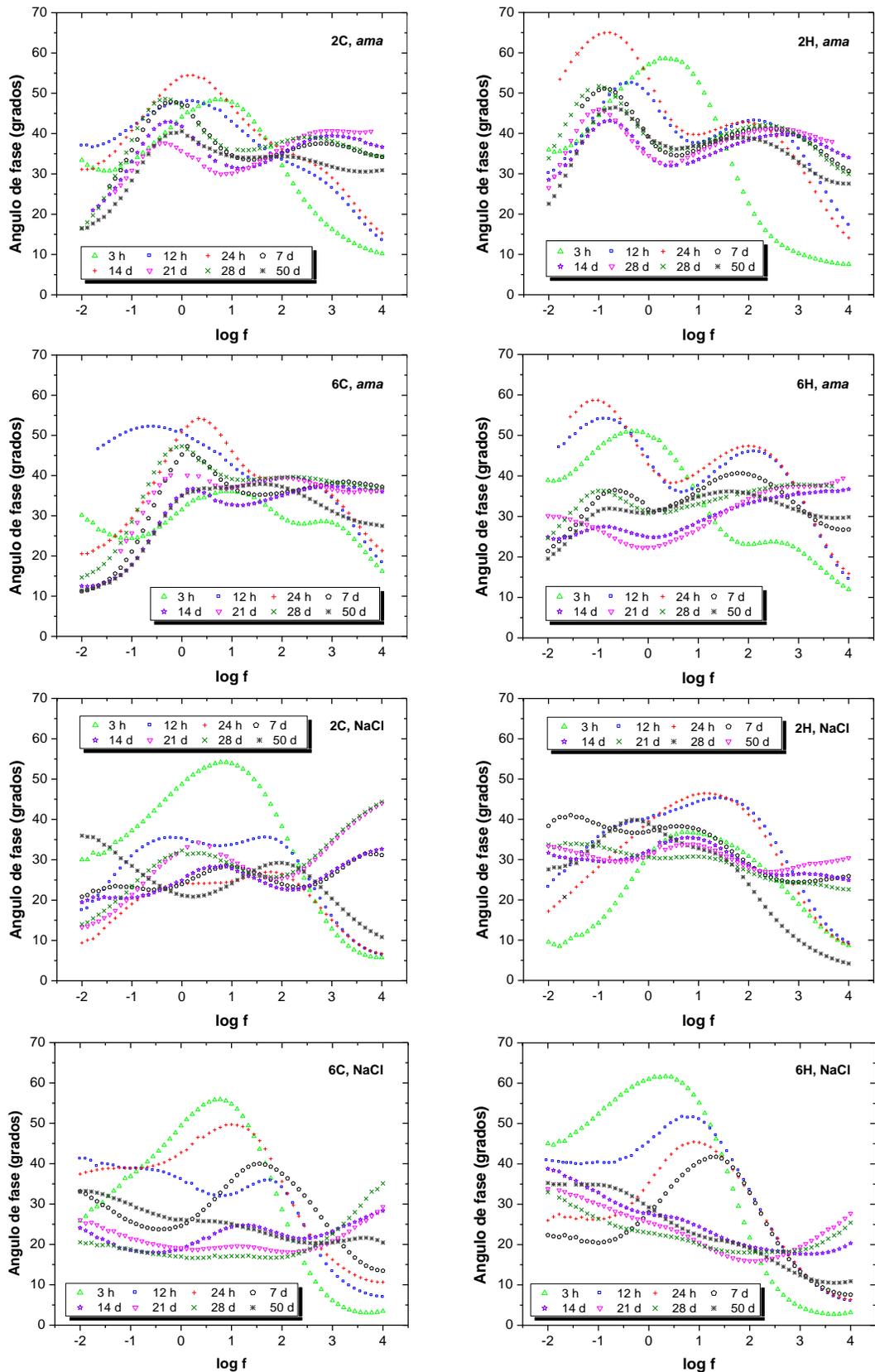


Figura 3.37. Diagramas de Bode de los sistemas aleación/electrolito analizados mediante EIE.

De acuerdo a los diagramas de la figura 3.37 es posible establecer que los diagramas de Bode presentan tres constantes de tiempo y, por lo tanto, existe la presencia de tres etapas en el proceso de corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en las soluciones de agua de mar artificial y NaCl 0,5 M. De esta manera, se propone la utilización del circuito eléctrico equivalente de la figura 3.38.a, para llevar a cabo el ajuste de los diagramas de impedancia de la mayoría de los sistemas aleación/electrolito estudiados. Cuando las capacitancias se ven afectadas por la presencia de imperfecciones en la superficie del metal, es decir, cuando no presentan un comportamiento ideal, éstas son sustituidas por un elemento de fase constante, CPE (por las siglas en inglés de *Constant Phase Element*, simbolizado como Q en los circuitos de la figura 3.38).

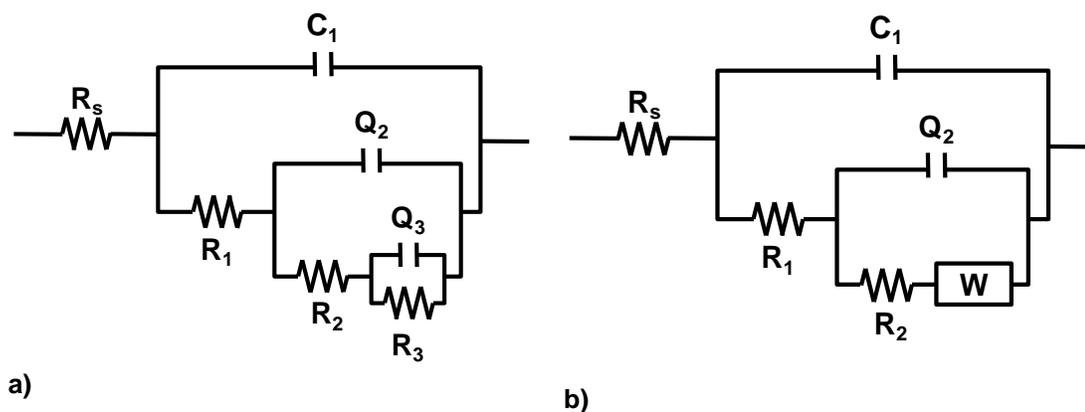


Figura 3.38. Circuitos eléctricos equivalentes empleados para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente para la corrosión de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en agua de mar artificial y NaCl 0,5 M.

Un modelo de circuito similar al de la figura 3.38.a fue utilizado para describir los diagramas de impedancia obtenidos en películas porosas de óxidos formadas en medios neutros (Bousselmi, 1997; Frateur, 1999; Sfaira, 1999). En ese modelo, el circuito equivalente está descrito mediante tres arreglos R-C en paralelo. R_1 y C_1 están asociados con la resistencia y capacitancia de la película de productos de corrosión formada. Q_2 corresponde a la capacitancia de la doble capa. R_2 está asociada al proceso de transferencia de carga anódica (resistencia de oxidación del metal) y está en serie con el proceso de difusión del oxígeno, representado por el arreglo en paralelo Q_3 - R_3 .

En el presente trabajo, los elementos eléctricos del circuito equivalente de la figura 3.38.a se han identificado de la siguiente manera: R_s es la resistencia de la solución. R_1 está asociada con el proceso de transferencia de carga anódica (resistencia de oxidación del metal), mientras que C_1 es la capacitancia de la película formada y describe la naturaleza de los óxidos formados en las aleaciones. R_2 y Q_2 están asociados con difusión de los iones Zn^{2+} a través de la película de productos de

corrosión formada. El proceso difusional de esta especie, es factible de llevarse a cabo debido a que en la literatura se ha reportado la formación de iones Zn^{2+} de tipo intersticial (Macdonald, 1998) y su difusión a través de películas de productos de corrosión. El arreglo Q_3-R_3 representa el proceso de difusión del oxígeno molecular a través de los productos de corrosión. Este proceso de difusión se presenta, a bajas frecuencias, en todos los sistemas aleación/electrolito estudiados.

El circuito equivalente de la figura 3.38.b se empleó para simular los diagramas de impedancia de las aleaciones 6C y 6H en NaCl, a tiempos de inmersión mayores a 7 días. En este circuito, se sustituyó el arreglo Q_3-R_3 , que representa la difusión del oxígeno, por el elemento conocido como *impedancia de Warburg* (W). En el caso de las aleaciones 6C y 6H en NaCl, se empleó W porque el comportamiento a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist, se asemeja más a una línea recta, cuyos datos son difíciles de ajustar empleando el circuito de la figura 3.38.a.

El ajuste obtenido se representa por la línea continua en los diagramas de impedancia mostrados en la figura 3.35, en los cuales se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales y el ajuste realizado con el circuito equivalente. En el Apéndice 3 se encuentran los valores correspondientes de los diferentes elementos de los circuitos eléctricos que mejor ajustaron a los datos experimentales, para tiempos de inmersión de 3 y 12 horas, 1, 7, 14, 21, 28 y 50 días. Los datos de impedancia obtenidos a un tiempo cero no se analizaron debido a que, como se mencionó anteriormente, se trata de una condición muy inestable. En el Apéndice 3 también se muestran los valores de X^2 , los cuales se relacionan con el porcentaje de error obtenido al ajustar los datos experimentales: entre menor sea este valor, el ajuste es mejor. Los elementos más importantes y representativos (R_s , C_1 , R_1 , R_2) están graficados en las figuras 3.39-3.42, las cuales se discutirán a continuación.

Como se observa en la figura 3.39, los valores de la resistencia a la solución (R_s) de todos los sistemas aleación/electrolito estudiados, a pesar de ser del mismo orden de magnitud, presentan variaciones moderadas. Esto se debe a cambios en la conductividad de los electrolitos (agua de mar artificial o NaCl 0,5 M), pues éstos se renovaban antes de realizar las mediciones de impedancia. Generalmente, los valores de R_s obtenidos a tiempos de inmersión menores a 7 días son bajos. Posteriormente, a partir de 14 días de inmersión, R_s parece estabilizarse, principalmente en el caso del NaCl, a pesar de que se continuó renovando el electrolito antes de cada medición, y se mantuvo en valores similares a los reportados por otros autores (Osório, 2006). Los electrolitos empleados se renovaron en un intento por simular las condiciones empleadas en el ensayo con control galvanostático y en las técnicas de corriente continua, donde se burbujeó aire a través de electrolito durante todo el tiempo de ensayo.

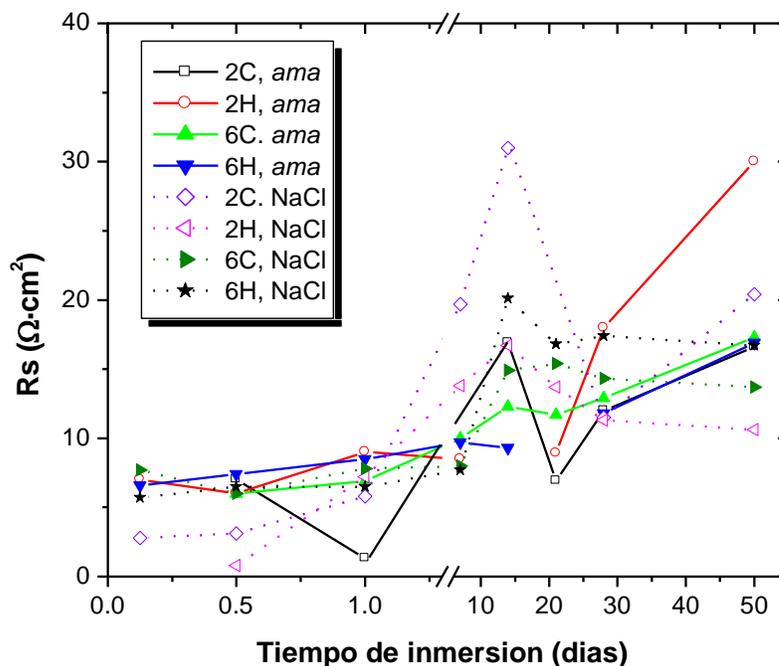


Figura 3.39. Resistencia de la solución (R_s) obtenida para agua de mar artificial y NaCl 0,5 M en función del tiempo de inmersión.

La magnitud de los valores de la capacitancia de las películas (C_1) nos permite identificar la naturaleza de los productos de corrosión formados en la superficie de las aleaciones. Como puede observarse en las tablas del Apéndice 3, en la primera semana de ensayo los valores de C_1 de la mayoría de los sistemas aleación/electrolito presentan cierta tendencia de aumento o disminución conforme transcurre el tiempo. Posteriormente alcanzan, a mayores periodos de inmersión, un aparente estado estacionario, pues sus valores no experimentan variaciones significativas. Por lo tanto, para describir la naturaleza de los productos de corrosión formados en la superficie de las aleaciones, se ha graficado en la figura 3.40 los valores de C_1 en función del tiempo de inmersión, hasta 7 días.

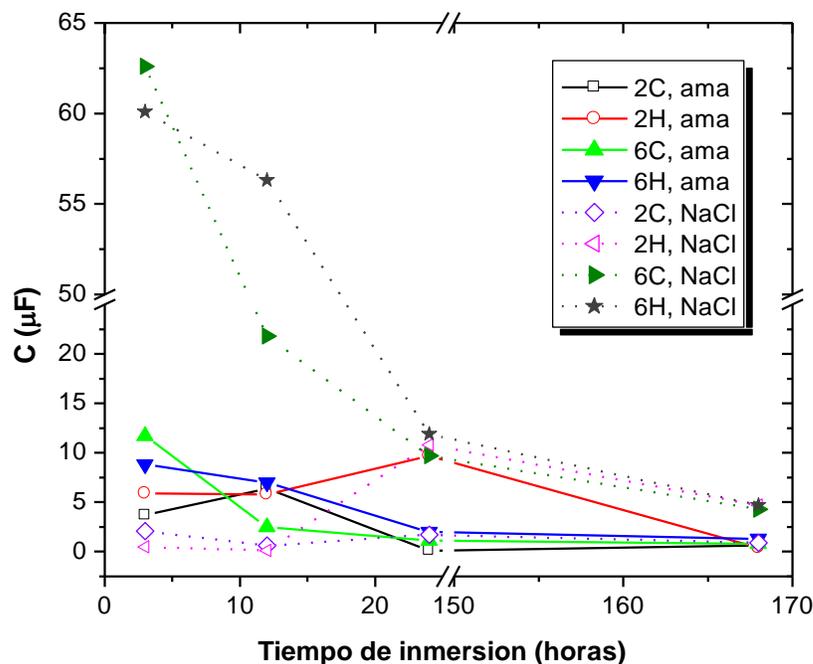


Figura 3.40. Capacitancias (C_1) obtenidas para las interfaces aleaciones Zn-22%Al-x%Ag/electrolito en función del tiempo de inmersión.

Comparando los dos electrolitos empleados, las capacitancias de las aleaciones ensayadas en agua de mar artificial presentan, en general, valores menores a $15 \mu\text{F}$. En lo que respecta al NaCl 0,5 M, las aleaciones con 2% Ag también presentan valores muy similares. El orden de magnitud de estos valores de capacitancia, son típicos de películas pasivas que formadas superficialmente; en este caso, se asocian a la formación de óxido de aluminio, el cual le da un carácter anticorrosivo a la superficie de estas aleaciones. La formación de estas películas se debe a que, inicialmente, existe una disolución preferencial de zinc en las aleaciones, lo que ocasiona un enriquecimiento de Al sobre la superficie, el cual le confiere a la película de productos de corrosión su naturaleza pasiva, pues es bien conocido que este metal se pasiva en agua de mar. La disolución preferencial del zinc de las aleaciones se comprobó mediante curvas de polarización potenciodinámica (figura 3.32) y ha sido reportada previamente por otros autores (Flores, 2003; Muñoz, 2000). Flores *et al.* (2003) analizaron la película de productos de corrosión formada en la superficie de aleaciones Zn-22%Al-2%Ag en NaCl 0,5 M, encontrando que es de naturaleza pasiva y está compuesta de 70% de Al_2O_3 y 30% ZnO .

Por el contrario, las aleaciones con 6% Ag en NaCl 0,5 M presentan los mayores valores de capacitancia a lo largo de todo el ensayo, lo que podría estar asociado a la formación de los mismos óxidos metálicos, excepto que la superficie de estos materiales presenta una naturaleza porosa. Este hecho se comprobó mediante la caracterización superficial de estas aleaciones, utilizando el microscopio electrónico de barrido (MEB). La naturaleza porosa y heterogénea de estas películas de productos de corrosión puede

deberse a que la composición de la solución de NaCl no promueve la formación de productos, sobre la superficie de las aleaciones, que puedan contribuir a su pasividad, lo cual afecta la estabilidad de la película de Al_2O_3 . La porosidad y heterogeneidad de las películas de productos de corrosión promueven que el proceso de oxidación sea mayor.

El proceso de oxidación de las aleaciones, asociadas al elemento R_1 (figura 3.41), presenta valores pequeños, lo que indica aparentemente que estos materiales se oxidan muy rápido en las soluciones acuosas empleadas.

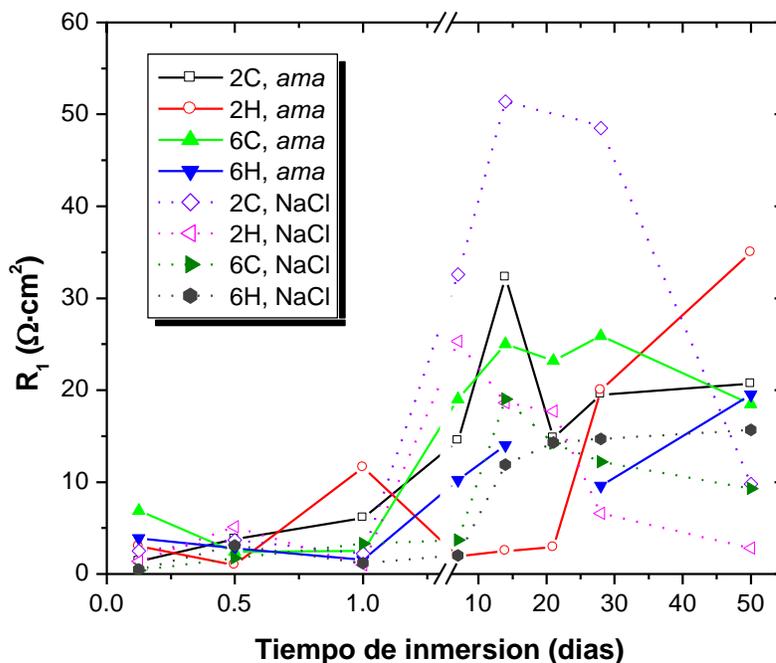


Figura 3.41. Resistencia de oxidación de las aleaciones Zn-22\%Al-x\%Ag (R_1) obtenidas para las interfaces aleaciones/electrolito en función del tiempo de inmersión.

Sin embargo, como ya fue mencionado, la formación de películas en la superficie del sustrato es lo que disminuye la velocidad de corrosión. De esta manera, quizá el término más conveniente para discutir el comportamiento de estos materiales está asociado al elemento resistivo R_2 (figura 3.42), ya que éste relaciona de manera indirecta la velocidad a la cual los iones Zn^{2+} intersticiales difunden a través de la película de óxidos metálicos. Para las aleaciones ensayadas en *ama*, y las aleaciones con 2% Ag en NaCl (figura 3.42), se puede observar que este elemento tiende a incrementarse conforme el tiempo de inmersión es mayor. Este hecho podría estar relacionado con la formación predominante del Al_2O_3 , el cual forma una película más homogénea y compacta, como lo sugieren los valores bajos de capacitancia antes mencionados. Esto provoca que la difusión de los iones zinc se lleve a cabo a una velocidad muy lenta, debido a la pasividad de estos materiales.

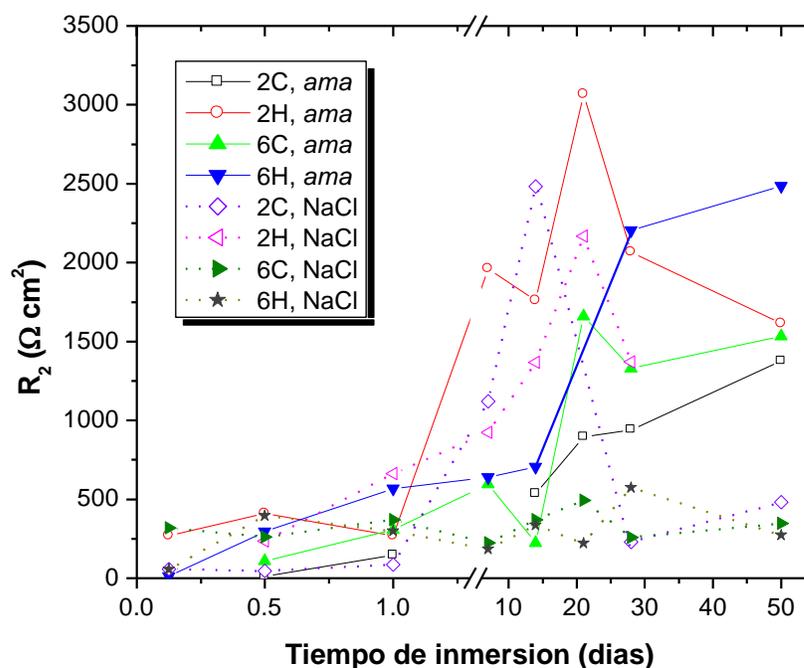


Figura 3.42. Resistencia a la difusión de los iones zinc (R_2) obtenida para las interfaces aleaciones Zn-22%Al-x%Ag/electrolito en función del tiempo de inmersión.

Por el contrario, los valores de R_2 para las aleaciones Zn-22%Al-6%Ag ensayadas en NaCl (figura 3.42), presentan una tendencia a disminuir conforme el tiempo de inmersión es mayor. Este hecho permite sugerir que la película pasiva, formada principalmente por Al_2O_3 , se ve alterada por la presencia de Ag y/o por el medio acuoso, los cuales favorecen la formación de una superficie porosa y menos protectora. Por esta razón el proceso de difusión del zinc se ve favorecido.

En lo que respecta a los demás elementos del Apéndice 3, puede observarse que la mayoría de ellos no presentan una tendencia a aumentar o disminuir, con el tiempo de inmersión, indicando que hay una transformación continua de las propiedades eléctricas y fisicoquímicas durante el crecimiento de la película. Este hecho es el que permite tener variaciones en el elemento eléctrico R_3 , asociado a la difusión de oxígeno molecular a la superficie del electrodo.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- Los ánodos de sacrificio de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, tanto coladas como homogeneizadas, presentan un comportamiento pasivo en la solución de agua de mar artificial, el cual esta sustentado por varias evidencias:
 1. El ennoblecimiento de los potenciales de trabajo de las aleaciones, el cual fue más notorio en el ensayo con control galvanostático, probablemente debido a que es un ensayo acelerado. Este ennoblecimiento también se detectó en la evolución del potencial anódico en el ensayo sin control galvanostático.
 2. La falta de linealidad en los diagramas E vs i obtenidos en el ensayo sin control galvanostático.
 3. Los altos valores de impedancia obtenidos, en conjunto con los valores de las capacitancias, que indican que la película de productos de corrosión formada en la superficie de las aleaciones en agua de mar artificial es de naturaleza aislante o pasiva-aislante.

La pasivación de las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag en agua de mar artificial se debe a que, inicialmente, existe una disolución preferencial de zinc en las aleaciones, lo que ocasiona un enriquecimiento de Al sobre superficie y la formación de una película homogénea y compacta, de naturaleza pasiva o pasiva-aislante, probablemente rica en Al_2O_3

El calentamiento durante la homogeneización produjo discretos cambios en el comportamiento electroquímico de las aleaciones en agua de mar artificial, los cuales se reflejaron en un menor ennoblecimiento de los potenciales de trabajo en el ensayo con control galvanostático y en un aumento de las magnitudes de impedancia, respecto a las aleaciones coladas.

- El desempeño de la aleaciones Zn-22%Al-x%Ag homogeneizadas, como ánodos de sacrificio en la solución de NaCl 0,5 M, debe someterse a consideración. Dos puntos a favor de su utilización son:
 1. La evolución de los potenciales de trabajo en el ensayo con control galvanostático.
 2. Los mayores valores de suministro de corriente obtenidos, que en conjunto con los valores de impedancia registrados, indican que la homogeneización

produjo una microestructura más resistente a la acción de este electrolito, en comparación con las aleaciones con microestructura de colada.

Sin embargo, los altos valores de impedancia obtenidos para la aleación con 2% Ag (en comparación con la aleación con 6% Ag), además de los valores de capacitancia, que indican que la película de productos de corrosión es pasiva, pone en duda el posible desempeño de la aleación con 2% Ag como ánodo de sacrificio, en NaCl 0,5 M.

No obstante, las aleación con 6% Ag homogeneizada podría tener resultados más satisfactorios, pues además de tener las ventajas antes mencionadas en NaCl 0,5 M, los valores de capacitancia indican que la película de productos de corrosión que se forma en su superficie es porosa y heterogénea. Adicionalmente, presenta los menores valores de impedancia de todos los sistemas aleación/tratamiento térmico/electrolito analizados mediante esta técnica.

REFERENCIAS

ASM Metals Reference Book (2a edición ed.). (1983). Metals Park, OH: American Society for Metals.

ASTM B 418-88. (1988). Standard Specification for Cast and Wrought Galvanic Zinc Anodes. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.04, 251-252.

ASTM B 6, Standard Specification Zinc. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.04.

ASTM B 852, Standard Specification for Continuous Galvanizing Grade (CGG) Alloys for Hot-Dip Galvanizing of Sheet Steel. (1997). *Annual Book of ASTM Standards*, 02.04, 1-3.

ASTM D 1141, Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water. (1990). *Annual Book of ASTM Standards*, 11.02.

ASTM G 97, Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Mg Sacrificial Anode Specimens for Underground Applications. (1997). *Annual Book of ASTM Standards*, 03.02, 394-397.

Attanasio, S. A., Murray, J. N., & Hays, R. A. (1996). Non-Uniform Electrochemical Behavior of In-Activated Al Alloy Anodes. *Corrosion/96, NACE International, Paper No. 546*. Houston, TX.

Barranco, V., Feliú, S. Jr., Feliú, S. (2004). EIS Study of the Corrosion Behavior of Zinc-Based Coatings on Steel in Quiescent 3% NaCl Solution. Part 1: Directly Exposed Coatings. *Corr. Scie.* Aprobado para su publicación.

Boukamp, B. A. (1986). *Solid State Ionics* (18&19), 136-140.

Bousselmi, L., C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki. (1997). *Corr. Sci.*, 39, 1711.

British Standard CP-1021. (1973). Código de Buena Práctica para la Protección Catódica.

Brousseau, R., Arnott, M., & Baldock, B. (1995). Laboratory Performance of Zn Anodes for Impressed Current Cathodic Protection of Reinforced Concrete. *Corrosion*, 51 (9), 639-644.

Calvo, F. A. (1972). *Metalografía Práctica*. Madrid, España: Editorial Alhambra, S. A.

Casolco, S. R., Negrete-Sánchez, J., & Torres-Villasenor, G. (2003). Influence of Ag on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy. *Materials Characterization*, 51, 63-67.

Casolco, S. R., Torres-Villasenor G., Orozco-Cruz R. Cálculo de eficiencia electroquímica mediante la norma DNV RP B401 de aleaciones Zinag.

Chen, S., Hartt, W., & Wolfson, S. (2003). Deep Water Cathodic Protection: Part 2 - Field Deployment Results. *Corrosion*, 59 (8), 721-732.

Cox, G. C. (1940). *Patente nº 2 200 469*. E. U.

- Crundwell, R. F. (1993). Sacrificial Anodes - Old and New. En V. Ashworth, & C. Googan (Edits.), *Cathodic Protection Theory and Practice* (1st ed., págs. 143-150). West Sussex, England: Ellis Horwood Limited.
- DNV Recommended Practice RP B401. (1993). *Cathodic Protection Design*. Det Norske Veritas Industri Norge AS, Appendix A: Recommended Practice for Accelerated Laboratory Testing of Sacrificial Anode Materials with the Objective of Quality Control, Hovik, Norway.
- Dwight, H. B. (1936). Calculation of Resistance to Ground. *Electrical Engineering* , 55 (12), 1319.
- Dzib, L., Pérez, T., Couoh, D., & Can, G. (2004). Evaluación del desempeño de ánodos de sacrificio ecológicos (Al-Mg-Zn-Li) en la protección catódica de estructuras de acero sumergidas en agua de mar. *Memorias del XIX Congreso Nacional de la SMEQ*. San Luis Potosí.
- Fischer, K. P., & Finnegan, J. E. (1989). Cathodic Protection Behavior of Steel in Seawater and the Protective Properties of the Calcareous Deposits. *Corrosion/89, NACE, paper no. 582*. Houston, TX.
- Fitzgerald, J. H. (2000). Engineering of Cathodic Protection Systems. En R. W. Revie (Ed.), *Uhlig's Corrosion Handbook* (2a edición ed., págs. 1061-1068). New York: John Wiley and Sons Inc.
- Flores, M., Huerta, L., Casolco, S. R., Muhl, S., Torres-Villasenor, G., & Luna, J. A. (2003). The effect of Ag addition on the corrosion of Zn-22wt%Al alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 718E*, págs. Z3.4.1-Z3.4.6.
- Fontana, M. G. (1987). *Corrosion Engineering* (3a edición ed.). Singapur: McGraw-Hill.
- Frateur, I., Deslouis, C., Orazem , M. E., Tribollet, B. (1999). *Electrochim. Acta*, 44 , 4345.
- Genescá, J., & Avila, J. (1989). *Mas allá de la herrumbre II: la lucha contra la corrosión* (1a edición ed.). México D. F.: Fondo de Cultura Económica.
- Guillén, M. A. (1991). Tendencias en Protección Catódica. En M. C. Andrade, & G. T. Feliu (Edits.), *Corrosión y Protección Metálicas* (Vol. II, págs. 107-132). Madrid, Espana: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Hartt W., Chen S. (2001). Deep Water Cathodic Protection: Laboratory Simulation Experiments. *paper no. 01501 presented at CORROSION/2001*.
- Hartt W., Chen S., Townley D. (1998). Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater: Part 2 - Design and Data Analysis. *Corrosion* , 54 (4), 317-322.
- Hollingsworth, E. H., & Hunsicker, H. Y. (1987). Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. En *Metals Handbook Vol. 13, "Corrosion"* (9th ed., pág. 584). ASM International.
- Hugus, D., & Hartt, W. H. (1999). Effect of Velocity on Current Density for Cathodically Polarized Steel in Seawater. *Corrosion* , 55 (2), 115-127.
- Jauss, F. J. (2006). Tesis de licenciatura. UASLP.

Jensen, F., Cathodic Protection of Ships.

J.L. Busovicki, Zaclon Inc. (24 de Octubre de 2001). http://www.zaclon.com/pdf/amchlsp_msds.pdf. Recuperado el 14 de Junio de 2007

Lennox, T. J., Peterson, M. H., & Groover, R. E. (1968). *Mat. Prot.* (No. 2), 33.

Luo, J. S., Lee, R. U., Chen, T. Y., Hartt, W. H., & Smith, S. W. (1991). Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization. *Corrosion*, 47 (3), 189-196.

Macdonald, D. D., Ismail K. M., Sikora E., (1998). Characterization of the Passive State of Zinc, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (9), 3141-3149.

Mantel, K. E., Hartt, W. H., & Chen, T. Y. (1992). Substrate, Surface Finish and Flow Rate Influences on Calcareous Deposits Structure. *Corrosion*, 48 (6), 489-500.

May, T. F. (2004). Magnesium Anodes, A Quality Crisis. *Materials Performance*, 1, 28-32.

Mondolfo, L F. (1976). "Aluminum Alloys: Structure and Properties". The Butterworth Group (Ed.), pág. 429.

Morcillo, M., & Feliu, S. (1984). Protección Catódica. En J. A. González (Ed.), *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión* (págs. 593-623). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Murray, J. N., Hays, R. A., Lucas, K. E., & Hogan, E. A. (1996). Correlations of Long-Term Sea Wall and TM190-90 Short-Term Test Results for Indium Activated Aluminum Sacrificial Anodes. *Corrosion/96, NACE International, Paper No. 214*. Houston, TX.

Muñoz, E. (2000). Tesis de licenciatura. UASLP

NACE Standard RP0176-92. (1994). "Corrosion Control of Steel-Fixed Offshore Platforms Associated with Petroleum Production". *NACE*.

Nevison, D. C. (1987). Corrosion of Zinc. En A. I. Committee (Ed.), *ASM Handbook "Corrosion"* (Novena edición ed., Vol. 13, págs. 755-769. Metals Park, OH.

Nooyer, J. (1993). Performance Evaluation of Sacrificial Anodes as an Element of a Quality System for Cathodic Protection. En V. Ashworth, & C. Googan (Edits.), *Cathodic Protection, Theory and Practice* (1st edition ed., págs. 211-232). West Sussex, England: Ellis Horwood Limited.

Pérez H., R. (2007). Tesis de licenciatura. UASLP.

Pérez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Merino, P., & Novoa, X. R. (2000). Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Process on Coated Galvanized Steel in a Salt Spray Fog Chamber. *Corrosion*, 56 (12), 1220-1232.

Reboul, M. C., Gimenez, P., & Rameu, J. J. (1983). A Proposed Activation Mechanism for Al-Zn-In Anodes. *Corrosion/83, NACE, Paper No. 214*. Houston, TX.

- Roberge, P. R., Sastri, V.S.. *Corr. Sci.* 35. (1993). 1503.
- Sakano, T., Toda, K., & Hanada, M. (1966). *Mat. Prot.* , 5 (No. 12), 45.
- Salinas, D. R., & Bessone, J. B. (1991). Electrochemical Behavior of Al-5%Zn-0,1%Sn Sacrificial Anode in Aggressive Media: Influence of Its Alloying Elements and the Solidification Structure. *Corrosion*, 47 (9), 665-674.
- Sfaira, M., Srhiri, A., Keddami, M., Takenouti, H. (1999). *Electrochim. Acta*, 44, 4395.
- Sherwood, L. (1994). Sacrificial Anodes. En L. L. Sheir, R. A. Jarman, & G. T. Burstein (Edits.), "Corrosion", Vol. 2, *Corrosion control* (3rd ed., págs. 10:29 - 10:55). Oxford, England: Butterwood - Heinemann.
- Sosa, E., Cabrera-Sierra, R., García, I., Oropeza, M.T., González, I. *Corr. Scie.*, 44 (2002) 1515.
- Stern, M., & Geary, A. (1957). *J. Electrochem. Soc.* , 104, 56.
- Tait, K. (1997). Galvanic Anode Cathodic Protection of Ships. En D. H. Deere (Ed.), *Corrosion in Marine Environment*. Washington, E. U.: Hemisphere Publishing Corporation.
- Trethewey, K. R., & Chamberlain, J. (1995). *Corrosion for Students of Science and Engineering* (2nd ed.). Singapore: Ed. Longman Singapore Publishers.
- Uhlig, H. H. (1971). *Corrosion and Corrosion Control*. New York, U. S.: John Wiley and Sons Inc.
- Uhlig, H. H. (1975). *Corrosión y Control de Corrosión*. (E. Aguilar, Trad.) Bilbao, Espana: URMO, S. A. de Ediciones.
- Urquiza, M. (1969). *Experimentos de Fisicoquímica*. México, México: Limusa-Wiley.
- Uruchurtu, J. (1991). Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum. *Corrosion* , 47 (6), 472-479.
- Yadav, A. P., Nishikata, A., Tsuru., T. (2004). Electrochemical Impedance Study on Galvanized Steel Corrosion Under Cyclic Wet-Dry Conditions – Influence of Time and Wetness. *Corr. Scie.*, 46, 169-181.
- Wang W., H. W. (1996). Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater: Part 1 - A Novel Experimental and Analysis Methodology. *Corrosion* , 52 (6), 419-427.
- Wang W., Hartt W. H., Chen S. (1990). Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater: Part 1 - A Novel Experimental and Analysis Methodology. *Corrosion* , 52 (6), 419-427.
- Zaragoza, A. E. (1998). Estudio del comportamiento electroquímico en agua de mar de aleaciones de Al activadas con In. *Solicitud de proyecto presentada al CONACyT*. Campeche, México.
- Zhang X. G. (1996). *Corrosion and electrochemistry of zinc*. Plenum Press, New York.

APÉNDICE 1

PREPARACION DE LA SOLUCION DE AGUA DE MAR ARTIFICIAL

De acuerdo con la norma ASTM D 1141 (1990), la preparación del agua de mar artificial se realiza a partir de la dilución de tres soluciones *stock*. Sin embargo, la solución 3 solamente se prepara cuando se desean realizar determinaciones en presencia de metales pesados, por lo que no se consideró en la preparación del electrolito empleado en este trabajo. En lo que respecta a las soluciones 1 y 2, las cantidades de compuestos indicadas en la norma (ASTM D 1141, 1990) son las adecuadas para preparar 10 L de agua de mar artificial. Sin embargo, para la realización de este trabajo solamente se requerían 3 L de agua de mar por ensayo (1 L por cada celda), por lo que se realizaron los cálculos correspondientes para preparar 3 L de solución, los cuales se muestran a continuación.

Solución 1. Se disolvieron las cantidades indicadas de reactivos en agua destilada y se diluyó a un volumen total de 200 mL.

Tabla A1.1. Composición de la solución 1.

Compuesto	Cantidad, g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	111,12
CaCl ₂ (anhidro)	11,58
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,42

Solución 2. Se disolvieron las cantidades indicadas de reactivos en agua destilada y se diluyó a un volumen total de 100 mL.

Tabla A1.2. Composición de la solución 2.

Compuesto	Cantidad, g
KCl	6,95
NaHCO ₃	2,01
KBr	1,00
H ₃ BO ₃	0,27
NaF	0,03

Una vez que se prepararon las soluciones anteriores, se disolvieron 73,602 g de cloruro de sodio (NaCl) y 12,282 g de sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄) en aproximadamente 2,5 L de agua destilada. Posteriormente, mientras se agitaba la solución, se añadieron 60 mL de la solución 1 y 30 mL de la solución 2. Se diluyó a un volumen total de 3 L. El pH debe ser de 8,2, el cual se ajustó, en el presente trabajo, empleando soluciones de NaOH 0,1 M o H₂SO₄ 0,02 M (2 g·L⁻¹).

APÉNDICE 2

CALCULO DEL SUMINISTRO DE CORRIENTE TEÓRICO DE LAS ALEACIONES Zn-22%Al-x%Ag

Teniendo en cuenta la composición real de las aleaciones, la cual se muestra en la tabla A2.1

Tabla A2.1. Composición nominal de las aleaciones Zn-22Al-xAg.

Aleación	% Zn	% Al	% Ag
Zn-22%Al-2%Ag	69,66	27,95	2,39
Zn-22%Al-4%Ag	70,01	26,51	3,47
Zn-22%Al-6%Ag	60,64	33,64	5,72

Se calcula la corriente que aporta cada componente de la aleación, mediante la fórmula:

$$Q = \frac{mF}{e}$$

donde m = porcentaje en peso del metal en la aleación

F = constante de Faraday

e = peso equivalente del metal

De esta forma, en la aleación Zn-22%Al-2%Ag, para Zn:

$$Q_{Zn} = \frac{(0,6966)(96\ 487\ C/eq)}{(32,65\ eq)(3600\ s)} = 0,5718\ A-h$$

Para Al:

$$Q_{Al} = \frac{(0,2795)(96\ 487\ C/eq)}{(9\ eq)(3600\ s)} = 0,8323\ A-h$$

Y para Ag:

$$Q_{Zn} = \frac{(0,0239)(96\,487\text{ C/eq})}{(107,8\text{ eq})(3600\text{ s})} = 0,0059\text{ A-h}$$

Sumando las corrientes anteriores, tenemos que

$$0,5718 + 0,8323 + 0,0059 = 1,41 \frac{\text{A-h}}{\text{g}} \left| \frac{1\,000\text{ g}}{1\text{ kg}} \right. = 1\,410 \frac{\text{A-h}}{\text{kg}}$$

De la misma forma se calcularon los suministros de corriente teóricos de las aleaciones Zn-22%Al con 4 y 6% de Ag, los cuales se muestran a continuación:

Tabla A2.2. Capacidad real de las aleaciones Zn-22Al-xAg.

Aleación	Suministro de corriente teórico, A-h/kg
Zn-22%Al-2%Ag	1 410
Zn-22%Al-4%Ag	1 373
Zn-22%Al-6%Ag	1 514

APÉNDICE 3

VALORES DE LOS ELEMENTOS DE LOS CIRCUITOS ELÉCTRICOS DE LA FIGURA 3.38 QUE MEJOR AJUSTARON LOS DATOS DE IMPEDANCIA OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE

Tabla A3.1. Aleación 2C en *ama*.

<i>Elementos del circuito</i>	Tiempo de inmersión								
	3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d	
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4,6	7	1,3	9,3	16,9	6,9	12	16,6	
$C_1 (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3,7	6,4	0,09	0,63	1,4	0,23	0,55	0,43	
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1,4	3,8	6,1	14,5	32,3	14,8	19,5	20,7	
Q_2	$Y_0 \times 10^4$ (mhos)	–	0,7	6,2	1,4	1,5	1,1	1,4	2,4
	n_1	–	0,82	0,58	0,58	0,58	0,54	0,56	0,50
$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	–	11,6	147	369	535	894	941	1 376	
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1 066	5 310	4 917	7 406	9 671	6 037	10 896	5 070	
Q_3	$Y_0 \times 10^4$ (mhos)	25,4	13,6	1,13	1,93	1,4	2,15	0,97	0,77
	n_2	0,57	0,54	0,89	0,68	0,85	0,7	0,87	0,89
$X^2 (x10^{-4})$	78,9	14,2	5,1	28,3	3,57	0,98	5,38	3,2	

Tabla A3.2. Aleación 2H en *ama*.

Elementos del circuito	Tiempo de inmersión							
	3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d
R_s (Ω·cm²)	7	6	9	8,5	4,7	8,9	18	30
C₁ (μF·cm⁻²)	99	5,8	10,5	0,4	0,09	0,11	1,42	2,16
R₁ (Ω·cm²)	3	0,98	11,6	1,9	2,5	2,9	20	35
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	13,8	7,3	3,2	2,9	2,5	1,7	1,9
	n₁	0,78	0,54	0,66	0,51	0,48	0,5	0,54
R₂ (Ω·cm²)	269	409	269	1 962	1 760	3 068	2 066	1 613
R₃ (Ω·cm²)	11 713	6 148	29 246	25 489	10 931	19 313	30 880	12 003
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	16,7	2,3	3,7	1,9	2,5	1,9	1,7
	n₂	0,37	0,99	0,9	1	0,88	0,96	0,9
X² (x10⁻⁴)	3,5	3,3	5,1	3,1	10,1	8,1	4,8	2,4

Tabla A3.3. Aleación 6C en *ama*.

Elementos del circuito	Tiempo de inmersión							
	3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d
R_s (Ω·cm²)	5,8	6	6,9	10	12,3	11,7	12,9	17,3
C₁ (μF·cm⁻²)	11,7	2,5	1,1	0,9	0,69	0,47	0,67	0,68
R₁ (Ω·cm²)	6,9	2,4	2,5	19	25	23,2	25,9	18,5
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	19	3,3	3,8	2,0	0,6	1,6	2,4
	n₁	0,55	0,63	0,57	0,54	0,65	0,54	0,56
R₂ (Ω·cm²)	232	110	307	596	223	1 660	1 330	1 534
R₃ (Ω·cm²)	–	18 920	3 455	3 461	2 786	4 946	7 535	1 482
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	–	5	0,48	0,6	2,7	0,67	0,48
	n₂	–	0,62	1	0,94	0,54	0,94	0,9
Wx10⁴ (mhos)	132	–	–	–	–	–	–	–
X² (x10⁻⁴)	20,7	11,3	8,34	8,3	13,9	0,58	9,67	0,63

Tabla A3.4. Aleación 6H en *ama*.

Elementos del circuito	Tiempo de inmersión								
	3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d	
R_s (Ω·cm²)	6,6	7,4	8,5	9,7	9,3	—	11,8	16,9	
C₁ (μF·cm⁻²)	8,8	7,0	3,0	1,3	0,35	—	0,3	0,35	
R₁ (Ω·cm²)	3,9	2,8	1,5	10,2	14	—	9,6	19,5	
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	0,8	3,4	2,8	2,8	2,2	—	3,3	2,5
	n₁	0,89	0,61	0,62	0,59	0,49	—	0,45	0,49
R₂ (Ω·cm²)	11	295	568	640	706	—	2 204	2 484	
R₃ (Ω·cm²)	3 036	12 667	30 921	3 185	6 849	—	4 305	4 802	
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	25,1	6,4	4,2	7	7,9	—	3,9	4
	n₂	0,63	0,76	0,83	0,7	0,43	—	0,77	0,75
X² (x10⁻⁴)	9,1	1,28	1,44	0,77	2,3	—	0,9	0,52	

Tabla A3.5. Aleación 2C en NaCl.

Elementos del circuito	Tiempo de inmersión								
	3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d	
R_s (Ω·cm²)	2,8	3,1	5,8	19,7	31	14,7	11,5	20,4	
C₁ (μF·cm⁻²)	2,1	0,6	1,7	0,9	0,55	0,23	0,18	0,64	
R₁ (Ω·cm²)	2,5	3,7	2,2	32,6	51,4	75,1	48,5	9,8	
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	10,4	7,8	7,1	6,9	4,9	0,007	0,12	7,2
	n₁	0,76	0,71	0,67	0,44	0,42	1,0	0,69	0,44
R₂ (Ω·cm²)	57,5	45,1	84,6	1 121	2 483	70	229	483	
R₃ (Ω·cm²)	5 399	536,2	871,8	1 513	1 407	5 692	6 291	5 770	
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	17,2	44,2	60,8	39,9	84,7	2,6	2,6	9,7
	n₂	0,35	0,58	0,39	0,72	0,96	0,45	0,48	0,69
X² (x10⁻⁴)	8,65	6,2	12,3	5,13	10,5	35,1	2,5	8,9	

Tabla A3.6. Aleación 2H en NaCl.

Elementos del circuito		Tiempo de inmersión							
		3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d
R_s (Ω·cm²)		3,7	0,77	7,2	13,8	16,7	13,7	11,3	10,6
C₁ (μF·cm⁻²)		0,5	0,09	10,8	4,7	1,8	1,1	1,4	28
R₁ (Ω·cm²)		1,4	5,1	0,96	25,3	18,6	17,7	6,6	2,8
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	34,9	7,9	10,5	6,9	7,1	8,1	15,4	5,1
	n₁	0,5	0,65	0,59	0,58	0,49	0,44	0,41	0,79
R₂ (Ω·cm²)		149	234	661	922	1 368	2 166	1 371	21,4
R₃ (Ω·cm²)		77,5	2 040	846	9 856	22 081	17 677	9 160	1 024
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	2,2	13,7	32,2	12,8	20,3	19,6	11	37,7
	n₂	1	0,56	0,6	0,65	0,52	0,66	0,62	0,52
X² (x10⁻⁴)		20,5	3,74	2,34	3,04	6,5	6,8	1,8	8,2

Tabla A3.7. Aleación 6C en NaCl.

Elementos del circuito		Tiempo de inmersión							
		3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d
R_s (Ω·cm²)		7,7	6	7,8	8,0	14,9	15,4	14,3	13,7
C₁ (μF·cm⁻²)		62,6	21,8	9,7	2,4	1,1	0,6	0,54	2,3
R₁ (Ω·cm²)		0,41	1,7	3,3	3,6	19	14,2	12,2	9,3
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	11,1	4,3	7,6	5,7	9,7	17,5	25,4	20,9
	n₁	0,76	0,82	0,7	0,63	0,45	0,32	0,29	0,41
R₂ (Ω·cm²)		319	260	370	223	371	494	257	346
R₃ (Ω·cm²)		1 398	1 780	6 941	–	–	–	–	–
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	26,7	62,5	22,1	–	–	–	–	–
	n₂	0,58	0,53	0,55	–	–	–	–	–
Wx10⁴ (mhos)		–	–	–	72,1	106	54	25,2	36,8
X² (x10⁻⁴)		0,52	3,43	3,87	8,16	7,32	4,41	6,41	5,03

Tabla A3.8. Aleación 6H en NaCl.

Elementos del circuito		Tiempo de inmersión							
		3 h	12 h	24 h	7 d	14 d	21 d	28 d	50 d
R_s (Ω·cm²)		5,7	6,5	6,5	7,7	20,1	16,8	17,4	16,7
C₁ (μF·cm⁻²)		60,1	56,3	11,9	4,7	3,4	0,63	0,5	0,55
R₁ (Ω·cm²)		0,5	3,1	1,2	2	11,9	14,3	14,7	15,7
Q₂	Y₀x10⁴ (mhos)	15,9	13	16,3	11,6	18,8	17,8	19,1	0,13
	n₁	0,82	0,68	0,64	0,65	0,45	0,33	0,33	0,43
R₂ (Ω·cm²)		54	397	299	184	335	222	573	271
R₃ (Ω·cm²)		26 592	1 849	613	–	–	–	–	–
Q₃	Y₀x10⁴ (mhos)	13,8	30,3	133,3	–	–	–	–	–
	n₂	0,39	0,65	0,8	–	–	–	–	–
Wx10⁴ (mhos)		–	–	–	183	22,9	9,6	17,2	30,6
X² (x10⁻⁴)		0,12	1,52	3,8	9,13	2,7	4,9	4,1	3,4