

ÁNODOS DE SACRIFICIOS DE ALUMINIO-INDIO-ZINC

En la construcción naval y en la etapa de reparación se debe considerar la corrosión de estructuras metálicas, tales como ductos sumergidos, barcos y boyas y se contrarresta mediante la instalación de ánodos de sacrificio que desplazan el potencial de la superficie que se debe proteger, por medio del suministro de una cantidad de electrones y así mantener este artefacto naval inmune mas tiempo.

Existen factores que hacen que estos ánodos no sean lo mas eficientes, algunos de estos son su duración ya que deben ser sustituidos cuando se ha consumido el 85 % de su cuerpo, pues el material que resta es insuficiente para mantener la superficie sin corrosión , la contaminación que estos aportan por elementos tóxicos y dañinos a la vida en los medios acuosos, su costo y potencial.

Para el desarrollo de este ánodo se considero el cuidando del medio ambiente, mejorando el proceso de fundición, disminuyendo el porcentaje de elementos contaminantes ,siendo mas estables en potencial , eficiencia y a un menor costo. Bajo estas consideraciones este ánodo de aluminio, indio, zinc, ofrece las mejores características para la protección catódica de muelles, oleoductos, tanques, barcos, etc.

Carlos Eduardo Matus Parra; Magíster en Ingeniería Metalúrgica; Oficial de Marina; Armada de Chile; Arsenal Naval Talcahuano; Base Naval Talcahuano; cmatus@armada.cl; carlosmatus@udec.cl; 056-041-2745384.

1.- Introducción:

La protección catódica en la construcción y en la reparación de los artefactos Navales cumple una función primordial en el costo final de la operación y en la protección del medio ambiente, bajo estos dos grandes desafíos se experimento un ánodo de sacrificio de menor costo y mas eficientes tomando como punto de partida lo que se expresa en la siguiente tabla N° 1:

Propiedad	Ánodo de zinc	Ánodo de Magnesio	Ánodo de aluminio		
	MIL-A 18001-H	MIL-A 24412-A	Tipo A	Tipo B	Tipo C
Composición %	Cd= 0,025 – 0,15 Al= 0,10 – 0,50 Fe= 0,005 máx. Pb= 0,006 máx. Cu= 0,005 máx. Si= 0,125 máx.	Cu= 0,1 máx. Al= 5 – 7 Si= 0,3 máx. Fe= 0,003 máx. Mn= 0,15 min. Ni= 0,003 máx. Zn=2 – 4 Otros= 0,3 máx.	Si= 0,11 – 0,21 Fe= 0,10 máx. Zn= 0,3 – 0,5 Sn= --- Mg= --- Hg= 0,02 – 0,05 In= --- Cu= 0,006 máx. Otros= 0,002 máx.	Si= 0,10 máx. Fe= 0,13 máx. Zn= 3,5 – 5,0 Sn= --- Mg= 0,3 – 0,8 Hg= --- In= 0,02 – 0,05 Cu= 0,006 máx. Otros= 0,02 máx.	0,10 máx. Fe= 0,13 máx. Zn= 4 – 5 Sn= 0,08 – 0,16 Mg= --- Hg= --- In= --- Cu= 0,01 máx. Otros= 0,02 máx.
Rendimiento	0.95	0.5	0.95	0.9	0.5
Potencial de Trabajo mV vs Ag / AgCl	-1050	-1550	-1050	-1100	-1100
Potencial vs acero protegido	-250	-700	-250	-350	-350
Capacidad eléctrica teórica A-h / kg (A-h / lb)	820 (368)	2210 (1100)	2830 (1290)	2700 (1231)	variable
Capacidad eléctrica real A-h / kg (A-h / lb)	780 (356)	1100 (503)	2689 (1226)	2430 (1110)	variable
Consumo ánodo Kg / A-año lb / A-año	11,00 23,8	8,00 17,5	3,00 6,8	10,00 21,9	5,50 12
Densidad Kg / dm ³ lb / pulg. ³	7,3 0,258	1,77 0,063	2,75 0,098	2,81 0,10	2,81 0,10

Tabla 1. Propiedades de los ánodos de sacrificio (1).

El objetivo de la protección catódica es contrarrestar el mecanismo natural de la corrosión de artefactos metálicos, como buques, plataformas que se encuentren flotando. Y se logra al desplazar el potencial de la superficie que se quiere proteger, entregando una cantidad de electrones, para que tome un carácter catódico, manteniendo así este artefacto inmune.

2.- VIDA DE LOS ÁNODOS

Un factor importante que se debe tener en cuenta es la duración o "vida" de los ánodos. La vida para cada valor de intensidad de corriente será una función del peso del ánodo (ley de Faraday) y no del número de ánodos que se coloquen. Si se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo (I) y su peso (kg), teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente, así como su rendimiento y su factor de utilización, se puede calcular fácilmente su duración. El factor de utilización puede ser de 85%, ya que, cuando un ánodo se ha consumido, este porcentaje debe sustituirse, pues el material que queda es insuficiente para mantener un porcentaje adecuado de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar.(1)

3.- METODOLOGÍA

3.1 Pruebas Electroquímicas: Este ensayo se realizó en el laboratorio del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Concepción

La evaluación de las aleaciones se hizo aplicando las pruebas electroquímicas según el Estándar DNV RP B401 (2).

Se retiraron 2 muestras del Ánodo y se siguió el siguiente procedimiento:

- a) Las muestras fueron maquinadas en la forma de cilindros de 10 ± 1 mm de diámetro y 50 ± 5 mm de longitud (fig. 1).
- b) Se instalaron las probetas en el laboratorio como se aprecia en la figuras 2 y 3, se efectuaron las mediciones.



Fig. N°1, probetas de las aleaciones.



Fig.N°2, Equipo de medición.



Fig.Nº3,celda experimental y agitador.

3.2. Comportamiento de electrodos en base a Aluminio en agua de mar:

Se utilizaron algunas muestras de Aluminio aleado con Indio en muy baja concentración para ser usado como ánodo de sacrificio en la protección de estructura a base de hierro con el fin de experimentación.

Los probetas analizadas corresponden a aquellos aportados por la empresa COINFA que trabajo en el desarrollo y experimentación de estos nuevos ánodos de sacrificio y que se clasificaron de la siguiente forma:

- Aluminio corriente que servirá de base de comparación sobre las muestras aleadas, denominado como Al⁰.
- Aluminio aleado de procedencia Argentina usados como ánodos de sacrificio y que corresponderá al patrón buscado, denominado como Al¹.
- Aluminio Coinfa aleado en base a Al (electrolítico), denominado como Al².
- Aluminio Coinfa aleado en base a Al (reciclado), denominado como Al³.

3.3 .Las pruebas que se presentaran corresponden a:

- Pruebas de voltametría que más bien definen el comportamiento cinético de los electrodos en agua de mar.
- Pruebas estandarizadas bajo régimen de corriente impuesta mediante una rutina de diferentes densidades de corriente que varían entre velocidades de 0.5→4.0 mA/cm², se controla la variación del potencial en el tiempo por 24 hrs.

3.4. Los resultados son:

3.4. 1. Comportamiento de Al y aleaciones de Al en corrosión, en agua de mar:

- **Condiciones experimentales**

Electrodos de trabajo:

Al corriente, Área = 0.49 cm², muestra Al⁰

Al aleado, Área = 16.45 cm², muestra Al¹

Al Coinfa, muestra: Al²

Electrodo de referencia: Calomel

Electrodo auxiliar: Pt

Velocidad de Barrido: 20 mV/s

Software VoltaLab 2.0

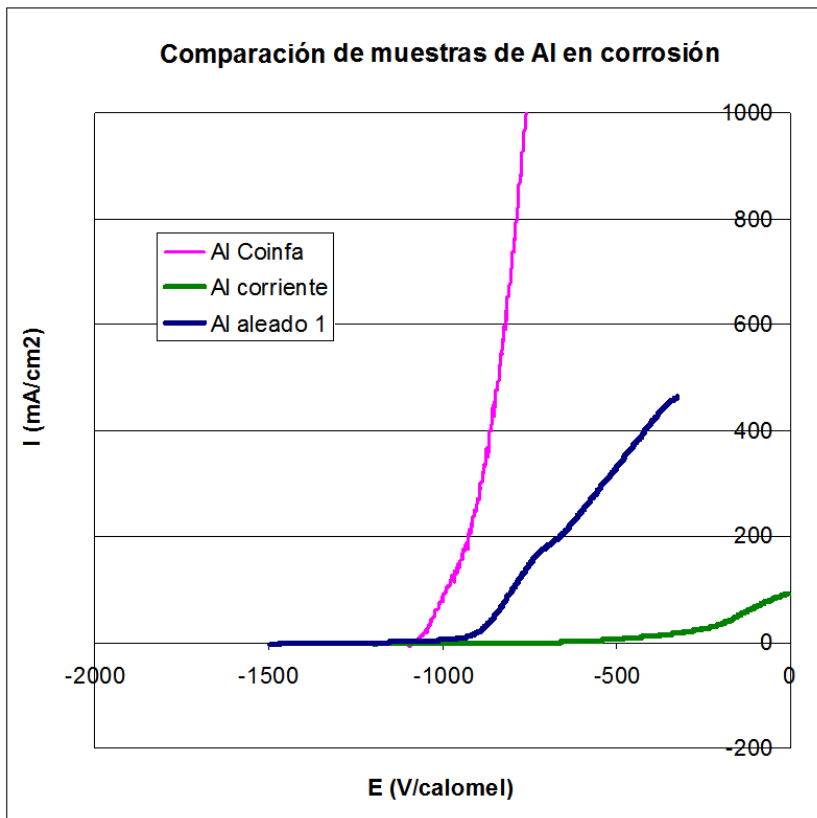


Fig.Nº 4, comparación muestras de Al en corrosión.

De la figura N° 4, se observa que en agua de mar la actividad del aluminio corriente, muestra Al⁰(verde) se inicia a tensiones alrededor de -500 mV/calomel, lo que equivale a alrededor de -260 mV/ENH, sistema que por lo tanto no tiene ninguna capacidad de servir como ánodos de sacrificio en estructura base Hierro con potenciales de equilibrio entorno a los -450 mV/ENH. Por otro lado se observa que la muestra aleada patrón correspondiente a Al¹ presenta un buen comportamiento para ser usada como ánodo de sacrificio, su actividad se inicia en torno de los -900 mV/calomel, equivalente a -660 mV/ENH y por lo tanto en el campo de estabilidad de protección para el Hierro. Situación similar a la muestra anterior lo presenta la muestra Al² correspondiente a la muestra Coinfa (Al electrolítico), observándose en este caso una mayor actividad de protección que se inicia entorno de los -1100 mV/calomel.

Estas curvas de voltametría se realizaron en un marco de altas densidades para tener una visión mas global del comportamiento de estas aleaciones con densidades de corriente muy superiores a las utilizadas en los test de larga duración entre 0.5→4 mA/cm².

3.4. 2. Comportamiento de Al y aleaciones de Al en corrosión, en agua de mar en zona de interés:

- **Condiciones experimentales**

Electrodos de trabajo:

Al corriente: Al^0
Al aleado externo: Al^1 (patrón)
Al electrolítico coinfa: Al^2
Al reciclado coinfa: Al^3

Electrodo de referencia: Calomel

Electrodo auxiliar: Pt

Velocidad de Barrido: 20 mV/s

Software: VoltaLab 2.0

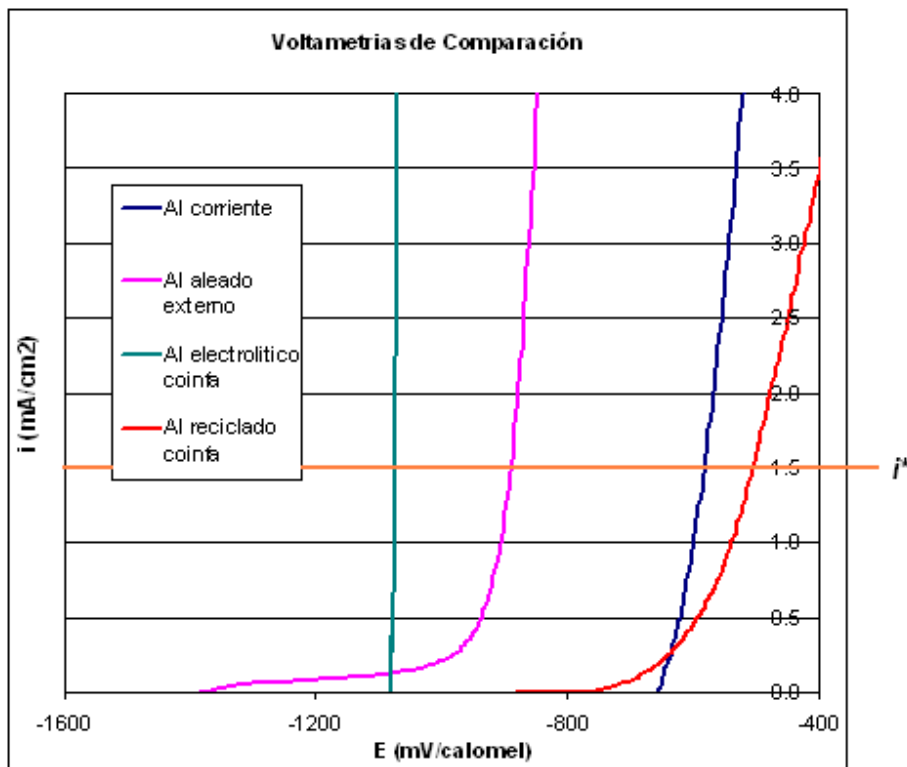


Fig. N°5, voltametricas de comparación, (i^* = Densidad de corriente de trabajo)

En la figura N°5, se presentan las curvas de voltametría para todas las aleaciones probadas en el campo de aplicación industrial, es decir para densidades de corriente alrededor de los 4 mA/cm², de la figura se observa que para tensiones de protección entorno a los -700mV/calomel solo las muestras Al² y Al¹ podrían servir como ánodos de sacrificio otorgando protección a la estructura de hierro, el resto de las muestras simplemente se corroerían junto con la estructura.

3.4. 3. Cronopotenciometría de oxidación probetas

- *Electrodo de trabajo:*
Al aleado, A= 16.45 cm²
- *Electrodo de referencia:* Calomel
- *Software:* VoltaLab 2.0
- *Agitador Eléctrico IKA LABORTECHNIK RW 20*

En las figuras 6 y 7, se presentan las respuestas en tensión en el tiempo de las diferentes aleaciones sometidas a regímenes variables de densidad de corriente entre 0.5→4 mA/cm² por 24 horas en el marco de aplicación de la norma, interesa determinar el potencial de trabajo de las diferentes muestras las que definirán su grado de aplicación industrial como ánodo de sacrificio, solo se consideran las aleaciones de Aluminio, es decir muestras Al¹, Al² y Al³.

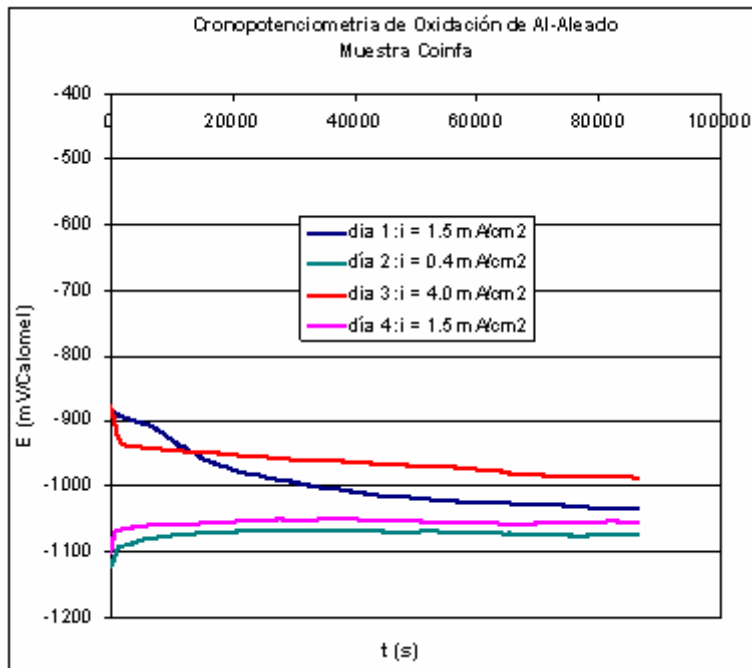


Fig.Nº6, Cronopotenciometría. Muestra Al^2

De la gráfica se puede deducir que para todo el régimen de densidades de corriente estudiadas la tensión se encuentra en el rango $-980 \rightarrow -1070 \text{ mV/calomel}$, lo que quiere decir que la muestra Al^2 presenta un potencial de protección estable para toda la gama de densidades de corriente estudiadas, donde indudablemente el valor mas negativo se obtiene para la densidad de corriente mas baja. Para los condiciones de más gasto en corriente, 4 mA/cm^2 , (curva roja) la tensión comienza en torno a los -900 mV/calomel y se estabiliza en el tiempo en torno de los -980 mV/calomel

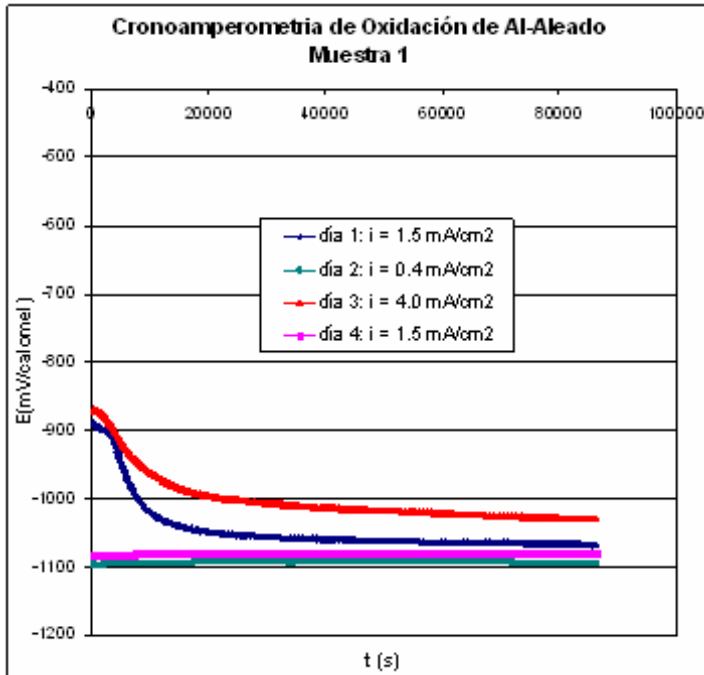


Fig. N° 7, Cronopotenciometría. Muestra Al¹

La muestra Al¹ que sirve como patrón de comportamiento tiene una gráfica muy similar a la muestra Al² solo que su rango de tensión estable en el tiempo es mas estrecho y negativo y varía entre -1030 → -1090 mV/ por lo que podría decirse que presenta un potencial de protección levemente mas conveniente.

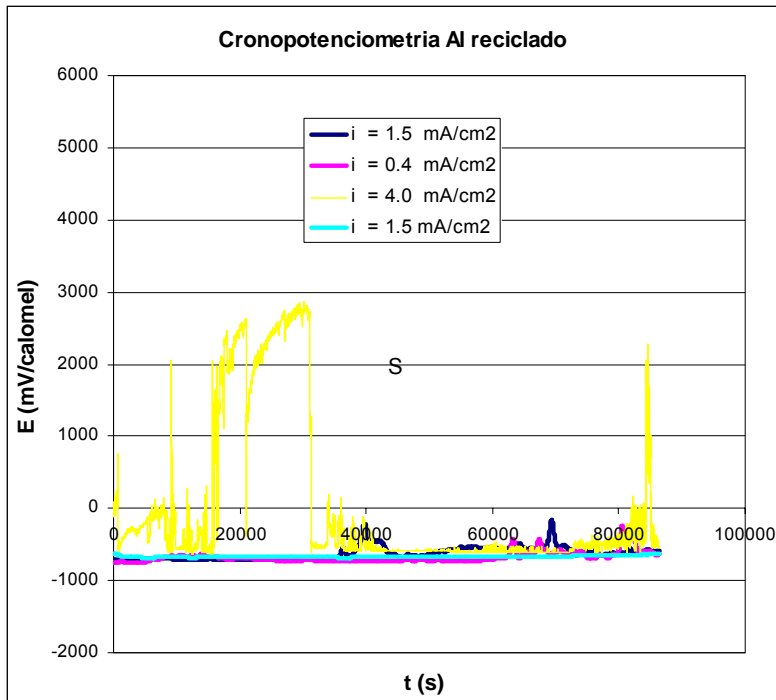


Fig.Nº8, Cronopotenciometria de Al-aleado reciclado muestra Al³

Los registros de tensión para todas las condiciones estudiadas sufrieron en general saltos de potencial asociados a reacciones que probablemente involucran a componentes del aluminio reciclado, lo que se traduce en una condición nociva para el sistema de protección, estas curvas ya fueron suavizadas por cuanto el efecto era aún superior. Por otro lado esta muestra presentaría una tensión “estable” en niveles alrededor de -700 mV/calomel muy cercano a los potenciales de protección condición sumado a lo anterior no recomienda su uso como ánodo de sacrificio en agua de mar.

3.4. 4. Morfología de las muestras post test de larga duración

En la Figura N°9, que a continuación se acompaña se presentan las tres aleaciones de Aluminio después de haber estado sometidas al test según norma para ánodos de sacrificio por cuatro días, bajo diferentes ritmos de intensidad de corriente como ha quedado demostrado en las pruebas de cronopotenciometrías intensiostáticas ya revisadas anteriormente. La primera imagen de la izquierda corresponde a la muestra denominada como Al², la imagen del centro a la muestra Al³ y finalmente a la derecha la muestra Al¹



Fig. N° 9, La primera imagen de la izquierda corresponde a la muestra denominada como Al², la imagen del centro a la muestra Al³ y finalmente a la derecha la muestra Al¹.

3.4.5.-Cronopotenciometría muestra Al²

Cronoamperometría de oxidación $i = 1.5 \text{ mA/cm}^2$

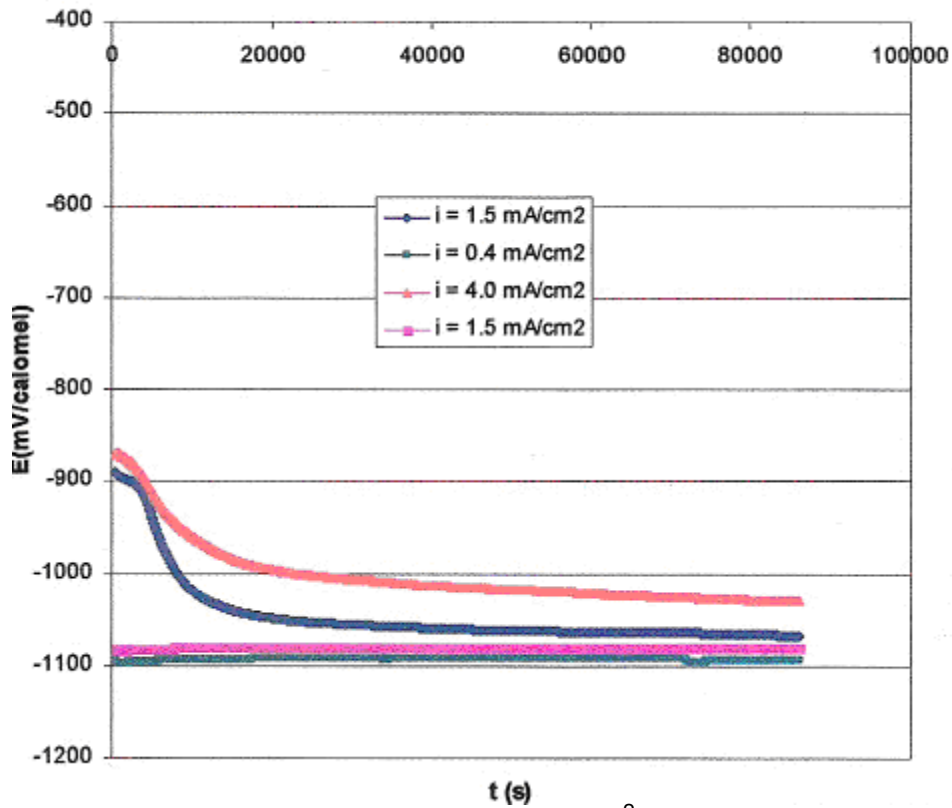


Fig.Nº 10, Cronopotenciometría muestra Al²

Tiempo total = 96 hrs.

Día 1:	$i = 1.5 \text{ mA/cm}^2$,	$t = 24 \text{ hrs.}$
Día 2:	$i = 0.4 \text{ mA/cm}^2$,	$t = 24 \text{ hrs.}$
Día 3:	$i = 4.0 \text{ mA/cm}^2$,	$t = 24 \text{ hrs.}$
Día 4:	$i = 1.5 \text{ mA/cm}^2$,	$t = 24 \text{ hrs.}$

	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4
t (hr)	24	24	24	24
I(A)	0.02468	0.00658	0.0658	0.024568
Flujo de corriente /día (A/día)	0.5922	0.15792	1.5792	0.5922

Tiempo total (hrs.)	96
Masa Inicial, mf (grs)	15.875
Masa Final, mf (grs)	14.865

Perdida de masa, Am (grs)	1.0101
Flujo total de corriente * 4 días(A)	2.9215

- Carga total (A* hr.)

$$C = (0.02468*24 + 0.00658*24 + 0.0658*24 + 0.02468*24) = 2.9215 \text{ A * hr.}$$

- Eficiencia Electroquímica

$$e = \frac{C * 1000}{Aw} \text{ (A*hr/Kg)}$$

$$e = \frac{2.9215 * 1000}{1.0101}$$

$$e = 2892.31 \text{ (A*hr/Kg) (1)}$$

Esta eficiencia es más alta que la que se ha obtenido en otras experimentaciones.

4.- Conclusiones:

- 1.-Del análisis visual de las muestras después del test de larga duración se aprecia que la muestra Al¹ presentaría un consumo de la aleación más uniforme, en cambio la muestra Al³ se notan zonas más localmente afectadas probablemente asociadas a impurezas de la aleación.
- 2.-La muestra Al² muestra superficie aún visible de bajo consumo observándose su aspecto brillante inicial de la muestra y un consumo en la zona afectada similar a la muestra patrón Al¹.
- 3.-De los resultados globales se observa que la muestra Al² presenta condiciones de protección muy similares a la patrón Al¹ y en una primera aproximación amerita su uso como ánodos de sacrificio.
- 4.- En la figura N° 9 y de su cálculo se observa una notoria y clara mejoría de su capacidad eléctrica teórica y real en comparación con la bibliografía (1), ver tabla N°1.
- 5.-El costo de producir este nuevo cátodo es menor, siendo también más eficiente.
- 6.-Se disminuye considerablemente la contaminación del medio acuoso gracias a la elección de estos aleantes.

5.-Sugerencias:

- 1.-Utilizar el Al² para la protección de estructura a base de hierro y por lo tanto continuar con su desarrollo.
- 2.-Seguir con la experimentación de la muestra Al³ purificando y mejorando el aluminio base para la fabricación de esta aleación, así se lograría un mejor producto más amigable con el medio ambiente.

6.- Referencia:

- 1.-Rosario Francia, Samuel, "protección Catódica-Diseño de ánodos de sacrificio.
- 2.-DNV-RP-B401, página 25.