



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

“ESTUDIO COMPARATIVO DE ÁNODOS DE SACRIFICIO PARA LA PROTECCIÓN CATÓDICA DE ALEACIONES AERONÁUTICAS DE ALUMINIO UTILIZADAS EN TANQUES DE TURBOCOMBUSTIBLE CON PRESENCIA DEL HONGO HORMOCONIS RESINAE”

R. Araya, C. Bobadilla y R. Vera,

Instituto de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Matemáticas,
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso
Avenida Brasil 2950, Valparaíso, Chile.

E-mail (autor responsable): rarayaa@ucv.cl
E-mail (alternativo): carlabobadilla@yahoo.com.ar

RESUMEN

Las aleaciones aeronáuticas de base aluminio utilizadas en los tanques de combustible son deterioradas por la presencia del hongo Hormoconis Resinae, quien provoca problemas de corrosión trayendo consigo pérdidas económicas especialmente en la aviación militar por la poca frecuencia de vuelo, que otorga las condiciones ideales para el crecimiento de este hongo: agua, combustible y sustrato metálico.

En esta investigación se colocó a prueba un sistema de Protección Catódica y para este propósito se realizaron medidas de potencial en función del tiempo de cuplas galvánicas compuestas de las aleaciones aeronáuticas de aluminio (cátodo) y aleaciones de base cinc o aluminio (ánodo) inmersas en medio de cultivo Bushnell-Haas inoculado con H. resinae a las cuales se les determinó su velocidad de corrosión en función de la pérdida de masa, además se efectuaron curvas de polarización a partir de las cuales se determinó el potencial de corrosión y la corriente de corrosión.

Los resultados demuestran que los ánodos de base aluminio y de base cinc presentan condiciones para proteger catódicamente las aleaciones aeronáuticas de aluminio, AA7075 y AA2024, y a Al 99,9%; la eficiencia de estos ánodos se ve reflejada en mayor grado sobre la protección catódica de la aleación AA2024.

Palabras clave: corrosión microbiológica, protección catódica, hongo, aleaciones aeronáuticas de aluminio.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión microbiológica influenciada (CIM) se basa en la suposición que los microorganismos aceleran la cinética de las reacciones electroquímicas, lo que produce un aumento en la velocidad de corrosión sin cambiar el mecanismo de corrosión en la mayoría de los casos[1].

En los tanques de combustible de aviación, elaborados con aleaciones de aluminio, el hongo filamentoso, Hormoconis resinae, puede ser el mayor responsable de problemas de corrosión y/o penetración de las paredes de los tanques [2] por ejemplo, debido a los ácidos orgánicos resultantes de la degradación del combustible aeronáutico.

Existen diferentes formas de reducir la corrosión de una aleación: una de ellas es la *Protección Catódica con ánodos de sacrificio* que se produce por el acoplamiento de una estructura dada con un metal más activo.

Las aleaciones utilizadas para la fabricación de ánodos de sacrificio están basadas principalmente en: magnesio, cinc o aluminio. La literatura ha reportado varias aleaciones de aluminio con diferentes eficiencias en corriente. Generalmente, los resultados obtenidos se correlacionan con la pureza del Aluminio, los

tratamientos térmicos de este y la naturaleza de los elementos aleantes (In, Ga, Zn, Hg y Sn), que ocasionan que el aluminio muestre un comportamiento activo y sea adecuado para su uso en protección catódica [3, 4, 5].

Hormoconis resiniae es corrosivo cuando está en presencia de aleaciones aeronáuticas de aluminio provocando ataque a la red metálica y además su crecimiento se estimula en presencia de metales puros componentes de estas aleaciones sobre los que se evidenció ataque corrosivo [6]. El sistema de protección catódica es un sistema de protección metálica contra la corrosión eficiente en diversos sistemas, sin embargo, la eficiencia de este sistema puede verse alterada cuando además del electrolito están presentes microorganismos, reacciones químicas involucradas en el metabolismo microbiano y la influencia de estos microorganismos sobre los mecanismos de corrosión que se llevan a cabo sobre el o los sustratos metálicos presentes en el medio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

I. Cultivo del hongo *Hormoconis resiniae*:

Se realizaron cultivos de *H. resiniae* en medio de cultivo Bushnell-Haas modificado (B-H) [7] diluido 1:10 en equilibrio con turbocombustible aeronáutico Jet A1 como fuente de carbono para el crecimiento microbiano a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 28 días.

II. Ensayos electroquímicos

a) *Medidas de Potencial en función del tiempo de cuplas galvánicas:* los sistemas de protección catódica en medio de cultivo B-H estéril y B-H / kerosene, están constituidos por las siguientes cuplas galvánicas de aleaciones aeronáuticas de aluminio y aleaciones de base cinc o aluminio:

Tabla 1. Sistemas de protección catódica

<i>Cátodo</i>	AA7075	AA2024	Al 99.9%	AA7075	AA2024	Al 99.9%
<i>Ánodo</i>	Al-Zn-In	Al-Zn-In	Al-Zn-In	Zn	Zn	Zn

Durante el ensayo se realizaron medidas diarias de potencial de corrosión a las cuplas y a los metales por separado, por un periodo de 11 días en condiciones idénticas de cultivo a $30 \pm 1^\circ\text{C}$. La relación de área de trabajo cátodo:ánodo de 1:1 y en estas condiciones el par fue sumergido en el electrolito. Los metales se pesaron al inicio y al final de la experiencia, para determinar su velocidad de corrosión en función de la pérdida de masa.

b) *Curvas de Polarización:* Las curvas se realizaron con probetas de las aleaciones aeronáuticas de aluminio (AA2024 y AA7075), aluminio 99.9% y de las aleaciones de los ánodos de base cinc y aluminio en condiciones aireadas y deaireadas; el electrolito utilizado fue medio de cultivo Bushnell-Haas modificado estéril e inoculado con *H. resiniae* en una celda electroquímica convencional.

c) *Determinación del potencial de corrosión y la corriente de corrosión:* estos valores se obtuvieron a partir de la intersección de las curvas de polarización anódicas deaireadas y catódicas aireadas para las aleaciones aeronáuticas de aluminio y de las aleaciones de los ánodos de base cinc y aluminio.

III. Microscopía Óptica

Se observó el aspecto de la superficie metálica de las probetas utilizadas en el montaje de cuplas galvánicas para determinar el grado de ataque corrosivo y la susceptibilidad a la MIC de las aleaciones aeronáuticas de aluminio y de los ánodos de sacrificio seleccionados para su protección con un microscopio estereoscópico con un aumento de 40x.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos Electroquímicos

En la Figura 1 se muestra la variación del potencial de corrosión en función del tiempo para los distintos materiales en medio Bushnell-Haas. Una de las propiedades que debe cumplir el material utilizado como

ánodo de sacrificio es tener un potencial de corrosión menor que el del metal a proteger (cátodo). Desde este punto de vista, se puede observar que tanto las aleaciones aeronáuticas (AA2024 y AA7075) y Al 99.9% cumplen con esta condición. También, este potencial debe tener una diferencia considerable con respecto al potencial del cátodo (por lo menos 250 mV), de manera de asegurarse que la aleación que actúa como ánodo se disolverá activamente en el medio. En nuestro estudio esta diferencia se presenta en todas las cuplas galvánicas (Tabla 2).

Tabla 2. Diferencias de potencial entre cátodo-ánodo y par galvánico-ánodo en medio Bushnell-Haas

Cupla	B-H Estéril		B-H Inoculado	
	$\Delta(\text{cátodo-ánodo})$	$\Delta(\text{par-ánodo})$	$\Delta(\text{cátodo-ánodo})$	$\Delta(\text{par-ánodo})$
Al 99.9%/Zn	412	93.7	519.6	146.8
Al 99.9%/Al-Zn-In	449.4	58.6	558.7	121.8
AA2024/Zn	482.3	110.3	316.8	33.8
AA2024/Al-Zn-In	458.7	160.2	485.9	106.6
AA7075/Zn	252.8	69.9	381.2	149.1
AA7075/Al-Zn-In	349.4	110.7	269.7	8.5

La Figura 1 es un ejemplo de las gráficas de potenciales en el tiempo de AA2024 en medio B-H estéril e inoculado.

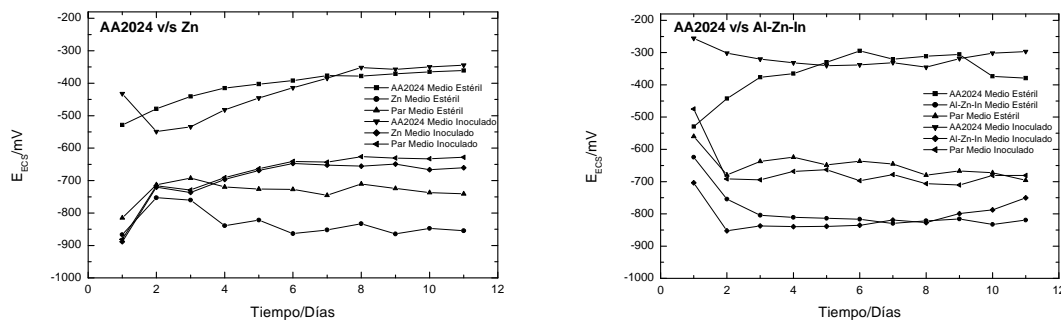


Figura 1. Potencial de corrosión en función del tiempo para los pares galvánicos en medio B-H.

En los sistemas de cuplas galvánicas que fueron inoculados con *H. resinae* se esperaba que la presencia de este microorganismo y su proliferación provocara mayores pérdidas de masa en las probetas y una disminución en los potenciales de las aleaciones aeronáuticas en comparación a las expuestas al medio B-H estéril, sin embargo, no hubo proliferación del hongo y esto influyó directamente en los valores de los potenciales ya que en los medios estéril e inoculado no se observan grandes variaciones. Además, al estar parte de la superficie de las probetas inmersas en un medio orgánico (kerosene) de los sistemas en medio B-H inoculado estaría impidiendo la disolución de parte del material metálico lo que se corrobora al ver la razón de las pérdidas de peso para las aleaciones aeronáuticas y Al 99.9% (Figura 2, Tabla 3).

La Figura 2 muestra la proporción obtenida para la pérdida de peso de los distintos materiales, en relación a una pérdida de los ánodos de $1,0 \mu\text{m} \cdot \text{día}^{-1}$. Al comparar entre los ánodos de sacrificio de Zn y Al-Zn-In se observa claramente que la aleación AA2024 presenta un menor desgaste de material para un área igual de ánodo en medio estéril, otorgándole un mayor tiempo de vida útil con respecto a la aleación AA7075 y Al 99.9%. De los datos de la figura 2 y la tabla 3 se observa que en medio inoculado, el ánodo de Al-Zn-In protegería mejor a AA2024, en contraste el ánodo de Zn otorgaría una protección más eficiente a AA7075, observación que también se registra en la tabla 2.



a) Ánodo de Zn en B-H Estéril



b) Ánodo de Zn en B-H Inoculado



c) Ánodo de Al-Zn-In en B-H Estéril



d) Ánodo de Al-Zn-In en B-H Inoculado

Figura 2: Pérdida de peso ($\mu\text{m día}^{-1}$) de las aleaciones aeronáuticas de aluminio en medio B-H.

A partir de las diferencias de masas de los sistemas en estudio de las cuplas galvánicas se obtuvieron las velocidades de corrosión de cada uno de los materiales estudiados que se muestran en la Tabla 3, donde se hace evidente que la protección catódica ejercida por los ánodos de sacrificio sobre la aleación AA2024 es más eficiente. Entre ambos ánodos, Zn y Al-Zn-In, el que produce una menor pérdida de masa corresponde a Al-Zn-In, por lo tanto éste presentaría una mayor eficiencia ante AA2024.

Tabla 3: Velocidad de corrosión de las aleaciones aeronáuticas de aluminio en el ensayo de protección catódica en medio B-H.

Velocidad de Corrosión ($\mu\text{m} / \text{día}$)				
Medio	Cátodo	Vc ($\mu\text{m} / \text{día}$)	Ánodo	Vc ($\mu\text{m} / \text{día}$)
Estéril	AA 7075	7,744	Al-Zn-In	9,226
Inoculado	AA 7075	4,108	Al-Zn-In	4,108
Estéril	AA 7075	5,320	Zn	2,445
Inoculado	AA 7075	0,135	Zn	4,049
Estéril	AA 2024	1,549	Al-Zn-In	8,687
Inoculado	AA 2024	2,896	Al-Zn-In	6,397
Estéril	AA 2024	2,896	Zn	3,616
Inoculado	AA 2024	1,684	Zn	3,158
Estéril	Al 99,9%	4,310	Al-Zn-In	7,407
Inoculado	Al 99,9%	0,067	Al-Zn-In	5,320
Estéril	Al 99,9%	4,714	Zn	3,056
Inoculado	Al 99,9%	0,471	Zn	1,935

Con los resultados expuestos con anterioridad se demostró que ambos ánodos funcionan en la protección de las aleaciones y de Al 99.9%, pero además, un buen ánodo de sacrificio debe presentar disolución activa y en un grado menor formación de productos de corrosión en su superficie. En la Figura 3 se puede ver las curvas de polarización que presenta la aleación AA2024 (cátodo) y Zn (ánodo) observándose en esta última una

disminución de potencial y aumento de la corriente en el tiempo lo que es característico de una disolución activa en medio inoculado.

Las curvas de polarización fueron realizadas a una velocidad de barrido (V_b) de 1.00 mV s^{-1} , donde la intersección de la curva catódica con la curva anódica de cada una de las muestras estudiadas entrega como resultado el potencial de corrosión (E_c) y la corriente de corrosión (I_c), Tabla 4.

A mayor valor de corriente de corrosión, I_c , existe una mayor disolución del material en el electrolito en estudio. En la Tabla 4, se puede ver que los materiales utilizados como ánodos de sacrificio arrojan en general valores mayores de corriente de corrosión respecto de las aleaciones AA2024, AA7075 y Al 99.9%.

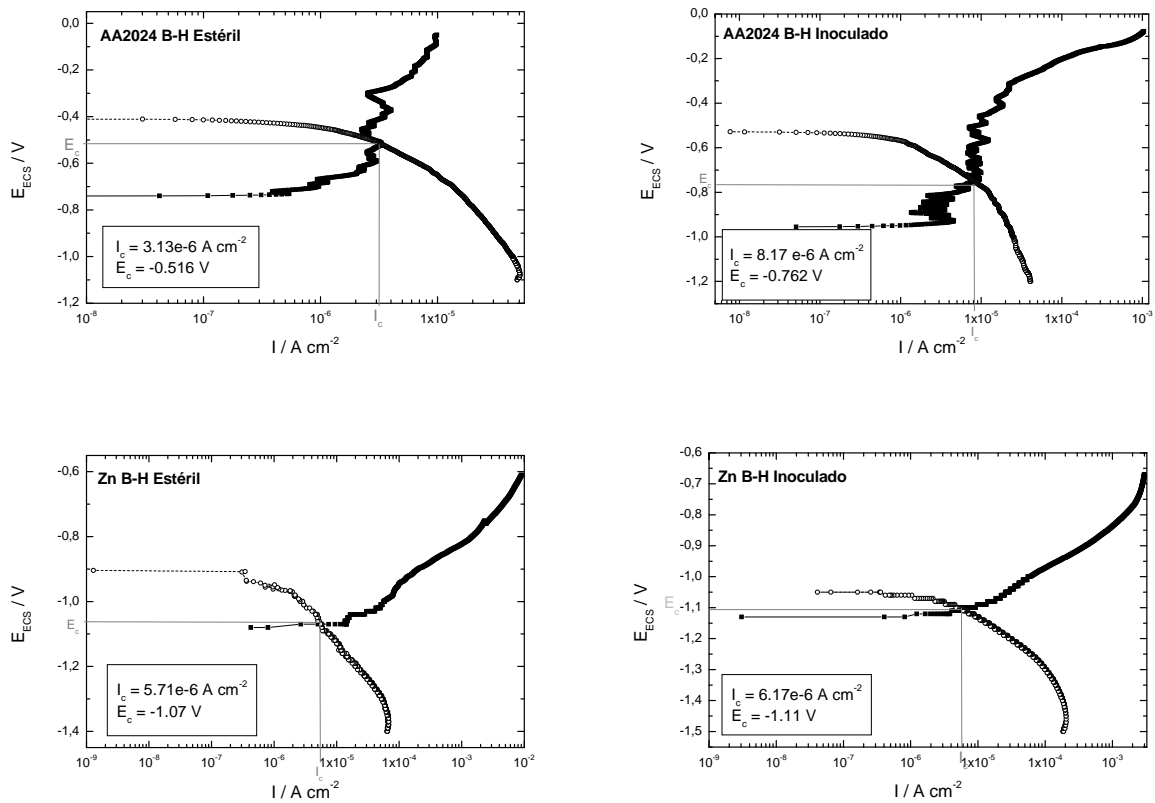


Figura 3: Potencial (E_c) y corriente (I_c) en curvas de polarización de AA2024 y Zn en medio B-H.

Tabla 4: Potencial (E_c) y corriente (I_c) de los ánodos y las aleaciones aeronáuticas de aluminio

Metal	Medio Estéril		Medio Inoculado	
	E_c / V	$I_c / \text{A cm}^{-2}$	E_c / V	$I_c / \text{A cm}^{-2}$
AA7075	-0.859	$2.10\text{e-}6$	-0.818	$3.01\text{e-}6$
AA2024	-0.516	$3.13\text{e-}6$	-0.762	$8.17\text{e-}6$
Al 99.9%	-0.638	$3.22\text{e-}6$	-0.841	$2.43\text{e-}7$
Al-Zn-In	-0.873	$2.94\text{e-}6$	-0.817	$3.25\text{e-}6$
Zn	-1.07	$5.71\text{e-}6$	-1.11	$6.17\text{e-}6$

Microscopía óptica

El aspecto de la superficie metálica de algunas de las probetas utilizadas en el montaje de cuplas galvánicas se puede ver en la Figura 4. En las microscopías de la aleación AA2024, se observa que finalizado el ensayo la superficie metálica se mantiene inalterada, y la formación de productos de corrosión sobre la superficie de los ánodos, por la disolución de éstos, demuestra que la protección catódica sobre la aleación fue efectiva.

En las microscopías presentadas en la Figura 4, también se muestra el aspecto de la superficie antes del decapado (eliminación de óxidos superficiales) y después de su limpieza.

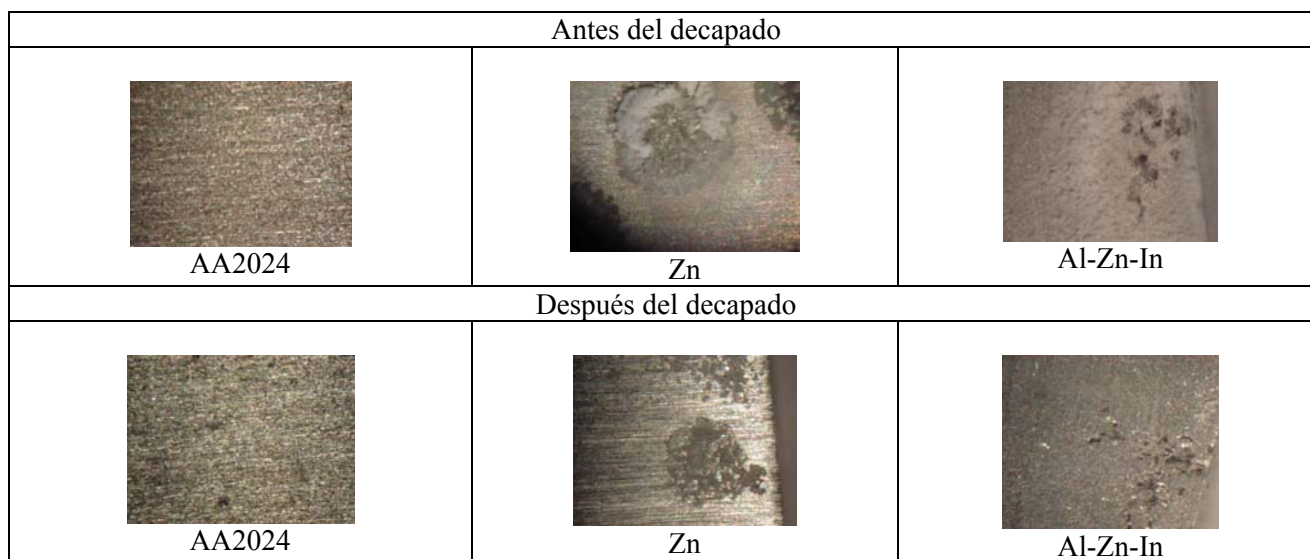


Figura 4: Aspecto de las superficies de las probetas de AA2024 y de los ánodos de sacrificio en medio B-H estéril

Estas imágenes además revelan la diferencia en el ataque corrosivo que sufren los ánodos de Zn y Al-Zn-In, siendo el ánodo de Al-Zn-In el que presenta corrosión por picado que se evidenció incluso previo a la eliminación de óxidos.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que los ánodos de base aluminio y de base cinc presentan condiciones para proteger catódicamente las aleaciones aeronáuticas de aluminio, AA7075 y AA2024, y Al 99,9%. Así lo demuestran los valores obtenidos para potencial de corrosión, corriente de corrosión y pérdida de peso. Sin embargo, la eficiencia de estos ánodos se ve reflejada en mayor grado sobre la protección catódica de la aleación AA2024 con Al-Zn-In y para AA7075 con Zn.

5. REFERENCIAS

1. D. Örneş; T. K. Wood; C. H. Hsu; Z. Sun and F. Mansfeld, "Pitting Corrosion Control of Aluminum 2024 using Protective Biofilms that Secrete Corrosion Inhibitors"; Corrosion Science, Vol. 9 (2002), p. 761-767.
2. C.C. Gaylarde; F. M. Bento and J. Kelly, "Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control"; Revista de Microbiología, Vol. 30 (1999), p. 01-10.
3. A. Venugopal; R. D. Angal and V. S. Raja, "Effect of Grain-Boundary Corrosion on Impedance Characteristics of an Aluminum-Zinc-Indium Alloy in 3,5% Sodium Chloride Solution"; Corrosion (Houston), Vol 52 N° 2 (1996), p. 138-142.
4. C. B. Breslin; L. P. Friery and W. M. Carroll, "Influence of Impurity Elements on Electrochemical Activated by Indium"; Corrosion, Vol 49, N° 11 (1993), p. 895-902.
5. J. Uruchurtu Chavarin, "Electrochemical Investigations of Activation Mechanism of Aluminum"; Corrosion, Vol 47, N° 6 (1991), p. 472-479.
6. R. Araya, C. Bobadilla, B. M. Rosales y R. Vera, "Corrosión de aleaciones aeronáuticas de aluminio y sus componentes relacionada a la expresión proteica del hongo *Hormoconis Resinae*"; Información Tecnológica, Vol. 19 (2008), p. 59-68.
7. L.D. Bushnell and H.F. Haas, "The utilization of certain hydrocarbons by microorganisms"; Journal of Bacteriology, Vol 41 (1941), p. 653-673.