

ALEACIONES EUTECTOIDES ZINC-ALUMINIO + 2 - 6% DE PLATA COMO ANODOS DE SACRIFICIO

Laura A. Hernández-Alvarado¹, Luis S. Hernández^{2*}, Gabriel Torres³

1: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

2: Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

3: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México

* E-mail: hersal@uaslp.mx

Recibido: Nov-2008; Revisado: 10-Jun-2009; Aceptado: 18-May-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Se evaluaron las propiedades electroquímicas de aleaciones ZnAlAg, en las que manteniendo la proporción eutécticoide (Zn-22 % en peso (°/p) Al), se añaden contenidos de plata de 2, 4 y 6°/p, con la finalidad de que puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Estas aleaciones presentan excelentes propiedades mecánicas, entre ellas su comportamiento superplástico. Los parámetros evaluados fueron: el suministro de corriente, la evolución del potencial de trabajo y la morfología de disolución, en un procedimiento con control galvanostático; y la evolución de los potenciales polarizados del cátodo y del ánodo, y la densidad de corriente catódica, en un procedimiento sin control galvanostático. Aunque los valores de varios de los parámetros anteriores fueron satisfactorios, los dos procedimientos muestran claramente que los ánodos de estas aleaciones se pasivan en agua de mar artificial. Sin embargo, un tratamiento de homogeneización a las estructuras de colada iniciales, produce un desempeño adecuado de los ánodos galvánicos en una salmuera de NaCl 0,5 M, sin pasivación y eliminando la exfoliación presente en la estructura de colada.

Palabras Claves: Aleaciones Zn – Al, Protección Catódica, Ánodo de Sacrificio, Suministro de Corriente del Ánodo

Abstract

The electrochemical properties of ZnAlAg alloys were evaluated in order to use them as sacrificial anodes. In these alloys, the eutectoid proportion (Zn-22 wt % Al) was maintained; only different contents of 2, 4 and 6 wt % silver were added. These alloys exhibited excellent mechanical properties, among them, their superplastic behavior. The evaluated parameters were: current capacity, working potential evolution and dissolution morphology in a galvanostatic-controlled procedure; evolution of the cathodic and anodic polarized potentials and cathodic current density in a procedure without galvanostatic control. Although the values of several of the above mentioned parameters were satisfactory, the two procedures clearly showed that the ZnAlAg anodes passivated in artificial sea water. However, a homogenization treatment applied to the initial as-cast structures originated an appropriate performance of the galvanic anodes in a NaCl 0,5 M brine, without passivation and without the exfoliation showed in the as-cast structure.

Keywords: Zn – Al Alloys, Cathodic Protection, Sacrificial Anode, Anode Current Capacity

1. INTRODUCCIÓN

La protección catódica es uno de los medios prácticos más efectivos para reducir a cero la velocidad de corrosión de estructuras metálicas, enterradas o sumergidas, en medios acuosos [1]. El potencial y corriente de protección pueden obtenerse de la unión con materiales metálicos mucho más activos que el que se pretende proteger. En las pilas galvánicas así formadas, los materiales metálicos más activos actúan como ánodo, "sacrificándose" en beneficio del metal que se desea proteger y que

actúa de cátodo. 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. Las aleaciones comerciales base aluminio tienen alta eficiencia y mayor capacidad eléctrica que los ánodos comerciales de zinc, es decir, suministran una mayor carga eléctrica por kg de material disuelto. Sin embargo, presentan el problema de que deben incluir elementos químicos activadores que eviten la pasivación del electrodo en varios

electrolitos, entre ellos, el agua de mar, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre su superficie [2]. Entre estos elementos activadores se encuentran el In, Pb, Sn, Ga y, en algunos casos, hasta Hg, que afectan el ecosistema marino [3].

De acuerdo a lo anterior, las aleaciones Zn-Al parecen una opción atractiva para, eventualmente, sustituir a las actuales aleaciones de Al. Respecto a esto, la normativa del electrodo de zinc más comúnmente usado en agua de mar [4] señala un máximo contenido de Al de 0,5°/p. Mayores contenidos de Al sólo se han empleado en aleaciones Zn – 15°/p Al, utilizadas como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica, pero por corriente impresa [5]. El objetivo de este trabajo fue determinar la posibilidad de que aleaciones Zn-Al de composición eutectoide (Zn-22 °/p Al), a las que se añaden contenidos de plata de 2, 4 y 6 °/p, puedan ser empleadas como ánodos de sacrificio. Desde el punto de vista mecánico, la adición de Ag a la aleación eutectoide Zn-Al produce un refinamiento de grano que incrementa la velocidad de deformación para máxima superplasticidad [6]. La superplasticidad es la propiedad más conocida y llamativa de estas aleaciones, aunque la determinación de su efecto en los ánodos de sacrificio se vería limitada solo al considerar los costos económicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones se prepararon con metales de alta pureza que fueron fundidos en un crisol de grafito en atmósfera libre, y vaciadas en moldes cilíndricos de acero, obteniendo lingotes de 19,5 cm de altura y 1,2 cm de diámetro. Mediante espectrofotometría de absorción atómica se determinó su composición química exacta, la que se presenta en la Tabla 1, junto con la composición de otros materiales utilizados como referencia en las determinaciones de suministro de corriente. Una parte de los lingotes fundidos fue calentada a 350°C por diferentes tiempos, a fin de obtener una estructura homogeneizada, exenta de dendritas, lo que se consiguió al cabo de 96 horas. En lo sucesivo, se hará referencia a los materiales evaluados mediante la identificación que aparece en la Tabla 1. Para las aleaciones Zn-22%Al-x%Ag, el número indica el porcentaje nominal 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. Zn CGG y Al 6063 corresponden al tipo de Zn (Continuous Galvanizing Grade) y a la

aleación de aluminio 6063, respectivamente.

La evaluación de estas aleaciones como ánodos de sacrificio se hizo mediante dos procedimientos, uno

Tabla 1. Composición química de los materiales metálicos evaluados en el ensayo con control galvanostático (% en peso).

Material anódico	Al	Zn	otro
2C, 2H	27,9	69,7	Ag 2,4
4C, 4H	26,5	70,0	Ag 3,5
6C, 6H	33,6	60,6	Ag 5,8
Zn CGG	0,228	bal	0,035 Pb
Al 6063	98,9	—	Mg 0,7 Si 0,4

con control galvanostático y otro sin él. En el primer caso, el suministro de corriente (*sc*) se obtuvo de acuerdo a los procedimientos y criterios establecidos en la norma DNV RP B401 [7], a distintas densidades de corriente. Para ello se maquinaron cilindros de 50 mm de largo por 10 mm de diámetro de las tres aleaciones, con las dos microestructuras: colada y homogeneizada. Cada cilindro de prueba se introducía en un recipiente cilíndrico de acero (celda), que tenía un área al menos 20 veces mayor al área del ánodo que se evaluaba, que se llenaba con agua de mar artificial (*ama*, pH = 8,2) o una solución 0,5 M de NaCl (pH=7,0) como electrolitos. A través del electrolito se hizo burbujear aire durante todo el tiempo del ensayo. En la figura 1 se aprecia el dispositivo montado *ex profeso* para las determinaciones de *sc*. Después del periodo total del ensayo (96 horas), a los cilindros se les retiraron los productos de corrosión. El *sc*, en A-h/kg, se calculó utilizando la expresión:

$$sc = \frac{Q1000}{W} \quad (1)$$

donde *Q* es la corriente total descargada en amperios – hora y *W* es la pérdida de peso del cilindro en gramos. *Q* se calcula utilizando la diferencia en peso de los cátodos de los culombímetros de la Figura 1 y la ley de Faraday.

Los valores de *sc* obtenidos de esta forma, se compararon con los correspondientes a muestras de zinc de alta pureza (CGG) y de la aleación de Al 6063, utilizados como referencia, que se determinaron simultáneamente con las determinaciones de las aleaciones ZnAlAg. También simultáneamente se hizo seguimiento de la evolución del potencial de trabajo de los materiales

ensayados. Después de las mediciones de pérdida de peso, algunos cilindros seleccionados fueron cortados longitudinalmente, recibiendo esta superficie una preparación metalográfica para observarla en el microscopio electrónico y descubrir la morfología de disolución.

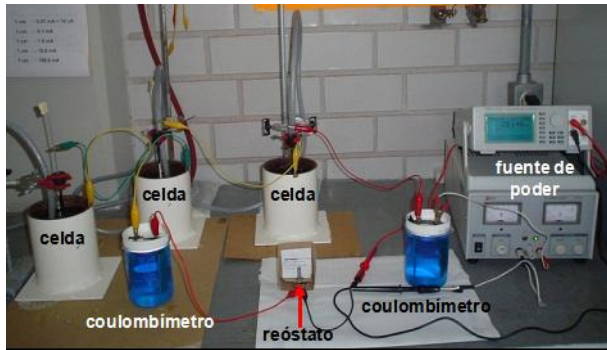


Figura 1. Disposición experimental en las determinaciones del suministro de corriente.

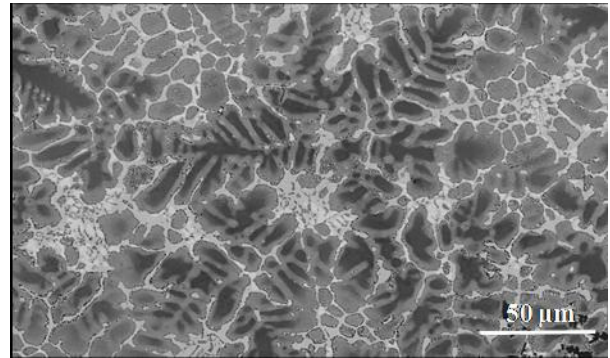
En el procedimiento sin control galvanostático, se polarizaron catódicamente, en *ama*, muestras rectangulares de acero al carbono, con un área expuesta de 12,5 cm², acoplándolas a ánodos cilíndricos de las aleaciones ZnAlAg a través de una resistencia externa de 150 Ω. El área de los cátodos permaneció constante en todos los experimentos, mientras que las dimensiones de los ánodos se modificaron, para obtener distintas proporciones de área ánodo/cátodo (A_a/A_c). El *ama* se mantuvo en condiciones estáticas y no se renovó a lo largo del experimento. Se observó la evolución de los potenciales polarizados, del cátodo y del ánodo, respecto al electrodo de calomelano saturado (ecs), durante 100 días. También se hizo seguimiento de la densidad de corriente catódica, la cual se calculó a partir de la caída de potencial a través de la resistencia y del área expuesta del cátodo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

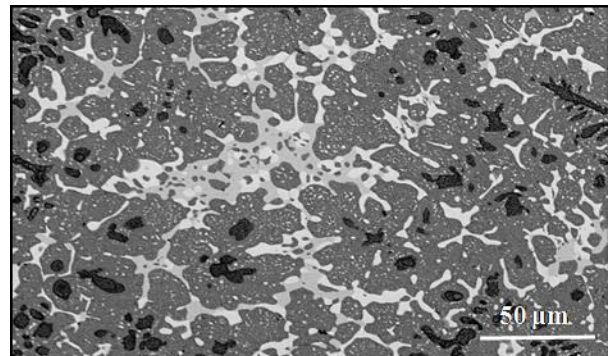
3.1 Microestructura de las Aleaciones

En la Figura 2 se muestran microestructuras de las aleaciones con 4 y 6 % de Ag. Estas fotografías se obtuvieron en el MEB con la técnica de electrones retrodispersados, de acuerdo a la cual, las fases o mezclas de fases con zinc y plata aparecen brillantes, debido a su mayor peso atómico, y las correspondientes al aluminio, más oscuras. Las microestructuras de colada de las aleaciones con 2 y 4 % de Ag son casi idénticas presentando una morfología dendrítica con segregación

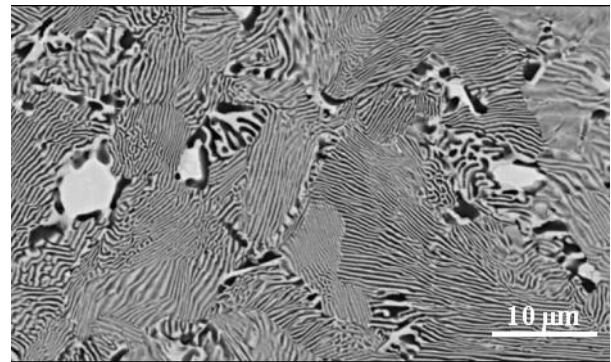
interdendrítica (Figura 2a). La aleación con 6 % de Ag presenta un aspecto muy distinto (Figura 2b), en este caso las zonas interdendríticas aparecen con una microestructura muy fina de partículas nodulares claras y oscuras íntimamente mezcladas. También aparecen partículas o áreas negras en cuyo interior se pueden ver, a mayor magnificación, partículas blancas finamente dispersas. Este aspecto es debido al efecto refinador de grano de la plata, que a contenidos menores no se manifestó, y que es responsable del excelente comportamiento superplástico exhibido por esta aleación [6].



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Microestructuras de las aleaciones Zn-Al: de colada (a) 4 % Ag, (b) 6 % Ag; homogeneizada (c) 4% Ag.

Por el contrario, la microestructura de las aleaciones homogeneizadas es muy semejante (Figura 2c), consistiendo en la mezcla eutectoide ($\alpha + \eta$), en la clásica forma de laminillas alternadas muy finas, más partículas de la fase ϵ (AgZn_3) que aumentan en tamaño y cantidad al hacerlo el contenido de Ag, de acuerdo al diagrama de fases correspondiente.

3.2 Procedimiento con Control Galvanostático

3.2.1 Suministro de corriente de los ánodos

El aspecto superficial de los cilindros al término de los 4 días del ensayo, inmediatamente después de extraerlos de la celda, aparece en la Figura 3. Es notable como en los ensayos en *ama* (Figura 3a), las aleaciones ZnAlAg, de colada u homogeneizadas, aparecen cubiertas por abundantes productos blancos voluminosos, en algunos casos agrietados. Los cilindros de Al 6063, no mostrados, también estaban cubiertos por una capa de productos blancos, menos voluminosos que los de las aleaciones. En la solución de NaCl (Figura 3b), el Zn aparece levemente descostrado, y la superficie de las muestras de colada de las aleaciones ZnAlAg con un descostrado en capas relativamente gruesas longitudinales, que puede clasificarse como exfoliación (2C y 4C en la Figura 3b); mientras que la superficie de las aleaciones ZnAlAg homogeneizadas (4H en la Figura 3b) tenía una apariencia uniforme, con apenas algunos productos blancos adheridos. La superficie del Al 6063 (no mostrada) en NaCl no presentó productos de corrosión aparentes. Debe señalarse que la presencia de las capas de productos blancos en las aleaciones ZnAlAg en *ama*, en principio, puede limitar el acceso del electrolito a la superficie metálica y disminuir su pérdida de peso, protegiéndolas, en un proceso que puede clasificarse como pasivación. En el caso de la solución de NaCl, no existen estas capas pasivantes y el ataque resulta ser más severo, por lo que los valores de suministro de corriente fueron bajos, debido a que el sc es inversamente proporcional a la pérdida de peso del ánodo, como indica la ecuación (1).

La Tabla 2 presenta los promedios de los valores de sc con su respectiva desviación estándar (σ), el porcentaje de eficiencia electroquímica (ϵ) y los valores del potencial a circuito abierto del ánodo (E_{corr}), antes de la aplicación de la corriente externa. Los valores de sc determinados en *ama*, tanto para microestructuras de colada como homogeneizadas, son muy semejantes entre sí, a pesar de los distintos

contenidos de Ag, y mayores a los determinados en la solución de NaCl, lo que indica una mayor agresividad del electrolito de NaCl y/o ausencia de pasividad. Solo en las determinaciones en la solución de NaCl y muestras de colada se observa que al aumentar el porcentaje de Ag, aumenta el valor promedio del sc .

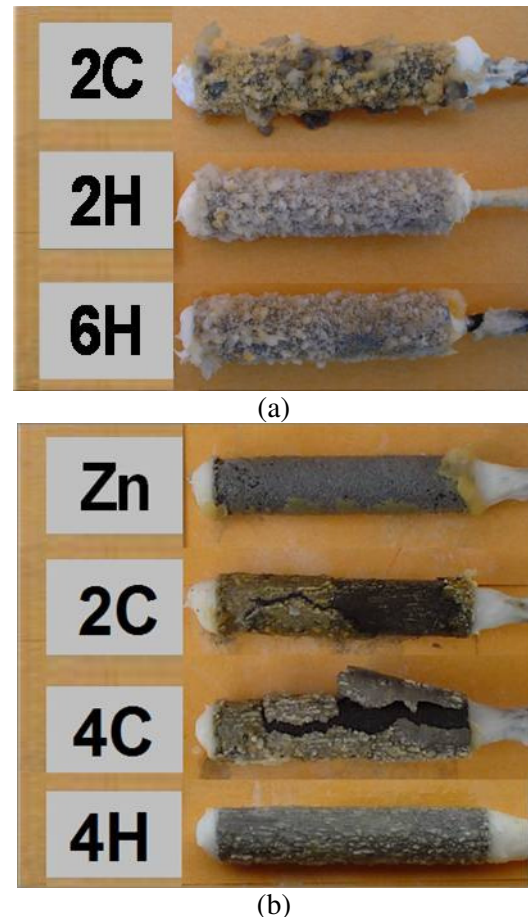


Figura 3. Aspecto superficial de las muestras de colada inmediatamente después del ensayo de sc : (a) en *ama* y (b) solución de NaCl 0,5 M.

Al comparar los valores de sc obtenidos de las dos microestructuras ensayadas en NaCl, queda claro que en todos los casos, los valores de sc de las microestructuras homogeneizadas fueron ligeramente mayores a los de colada, excepto para la aleación con 4% de Ag en *ama*. Como ya se mencionó, la microestructura homogeneizada no presentó exfoliación en la solución de NaCl, por lo que, al parecer, es más resistente a su acción; si bien, para las aleaciones de 6% Ag, la mejoría es mínima, pues los valores de sc son prácticamente iguales y de los 6 cilindros de colada ensayados, solo 1 exhibió exfoliación. Otro aspecto interesante

es que los valores de sc de las aleaciones homogeneizadas son superiores a los del zinc, de 806 A-h/kg, por lo que podrían utilizarse como ánodos galvánicos en solución de NaCl. La norma DNV RP B401 señala como valores típicos de sc , para ánodos base zinc, 750 – 780 A-h/kg. No

obstante, la decisión sobre una posible utilización de estas aleaciones como ánodos de sacrificio en NaCl, dependerá de consideraciones económicas, tomando en cuenta el costo extra de los elementos de aleación y el tratamiento de homogeneización, respecto a los ánodos de zinc en estado de colada.

Tabla 2. Valores promedio de suministro de corriente (sc) y su desviación estándar (σ); eficiencias (ε) y potenciales a circuito abierto (E_{corr}) de los materiales anódicos ensayados.

MA ^a	Agua de mar artificial				NaCl 0,5 M			
	sc (A-h/kg)	σ	ε (%)	E_{corr} (mV _{ecs})	sc (A-h/kg)	σ	ε (%)	E_{corr} (mV _{ecs})
2C	1215 (8) ^b	100	86	- 1013	866 (3)	34	61 ^c	- 1011
2H	1257 (5)	41	89	- 972	960 (3)	37	68	- 981
4C	1278 (8)	76	93	- 1013	897 (3)	51	65 ^c	- 1009
4H	1240 (3)	60	90	- 975	1127 (3)	52	82	- 979
6C	1258 (9)	47	83	-1000	1080 (6)	195	71 ^c	-1009
6H	1333 (3)	146	88	- 978	1086 (3)	114	72	- 981
Zn CGG	809 (5)	1	99	- 1030	806(3)	1	98	- 1031
Al 6063	1663 (3)	113	56	- 782	1849 (3)	38	82	- 732

a: Material Anódico

b: Número de muestras ensayadas

c: Presentaron exfoliación

Para el caso de la aleación de Al 6063, al no contar con una aleación apropiada que contuviera elementos químicos activadores, se utilizó ésta como referencia, pero fue una alternativa inapropiada, ya que exhibió un comportamiento pasivante. La validez de estas determinaciones la proporcionan las determinaciones para cilindros de zinc CGG, que no presentaron capas de productos de corrosión al final del ensayo, que en todos los casos han mostrado valores repetitivos, prácticamente sin dispersión, y eficiencias electroquímicas cercanas al 100%, no importando el tipo de electrolito utilizado. La composición del Zn CGG es muy similar a la de los ánodos tipo I [8] utilizados comercialmente.

3.2.2 Potencial de Trabajo y Morfología de la Disolución

En la Figura 4 se comparan valores seleccionados, representativos, de la variación de los potenciales de trabajo de las aleaciones ZnAlAg, en los dos electrolitos, con los correspondientes a los ánodos de Zn y Al en *ama*. El valor inicial, al tiempo cero, corresponde al E_{corr} . Los valores para los días 1 a 4, corresponden a los potenciales registrados al final de cada periodo de 24 horas y 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 la figura el potencial disminuye en este registro. Nótese como los valores para los dos cilindros de Zn no rebasan los $- 1000$ mV_{ecs}. Enseguida, los valores de las aleaciones homogeneizadas de los ensayos en NaCl, no rebasan los $- 950$ mV_{ecs}; mientras que los valores de las mismas aleaciones en *ama*, no rebasan los -850 mV_{ecs} y los valores de la aleación de colada con 6% de Ag, rebasan los -700 mV_{ecs}.

Esta aleación ZnAl-6Ag, representa fielmente el comportamiento general de las microestructuras de colada en *ama*, con potenciales que se elevan al aumentar la densidad de corriente, alcanzando máximos que enseguida se verá que son inaceptables, al final de los periodos 3 y 4; mientras que sus variaciones en la solución de NaCl, en todos los casos, no rebasaron los $- 950$ mV_{ecs}. Al comparar los valores de los potenciales de trabajo para las aleaciones homogeneizadas en NaCl, con los correspondientes a las aleaciones en estado de colada, se concluye que los valores de la condición homogeneizada son notablemente menos nobles, lo que indicaría que la homogeneización disminuye la polarización en las condiciones de trabajo. Son evidentes los valores de E_{corr} más nobles de las muestras homogeneizadas de la Tabla 2.

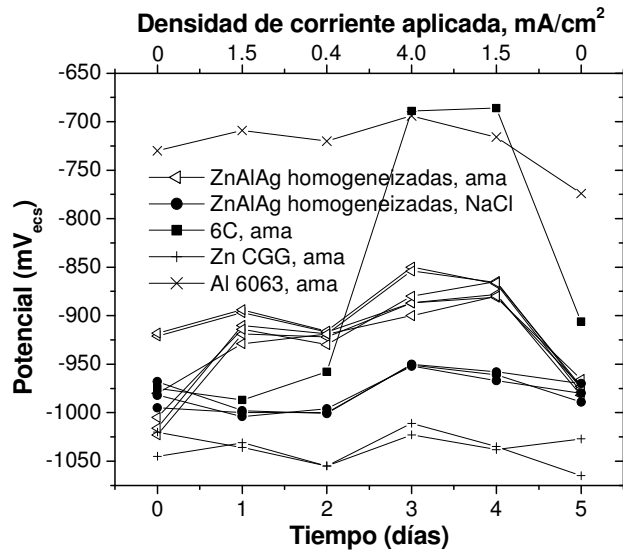


Figura 4. Comparación de la variación de los potenciales de trabajo de dos electrodos de Zn CGG y uno de Al, con los potenciales de las aleaciones ZnAlAg. El valor para el día 5 realmente es un valor leído poco tiempo después de terminado el ensayo, sin paso de corriente.

Es bien conocido, que los ánodos comerciales son formulados para presentar solo una ligera polarización en la mayoría de las condiciones de exposición, el potencial de operación debe aproximarse al potencial a circuito abierto y cualquier diferencia substancial (> 50 mV) se considera preocupante [9,10]. De acuerdo a los valores del potencial a circuito abierto registrados para las aleaciones ZnAlAg, de alrededor de -1000 mV_{efs}, ninguno de los ensayos muestra que las aleaciones ZnAlAg puedan utilizarse como ánodos galvánicos en *ama* para una protección completa. Dicha protección si pudiese alcanzarse en la solución de NaCl. Esta elevación o ennoblecimiento de los potenciales de trabajo de las aleaciones en *ama*, constituye la segunda evidencia de un comportamiento pasivo. Nuevamente, un hecho que da validez a los resultados presentados, es el potencial del Zn, con variaciones muy pequeñas, despreciables, a circuito abierto o cerrado, no importando el electrolito en que se ensaye.

La morfología de la disolución se evalúa examinando el borde longitudinal de los ánodos. El área de ataque sobre los ánodos de Zn CGG, con mayor *sc* y reproducibilidad, fue relativamente más plana, con solo algunas picaduras abiertas poco profundas. En contraste, las aleaciones ZnAlAg muestran un mayor número de picaduras, más profundas, y evidencia de descostramiento, esto es, pérdida mecánica del material. El descostramiento

del material del ánodo frecuentemente es resultado del socavamiento en picaduras, como el que se observa en la Figura 5. En esta figura aparece una disolución de la fase blanca interdendrítica rica en Zn, por debajo del borde de la muestra, permaneciendo las dendritas oscuras ricas en Al. Esta situación equivale a corrosión intergranular, que ha sido descrita como potencialmente mucho más dañina [5].

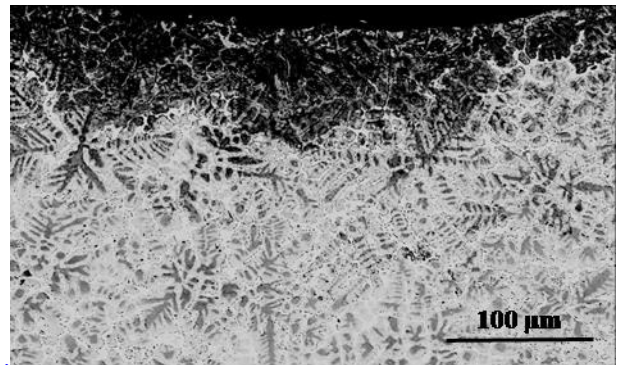


Figura 5. Corte longitudinal de ánodo con 2% de Ag después del ensayo de suministro de corriente en *ama*.

La morfología de disolución observada en *ama* para las aleaciones ZnAlAg, debería conducir a bajos valores de suministro de corriente. Sin embargo, éstos son elevados y mayores, en todos los casos, a los obtenidos en la solución de NaCl. Es de suponerse que, en *ama*, la aparición de picaduras profundas, descostramiento y disolución interdendrítica se presentaron en las primeras horas del ensayo, a las bajas densidades de corriente, y que, posteriormente, con la solución más concentrada y mayores densidades de corriente, se produjo el depósito de películas pasivantes, a las que se deben los elevados valores de *sc*.

3.3 Procedimiento sin Control Galvanostático

La Tabla 3 resume información sobre este procedimiento. De los 4 pares galvánicos ensayados, el cátodo del par 0,38-2C fue el único que no presentó herrumbre al cabo de los 100 días de ensayo, aunque a las 172 horas se detectaron depósitos blancos sobre su superficie. Estos depósitos también aparecieron en los cátodos de los otros pares galvánicos ensayados (0,75-2C y 0,38-4C) después de la aparición de herrumbre. La cantidad de herrumbre en los cátodos se incrementó con la relación A_a/A_c . La superficie de los ánodos se cubrió con productos blancos voluminosos, similares a los que presentaron en el experimento

con control galvanostático (Figura 3). Sin embargo, éstos se encuentran en menor cantidad y cubren menos superficie anódica, lo cual sugiere que la formación de estos depósitos está influenciada por la cantidad de corriente que provee el ánodo al cátodo.

Tabla 3. Características y resultados de los pares galvánicos evaluados en el ensayo sin control galvanostático.

Id^a	Rel. A_a/A_c	Ag (%)	A_a^b (cm^2)	Tiempo hasta herrumbre (h)	Tiempo hasta depósitos blancos (h)	Tiempo hasta i_{ee}^c (h)
0,38-2C	0,38	2	4,71	–	172	1500
0,60-2C	0,60	2	7,85	1535	116	2000
0,75-2C	0,75	2	9,40	44	200	2000
0,38-4C	0,38	4	4,71	216	262	300

a: Identificación, microestructuras de colada

b: El área catódica permaneció constante e igual a $12,5\text{ cm}^2$

c: Densidad de corriente de estado estacionario

El potencial de los cátodos (E_c) de los 4 pares galvánicos se desplazó, desde los primeros minutos de contacto con el ánodo, a valores dentro del rango de protección catódica ($E_c < -770\text{ mV}_{\text{ecs}}$), y continuó disminuyendo hasta alcanzar valores cercanos a $-1000\text{ mV}_{\text{ecs}}$.

Posteriormente presentó variaciones, pero durante todo el ensayo estuvo en la zona de protección. Sin embargo, 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 par 0,38-2C. Este par fue el que presentó el comportamiento más estable, alcanzando un aparente estado estacionario a las 200 horas, con ligeras variaciones alrededor de los $-960\text{ mV}_{\text{ecs}}$, el más negativo de los cuatro, hasta el final del ensayo.

La tendencia general que exhibieron las curvas de variación de la densidad de corriente del cátodo (i_c) vs el tiempo de inmersión (no mostradas), fue de disminución continua de i_c con el tiempo hasta alcanzar valores prácticamente constantes (aparente estado estacionario), que es similar a lo reportado por otros autores [11,12] y se atribuye a una progresiva polarización por concentración de oxígeno y formación de depósitos calcáreos. Los pares galvánicos con una relación (A_a/A_c) igual a 0,38 presentaron las menores i_c , en comparación con las otras relaciones ensayadas, correspondiendo al par 0,38-2C el valor más bajo. Por lo tanto, puede suponerse que los productos catódicos de estos pares

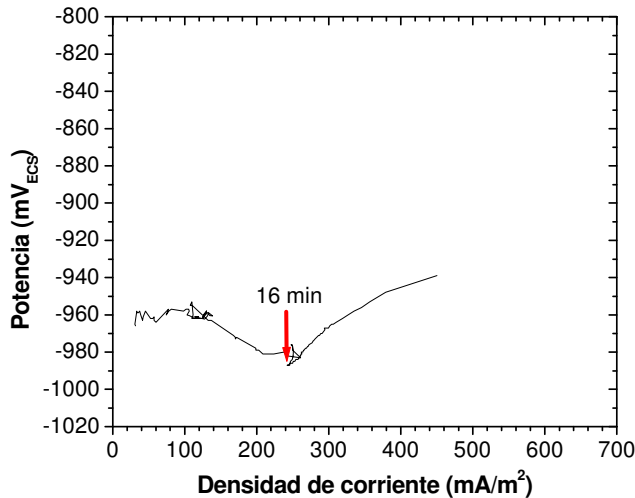
fueron los más eficientes en limitar la disponibilidad y transporte de oxígeno, lo cual se vio reflejado en una menor i_c . La comparación de las superficies de los cátodos, en el microscopio electrónico de barrido, confirmó que el cátodo del par 0,38-2C tenía los depósitos calcáreos más compactos, que cubrían toda la superficie; mientras que en los cátodos de las restantes relaciones A_a/A_c , los depósitos calcáreos dejaban huecos o zonas sin recubrir que permitieron el libre acceso del oxígeno. Además, como ya se señaló, este par galvánico exhibió el potencial más negativo de los 60 a los 100 días. Son varios los autores [9,13,14] que han informado que los depósitos calcáreos formados a menores i_c son más protectores que aquellos formados a mayores i_c . No se sabe exactamente la causa de este comportamiento, solo se menciona que es debido a alguna propiedad intrínseca del depósito calcáreo: mayor resistividad, mayor coherencia, química específica, etc.

Al graficar los valores de E_c vs i_c se obtiene una representación que suele denominarse diagrama de decaimiento E_c vs i_c . La Figura 6 presenta los diagramas de decaimiento para los pares galvánicos 0,38-2C (protección efectiva del cátodo después de 100 días), 0,38-4C y 0,75-2C (cátodo con mayor herrumbre después de 100 días), junto con un diagrama esquemático obtenido de más de 150 experimentos de este tipo [11]. El diagrama para el par 0,60-2C fue muy semejante al 0,75-2C y no se muestra. En el diagrama esquemático, E_c vs i_c presentan una mutua dependencia en línea recta (región 2), con tal que la resistencia total del circuito (R_t) y el potencial del ánodo (E_a) se mantengan constantes con el tiempo. Este comportamiento se ha confirmado para sistemas protegidos catódicamente en mediciones de campo y de laboratorio.

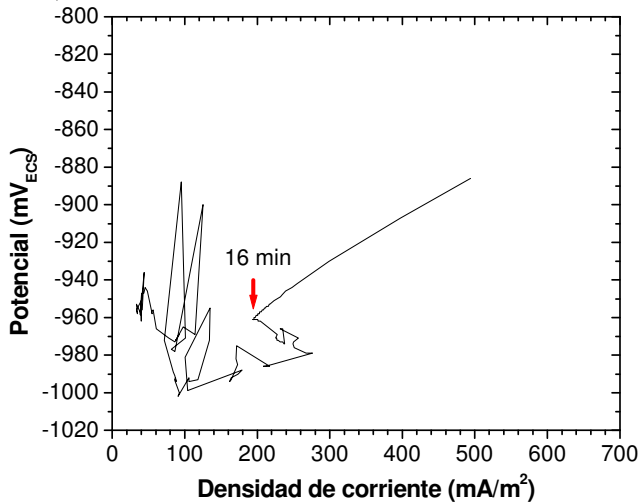
Las desviaciones de la línea recta de las regiones 1 y 3 (figura 6d), indican que R_t o E_a variaron con el tiempo en estos periodos. La región 1, correspondiente a la activación del ánodo, sólo dura unos minutos. Las indicaciones de 17 y 71 días se tomaron del texto del trabajo [11]. Se espera que al final de la región 3 se encuentre el valor de la corriente de mantenimiento (corriente para mantener protegido al cátodo por largo tiempo). La pendiente de la línea recta fue el producto de la resistencia total del circuito por el área del cátodo, y la ordenada al origen, E_a . Este procedimiento (parámetro de la pendiente) constituye la alternativa

de diseño de sistemas de protección catódica más aceptada, lo que ha originado una nueva norma [15], afirmándose que su aplicación producirá muchos beneficios, como por ejemplo, la reducción del 32 % del peso de los ánodos para estructuras con

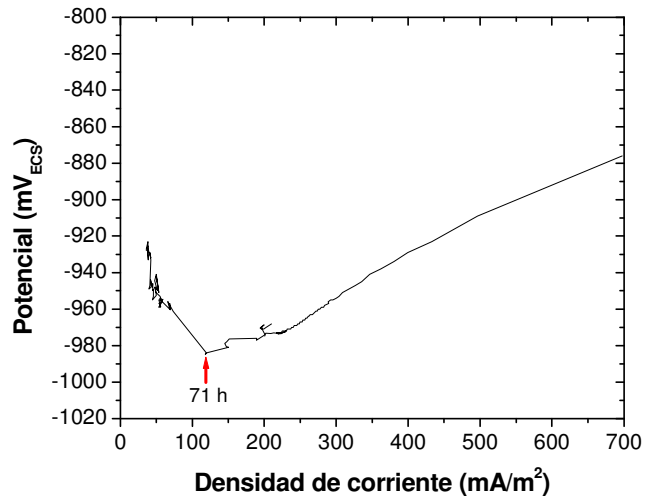
dimensiones típicas [16]. Si se desea una rápida y efectiva polarización, deberá elegirse una pendiente apropiada para alcanzar una corriente inicial elevada de polarización y, por lo tanto, un depósito calcáreo protector.



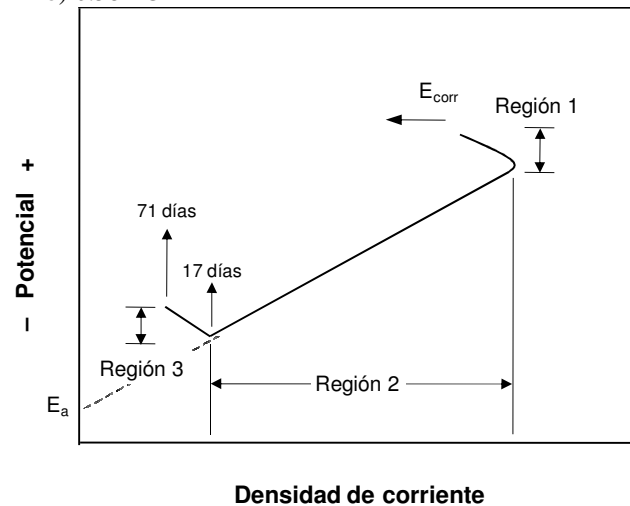
a) 0.38-2C



c) 0.75-2C



b) 0.38-4C



d) Diagrama esquemático [11]

Figura 6. Diagramas E_c vs i_c para 3 de los pares galvánicos estudiados y diagrama esquemático.

Al comparar los diagramas de decaimiento E_c vs i_c , obtenidos para los pares galvánicos ensayados mediante este procedimiento, con el diagrama esquemático, se observa que no existe región 1 y la región 3 no está bien definida. Al principio del ensayo (extremo superior derecho de los diagramas), el potencial y la densidad de corriente disminuyen con el tiempo formando una línea recta. Todos los diagramas E_c vs i_c obedecieron estrictamente esta tendencia durante ~ 16 minutos, pues hasta este

tiempo los datos tienen la misma pendiente. Posteriormente, se presenta una desviación del comportamiento recto, con excepción de la tendencia mostrada por el par 0,38-4C hasta las 71 horas, que ha sido considerada recta por algunos autores [17]. Al comparar los diagramas para los pares 0,38-2C y 0,38-4C, este último se parece más al diagrama esquemático y, sin embargo, este par presentó herrumbre a las 216 horas del ensayo, mientras que el primero no la presenta al cabo de

100 días, por lo que la forma del diagrama no es concluyente para determinar la eficiencia de la protección catódica.

Al no especificar el método del parámetro de la pendiente, por cuanto tiempo se deben registrar los valores de E_c e i_c , ni durante cuanto tiempo debe mantenerse la dependencia en línea recta entre ellos, surge la pregunta de si la protección catódica del par 0,38-2C será de larga duración. Para responder a esta pregunta es preciso examinar la Figura 7, que presenta la evolución de E_c y E_a con el tiempo. En esta figura se aprecia que los valores de E_c exhiben variaciones muy pequeñas (hasta los 63 días los valores son prácticamente constantes), mientras que E_a se fue ennoblecendo (aproximadamente 70 mV a los 100 días) y como consecuencia de esto, la diferencia entre ambos potenciales fue disminuyendo. Ya que una característica fundamental de un ánodo galvánico es que no se modifique apreciablemente su potencial en circuito cerrado, es previsible que el cátodo del par 0,38-2C presente herrumbre. En ensayos en los que se logra la protección catódica efectiva [17], a pesar de que se presenta una dispersión considerable en los valores de los parámetros, persiste la relación recta E_c vs i_c , el potencial del ánodo no se modifica apreciablemente y la diferencia entre E_a y E_c es de ~ 100 mV; para sistemas en los que la dispersión es pequeña, E_a permanece prácticamente constante y $E_c - E_a \sim 300$ mV.

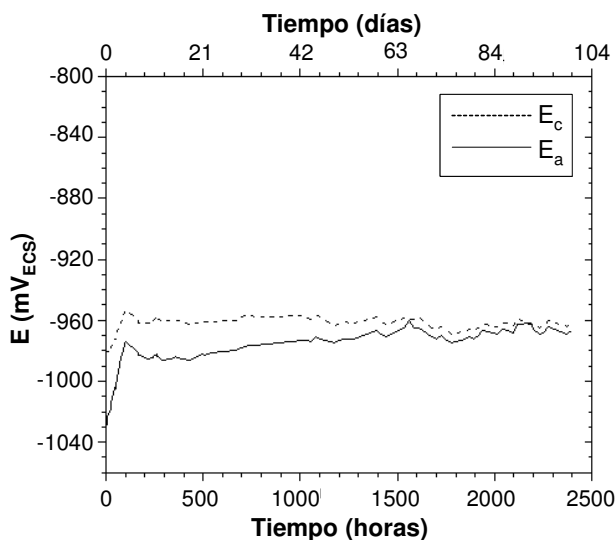


Figura 7. Diagrama E_c y E_a vs tiempo de inmersión para el par galvánico 0,38-2C.

Representaciones similares a la Figura 7, para los otros pares galvánicos, muestran el mismo

comportamiento. En conclusión, las alteraciones en la forma de los diagramas E_c vs i_c y el ennoblecimiento de E_a de todos los sistemas evaluados en el ensayo sin control galvanostático, confirman el hecho de que las aleaciones ZnAlAg se pasivan en agua de mar artificial, como se observó anteriormente en el ensayo con control galvanostático.

4. CONCLUSIONES

1. Las aleaciones Zn-Al de composición eutéctoides (Zn-22%Al), a las que se añadieron contenidos de plata de 2, 4 y 6 % en peso, no deben ser empleadas como ánodos de sacrificio en agua de mar artificial, debido a que los productos de corrosión se adhieren a sus superficies y dificultan el contacto de las aleaciones con el electrolito (pasivación).
2. No existió una diferencia notable entre los valores de suministro de corriente de las aleaciones ZnAlAg homogeneizadas y de colada, determinados en agua de mar artificial.
3. Debido a la ausencia de exfoliación y registro de mayores valores de suministro de corriente, se puede afirmar que la homogeneización resultó benéfica para las aleaciones ZnAlAg, ensayadas en la solución de NaCl. Además, la homogeneización disminuye la polarización en las condiciones de trabajo, por lo que estas aleaciones podrían utilizarse como ánodos de sacrificio en salmueras de NaCl 0,5 M.
4. En el procedimiento de polarización por acoplamiento galvánico de los cátodos de acero y ánodos de las aleaciones ZnAlAg, los parámetros registrados presentan valores o comportamientos aceptables, que no corresponden a la protección efectiva de los cátodos y no permiten establecer un criterio de selección para una protección catódica apropiada, ni aun después de 100 días de ensayo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Inmersión a la Ciencia, convenio C05-PIFI-10-13.13, el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] Uhlig HH, *Corrosión y Control de Corrosión*, Bilbao (España): URMO, S.A. de Ediciones,

- 1975, p. 200-215.
- [2] Guillén MA, “Tendencias en Protección Catódica”. En: Andrade MC, Feliu S (eds), *Corrosión y Protección Metálicas*, Vol. II. Madrid (España): Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, p. 107-132.
- [3] Despic AR, *J. Appl. Electrochem*, 1976, **6**, 527-534.
- [4] Norma ASTM B 418-88, *Standard Specification for Cast and Wrought Galvanic Zinc Anodes*, Vol 02.04, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
- [5] Brousseau R, Arnott M, Baldock B, *Corrosion*, 1995, **51**, 639-644.
- [6] Casolco SR, Negrete-Sánchez JJ, Torres-Villaseñor G, *Materials Characterization*, 2003, **51**, 63-67.
- [7] Práctica Recomendada RP B401, *Cathodic Protection Design, Appendix A: Recommended Practice for Accelerated Laboratory Testing of Sacrificial Anode Materials with the Objective of Quality Control*, Oslo (Noruega): Det Norske Veritas, 1993.
- [8] Norma ASTM B 852, *Standard Specification for Continuous Galvanizing Grade (CGG) Alloys for Hot-Dip Galvanizing of Sheet Steel*, Vol 02.04, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
- [9] Sherwood L, “Sacrificial Anodes”. En: Sheir LL, Jarman RA, Burstein GT (eds), *Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control*, 3rd ed. Oxford (Inglaterra): Butterwood Heinemann, 1994, p. 10:29-10:55.
- [10] De Nooyer J, “Performance Evaluation of Sacrificial Anodes as an Element of a Quality System for Cathodic Protection”. En: Ashworth V y Googan C. (eds), *Cathodic Protection Theory and Practice*, 1st ed. West Sussex (Inglaterra): Ellis Horwood Limited, 1993, p. 211-232.
- [11] Wang W, Hartt WH, Chen S, *Corrosion*, 1996, **52**, 419-427.
- [12] Hartt WH, Chen, S, Townley DW, *Corrosion*, 1998, **54**, 317-322.
- [13] Humble RA, *Corrosion*, 1948, **4**, 358-362.
- [14] Leeds SS, Cottis RA, *JCSE*, 2004, **9**, paper 3.
- [15] Norma NACE RP0176-94, *Corrosion Control of Steel-Fixed Offshore Platforms Associated with Petroleum Production*, Houston (EE.UU.): NACE International, 1994.
- [16] Hartt WH, Lemieux E, “A Principle Determinant in Cathodic Protection Design of Offshore Structures: The Mean Current Density”. En: *CORROSION/99*. Houston (EE.UU.): NACE, 1999, trabajo N° 627.
- [17] Chen S, Hartt WH, Wolfson S, *Corrosion*, 2003, **59**, 721-732.