

642.
V145

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería en Mecánica

"OBTENCION DEL PATRON DE CALIDAD PARA EVALUAR ANODOS DE ZINC"

TESIS DE GRADO

Previa a la obtención del Título de:

INGENIERO EN MECANICA

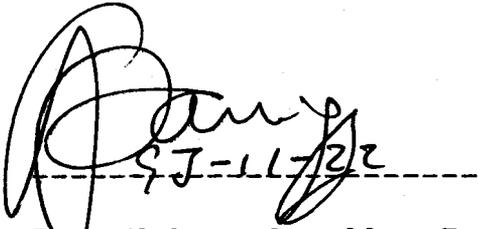
Presentada por:

HUGO V. VALDEZ VERA

GUAYAQUIL

ECUADOR

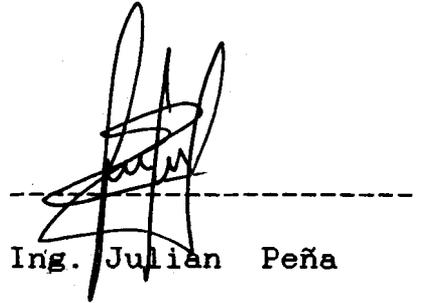
AÑO
1992



Ing. Nelson Cevallos B.

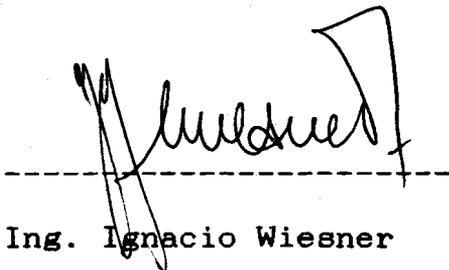
Decano

Fac. de Ing. en Mecanica



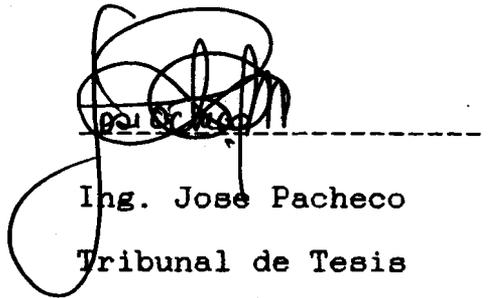
Ing. Julian Peña

Director de Tesis



Ing. Ignacio Wiesner

Tribunal de Tesis



Ing. Jose Pacheco

Tribunal de Tesis

DECLARACION EXPRESA

" La responsabilidad por los hechos, ideas, y doctrinas expuestos en esta tesis, corresponden exclusivamente a su autor, y el patrimonio intelectual de la misma corresponde a la Escuela Superior Politecnica del Litoral."

(Reglamento de exámenes y títulos profesionales de la ESPOL)

Hugo V. Valdez

Hugo V. Valdez Vera

A G R A D E C I M I E N T O

Al ING. JULIAN PENA E.
por su valiosa asesoria
e información brindada
para la culminación de
este proyecto.

DEDICATORIA



BIBLIOTECA

A MIS PADRES.

RESUMEN

En los últimos años nuestro país ha experimentado un notable desarrollo en lo referente a la industrialización, la que necesita de una infraestructura física basada en el acero. Como es bien conocido esta aleación se corroe fácilmente y necesita ser protegido para evitarlo.

Entre los medios utilizados para la protección del acero, se encuentra la protección catódica por medio de ánodos de sacrificio de Zinc.

Considerando que la mayor parte de los ánodos de sacrificio de Zinc, son importados y que por lo tanto significan un desembolso de divisas que tanto necesita el país, es imprescindible, instrumentalizar un proceso óptimo de fabricación de ánodos galvánicos de Zinc.

Como parte de todo proceso de fabricación, es necesario el control de calidad del producto terminado, para cumplirlo se necesita establecer un procedimiento metódico normalizado, el cual es el objetivo principal del presente trabajo.

En el momento actual se ha comenzado a producir ánodos galvánicos de Zinc nacionales, pero sin embargo estos no reúnen las condiciones necesarias que demandan un óptimo funcionamiento en el acople galvánico con el acero, por lo

que es necesario calificarlos con el ánimo de mejorar su proceso de fabricación.

Con el fin de cumplir con el objetivo anteriormente propuesto en los párrafos anteriores, se hizo la adquisición de cuatro ánodos galvánicos de diferentes orígenes: dos de producción nacional, uno producido en el Perú, y el último de los Estados Unidos de América.

Con los cuatro ánodos mencionados arriba, se procedió a una evaluación que consistió en exponer el material de los ánodos a las siguientes pruebas:

- Acople galvánico
- Análisis metalográfico
- Análisis químico

Luego de lo cual se procedió a elegir el procedimiento más adecuado, que nos asegure una calificación correcta de un ánodo de sacrificio de Zinc.

En el Capítulo I se hace una breve incursión, en lo que se refiere al mercado nacional de ánodos galvánicos de Zinc.

Seguidamente en el Capítulo II se hace un resumen de los métodos contra la corrosión en los que se involucra a el Zinc, entre los cuales se encuentran: Electrodeposición, inmersión en caliente y protección catódica por ánodos. Además se describen los aspectos metalúrgicos del Zinc de alta pureza, así como de los efectos causados por las

impurezas en los ánodos galvánicos, y por último se mencionan las propiedades fundamentales que debe reunir un material para ser considerado como parte integral de un ánodo de sacrificio.

El Capítulo III trata sobre la técnica operativa empleada para conseguir el patrón de calidad, así como también se muestran los datos y resultados obtenidos en las pruebas llevadas a cabo.

En el último capítulo se hace un análisis de los datos obtenidos, con el propósito de comparar los comportamientos de los diferentes materiales de Zinc evaluados y de esa manera desarrollar una serie de características propias de un patrón de calidad, y finalmente se emiten conclusiones y recomendaciones que podrían servir como una guía para futuras investigaciones.

INDICE GENERAL

	Pag.
RESUMEN	VI
INDICE GENERAL.....	IX
INDICE DE TABLAS.....	XI
INDICE DE FIGURAS.....	XII
SIMBOLOGIA.....	XIV
CAPITULO I.....	15
MERCADO NACIONAL DE LOS ANODOS DE ZINC.....	15
1.1 Características de los ánodos comerciales.....	15
1.2 Demanda actual.....	17
1.3 Oferta actual.....	19
CAPITULO II.....	20
GENERALIDADES DEL ZINC DE ALTA PUREZA.....	20
2.1 Aplicación del zinc en la protección metálica..	20
2.1.1 Electrodeposición.....	20
2.1.2 Inmersión en caliente.....	22
2.1.3 Anodos galvánicos.....	24
2.2 Aspectos metalúrgicos del zinc de alta pureza..	26
2.3 Efectos de las impurezas en los ánodos galvánicos.....	28
2.4 Propiedades fundamentales de los ánodos galvánicos.....	32

	Pag.
CAPITULO III	33
PATRON DE CALIDAD	33
3.1 Técnica operativa	33
3.2 Pruebas realizadas en los ánodos galvánicos comerciales.....	41
3.2.1 Potencial natural.....	41
3.2.2 Potencial de protección sobre el acero...	42
3.2.3 Velocidad de corrosión.....	48
3.2.4 Análisis metalográfico.....	50
3.2.5 Análisis químico.....	54
3.3 Patrón de calidad.....	55
CAPITULO IV	57
ANALISIS DE RESULTADOS	57
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
APENDICE	71
BIBLIOGRAFIA	80

INDICE DE TABLAS

No-	Pag.
I. Características de los ánodos comerciales de zinc.....	16
II. Consumo parcial de los ánodos galvánicos de zinc.....	18
III. Importaciones de ánodos de zinc del año 1990.....	19
IV. Calidades de zinc según la especificación ASTM 6-46.....	29
V. Composición química exigida a los ánodos de zinc según especificaciones MIL-AMERICANAS.....	31
VI. Potencial natural respecto al electrodo cobre-sulfato de cobre.....	42
VII. Potencial de protección respecto al electrodo cobre-sulfato de cobre.....	43
VIII. Velocidad de corrosión de muestras de acero naval con protección catódica y sin ella.....	49
IX. Composición química de muestras de ánodos de zinc.....	54
X. Pérdida de peso en probetas de zinc sometidas a unión galvánica.....	64

I N D I C E D E F I G U R A S

Nº-	Pag.
1. Protección catódica por ánodos de sacrificio.....	25
2. Equipo de prueba de unión galvánica.....	45
3. Probetas de zinc y acero antes de la exposición...	46
4. Muestras de zinc y acero, un mes de exposición....	47
5. Microestructura de muestra de zinc A.....	50
6. Microestructura de muestra de zinc 1.....	51
7. Microestructura de muestra de zinc 2.....	52
8. microestructura de muestra de zinc 3.....	53
9. Velocidad de corrosión del acero.....	60
10. Variación de potenciales del acero.....	61
11. Pérdida de peso en el Zinc.....	65

S I M B O L O G I A

Amp.	=	Amperios
ASTM	=	Sociedad Americana para Ensayos de Materiales
Al	=	Aluminio
°C	=	Grado centigrado
Cd	=	Cadmio
cm ³	=	Centimetro cubico
Cu	=	Cobre
d	=	Dia
Dp	=	Diferencia de peso
dm ²	=	Decimetro cuadrado
Fig.	=	Figura
Fe	=	Hierro
g	=	Gramo
GN	=	Giganewton
gr	=	Gramo
Hb	=	Dureza brinell
Hg	=	Mercurio
Hr	=	Hora
Kg	=	Kilogramo
Lb	=	Libra
m ²	=	Metro cuadrado
mAmp	=	Miliamperio
mdd	=	Miligramo sobre decimetro cuadrado por dia
mil	=	Milesima de pulgadas
ml	=	Mililitro

min = Minutos
mm = Milimetro
MN = Meganewton
Pi = Peso inicial
Pf = Peso final
Pot = Potencial
ppm = Partes por millon
pulg = Pulgadas
Ref = Referencia Bibliográfica
sp gr= Gravedad especifica
USA = United State America
veloc= Velocidad
vs = Versus
Zn = Zinc



CAPITULO I

MERCADO NACIONAL DE LOS ANODOS DE ZINC

1.1 CARACTERISTICAS DE LOS ANODOS COMERCIALES

Los ánodos galvánicos de Zinc comerciales, vienen en diversas presentaciones que difieren en tamaño, forma y peso, debido a las muchas aplicaciones de la protección catódica.

Las características más importantes de un ánodo galvánico de Zinc comercial son:

- a) Potencial con respecto del electrólito en el que se va a utilizar el ánodo, medido con la ayuda de un electrodo de referencia (Potencial en circuito abierto).
- b) Capacidad de corriente, expresada normalmente en Amperios-hora/Kg.
- c) Eficiencia electroquímica del ánodo (que es una relación entre la corriente utilizada en la protección de la estructura y la corriente total suministrada por el ánodo). A mayor eficiencia, menor es la autocorrosión del ánodo.

Cuando se dimensiona un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio, una de las

primeras preocupaciones del proyectista es el calculo de su vida, debido a que en función de ello serán considerados los aspectos económicos para una decisión sobre su utilización. La vida de los ánodos galvánicos es proporcional a su peso, la capacidad de corriente de los ánodos utilizados, e inversamente proporcional a la corriente liberada, siendo que el resultado precisa ser multiplicado por un factor de utilización normalmente en torno del 85%, debido a que a medida que el ánodo se consume, la corriente liberada disminuye, por la reducción de sus dimensiones.

Seguidamente se presenta un cuadro de propiedades típicas de los ánodos galvánicos de Zinc.

TABLA I

CARACTERISTICAS DE LOS ANODOS COMERCIALES DE ZINC⁽¹⁾

CAPACIDAD DE CORR. (Amp.Hr/Kg)	740 - 780
POTENCIAL EN VOLT. (Cu/CuSO ₄)	- 1.10
EFICIENCIA (%)	90 - 95

1.2 DEMANDA ACTUAL

La demanda de ánodos galvánicos de Zinc está compuesta en su mayor proporción, por los requerimientos de los astilleros navales, que necesitan de los ánodos para la protección de los cascos de los buques que son normalmente de acero. Además de las necesidades, anteriormente mencionadas en nuestro país existe una demanda ocasional de los ánodos galvánicos de Zinc, para la protección de tanques, interior y exterior de tubería, sistemas de refrigeración por agua de mar, muelles, estructuras enterradas, etc.

A continuación se muestra una tabla de consumo de ánodos galvánicos de Zinc, que pretende ser representativa debido a que solo se muestra los requerimientos de dos astilleros navales, y que en todo caso la demanda se debería acercar a la oferta del mercado.

TABLA II

CONSUMO PARCIAL DE LOS ANODOS DE ZINC

CONSUMO DE ASTINAVE

PESO DE ANODO (Kg.)	PROMEDIO MENSUAL (Kg.)	PROMEDIO ANUAL (Kg.)
10	1254.5	15054.5
5	650	7800
2.5	200	2400

CONSUMO DE NAVIPAC

PESO DE ANODO (Kg.)	PROMEDIO ANUAL (Kg.)
10.4	6210
5	160

1.3 OFERTA ACTUAL

La oferta nacional de los ánodos galvánicos de Zinc, está compuesta en una proporción abrumadora por importaciones realizadas de los países vecinos como son Brasil y Peru, y en una pequeñísima proporción por falsificaciones realizadas en la localidad sin el debido respaldo técnico.

En la siguiente tabla se muestran las últimas estadísticas recopiladas, de importaciones realizadas de ánodos de Zinc.



TABLA III

ESPOL

IMPORTACIONES DE ANODOS DE ZINC DEL AÑO 1990(7)

PESO (MILES TON.)	VALOR FOB. (MILES -DOLARES)	VALOR CIF. (MILES-DOLARES)
1.7	3.9	4.3

CAPITULO II

GENERALIDADES DEL ZINC DE ALTA PUREZA

2.1 APLICACION DEL ZINC EN LA PROTECCION METALICA

2.1.1 ELECTRODEPOSICION

El electrodepósito es el método más importante para la obtención comercial de recubrimientos protectores con la posible única excepción en el caso del zinc, de la inmersión en caliente.

Los recubrimientos electrodepositados son de un espesor más uniforme que los obtenidos por inmersión en caliente, menos porosos que los aplicados por proyección y de pureza más elevada que cualquiera de los dos. Aún otra ventaja es el control tan preciso y la gama amplia de espesores que es posible obtener con este proceso. Las soluciones de plaeado se encuentran en tinajas o tanques de varios tamaños, según el de los objetos que se desean recubrir.

Después de proceder a una limpieza cuidadosa, el objeto que se desea recubrir actúa como cátodo de una célula electrolítica; es decir, del baño de electrodeposición, que está constituido por una solución de la sal del metal que se desea depositar, aunque también puede ser de algún otro metal o de un material muy conductor, como el grafito, que es insoluble en el baño de plating en las condiciones de operación. La operación de electroplating se lleva a cabo haciendo pasar por la célula una corriente producida por un acumulador, un generador de corriente continua, o bien una corriente alterna rectificada. Sometidos a la fuerza motriz de este potencial aplicado, los iones metálicos penetran en la solución al disolverse el ánodo, y estos iones, juntos con los idénticos del electrolito, se dirigen hacia el cátodo en el que se depositan en el estado metálico. Si el ánodo es del tipo insoluble mencionado más arriba, la reacción electroquímica que tiene lugar en este electrodo consiste en la descarga de iones negativos, o aniones, y, por regla general, con desprendimiento de oxígeno. En este el contenido de iones metálicos del baño debe

conservarse por adiciones periódicas de metal en la forma de óxido o hidróxido, con lo que, a la vez, se neutraliza la acidez creciente que en estas circunstancias va ligada a la electrolisis.

2.1.2 INMERSION EN CALIENTE

La aplicación de recubrimientos metálicos para aleaciones desnudas por inmersión en caliente, es el método más antiguo y algunas veces el más simple. En la práctica el método está limitado a recubrimientos de zinc, aluminio, estaño y plomo. El método se utiliza más para recubrir metales ferrosos, particularmente aceros al carbono.

Los principios del proceso de inmersión en caliente son directos y cubren los siguientes pasos:

- 1) Limpieza del artículo que va a ser recubierto por medio de un desengrasante, y remoción de escamas de óxido, usualmente por ataque químico, aunque la limpieza por chorreado puede ser preferible para el hierro fundido y maleable. La limpieza por chorreado puede ser usada también para alcanzar recubrimientos más

gruesos del zinc sobre el acero.

2) Aplicación de fundente; esto se logra sumergiendo el artículo que se va a recubrir, en un baño especial acuoso o por inmersión a través del fundente sobre el metal fundido de el baño.

3) Inmersión del artículo que se quiere recubrir dentro del baño de metal fundido. Las pequeñas piezas pueden ser fijadas en una guía o situadas dentro de una cesta perforada. Las secciones de acero grandes, son sumergidas directamente dentro del baño. Cuando las secciones que van a ser recubiertas son más grandes que el baño, una operación de doble inmersión deberá ser llevada a cabo.

4) Inmediatamente después de que el acero ha sido retirado del baño, se llevan a cabo tratamientos que afectan la calidad y cantidad del recubrimiento. Estos tratamientos involucran la reducción del metal adherente a el acero, que se lo realiza por medio de centrifugación o por chorreado de aire mientras el recubrimiento esté aún líquido.

La temperatura del baño de zinc para inmersión

en caliente está alrededor de 46° C. Temperaturas mas altas, arriba de los 56° C son utlizadas algunas veces para los articulos pequeños, tales como tuercas o arandelas para facilitar la centrifugación.

La estructura del recubrimiento después de la reacción en el baño consiste de una serie de capas de aleación Fe-Zn con el porcentaje de hierro incrementandose desde la superficie hasta el metal base. El espesor del recubrimiento es influenciado en mayor proporción por las condiciones superficiales del artículo de acero , la composición y temperatura del baño de zinc, el tiempo de inmersión y el tamaño de la pieza que está siendo galvanizada. Limpieza por chorreado del acero antes de la inmersión y variaciones en la composición del acero son algunas de las maneras para alterar los espesores obtenidos con un baño particular.

2.1.3 ANODOS GALVANICOS

Cuando dos metales distintos son conectados electricamente en una solución electrolítica, una corriente fluye entre los dos metales debido a los distintos potenciales electroquímicos que

poseen. El metal con el potencial más electropositivo (noble) se convierte en el cátodo y es protegido de los efectos de la corrosión (estructura protegida figura N° 1) y el metal mas electronegativo (activo) se hace ánodo. La corriente fluye entre los dos metales, acelerando la disolución (corrosión) del ánodo, el cual es así sacrificado y deberá ser reemplazado periodicamente.

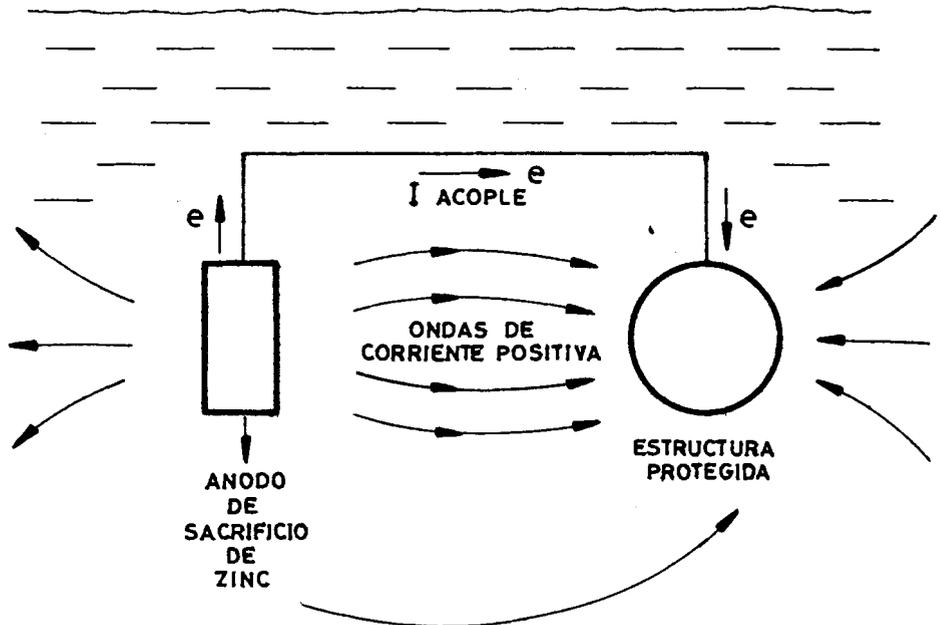


Fig. N° 1.- Protección Cádodica por Anodos de sacrificio

Para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos, Davy en 1824, utilizó por primera vez bloques de zinc, iniciando lo que se conoce en la actualidad con el nombre de protección catódica.

Esta técnica, se ha desarrollado al principio lentamente, pero con creciente rapidez en los últimos 24 años. Con el desarrollo de la protección catódica se ha conseguido una demanda cada vez mayor de los materiales anódicos entre los cuales el que más se destaca es el zinc.

El zinc siempre ha sido el material anódico clásico y recientemente su uso se ha incrementado a causa de un mejor conocimiento y control de los factores que pueden ser el origen de su pasividad.

2.2 ASPECTOS METALURGICOS DEL ZINC DE ALTA PUREZA

El zinc es un metal blanco azulado con una densidad de 7.133 g/cm^3 (20°C). Su punto de fusión es 419.45°C y hierve a una temperatura de 906°C (760 mm de Hg). La densidad del zinc fundido en el punto de fusión es de 6.66 g/cm^3 .

En el sistema periódico de elementos de Mendeleev el zinc está en el segundo grupo. Su número atómico es 30, y su peso atómico es 65.38. El zinc cristaliza con una estructura hexagonal empaquetada densamente.

Mientras a temperatura ambiente el zinc es muy frágil, posee buena ductilidad entre 100 y 150° C. Sin embargo arriba de los 150° C, el zinc se vuelve otra vez frágil, y a 200° C puede ser fácilmente molido hasta que solamente quede en forma de polvos.

Muchos considerarán que los cambios en las características físicas del zinc son debido a la presencia de impurezas, la solubilidad de las cuales varia con el cambio en temperaturas, sin embargo otros investigadores asumen que existe polimorfismo.

El zinc tiene las siguientes propiedades mecánicas:

Módulo elástico = 80 - 100 GN/m²

Resistencia a la tensión = 200 - 250 MN/m²

Elongación = 40 - 50%

Punto de fluencia = 75 MN/m²

En opinión de algunos investigadores, la dureza Brinell del zinc depende del tamaño de grano y la composición del espécimen y este varia desde 30 HB para zinc de alto grado y grano grueso hasta 60 HB

para el zinc de grano fino.

La adición de hierro ayuda a incrementar la dureza del zinc y reduce su resistencia al impacto; el efecto del hierro se muestra cuando está presente en 0.1% en peso. Con la adición del 3% de hierro la dureza del zinc se incrementa en más de un 60%, y la resistencia al impacto decrece por un factor de 2.25 comparandolo con el metal en estado puro.

Algunos investigadores consideran, que el gran decrecimiento en la resistencia al impacto del zinc con la adición del hierro, es debido a la formación de compuestos químicos $FeZn_n$, en la aleación. La solubilidad del hierro en el estado sólido del zinc asciende solamente a 0.01%. La solubilidad del zinc en hierro alfa es 6% a temperatura ambiente y se eleva hasta el 18% a 622° C.

2.3 EFECTOS DE LAS IMPUREZAS EN LOS ANODOS GALVANICOS

Entre los elementos de aleación utilizados, con resultados más o menos satisfactorios, a efectos de mejorar el comportamiento general de los ánodos de sacrificio de zinc, figuran principalmente el Litio, Cromo, Magnesio, Aluminio y Cadmio.

La especificación 6-46 de la asociación americana para

el ensayo de materiales (ASTM), define las siguientes calidades de Zinc (Tabla IV).

TABLA IV

CALIDADES DE ZINC SEGUN LA ESPECIFICACION ASTM 6-46^(B)

CALIDADES	CONTENIDO MAXIMO DE IMPUREZAS				ZINC (%)
	Pb (%)	Fe (%)	Cd (%)	TOTAL (%)	
SUPERIOR ESPECIAL	0.006	0.005	0.004	0.01	99.99
SUPERIOR	0.07	0.02	0.07	0.10	99.90
INTERMEDIA	0.20	0.03	0.50	0.50	99.50
"BRASS ESPECIAL"	0.60	0.05	0.50	1.00	99.00
SELECTED	0.80	0.04	0.75	1.25	98.75
"PRIME WESTERN"	1.60	0.0	----	-----	98.32

Las aleaciones más utilizadas en la actualidad son las US-MIL americanas cuya composición se indica en la tabla V

Entre las impurezas las más perjudiciales son el hierro y el plomo, repetidas veces se ha demostrado que el hierro como impureza del Zinc, es

extraordinariamente malo para su actividad ánódica, encontrándose que porcentajes de hierro superiores a 0.01% causan la pérdida de actividad del ánodo.

Trabajos posteriores recomiendan no sobrepasar el 0.002% de Fe. Investigaciones patrocinadas por el "American Zinc Institute" indicaron la importancia de reducir todavía más la concentración del hierro, lo que fue recogido en la especificación militar americana MIL-A-18001 para ánodos galvánicos de Zinc, de Abril de 1954 que establece un límite máximo de 0.0014% de Fe. Pero según pruebas realizadas en el mar por Reicttar y Leunox, este límite de 14 ppm de hierro parece ser aún demasiado alto. De acuerdo con ellos sería deseable un límite de 2 ppm, aunque los ánodos de esta composición no son disponibles comercialmente.

Por otro lado, parece estar bien comprobado que la adición de pequeños porcentajes de Al, Al y Cd, o Al y Si al Zinc es un recurso útil para contrarrestar los efectos negativos del hierro como impureza. Ello queda reflejado en la nueva especificación:

US-MIL-A18001G

Esta especificación permite hasta 50 ppm de hierro, pero exige, al mismo tiempo, contenido de un 0.025 a 0.15% de Cd y 0.10 - 0.50% de Al.

Seguidamente se muestra una tabla de composiciones químicas según especificaciones militares americanas

TABLA V

**COMPOSICIONES QUIMICAS EXIGIDAS A LOS ANODOS DE ZINC
SEGUN ESPECIFICACIONES - MIL - AMERICANAS (2)**

COMPOSICION (%)	MIL - A - 18001 (15 DE ABRIL 1954)	MIL - A -18001G 4 DE ABRIL 1962
PLOMO	0.006 MAX.	0.006 MAX.
HIERRO	0.0014 MAX.	0.005 MAX.
CADMIO	0.004 MAX.	0.025 - 0.15
COBRE	0.005 MAX.	0.005 MAX.
ALUMINIO	0.1 MAX	0.10 - 0.50
SILICIO	-----	0.125 MAX.
ZINC	RESTO	RESTO

2.4 PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS ANODOS GALVANICOS

Para que un metal o aleación se pueda utilizar convenientemente como ánodo de sacrificio, debe reunir las siguientes condiciones:

- a) Su potencial debe ser de magnitud suficiente para polarizar el metal que se quiere proteger hasta el potencial de protección. Un potencial demasiado elevado, requeriría un equipo regulador para impedir un paso excesivo de corriente.
- b) No debe desarrollar películas de pasivación; debe suministrar una corriente constante.
- c) La disolución del ánodo debe ser uniforme, repartiéndose el ataque por toda su superficie.
- d) Alto suministro de corriente (Amp x Hr/Kg).

Ref. (1), (3), (4) y (9)

CAPITULO III

PATRON DE CALIDAD

3.1 TECNICA OPERATIVA

Con el propósito de obtener, el patrón de calidad para calificar los ánodos galvánicos de zinc, utilizados en protección catódica, se llevaron a termino las siguientes pruebas:

- a) Potencial natural de planchas de acero naval (medio carbono) con respecto al electrodo de referencia Cu/CuSO_4 .
- b) Potencial de protección sobre planchas de acero naval con respecto a electrodo de referencia Cu/CuSO_4 .
- c) Velocidad de corrosión de planchas de acero naval protegidas con material galvánico de zinc y de planchas de acero naval sin protección.
- d) Análisis metalográfico de las muestras de material de los ánodos galvánicos de zinc.
- e) Análisis químico de muestras de material de los ánodos galvánicos de zinc.

Para efectuar las pruebas arriba mencionadas, se

procedió a la adquisición de material galvánico de zinc de diferentes orígenes, las cuales se las denominará de aquí en adelante de la siguiente manera:

DENOMINACION DE MUESTRA	ORIGEN
1	Peru
2	Local
3	Local
A	U.S.A.

En las siguientes paginas se denominará con la letra O a las muestras de acero sin protección.

A continuación se hará una síntesis detallada de los procedimientos, materiales y equipos utilizados de cada una de las pruebas efectuadas.

Prueba A : Potencial Natural

Material Utilizado

- 4 planchas de acero naval, con un espesor de 3mm y un área de 4,4 dm²
- Cloruro de sodio (sal común)
- Acido clorhídrico
- Agua destilada
- Desengrasante

Equipo utilizado

- Voltímetro de alta impedancia (11 megaohmios)
- Cables de conexión

- Electrodo de referencia Cu/CuSO₄ saturado
- Cubas plásticas con una capacidad de 12 litros

Procedimiento

- Llenar cubetas plásticas con una solución acuosa al 3% de cloruro de sodio (30 g. de sal por cada litro de solución).
- Eliminación de residuos de grasa en las planchas de acero por medio de la aplicación de un desengrasante
- Destrucción de oxidos en planchas de acero naval sumergiendo las planchas en una solución al 50% de ácido clorhídrico y agua destilada.
- Enjuague de las planchas, con agua destilada para eliminar vestigios del baño decapante y eliminación del agua con alcohol metílico.
- Medición de pesos iniciales de las probetas de acero e inmersión de las probetas en la solución electrolítica.
- Toma de datos de potencial natural (sin protección), con respecto al electrodo de referencia cobre/sulfato de cobre saturado; estas mediciones fueron hechas con una frecuencia de tres veces a la semana.

Prueba B : Potencial de Protección

Material Utilizado

Se utilizaron los mismos materiales que en la prueba A y además los siguientes que a continuación se enumeran

- 20 planchas de acero naval con un espesor de 3mm y un área de 4.4 dm².
- 20 piezas de zinc de las muestras de ánodos de sacrificio, con un peso aproximado de 13 g., 4 pedazos por cada una de las muestras. A continuación se muestra la manera de calcular la masa de las muestras de Zinc

$$I_t = d_c \times A$$

donde : I_t = Intensidad de corriente de protección

d_c = Densidad de corriente de protección

A = Area superficial total

$$A = 8.8 \text{ dm}^2$$

$$d_c = 0.9 \text{ mAmp/dm}^2$$

por lo tanto :

$$I_t = 0.9 \text{ mAmp/dm}^2 \times 8.8 \text{ dm}^2$$

$$\text{masa } M = (I_t \times t) / (C \times F_u \times E)$$

donde :

t = Tiempo de exposición

C = Capacidad del material anódico

F_u = Factor de utilización del ánodo

E = Eficiencia del ánodo

tenemos:

$t = 1.5 \text{ meses} = 0.12 \text{ años}$

$C = 0.093 \text{ (Amp. x año)/kg.}$

$F_u = 0.85$

$E = 0.9$

Por lo tanto:

$M = (7.92 \times 10^{-3} \times 0.12) / (0.093 \times 0.85 \times 0.9)$

$M = 0.0133 \text{ Kg.} = 13 \text{ g.}$

Equipo Utilizado

Se utiliza el mismo equipo que el utilizado en la prueba A.

Procedimiento

- Se procede de la misma manera que en la prueba anterior para limpiar las probetas de acero naval
- Se taladran agujeros de 1/8 de pulg. en el centro geométrico de las piezas de acero y de zinc.
- Unión metálica entre planchas de acero y muestras de zinc, empernando ambas probetas.

- Inmersión de planchas de acero protegidas con zinc, en cubas que contienen electrólito (solución acuosa al 3% de cloruro de sodio).
- Medición de potencial de protección de planchas de acero con respecto al electrodo Cu/CuSO₄ saturado

Prueba C : Velocidad de Corrosión

Material Utilizado

Se utilizaron materiales similares a los de las pruebas A y B y también los que se enumeran a continuación:

- Hidróxido de sodio
- Alcohol metílico

Equipo Utilizado

Además de los descritos anteriormente también los que siguen a continuación:

- Recipiente con resistencia interior para calentamiento
- Balanza digital
- Termómetro digital
- Cepillo con cerdas duras de nylon

Procedimiento

- Se procede de la misma forma que en la prueba

- anterior para limpiar las muestras de acero naval.
- Medición de valores iniciales de pesos de las muestras de acero y de zinc.

 - Inmersión de planchas de acero con protección y sin ella en las cubas que contienen la solución electrolítica.

 - Con intervalos de tiempo de dos semanas, retirar planchas de acero protegidas con zinc y no protegidas de la solución electrolítica y limpiar productos de corrosión sueltos con un cepillo y chorro de agua, luego de esto, sumergir planchas corroídas en la solución indicada a continuación:
 - 200 g. de NaOH
 - 20 g. de Zinc (En forma de Viruta)
 - Agua destilada 1000 ml.

La solución anteriormente descrita deberá estar a una temperatura constante entre 80 y 90° C. Las probetas deberán estar de 30 a 40 minutos sumergidas en la solución, luego de lo cual se retirarán y serán lavadas en chorro de agua.

- Para secar las probetas de acero, deben ser rociadas con alcohol sobre toda la superficie y

sopladas con un ventilador.

- Medición de pesos finales de muestras de acero y de zinc.

Prueba D : Análisis Metalográfico

Material Utilizado

- Alúmina tipo F
- Alcohol
- Nital al 3%
- Papel lija de varios grados

Equipo utilizado

- Banco de lijas
- Pulidora de motor con paño de pulido fino
- Máquina con disco de corte
- Microscopio metalográfico

Procedimiento

- Cortar muestra representativa de material anódico (zinc)
- Pulimento basto y fino de la muestra para observación en el microscopio metalográfico

- Ataque químico de las piezas de zinc con nital al 3%
- Observación y toma de fotografías de las microestructuras de las muestras.

Prueba E : Análisis Químico

Para realizar el análisis químico de las muestras de zinc, se procedió a cortar el material en forma de viruta, y enviarlo al laboratorio de química de la ESPOL.

3.2 PRUEBAS REALIZADAS EN LOS ANODOS GALVANICOS

COMERCIALES

A continuación se detallán los datos recogidos en las pruebas realizadas en las probetas de acero y de zinc para obtener el patrón de calidad.

3.2.1 POTENCIAL NATURAL

Esta prueba se la realizó con una duración aproximada de 60 días, con lapsos de tres días entre dos tomas de lecturas consecutivas. En el siguiente cuadro se muestran los potenciales de las planchas de acero sin protección y el tiempo transcurrido desde que se las sumergió en la solución electrolítica.

TABLA VI

POTENCIAL NATURAL RESPECTO AL ELECTRODO DE Cu/CuSO_4

TIEMPO (DIAS)	POTENCIAL (VOLT.)	TIEMPO (DIAS)	POTENCIAL (VOLT.)
1	0.71	34	0.71
3	0.72	38	0.71
5	0.72	40	0.70
8	0.73	42	0.70
13	0.68	44	0.66
15	0.64	48	0.69
20	0.70	50	0.67
22	0.67	51	0.66
26	0.66	54	0.62
28	0.68	56	0.63
30	0.70	61	0.64

3.2.2 POTENCIAL DE PROTECCION SOBRE EL ACERO

Paralelamente a la prueba de potencial natural se realizó, la prueba de potencial de protección sobre el acero, con el mismo lapso de duración y toma de datos, a continuación se muestra el

cuadro de potenciales y días transcurridos desde el inicio de las pruebas, para cada una de las muestras ensayadas.

TABLA VII
 POTENCIALES DE PROTECCION RESPECTO
 AL ELECTRODO DE Cu/CuSO_4

TIEMPO (DIAS)	MUESTRA A E (VOLT.)	MUESTRA 1 E (VOLT.)	MUESTRA 2 E (VOLT.)	MUESTRA 3 E (VOLT.)
1	0.87	0.86	0.84	0.84
3	0.86	0.84	0.78	0.78
5	0.86	0.86	0.74	0.74
8	0.89	0.89	0.73	0.74
13	0.81	0.79	0.70	0.67
15	0.81	0.78	0.65	0.64
20	0.83	0.78	0.66	0.67
22	0.83	0.76	0.65	0.63
26	0.81	0.76	0.63	0.64
28	0.82	0.77	0.66	0.66
30	0.79	0.77	0.65	0.69
34	0.76	0.83	0.71	0.70
38	0.71	0.82	0.67	0.69
40	0.76	0.82	0.64	0.66
42	0.80	0.80	0.66	0.70

TABLA VII
 POTENCIALES DE PROTECCION RESPECTO
 AL ELECTRODO Cu/CuSO_4

(continuación)

TIEMPO (DIAS)	MUESTRA A E (VOLT.)	MUESTRA 1 E (VOLT.)	MUESTRA 2 E (VOLT.)	MUESTRA 3 E (VOLT.)
44	0.82	0.74	0.60	0.62
48	0.79	0.70	0.56	0.58
50	0.79	0.72	0.63	0.56
51	0.80	0.72	0.68	0.66
54	0.74	0.59	0.56	0.56
56	0.73	0.48	0.52	0.55
61	0.76	0.59	0.60	0.56

En las siguientes páginas se muestran fotografías de la disposición del equipo utilizado en las pruebas de unión galvánica, así como también las probetas de acero y de Zinc, transcurrido un tiempo de exposición

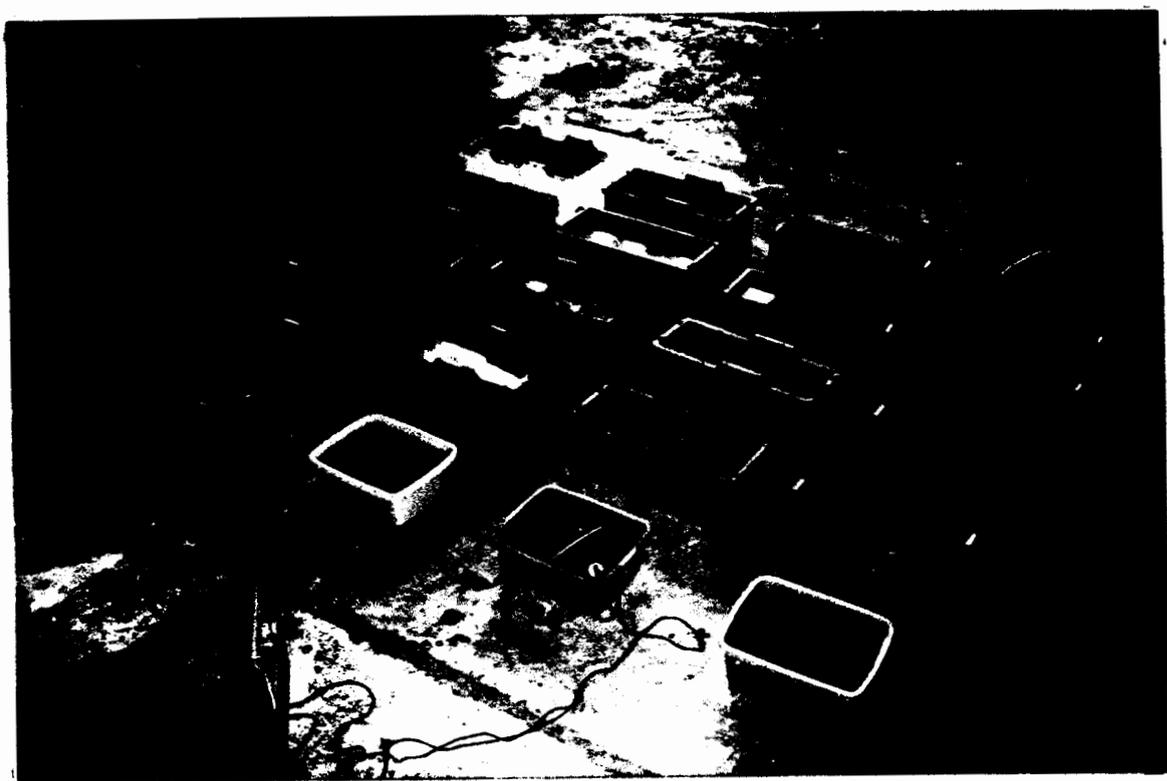


Fig. Nº 2 .- Equipo de prueba de unión galvánica

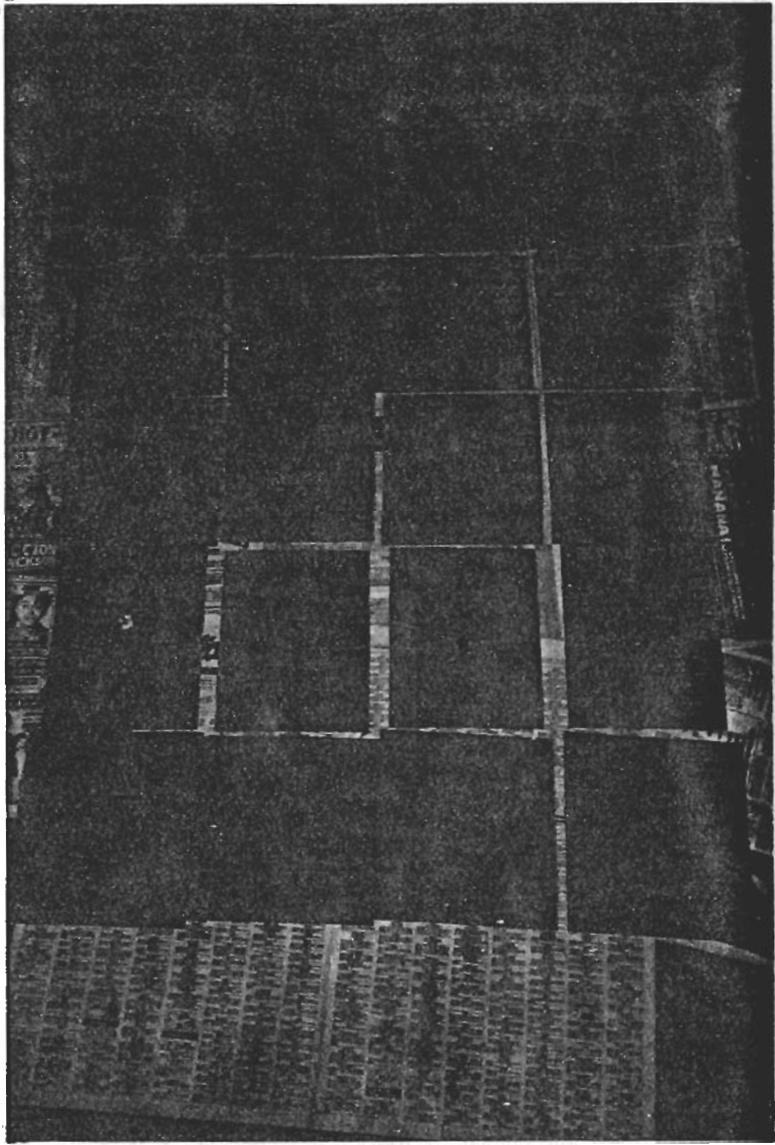


Fig Nº 3 .- Probetas de Zinc y acero antes de la exposición.

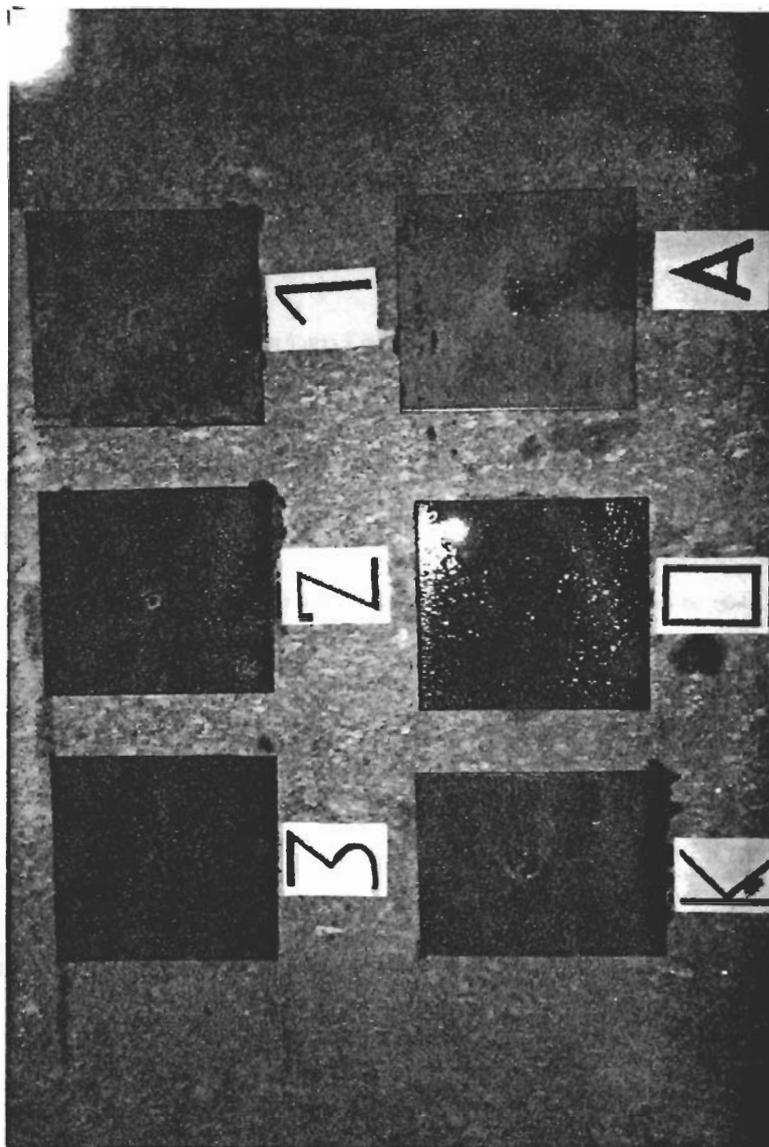


Fig N° 4.- Muestras de Zinc y acero un mes de exposición

3.2.3 VELOCIDAD DE CORROSION

En esta experiencia se siguió el método gravimétrico para la determinación cuantitativa de la velocidad de corrosión que consiste en la medición de pesos y dimensiones antes y después de la experiencia, una vez transcurrido un periodo de tiempo conocido de exposición.

En la tabla siguiente se muestran los resultados de las pruebas de velocidad de corrosión en las planchas de acero y el tiempo transcurrido.

La siguiente fórmula fue utilizada para calcular la velocidad de corrosión en mdd.

$$\text{mdd} = \frac{m \times t}{A}$$

Donde :

m = Pérdida de masa en miligramos

t = Tiempo de exposición en días

A = Área superficial total en dm²

TABLA III
VELOCIDAD DE CORROSION DE MUESTRAS DE ACERO NAVAL
CON PROTECCION CATODICA Y SIN ELLA

MUESTRA	Pi.	Pf. (24 d.)	Pf. (31 d.)	Pf. (35 d.)	Pf. (60 d.)	mdd. (24 d.)	mdd. (31 d.)	mdd. (35 d.)	mdd. (60 d.)
A1	1339.1	1339.1	—	—	—	0	—	—	—
A2	1337.3	—	1336.2	—	—	—	3.06	—	—
A3	1343.8	—	—	1343.8	—	—	—	0	—
A4	1072.1	—	—	—	1071.5	—	—	—	1.14
1.1	1357.4	1357.4	—	—	—	0	—	—	—
1.2	1047.9	—	1047.9	—	—	—	0	—	—
1.3	977.4	—	—	977.4	—	—	—	0	—
1.4	1046.5	—	—	—	1046.0	—	—	—	0.95
2.1	1366.4	1366.4	—	—	—	0	—	—	—
2.2	1045.1	—	1044.7	—	—	—	1.12	—	—
2.3	1351.5	—	—	1351.5	—	—	—	0	—
2.4	1053.0	—	—	—	1051.7	—	—	—	2.48
3.1	1082.5	1082.2	—	—	—	1.44	—	—	—
3.2	964.0	—	963.0	—	—	—	2.80	—	—
3.3	1032.2	—	—	1032.2	—	—	—	0	—
3.4	1034.0	—	—	—	1033.9	—	—	—	0.19
01	1034.4	1032.2	—	—	—	10.6	—	—	—
02	1323.0	—	1318.6	—	—	—	12.32	—	—
03	1354.0	—	—	1349.4	—	—	—	12.31	—
04	1028.1	—	—	—	1020.3	—	—	—	14.90

3.2.4 ANALISIS METALOGRAFICO

En esta parte se muestran las diferentes fotografías de las microestructuras de las muestras de zinc que se obtuvieron en el laboratorio de metalúrgia de la ESPOL.

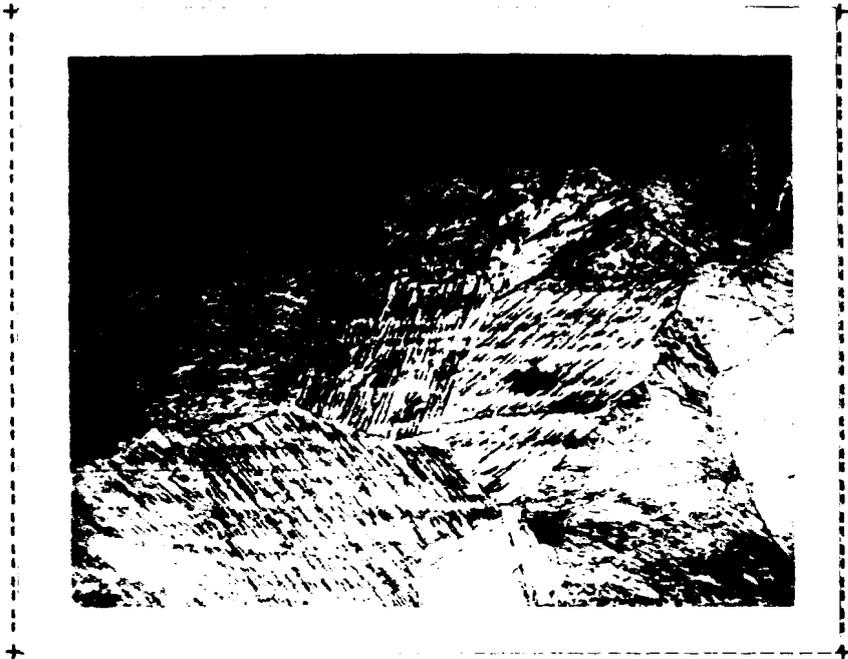


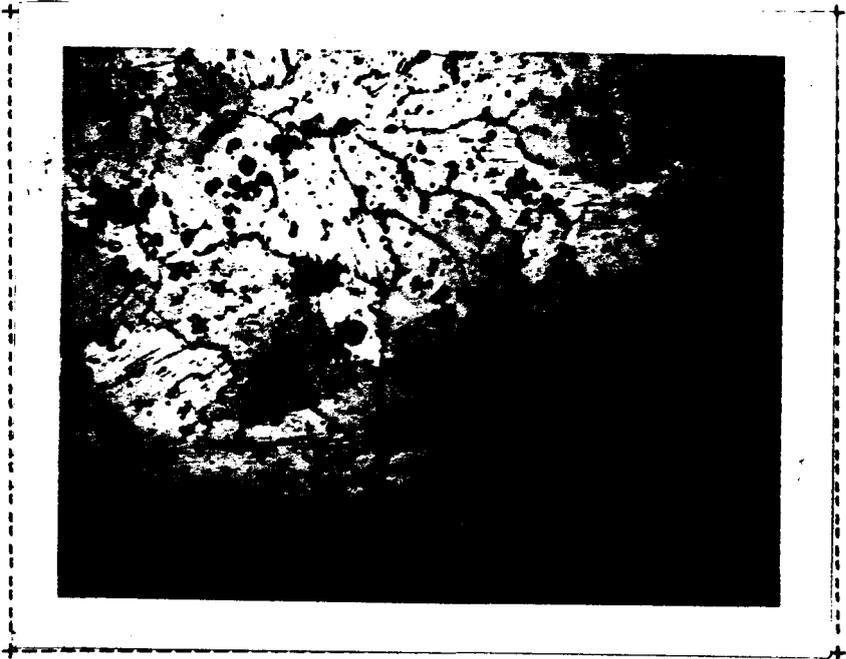
Fig. Nº 5.- Microestructura de muestra de
Zinc A



**Fig N° 6.- Microestructura de muestra de
Zinc 1**



**Fig N° 7.- Microestructura de muestra de
Zinc 2**



**Fig N° 8.- Microestructura de muestra de
Zinc 3**

3.2.5 ANALISIS QUIMICO

En el análisis químico efectuado a las muestras de material galvánico de zinc, se buscó elementos tales como: Hierro, Cadmio, plomo, cobre y aluminio. En el cuadro que sigue se muestran los elementos constitutivos y los porcentajes en que se presentan en las muestras de zinc.

TABLA VIII

COMPOSICION QUIMICA DE MUESTRAS DE ANODOS DE ZINC

ELEMENTOS	MUESTRA A	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
HIERRO (%)	0.081	0.025	0.11	0.05
PLOMO (%)	0.0072	0.017	0.0087	0.030
CADMIO (%)	0.055	0.0209	-----	-----
MAGNESIO (%)	0.0009	-----	0.0001	0.0015
ALUMINIO (%)	0.027	0.60	0.33	-----
ZINC (%)	99.79	99.91	99.28	99.58

3.3 PATRON DE CALIDAD

Con seguridad, para poder realizar un proceso de manufactura que garantice, un ánodo galvánico de Zinc, que, funcione de acuerdo a la teoría, se debe intrumentalizar un buen control de calidad. Entre las herramientas adecuadas para llevar a cabo este control está la confección de un patrón de calidad.

El patrón de calidad deberá estar comprendido dentro de los siguientes aspectos:

- A) Análisis químico
- B) Efecto galvánico
- c) Análisis metalográfico

"Aunque el Zinc es lo suficientemente negativo para actuar como ánodo en la protección del acero en un gran número de ambientes"⁽⁵⁾, los elementos aleantes son críticos en el perfil del ánodo, debido a la naturaleza de los elementos aleantes, un control de calidad rígido es requerido, y un análisis espectrógrafico total de los materiales, introducidos a la colada y de los que salen de la colada, es esencial para controlar el nivel de impurezas.

En orden a reunir la mayoría de los requerimientos de un ánodo de sacrificio, un metal primario de alto grado de pureza deberá ser usado.

La composición química de un ánodo es claramente de fundamental importancia en su desarrollo.

Como siguiente recurso, por su importancia para predecir el comportamiento de un ánodo galvánico de zinc, está el efecto galvánico, que consiste en la evaluación de la velocidad de corrosión del acero protegido por el material galvánico de zinc y la tasa de disminución del peso del zinc, el cual protege al acero.

Como último recurso en el control del material galvánico se tiene al análisis metalográfico del material utilizado como ánodo de sacrificio.



BIBLIOTECA

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Con los datos obtenidos hasta ahora, es posible hacer un análisis general sobre el patrón de calidad para calificar ánodos galvánicos de Zinc, utilizados en la protección catódica del acero, objetivo de esta tesis.

En primer lugar se analizará la importancia de cada uno de los métodos utilizados en la confección del patrón de calidad y que forman parte de él.

Análisis Químico.-

Encabezando los métodos de control de los ánodos galvánicos de Zinc, se tiene el análisis químico de los elementos constituyentes del material del ánodo, que ayuda a ver de manera clara los niveles de impurezas que contienen los ánodos galvánicos, y de manera especial los más perjudiciales que son en este caso: los elementos hierro y plomo. Teniendo estos datos a disposición se puede comparar con las normas US-MIL que son las más aceptadas y que especifican un contenido máximo de 50 ppm de hierro con la condición de que tengan contenidos de 0.025-0.15 de Cadmio y 0.10-0.50 de aluminio.

En el análisis realizado a las muestras de Zinc enviadas al laboratorio de la **ESPOL**, se puede observar que el más alto porcentaje de hierro corresponde a la muestra 2, lo

cual coincide con el comportamiento defectuoso en lo que se refiere a la protección del acero (lo cual queda demostrado al observar datos de velocidad de corrosión de la muestra 2).

Análisis del acople galvánico

A continuación en orden de importancia se tiene la prueba del acople galvánico, que nos permite hacer comparaciones de funcionamiento en diferentes materiales de ánodos galvánicos de Zinc, de manera más sencilla que un análisis químico, pero solamente sirve para establecer las diferencias o semejanzas entre diferentes tipos de materiales de ánodos galvánicos de zinc, debido a que no existe una norma que establezca cual debe ser el comportamiento general, del material galvánico en dicha prueba para que funcione adecuadamente en la protección de una estructura de acero.

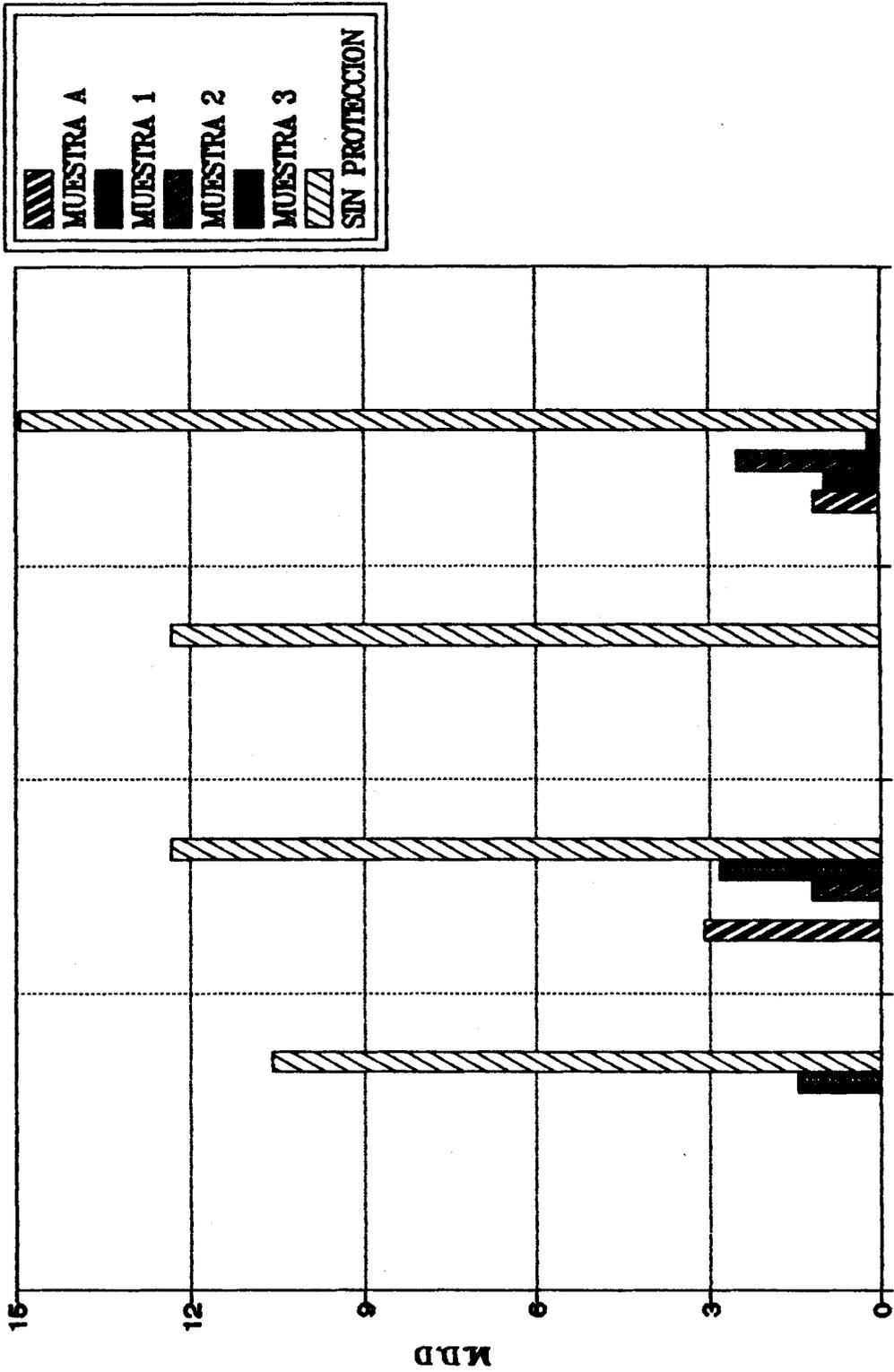
De los datos obtenidos en las pruebas de acople galvánico (potencial y velocidad de corrosión) se deduce que las muestra 2 y 3 son de mala calidad debido a que presentan los valores más altos de velocidad de corrosión.

Se aprecia que el material que mejor protege al acero en la prueba de acople galvánico (esto queda establecido al observar tablas de velocidad de corrosión del acero), se desgasta mas que los otras materiales, debido a que

entrega una mayor cantidad de salida de corriente, lo que produce la neutralización de la corriente de corrosión producidas en las pilas locales en el acero y por lo tanto la protección del acero y desgaste del ánodo de sacrificio de Zinc.

Al observar el gráfico de potencial de protección del acero con respecto a electrodo cobre sulfato de cobre saturado, vs. tiempo transcurrido de la prueba (fig.Nº 10), se comprueba que el potencial del material más adecuado para ánodo de sacrificio, mantiene más tiempo el nivel de potencial óptimo para la protección del acero (0.85 con respecto a electrodo Cu/CuSO_4).

DIAS TRANSCURRIDOS



60

35

31

24

Fig#9.-Veloc.de corrosion del acero

MDD

DIAS TRANSCURRIDOS DEL INICIO DE PRUEBA

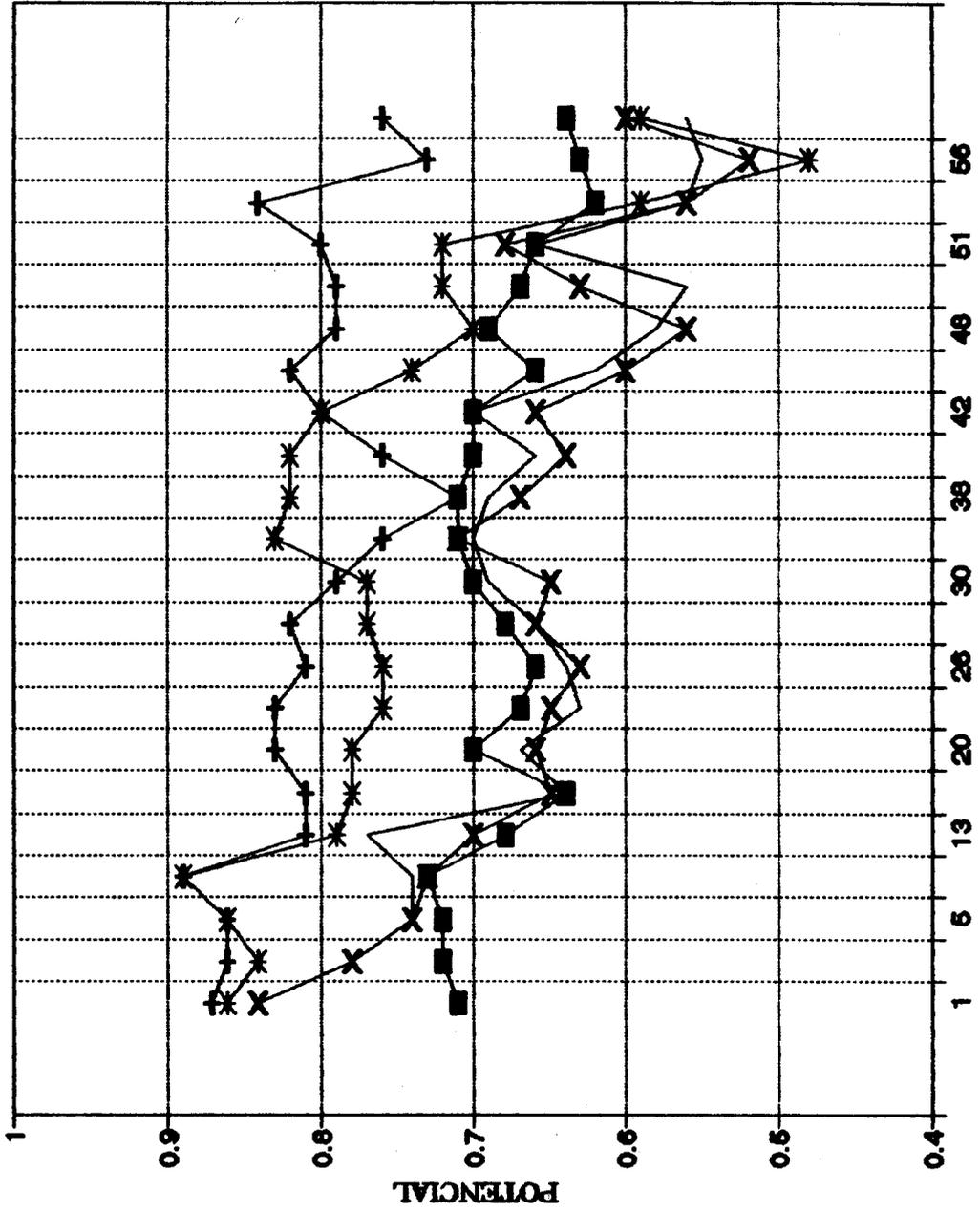
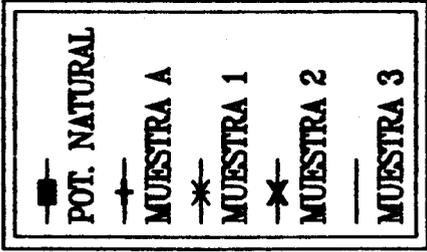


Fig.# 10.- Variacion de Pot. del Acero

Es indiscutible que al analizar y comparar datos de potencial natural y de protección, se distingue una correlación cercana a la unidad en lo que se refiere al comportamiento de potencial natural y de protección de las muestras de ánodos de zinc denominadas 2 y 3, que fueron identificadas como de mala calidad. Es decir que es posible identificar un material de ánodo de zinc de mala calidad, comparando potencial de protección y natural.

Al poner en observación material de ánodos desgastados por el acople galvánico, se nota una diferencia que consiste en, que el material inadecuado presenta un color negro carbón acompañada de una consistencia de material quebradizo, al contrario de lo que se observa en el material más adecuado, que presenta el mismo color que al inicio de la prueba y una consistencia pastosa. Además el material de ánodo galvánico de Zinc inapropiado presenta una capa de color blanco, cuando se encuentra sumergido en acople galvánico, lo que podría ser la causa de la inhibición de la salida de corriente de protección. Estas diferencias producidas por impurezas en material galvánico nos podrían servir como pautas en la calificación de un ánodo galvánico de Zinc.

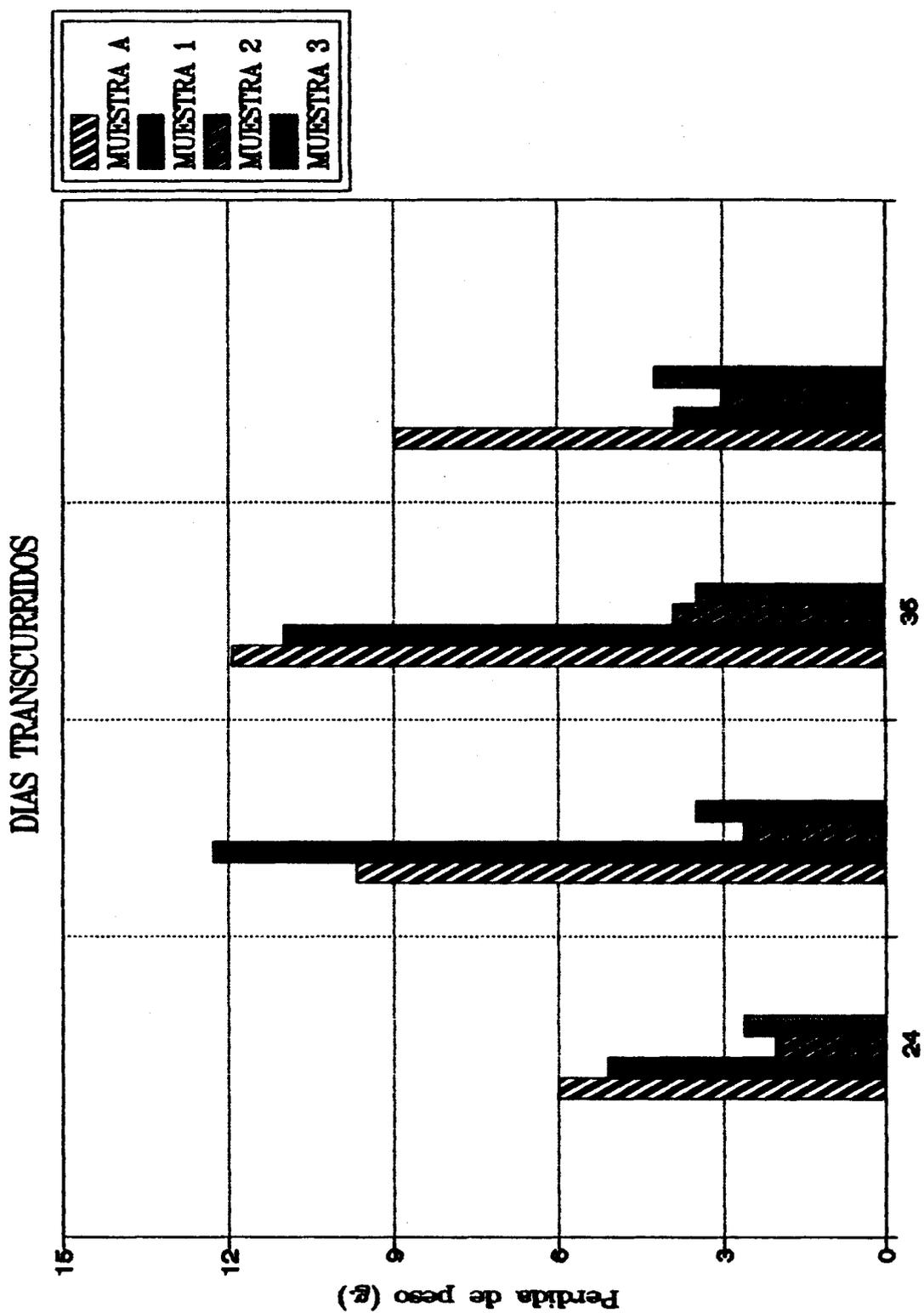
Tomando en cuenta la tabla N° 9 y la fig. N° 11, que se refiere a desgaste del Zinc, en el acople galvánico con el acero, se puede apreciar que los materiales de ánodo que

mejor protegen al acero, son los que presentan un mayor desgaste a lo largo de toda la prueba, esto puede correlacionarse con el suministro de corriente que entrega el ánodo galvánico de Zinc, es decir cuanto mayor es el desgaste mayor es la corriente de protección que entrega el ánodo de sacrificio.

TABLA I

PERDIDA DE PESO EN PROBETAS DE ZINC SOMETIDAS A UNION GALVANICA

MUESTRA	Pi.	Pf. (24 d.)	Pf. (31 d.)	Pf. (35 d.)	Pf. (60 d.)	DP. (24 d.)	DP. (31 d.)	DP. (35 d.)	DP. (60 d.)
A1	12.90	6.91	—	—	—	5.99	—	—	—
A2	13.07	—	3.40	—	—	—	9.67	—	—
A3	13.04	—	—	1.14	—	—	—	11.90	—
A4	13.09	—	—	—	4.13	—	—	—	8.96
1.1	13.06	7.98	—	—	—	5.08	—	—	—
1.2	13.07	—	0.80	—	—	—	12.27	—	—
1.3	13.07	—	—	2.10	—	—	—	10.97	—
1.4	13.07	—	—	—	9.24	—	—	—	3.83
2.1	13.08	11.04	—	—	—	2.04	—	—	—
2.2	13.10	—	10.50	—	—	—	2.60	—	—
2.3	13.09	—	—	9.22	—	—	—	3.87	—
2.4	13.15	—	—	—	10.16	—	—	—	2.99
3.1	13.08	10.47	—	—	—	2.61	—	—	—
3.2	13.15	—	9.69	—	—	—	3.46	—	—
3.3	13.11	—	—	9.68	—	—	—	3.43	—
3.4	15.33	—	—	—	11.14	—	—	—	4.19



Fig#11.-Perdida de peso en el Zinc

Análisis metalográfico

Como último recurso en orden de importancia para la calificación de ánodos de sacrificio de Zinc, se tiene el análisis de las microestructuras que presentan los diferentes materiales de Zinc. Se ha dispuesto este análisis como último en orden de importancia debido a que es muy difícil hallar marcadas diferencias entre materiales que difieren en porcentajes muy pequeños de impurezas, en cuanto se refiere a la microestructura. Además de que el tamaño de grano no parece ser una variable importante en el comportamiento del zinc como ánodo de sacrificio, esta afirmación es respaldada por el hecho de que las muestra A y N° 1 con un comportamiento similar como ánodos de sacrificio, presentan tamaños de granos contrarios: pequeño y grande respectivamente. En las fotografías tomadas de las microestructuras se observa que los materiales mas ineptos para comportarse como ánodos de sacrificio de Zinc, presentan heterogeneidades en su microestructura lo que impediría en cierto grado el paso de corriente a través de su masa. Por lo tanto, el análisis metalográfico no es un indicador que pueda ofrecer al patrón de calidad deseado, una concepción definida de las características que deberá cumplir

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el momento de empezar el presente trabajo, se partió del hecho de que se podía instrumentar un patrón de calidad para calificar ánodos de zinc para protección catódica, con los siguientes elementos:

-Acople galvánico

-Análisis metalográfico

-Análisis químico

1._ Después de haber obtenido los resultados totales de las pruebas, queda claro que la composición química, es de gran importancia a la hora de escoger un buen ánodo galvánico de zinc, debido a los estrechos márgenes de impurezas permitidos en el zinc para para que trabaje adecuadamente como ánodo.

2._ Entre las impurezas las más perjudiciales como ya se afirmó son el hierro y el plomo. Se concluye que la presencia de hierro en el zinc no deberá superar los 50 ppm. a condición de que se encuentre presente Cadmio y Aluminio en proporciones de un 0.025 a 0.15% y 0.10 a 0.50% respectivamente. En cuanto al plomo, este elemento no debe sobrepasar 60 ppm.

3._ Al referirnos al análisis metalográfico, se puede decir que no sirve de mucha ayuda en nuestro patrón de calidad debido, a que las impurezas se encuentran en tan pequeñas proporciones que no se pueden identificar

claramente por medio del microscopio metalográfico

- 4._ El tamaño de grano como ya se mencionó anteriormente, no parece ser de mucha importancia en el comportamiento general del material del ánodo, como se ha demostrado al no observarse diferencias marcadas en el comportamiento de dos materiales con diferentes tamaños de grano en la microestructura.
- 5._ Como resultado de esta investigación, se ha llegado a la conclusión, que no es recomendable refundir ánodos de zinc ya utilizados con el fin de fabricar nuevos. Debido a que en el proceso de consumo de estos ánodos se pierde principalmente zinc y aumenta la proporción presente de impurezas como el hierro y el plomo que son perjudiciales.
- 6._ Si se quiere trabajar en la fabricación de ánodos de sacrificio de zinc, se debe utilizar solamente zinc de alta pureza o también llamado electrolítico(99.999%).

Se recomienda lo siguiente:

- 1._ Si se quiere acoger el acople galvánico como una alternativa en la calificación de ánodos de sacrificio de Zinc, es primordial reglamentar una norma en la que se especifique : pesos, dimensiones, profundidad de inmersión, y tiempo de exposición de muestras para que se puedan hacer comparaciones provechosas entre diferentes materiales formadores de ánodos de zinc.
- 2._ En cuanto a futuras pruebas se sugiere aumentar la masa de muestra de zinc, para evitar en lo posible las heterogeneidades puntuales cuando se trata de pequeñas muestras, las cuales desembocan en resultados no representativos.
- 3._ El tiempo de exposición de las muestras no necesita variación, debido a que fue suficiente para satisfacer todos los requerimientos de las pruebas, alargar este tiempo no agregaría mayor claridad al experimento.
- 4._ Se deberá agregar a las pruebas realizadas, una en la que se verifique la obtención de la capacidad y la eficiencia del material utilizado como ánodo galvánico de zinc, estos objetivos se lograrán midiendo la corriente de protección que entrega el ánodo de sacrificio al material que se quiere proteger. Para instrumentalizar esta prueba se debe colocar un aparato de medición de carga(columbímetro), en serie

con la pila formada por el zinc y el acero, y de esta manera controlando el tiempo de exposición de las probetas podemos obtener la corriente de protección entregada por el material galvánico.

A P E N D I C E

APENDICE A

Normas Prácticas Recomendadas para:

PREPARAR, LIMPIAR, Y EVALUAR ESPECIMENES

DE PRUEBAS DE CORROSION⁽³⁾

1. Alcance

1.1 Esta práctica recomendada, suministra sugerencias de procedimientos, para preparar espécimenes de metal desnudo para pruebas de laboratorio de corrosión, para remover productos de corrosión después que la prueba ha sido completada, y para la evaluación de daños por corrosión que hubiesen ocurrido. Se ha puesto énfasis en los procedimientos relacionados a la evaluación de corrosión por el método de pérdida de masa y evaluación de picaduras.

NOTA: Precaución.- En algunos casos, los productos de corrosión en los metales reactivos como el titanio y el zirconio, son duros y densamente rodeados de óxidos, los cuales desafían la remoción por medios químicos y mecánicos. En estos casos, las razones de corrosión son establecidas por ganancia de peso antes que por pérdida de peso.

5. METODOS PARA PREPARAR MUESTRAS DE PRUEBA

5.1 Condición superficial:

5.1.1 Para pruebas de laboratorio de corrosión que

simulan exposición en un ambiente de servicio, una superficie comercial, armada de una manera similar a una que podría ser utilizada en servicio, producirá los resultados más significativos.

5.1.2 Para realizar pruebas más exhaustivas de investigación, del metal o ambiente, se deberá preferir un acabado superficial estandar, un procedimiento disponible podría ser:

5.1.2.1 Desengrase en un solvente orgánico o limpiador alcalino caliente.

NOTA 2. Alcalinos calientes y solventes clorinados podrían atacar algunos metales.

NOTA 3. Limpieza ultrasónica puede ser beneficiosa en los procedimientos de limpieza, antes y después de la prueba.

5.1.2.2 Ataque químico en una solución apropiada (en algunos casos las limpiezas químicas descritas en la sección 7 serán suficientes) si óxidos o manchas están presentes.

5.1.2.3 Lijar con un compuesto de un abrasivo apropiado o con un papel abrasivo (mirar prácticas recomendadas A262, DI384, y G31). Las esquinas así también como las caras de los especímenes deberán ser lijadas para remover filos.

5.1.2.4 Enjuagar completamente y después secar.

5.2 *Condición metalúrgica.*- Cuando la preparación del especimen cambia la condición metalúrgica del metal, otros métodos deberán ser elegidos o la condición metalúrgica deberá ser corregida por tratamientos posteriores.

5.3 El espécimen limpio y seco deberá ser medido y pesado. Se sugiere determinar las dimensiones hasta con tres cifras significativas y la masa hasta con cinco cifras significativas.

6. METODO PARA LIMPIEZA ELECTROLITICA DESPUES DE LA PRUEBA

6.1 La limpieza electrolítica es un método satisfactorio para algunos metales comunes.

6.1.1 El siguiente método es típico; después de restregar y remover los productos de corrosión debilmente unidos, electrolizar el espécimen como sigue:

Acido sulfúrico (H_2SO_4 , sp. gr.1.84)	28 ml.
Inhibidor orgánico	2 ml.
Agua para hacer	1000 ml.
Temperatura	75° C.
Tiempo de exposición	3 min.
Anodo	carbón o plomo
Cátodo	especimen de prueba

Densidad de corriente

20 A./dm²

6.2 El tratamiento electrolítico puede resultar en la redeposición de metal, tal como el cobre, desde los productos de corrosión reducibles y, así, disminuir la aparente pérdida de masa.

7. METODOS PARA LIMPIEZA QUIMICA DESPUES DE LA PRUEBA

7.7 *Hierro y Acero.*— Los siguientes métodos están disponibles:

7.7.2 Inmersión en la solución de clarke:

Acido clorhidrico (HCl, sp. gr. 1.19)	1000 ml
Trióxido de antimonio (Sb ₂ O ₃)	20 gr
Cloruro estañoso (SnCl ₂)	50 gr
Temperatura	ambiente
Tiempo	mas de 25 min

7.7.2.1 La solución deberá ser vigorosamente agitada o el espécimen deberá ser restregado con un instrumento no abrasivo de madera o caucho.

7.7.3 Sumergir el espécimen en:

Acido sulfúrico (H ₂ SO ₄ , sp. gr. 1.84)	100 ml.
inhibidor organico	1.5 ml.
agua para hacer	1000 ml.
temperatura	50° C.

8. CALCULO DE RAZON DE CORROSION

8.1 Cualquiera que sea el método de limpieza utilizado, la posibilidad de remover metal sólido está presente; esto dá como resultado errores en la determinación de la razón de corrosión. Para controlar esto, uno o más espécimenes limpiados y pesados pueden ser vueltos a limpiar por el mismo método y repesados. Pérdidas debido a este segundo pesaje pueden ser usados como una corrección aproximada a la primera.

8.2 El área superficial total inicial de la muestra y la pérdida de masa total durante la prueba son determinadas. La razón de corrosión promedio puede ser obtenida entonces como sigue:

$$\text{razón de corrosión} = (K \times W)/(A \times T \times D)$$

Donde:

K = una constante (mirar 8.2.1)

T = tiempo de exposición en horas con una aproximación de 0.01 horas.

A = área en cm^2 con una exactitud de 0.01 cm^2

W = pérdida de masa en gramos con una exactitud de 1 miligramo y

D = densidad en gr./cm^3 .

8.2.1 Algunas unidades diferentes son utilizadas para expresar razones de corrosión. Usando las

unidades anteriormente indicadas para T, A, W, y D la razón de corrosión puede ser calculada en una variedad de unidades con los siguientes valores apropiados de K:

Unidades de razón de la corrosión deseadas razón de corrosión	constante K en ecuación de
mils por año	3.45×10^6
pulgadas por año	3.45×10^3
pulgadas por mes	2.87×10^2
milímetros por año	8.76×10^4
micrómetros por año	8.76×10^7
picómetros por segundo	2.78×10^6

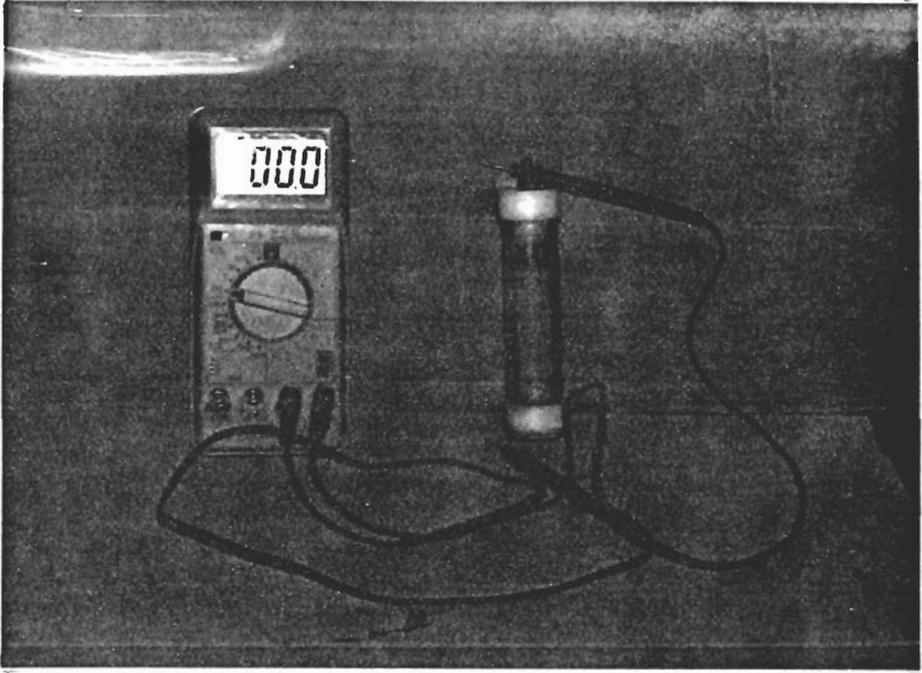
8.3 Las razones de corrosión calculadas por medio de las pérdidas de masa pueden ser erróneas cuando el daño está altamente localizado, como en corrosión por picaduras y grietas. Si la corrosión está en la forma de picaduras, estas pueden ser medidas con un medidor de profundidad. El método microscópico determinará la profundidad de las picaduras, enfocando desde la parte superior hasta el fondo de la picadura, cuando esta se ve desde arriba (usando

una perilla de enfoque calibrada) o por el examen de una sección que ha sido montada y pulida metalográficamente.

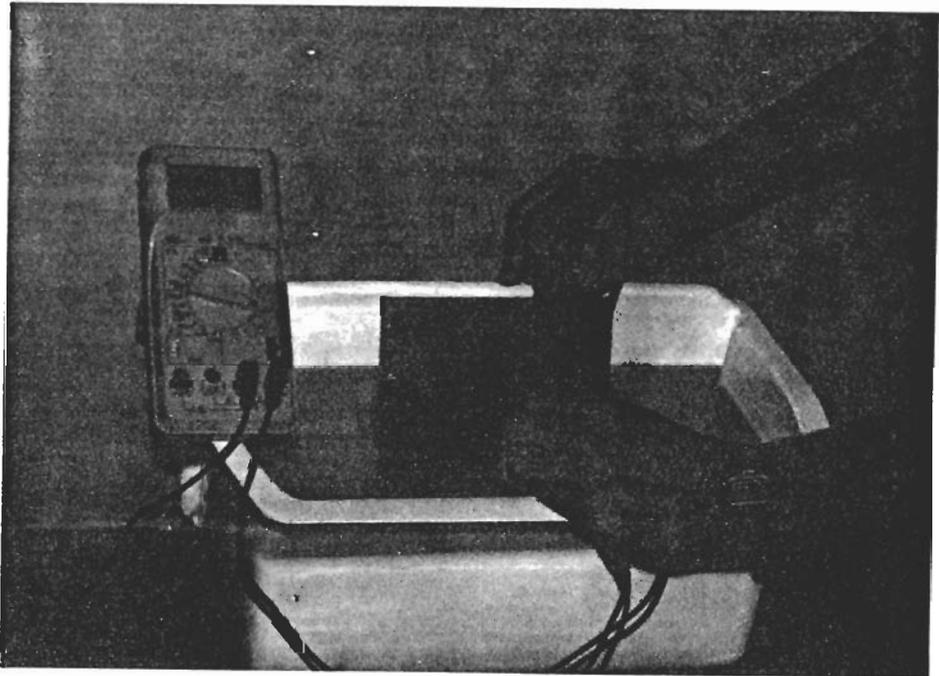
9. REPORTE

9.1 El reporte incluirá la composición y tamaño del espécimen, su condición metalúrgica, preparación superficial y métodos de limpieza post-corrosión, así como también mediciones de daños por corrosión tales como razones de corrosión (calculada por pérdida de masa), profundidades máximas de picaduras, o pérdidas en propiedades mecánicas.

APENDICE B



Equipo para medir potencial



Forma de medir potencial

B I B L I O G R A F I A

- 1.- L.L. Shreir CORROSION VOLUME 2 CORROSION CONTROL
(Newnes-Butterworths , 1979)
- 2.- T. Howard Rogers MARINE CORROSION
(Newnes international, 1968)
- 3.- E.V.Proskurkin & N.S. Gorbunov GALVANIZING,
SHERARDIZING, AND OTHER ZINC DIFFUSION COATINGS
(traducido del ruso al ingles por D.E.Hayler
Technicopy limited 1975 reimpresso en 1978)
- 4.- R.M. Burns y W. W. Bradley RECUBRIMIENTOS
PROTECTORES DE LOS METALES
(traducido por Jose Maria Bermudes Ediciones
interciencias Madrid-1964)
- 5.- Fontana and Greene CORROSION ENGINEERING
(Mc.Graw-Hill 1978)
- 6.- ASTM HANDBOOK ASTM VOLUME 10 (AÑO 1979)
- 7.- Estadísticas del Banco Central del Ecuador año 1990
- 8.- Consejo Superior de Investigaciones científicas y
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
TEORIA Y PRACTICA DE LA LUCHA CONTRA LA CORROSION
(Madrid 1984).
- 9.- Laerce de Paula Nunes, PROTECAO CATODICA
(Petrobras 1980).