

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO ELECTRO
QUIMICO DE ANODOS GALVANICOS DE MAGNE-
SIO EN AGUA DE MAR.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A

OMAR YAGUE MURILLO

México, D. F.

380

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS
ADQ 1975
FECHA ~~1975~~
PROC UE 353



QUIMICA

A mis Padres, con infinita gratitud por su cariño y apoyo ilimitadamente brindados.

Al Ing. Manuel F. Guerrero F.
por la desinteresada ayuda y acertada
orientación.

A mi segundo hogar, el Internado Sección "A" del Pentatlón Deportivo Militarizado Universitario, eternamente agradecido.

PRESIDENTE

Prof.: Manuel F. Guerrero Fernández

VOCAL

Prof.: José Francisco Guerra Recasens

SECRETARIO:

Prof.: Fernando Maldonado Mendoza

1er SUPLENTE

Prof.: Carlos Arango Solórzano

2do SUPLENTE

Prof.: Arturo Acevedo Gómez

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

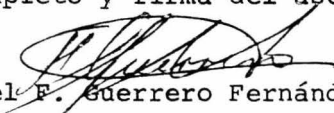
Nombre completo y firma del sustentante:

Yague Murillo Omar

A handwritten signature in black ink, enclosed in a rectangular box. The signature is stylized and appears to be 'Yague Murillo Omar'.

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Ing. Manuel F. Guerrero Fernández

A handwritten signature in black ink, enclosed in a rectangular box. The signature is highly stylized and appears to be 'Manuel F. Guerrero Fernández'.

I N D I C E .

Capítulo	Página
1.- INTRODUCCION	1
2.- FUNDAMENTOS BASICOS DE LA CORROSION	3
2.1 Definición	3
2.2 Teoría de la Corrosión.....	3
2.3 Bosquejo Histórico de la Corrosión	4
2.4 Importancia del Estudio de la Corrosión ..	7
2.5 Tipos de Corrosión	10
2.6 Química y Electroquímica de la Corrosión .	36
2.7 Termodinámica y Cinética de la Oxidación .	41
3.- LA PROTECCION DE LOS METALES	50
3.1 Generalidades	50
3.2 Métodos de Protección de los Metales	52
Protección Anódica	52
Recubrimientos Metálicos	54
Recubrimientos Químicos	56
Recubrimientos de Pintura	59
Inhibidores	61
4.- ANODOS GALVANICOS	65
4.1 Protección Catódica	65
4.2 Formas de Protección Catódica	66
4.3 Criterios para la Protección Catódica	68
4.4 Efecto de la Protección Catódica Sobre -- Otras Estructuras	70
4.5 Protección Catódica con Anodos Galvánicos.	71
4.6 Tipos de Anodos Galvánicos	72
4.7 Factores que Afectan el Funcionamiento del Anodo	76
4.8 El Efecto de la Densidad de Corriente So- bre el Anodo	77
4.9 Magnesio como Anodo Galvánico	79

4.10	Composición de Anodos de Magnesio y su <u>Im</u> <u>portancia</u>	84
4.11	El Efecto de la Composición Sobre el Fun- cionamiento del Anodo	85
4.12	Aleaciones de Base Magnesio Usadas como - Material Anódico	87
4.13	El Efecto de las Impurezas	90
4.14	Anodos Comerciales de Aleaciones de Magne <u>sio</u> Fabricados por Dow Chemical Company..	95
5.-	EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LA EFICIENCIA ANODICA DE ANODOS GALVANICOS DE MAGNESIO - EN AGUA DE MAR	100
5.1	Antecedentes	100
5.2	Desarrollo Experimental	102
6.-	CONCLUSIONES	123
7.-	BIBLIOGRAFIA	126

1.- INTRODUCCION.

La protección catódica ha encontrado un amplio -- campo de aplicación, en el control de diversos problemas de - corrosión que confrontan muchas industrias. Un elevado porcen- taje de los actuales sistemas de protección catódica que ope- ran en Petróleos Mexicanos, están diseñados a base de ánodos de sacrificio. Por tal motivo es de considerarse importante - el desarrollo del presente estudio, que tiene aplicaciones di- rectas a problemas reales que continuamente se presentan, es- perando sea de utilidad a Petróleos Mexicanos, así como para todos los sitios donde existan y se tenga necesidad de resol- ver problemas de corrosión de esta naturaleza.

Este trabajo inicialmente define el fenómeno de - corrosión y sus fundamentos, enseguida en forma generalizada se menciona los diferentes tipos de corrosión que con más fre- cuencia se presentan; posteriormente describe algunas técni- cas utilizadas para combatir el fenómeno corrosivo y, final- mente, se estudia en forma detallada la naturaleza, caracte- rísticas y comportamiento que deben poseer los materiales des- tinados a utilizarse como ánodos de sacrificio en protección catódica.

El objetivo principal que se persigue, además del

aspecto técnico, es el de tratar que sea un mensaje capaz de despertar interés y conciencia en las mentes jóvenes para --- aceptar el desafío que presentan los problemas de corrosión - que frecuentemente se encuentran, y ayudar a disminuir las -- pérdidas humanas y económicas, así como la fuga de los recursos naturales no renovables causadas por el deterioro de los metales.

2.- FUNDAMENTOS BASICOS DE LA CORROSION.

2.1.- Definición.

Puede definirse a la corrosión como el ataque destructivo de un material -normalmente metálico- por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los productos de la reacción pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Es importante el conocimiento de la naturaleza física y química de estos productos, ya que suelen influir en la velocidad de --- reacción posterior.

Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste, que a menudo se confunden con la corrosión porque casi siempre se presentan juntas.

2.2.- Teoría de la Corrosión.

Es el estudio de los procesos y del mecanismo de los fenómenos físicos o químicos, físicos y químicos, que hacen perder a los materiales o a los metales en particular, su cohesión inicial y cuya acción puede ser ejercida localmente denominándose corrosión selectiva, o en forma general sobre toda la superficie de la pieza sometida a la corrosión, llamándose en este caso corrosión general o desgaste.

2.3.- Bosquejo Histórico de la Corrosión.

En forma sencilla y en orden cronológico se mencionan acontecimientos importantes que jalonan la larga historia del estudio de la corrosión.

1788 - El inglés Austin observa que la alcalinidad del agua se modifica al contacto de un metal que se corroe. Se trata de una observación capital.

1818 - 1819 Guibourg, francés, y el inglés Hall reconocen que la presencia de oxígeno es necesaria para la manifestación de la corrosión de un metal por una solución acuosa; es el primer paso hacia la noción de corrosión electroquímica.

1819 - Thénard, francés, da un esquema electroquímico de la corrosión.

1819 - 1824 Davy, inglés, explota el nuevo camino y realiza las primeras protecciones catódicas. Utiliza ya los ánodos de zinc.

1834 - 1838 Mallet y Faraday hacen progresos en el establecimiento de las leyes que rigen la corrosión. De estos dos ingleses, Faraday es el más conocido, sin embargo Mallet colaboró valiosamente y en 1872 aún seguía experimentando.

1844 - El proceso electroquímico no tiene ya destructores y el alemán Gmelin insiste en el proceso de oxidación que acompaña a los fenómenos de corrosión.

Difícil sería citar a todos los pioneros y rendirles el debido homenaje, pero el futuro demostrará que estos -precursores analizaron con gran mérito los fenómenos de corrosión, pues sólo disponían de medios muy elementales y las síntesis modernas que tratan de los fenómenos de corrosión clasificando todos los elementos adquiridos en esta primera mitad del Siglo XIX, yuxtaponiendo sus estudios, indican que cada uno aportó una contribución valiosa.

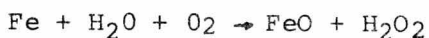
Las teorías de la corrosión aparecen no encuadradas en el laboratorio sino bajo el mecenazgo de la industria en los últimos años del Siglo XIX.

Seis teorías valiosas verían la luz sucesivamente; las últimas entraron ya en el campo industrial y no fueron especulación pura. Estas teorías sólo tienen un defecto: el de tratar, cada una, un punto particular del problema de conjunto. Fue preciso que Evans se ocupara de ellas para que se realizara la síntesis.

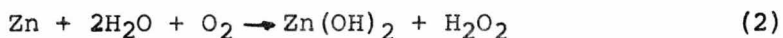
a).- 1888 - 1908. Teoría de la corrosión debida a los ácidos.- Al CO₂ se le hace responsable de la corrosión del fierro según la opinión del ingles Calvert. Friend se opone a ella.

b).- 1882 - 1906. Teoría de la corrosión debida al peróxido de hidrógeno (Traube).

Por ejemplo:



(1)



Es una forma particular de la corrosión por oxidación, probablemente, la teoría menos válida de las expresadas, aunque sea imposible rechazarla por completo.

c).- 1903. Aplicación de los estudios de Nernst a la explicación de los fenómenos de corrosión.- Se trata de la teoría de origen alemán, base de la corrosión admitida como de origen electroquímico. Los americanos Whitney y Cushman son sus autores. Fue la más fecunda, pues se aplica tanto a micropares como a los macropares de corrosión y justifica los casos de no corrosión que se deducen de los fenómenos de polarización.

d).- 1916. Refundamentación de la teoría electroquímica de la corrosión. Vemos aparecer los elementos de la teoría de Evans, de fecha posterior.- Continuando los trabajos de 1830 del francés Marianini, el americano Aston comienza a suponer la acción de la aereación diferencial.

e).- 1921. Teoría coloidal de la corrosión.- El inglés Friend es el autor de esta teoría; los coloides se consideran como un factor de inhibición y su ausencia permite la corrosión. Aún es una teoría válida en ciertos casos particulares.

f).- 1923. Llegamos por fin al "padre de la anti-corrosión moderna": el inglés U. R. Evans que, generalizando

la noción de aereación diferencial, permitió explicar válidamente, y por consiguiente resolver, la mayoría de las dificultades.

Observemos en fin que los inhibidores se conocen desde 1900 y que la protección catódica, rechazada por peligrosa de 1894 a 1920, evolucionó a pasos agigantados cuando aparecieron los rectificadores de corriente de semiconductores y cuando el magnesio, utilizado como ánodo reactivo, se tornó hacia 1941, en competidor del zinc.

2.4.- Importancia del Estudio de la Corrosión.

La importancia del estudio de la corrosión es doble. En primer lugar figura el aspecto económico, que comprende la reducción de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o ruptura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, cascos de buques, estructuras marinas, etc.

En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales cuya reserva mundial es limitada y, cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que acompañan a la producción y montaje de las estructuras metálicas. No menos importante es el ahorro de potencial humano que se emplea en diseñar y reconstruir los equipos me-

tálicos corroídos, que de otra manera sería utilizado para -- otros fines útiles a la sociedad.

El motivo principal de la investigación de la co-- rrosión se deriva en la actualidad del factor económico.

Las pérdidas económicas se dividen en:

A.- PERDIDAS DIRECTAS: Los costos de reponer es-- tructuras y maquinaria corroída o sus partes componentes.

B.- PERDIDAS INDIRECTAS:

a).- Interrupciones en la producción.- Reponer -- una tubería corroída en una refinería de petróleo puede cos-- tar miles de pesos, pero la interrupción de producción, como consecuencia de la avería en la tubería o equipos, puede al-- canzar pérdidas más cuantiosas por hora.

b).- Pérdidas de Producto.- Aquí podemos incluir las pérdidas de petróleo, gas o agua que se producen a través de la tubería corroída, hasta la localización y reparación de la falla.

c).- Pérdidas de Rendimiento.- Tal ocurre como -- consecuencia de la formación de capas acumuladas de productos de corrosión que disminuyen la transmisión de calor, o por la formación de herrumbre en el interior de las tuberías que pro-- ducen obstrucciones parciales y obligan por lo tanto a aumen-- tar la capacidad de bombeo en las redes de conducto.

d).- Contaminación de los Productos.- Una pequeña

cantidad de cobre recogido por la ligera corrosión de una tubería de este material o de una instalación de latón, que a margen del efecto que aquí se describe puede ser resistente y duradera, puede estropear todo el jabón producido en un lote. Las sales de cobre aceleran el proceso de arranciamiento de jabones y acortan el tiempo que pueden permanecer almacenados antes de su venta. De igual manera, la acción de algunos metales en cantidades del orden de pequeñas trazas, pueden alterar el color de tintes y colorantes.

e).- Sobrediseño.- Este factor es común en el diseño de recipientes de reacción, calderas de tubos condensadores, vástagos de bombas de extracción de pozos petrolíferos, tuberías enterradas, tanques de agua y estructuras marinas. Debido a que se conocen las velocidades de corrosión o porque los métodos para el control de la corrosión son dudosos, se recurre con frecuencia a proyectar los equipos o instalaciones varias veces más fuertes de lo requerido por las presiones normales de trabajo o tensiones aplicadas, con objeto de asegurar una duración razonable. Con conocimiento apropiado de la corrosión se puede hacer un cálculo más exacto de la vida del equipo y simplificar el diseño en lo que se refiere a materiales y trabajo.

Un ejemplo típico de sobrediseño lo tenemos en la instalación de oleoductos enterrados, que están diseñados para resistir presiones superiores a las de trabajo como margen de seguridad.

De manera similar es normal sobrediseñar los vás-
tagos de las bombas extractoras de pozos de petróleo, para in-
crementar la vida de servicio retrasando el fallo final debi-
do a la corrosión por fatiga. Si se elimina el factor corro-
sión, se podrían reducir las pérdidas por lo menos en un 50%.

Aunque es difícil llegar a una estimación razona-
ble de las pérdidas totales que originan las pérdidas indirec-
tas, ni aún dentro de un solo tipo de industria, es obvio que
son una parte sustancial del tributo económico impuesto por -
la corrosión. Las pérdidas indirectas son aún más difíciles -
de establecer en los casos de pérdida de salud o vida por ex-
plosiones, fallas imprevistas de instalaciones químicas, acci-
dentes de aviación, ferrocarril o automóvil, debido a fallas
repentinas por corrosión de piezas importantes, ya que enton-
ces su valor va más allá de toda interpretación posible en --
términos de dinero.

2.5.- Tipos de Corrosión.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas for-
mas, pero su clasificación generalmente se basa en cualquiera
de los tres siguientes factores:

a).- Naturaleza de la sustancia corrosiva.- La co-
rrosión puede ser clasificada como húmeda o seca. Para la pri-
mera se requiere un líquido o humedad mientras que para la se-

gunda las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

b).- Mecanismo de corrosión.- Este comprende las reacciones electroquímicas o bien las reacciones químicas.

c).- Apariencia de metal corroído.- La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie o bien puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.

Por lo indicado anteriormente se ve la necesidad de reconocer en primer lugar, las diferentes formas en las que se presenta la corrosión para así tomar las medidas pertinentes que permitan establecer los métodos correctivos para atenuarla, los cuales son mejor comprendidos si se conoce la teoría de la corrosión.

A continuación se mencionan algunos de los muchos tipos de ataque y roturas por corrosión que pueden producirse,

empezando por los que conducen a un rápido deterioro de las piezas metálicas. Posteriormente se describen otras formas especiales de ataque, incluyendo el ataque por los metales líquidos y sales fundidas.

Los daños causados por la corrosión pueden repercutir gravemente en las propiedades mecánicas del metal. La formación de óxido sobre la superficie metálica reducirá, lógicamente, el volumen de metal remanente. Si éste se halla bajo carga, se elevará la tensión aplicada al metal. Lo mismo sucederá si el metal está sometido a disolución. En cualquier caso, el material se rompe al ser sobrepasada su resistencia a la tracción. Aparte de estas consideraciones generales, existen tipos especiales de rotura que sólo aparecen bajo determinadas condiciones corrosivas o que son agravadas considerablemente por la presencia de medios corrosivos. Constituyen éstas la fuente de numerosas fallas estructurales y son:

(1).- AGRIETAMIENTO POR CORROSION BAJO TENSION.-

Muchas aleaciones experimentan agrietamiento en ciertos medios corrosivos cuando están sometidas a fuerzas externas o tensiones residuales. La tensión puede ser bastante inferior al esfuerzo mínimo de deformación permanente. Para la mayoría de las aleaciones no parece existir un "umbral" de tensión por debajo del cual deje de presentarse el fenómeno. El agrietamiento por corrosión bajo tensión es propio de las aleaciones,

aún cuando se hayan citado casos de metales "puros" que lo -- han presentado, explicables probablemente por las impurezas - residuales contenidas en el metal. La rotura ocurre frecuente-- mente sin la aparición de señales previas de corrosión que pu-- dieran servir de aviso.

El medio específico responsable del agrietamiento es altamente específico para cada aleación, así está indicado en la Tabla I para algunas de ellas.

TABLA I

Ejemplos comunes de sistemas de corrosión bajo tensión.

Aleación	Medio	Tipo de agrietamiento
18 Cr - 8 Ni	Cl^-	Transgranular
Aceros	OH^-	Intergranular
70 Cu - 30 Zn	NH_4^+	Transgranular a bajo pH
	Algunas aminas	Intergranular en solu-- ciones neutras
Al - 7% Mg	Cl^-	Intergranular
Aleaciones de Mg	Cl^-	Transgranular e intergra-- nular.
Acero dulce	NO_3^-	Intergranular
	OH^-	Intergranular
Cu - P, Cu - Al	NH_4^+	Intergranular
	Algunas aminas	
Latones B	Cl^-	Transgranular
	NH_4^+	Intergranular
$\text{Cu}_3 \text{Au}$	FeCl_3	Intergranular

El agrietamiento por corrosión bajo tensión es un fenómeno combinado. Requiere tanto de la acción de una fuerza tensora, como de la presencia de un medio corrosivo específico. La supresión de cualquiera de estos factores evitará la iniciación de grietas o detendrá las que ya estén propagándose.

El primer paso de la corrosión de una probeta bajo tensión expuesta al medio corrosivo, debe ser la eliminación de la película de óxido. Ello se traduce frecuentemente por cambios en el potencial. Una vez ha quedado expuesto el metal desnudo, éste sufre ataque con formación de algún tipo de picadura.

El mecanismo posterior de propagación de la grieta ha sido objeto de gran número de investigaciones y, si bien no se ha obtenido una respuesta definitiva, parece probable que no exista un mecanismo común para todos los diferentes sistemas de aleaciones y medios corrosivos que produce el agrietamiento.

La importancia de la magnitud de la fuerza en el agrietamiento por corrosión bajo tensión, se pone de manifiesto en la figura 1 donde el tiempo necesario para la rotura de probetas policristalinas se presenta gráficamente frente a fuerzas aplicadas. Este tipo de curva, que muestra un cambio de pendiente ("una rodilla"), es llamada a veces "curva de fa

tiga estática", aún cuando el nombre puede motivar confusio--
nes. Se encuentran estas curvas en los estudios de corrosión
bajo tensión de los aceros inoxidable austeníticos. Para al-
gunos de estos aceros, la "rodilla" se presenta a un valor de
la fuerza aplicada que corresponde aproximadamente al esfuer-
zo mínimo de deformación permanente, pero para otros la "rodi-
lla aparece antes.

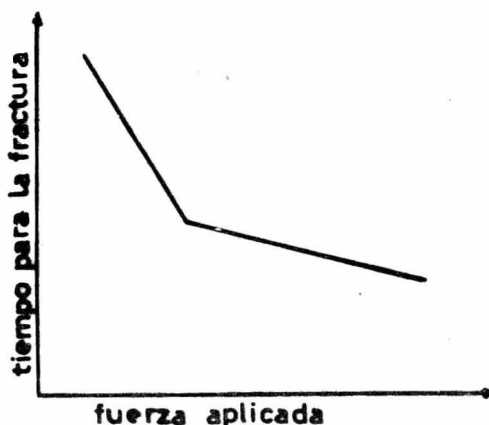


Fig. 1. Variación del tiempo para la fractura en función de la fuerza aplicada en el caso del acero 18-8, en una solución de $MgCl_2$ al 42% en peso.

(2).- AGRIETAMIENTO POR HIDROGENO.- Algunas aleaciones sufren rotura bajo tensión en medios corrosivos a consecuencia de la entrada de átomos de hidrógeno en la red de la aleación. Este fenómeno se conoce como "agrietamiento por hidrógeno" o "fragilidad de hidrógeno".

La protección catódica puede evitar el agrietamiento por corrosión bajo tensión, puesto que la disolución anódica interviene durante una parte, al menos, del proceso de propagación de la grieta. En contraposición, la polarización catódica induce el agrietamiento por hidrógeno, ya que lo produce. Ello permite diferenciar los dos procesos.

El agrietamiento por hidrógeno se presenta ordinariamente en los aceros ferríticos y martensíticos en medios conteniendo sulfuros, por ejemplo, en relación con los pozos petrolíferos. El ión sulfuro dificulta el desprendimiento de hidrógeno, que tiene que migrar, probablemente en forma atómica, dentro del metal.

El efecto del hidrógeno ha sido investigado a través de experimentos de carga catódica.

El hidrógeno no parece modificar el módulo elástico del material. La fragilidad es un proceso reversible, ya que una probeta cargada con hidrógeno puede irlo perdiendo gradualmente. A temperaturas muy bajas no existe fragilidad de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno que puede retener una red es muy superior al límite de solubilidad, sobre todo si el material se ha trabajado en frío. Parece congregarse en las cavidades y grietas asociadas a regiones de deformación triaxial dentro de la red.

Las grietas son preferentemente intergranulares y

se inician en los puntos donde la superficie queda expuesta a las mayores fuerzas tensoras.

Los aceros austeníticos intensamente trabajados - en frío pueden experimentar agrietamiento por hidrógeno, además de agrietamiento por corrosión bajo tensión. Tanto la polarización anódica como catódica acortan el tiempo de rotura de este material. Los aceros de alta resistencia mecánica son particularmente propensos a la fragilización, y deben soldarse con el mayor cuidado. Algunos sufren rotura incluso al ser sometidos a tensión en atmósferas húmedas.

Una característica relevante de la fragilización por el hidrógeno, es la de presentarse sólo a bajas velocidades de deformación. Es probable que el hidrógeno tenga que difundirse dentro de la red hacia la región deformada de la punta de la grieta, en cuyo caso una rápida deformación no dará tiempo a dicho movimiento.

No siempre es fácil diferenciar el agrietamiento por hidrógeno del agrietamiento por corrosión bajo tensión, - especialmente tratándose de materiales ferríticos y martensíticos. La polarización catódica, como se ha mencionado ya, su ministra un camino, pero a veces los resultados no son del to do concluyentes. Es posible que la corrosión electroquímica - desarrolle picaduras o muescas concentradoras de tensiones so bre los aceros martensíticos expuestos, por ejemplo, el agua

a elevada temperatura, pero las verdaderas grietas, que si---
guen trayectoria en línea recta, sin ramificaciones, y perpen-
diculares a la fuerza aplicada, podrán ser debidas a alguna -
forma de fragilización por el hidrógeno. Estas grietas avan--
zan rápidamente.

La rápida rotura de los materiales férreos, debi-
da a la fragilización de hidrógeno o quizá al agrietamiento -
caústico, constituye un serio peligro. Pueden sobrevenir fa--
llas catastróficas sin previo aviso. El agrietamiento de los
materiales no férreos ocurre en medios específicos que en oca-
siones pueden evitarse, y otras veces cabe el recurso de uti-
lizar aleaciones más seguras. Es mucho más difícil evitar la
rotura de los materiales férreos, en particular de los aceros
de alta resistencia mecánica, cuando aquélla está motivada --
por la fragilidad de hidrógeno, puesto que muchos medios acu-
sos pueden originarla.

Aunque es posible la existencia de hidrógeno mole-
cular dentro de las cavidades en que podrá desarrollar gran--
des presiones, la opinión general, apoyada en ciertas pruebas
es que el hidrógeno atómico migra a la región deformada donde
causa la fragilización. El mecanismo no está claro. Una expli-
cación es que el hidrógeno debilita las fuerzas de unión de -
la red metálica en la zona punta de la grieta. Puede acumular-
se en las dislocaciones e impedir la deformación plástica, de

suerte que en la punta de la grieta se alcance la tensión de rotura antes de que se produzca cualquier deformación permanente. Existen otras aplicaciones, sin embargo ninguna está plenamente fundamentada.

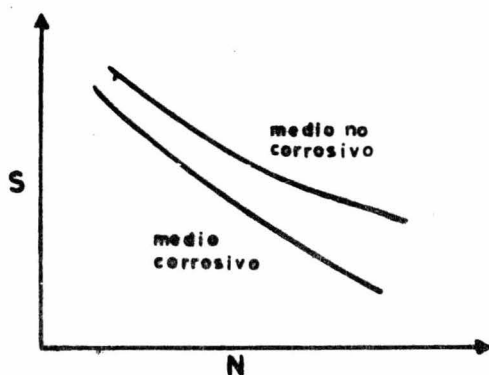
(3).- CORROSION POR FATIGA.- Cuando un metal está sometido a fuerzas alternativas o fluctuantes existe el riesgo de que se desarrollen en él grietas, las cuales se propagan gradualmente a través de todo el material. Esta fractura ha recibido el nombre de "rotura por fatiga".

La presencia de un medio corrosivo acelera el proceso de agrietamiento. En la figura 2 está representada la curva fuerza media aplicada frente al número de ciclos necesarios para la fractura, conocida comúnmente como "curva s/n", para un metal en un medio no corrosivo, junto con la del mismo metal en un medio agresivo que facilita la rotura. Por ejemplo, la vida del cobre sometida a fatiga es mayor bajo vacío que en una atmósfera de oxígeno, mientras que la del aluminio se acorta en presencia de humedad. El efecto se detecta aún en medios muy poco agresivos.

Durante el proceso de fatiga el metal se desliza a lo largo de los planos de translación en los que hay nucleación de grietas después de haber transcurrido tan solo el 5%, aproximadamente, de la vida total. Es posible que los escalones formados cuando la región cizallada emerge a la superfi-

cie expongan nuevo metal desnudo, que se oxidará rápidamente; al invertirse el ciclo, la capa de óxido será arrastrada hacia el interior del metal, donde interferirá con el proceso de deformación, disminuyendo el tiempo para la rotura y ayudando al proceso metalúrgico normal de fatiga. Por consiguiente, la fatiga a la atmósfera corriente constituye una forma suave de fatiga con corrosión, si bien debe recalcar que la fatiga ocurre también en atmósferas completamente no agresivas.

Fig. 2. Forma típica de una curva s/n para un metal en un medio no corrosivo y en un medio corrosivo bajo idénticas condiciones de ensayo.



En soluciones acuosas la polarización anódica intensifica la fatiga con corrosión, y la polarización catódica la retarda, a menos que el material sea susceptible al agrietamiento por hidrógeno. Probablemente los escalones emergentes de deslizamiento recientemente formados representan lugares de alta actividad anódica, donde la situación es bastante parecida a la existente en la punta de una grieta de corrosión bajo tensión. Para eliminar la fatiga se han utilizado

inhibidores anódicos, pero pueden resultar peligrosos en la práctica si existen regiones apartadas a las que no llega el inhibidor. En éstas podrán desarrollarse grietas, y es posible que la concentración de tensión en los vértices de las grietas, que se formarán en pequeño número, sea mayor que si toda la superficie estuviera cubierta de ellas. Bajo estas condiciones de inhibición incompleta podrá acortarse la vida contra la fatiga.

En la práctica, la fatiga con corrosión ocurre bajo muchas circunstancias. Por ejemplo, los recalentadores de vapor son propensos a sufrir roturas en los sitios donde se produce una barrera de vapor entre la pared y el agua del tubo. La temperatura de la pared se eleva hasta que la película de vapor se deshace y permite el contacto del agua, a menor temperatura con el tubo. Las fluctuaciones de temperatura de la pared metálica crean las condiciones para un proceso de fatiga. Bajo estas mismas condiciones son posibles, igualmente, el agrietamiento cáustico y el agrietamiento por hidrógeno.

La forma más corriente de prolongar la vida de los metales contra la fatiga consiste en poner su superficie bajo fuerzas de comprensión, por ejemplo, mediante chorreado con perdigones. La fatiga con corrosión se reduce asimismo mediante la aplicación de recubrimientos, como zinc sobre acero; mediante la aplicación de pinturas y, evitando entre otras co

sas, los resquicios donde pudieran iniciarse picaduras y toda muesca concentradora de tensiones.

Debe tenerse cuidado en la protección contra la fatiga. Las capas depositadas electrolíticamente se suelen hallar sometidas a fuerzas tensoras, mientras que sólo las de compresión superficial mejoran la vida contra la fatiga. Se han desarrollado baños especiales para la electrodeposición de capas que estén bajo tensiones de compresión. Algunas capas pueden dar protección galvánica, pero si la reacción catódica es la liberación de hidrógeno, como cuando se trata de medios ácidos o metales muy activos, aquél puede penetrar en el metal y acortar su vida. Por la misma razón, la protección catódica no es muy efectiva en medios ácidos, y puede ser incluso perjudicial. El anodizado parece acortar la vida contra la fatiga del aluminio. También se ha encontrado desventajoso el pulido electrolítico. Al aplicar recubrimientos metálicos, químicos o pinturas debe evitarse dejar discontinuidades que motiven un ataque considerable sobre un pequeño número de sitios. Este aspecto debe tenerse siempre en cuenta en toda forma de protección, pero con la fatiga los problemas son especiales, ya que la superficie está siendo continuamente deformada.

(4).- AGRIETAMIENTO POR MERCURIO.- El aluminio y sus aleaciones, así como las aleaciones de cobre, experimen--

tan fácilmente agrietamiento intergranular en presencia de --mercurio. Es necesaria la existencia de tensiones internas o la aplicación de fuerzas externas. Este fenómeno del agrietamiento por mercurio aparece frecuentemente asociado al agrietamiento por corrosión. Requiere de una fuerza de tracción o de torsión. Da lugar a relaciones semejantes entre fuerza y tiempo para la rotura como en el caso del agrietamiento por --corrosión. Sin embargo, la velocidad de propagación es mucho más alta.

Una explicación común es que el mercurio abate*la energía superficial de los granos, lo que permite a las grietas propagarse cuando la disminución en energía superficial --es igual al trabajo realizado en su propagación. También parece ser importante la energía del borde de grano, así como que coincidan las direcciones de deslizamiento de granos conti---guos. Cuando éstas se diferencian poco, es menos probable el agrietamiento. La reacción entre el mercurio y el metal está condicionada por la carga relativa entre ambos, como lo de---muestra el hecho de que la vida contra la fatiga de probetas policristalinas de zinc o de cobre aumenta si el mercurio actúa de cátodo del par metálico.

El mercurio debe alcanzar la punta de la grieta. Cuando este proceso es el más lento, un aumento en la presión hidrostática sobre el mercurio, favorecerá el agrietamiento --

al forzar a dicho metal dentro de la grieta. Deben existir barreras en los cristales que traben las dislocaciones e induzcan el agrietamiento. Probablemente esta es la función de los bordes de grano. En la práctica, las soluciones diluídas de nitrato mercurioso se utilizan para comprobar si se han eliminado completamente las tensiones internas introducidas durante el estirado en frío de los tubos de latón. En caso negativo, cuando no se ha aplicado el recocido apropiado, las tensiones residuales del trabajado en frío causarán el agrietamiento del latón.

Otros metales en estado líquido, tales como galio, bismuto y estaño tienen efectos similares.

(5).- OTRAS FORMAS DE ATAQUE.

A).- Efectos del Medio en las Propiedades Mecánicas.- El medio que rodea al metal no influye sólo en el agrietamiento por corrosión y en la fatiga con corrosión, sino que puede tener además otros efectos sobre las propiedades metálicas.

En primer lugar, la presencia de una película de óxido puede elevar el punto de fluencia del material, probablemente por impedir la emergencia de dislocaciones y la formación de escalones o bandas de deslizamiento.

Las moléculas polares se combinan con los metales alterando sus propiedades mecánicas. Ciertos agentes de ac---

ción superficial, por ejemplo, el ácido oléico o alcohol etílico son sustancias que favorecen la fluencia del estaño, -- del cobre y del plomo. El efecto varía con la concentración. Al aumentar ésta, disminuye la resistencia a la fluencia y se incrementa la velocidad de fluencia, pero llega un momento en que se produce una inversión, a concentraciones que parecen -- corresponder a la formación de una monocapa. La magnitud del efecto depende de la longitud de las moléculas y varía con la temperatura de ensayo y velocidad de deformación.

A estos resultados y a los de otros experimentos en soluciones acuosas, bajo condiciones en que no es posible la formación de una película de óxido, se les ha dado una interpretación de tipo físico, que guarda relación con los fenómenos de adsorción responsables de la formación de microgrietas.

La obstrucción de las fuentes de dislocaciones en la superficie y el bloqueo de las dislocaciones originadas en el interior del metal a consecuencia de una película superficial, son mecanismos posibles que pueden explicar la mayoría de los efectos de "fortalecimiento".

B).- Corrosión por Picaduras.-- Este tipo de corrosión, ocurre siempre que la película protectora de óxido sobre el metal sufre ataque local, siendo, por lo demás, suficientemente estable frente a la solución para evitar un ata--

que generalizado de la superficie metálica.

Las picaduras se inician en los puntos donde son probables las discontinuidades en la película de óxido y cuando las condiciones del medio ambiente son propicias para el fenómeno. Este mecanismo también se presenta cuando organismos marinos u otros sedimentos se adhieren en pequeñas áreas de la superficie metálica, originando una discontinuidad superficial.

No son corrientes las picaduras sobre el cobre, aunque determinadas partículas y organismos marinos pueden iniciarla mediante ataque de aereación diferencial. Roturas en la capa carbonatada de baja resistencia, dejada durante la operación de estirado en la fabricación de los tubos de cobre, pueden dar lugar también a formación de picaduras.

Los aceros inoxidables sufren intenso picado en presencia de cloruros y bromuros en soluciones aereadas, en las que se conservan el estado pasivo. Bajo condiciones de deaereación no aparecen picaduras, y en su lugar es posible un fuerte ataque generalizado sobre toda la superficie. Los nitratos y los álcalis inhiben generalmente la iniciación de picaduras, pero también en ocasiones pueden agravar las picaduras ya existentes.

C).- Corrosión por Metales Líquidos y Sales Fundidas.- La corrosión por un metal líquido depende de la veloci-

dad y la variación de temperatura a través del sistema, además de otros factores. El metal líquido puede disolver a un elemento; por ejemplo, el bismuto y el litio, fundidos disuelven el níquel del acero inoxidable o pueden penetrar a lo largo de los bordes de grano, como el agrietamiento por mercurio del latón alfa. Es posible una transferencia térmica de metal desde las regiones calientes a las regiones más frías, en las que el metal soluto tiene una menor solubilidad. La transferencia del metal puede acaecer también cuando, de no existir un gradiente de temperatura, en su lugar se establece un gradiente de actividad. El ataque depende de gran número de factores. Son factores importantes las solubilidades mutuas de los dos metales, o de los dos con un tercero, la presencia de impurezas, la formación de compuestos intermetálicos y la velocidad de difusión de los elementos presentes.

El ataque por sales fundidas sobreviene si el metal es soluble en ellas o si se oxida a iones metálicos. Los metales nobles tienden a ser solubles en los cloruros alcalinos fundidos, pero, por lo general, los metales sólo son solubles en sus propias sales. Existe poca información al respecto. Como en el caso de la corrosión por metales líquidos, puede producirse la transferencia térmica de metal mediante su disolución en la región de alta temperatura y posterior depósito en la región de más baja temperatura.

D).- Corrosión en los Bordos de Grano.-- El borde de grano en un metal puro es más propenso al ataque que el -- propio grano. Ello es de utilidad para el ataque metalográfico. En los bordes de grano los átomos se encuentran flojamente empaquetados, a diferencia de los que ocupan posiciones regulares en el interior de la red cristalina. La energía superficial de los bordes de grano puede explicar su mayor velocidad de disolución respecto a la del resto del material.

Los bordes de grano de los metales habitualmente empleados son, además, lugares en los que concurren otros fenómenos que producen reacciones de corrosión, cuyos efectos -- se suman a los de la naturaleza intrínseca de los bordes de -- grano.

Las impurezas desempeñan un papel muy importante en el ataque de los bordes de grano, por su tendencia a segregar en tales lugares. El ataque se produce si el material en el borde de grano es anódico respecto a los granos o si proporciona una superficie de baja sobretensión para la reacción catódica, por ejemplo, liberación de hidrógeno, en cuyo caso el ataque se localiza sobre una región inmediatamente vecina al borde de grano, como en el caso del fierro en aluminio. -- Los precipitados que se forman en los bordes de grano son asimismo importantes, en particular se crean pilas locales, como en el caso de agrietamiento intergranular de la soldadura.

Un cuidadoso tratamiento térmico puede hacer mínimo el ataque intergranular de las aleaciones de aluminio y de los aceros inoxidable austeníticos, que tienen propensión a esta forma de ataque. Otros muchos materiales manifiestan grados variables de ataque de los bordes de grano. Este ataque, unido a la aplicación de una fuerza tensora, puede dar lugar a fallos muy rápidos. El agrietamiento intergranular proviene generalmente de la presencia de bordes de grano de material - activo, y puede estar determinado por la rotura de la pérdida protectora de óxido.

E).- Corrosión por Frotamiento.- Está causada por dos superficies frotando una contra la otra. Es posible, siempre que haya vibración, ya que el producto de corrosión se -- elimina continuamente, y el incesante consumo de metal produ- ce un intenso desgaste e incluso la rotura completa de la pieza. El frotamiento suele estar asociado a la rotura por fati- ga.

Sobre los materiales férreos se forma un polvo de óxido de color pardo, designado a menudo por su aspecto como "cacao". La cantidad producida decrece al incrementarse la humedad y la temperatura, aunque este último punto ha sido poco estudiado. En atmósferas inertes se producen películas de fierro, y a bajas presiones puede ocurrir una verdadera unión o soldadura. Generalmente los metales blandos sufren mayor daño

que los metales duros.

El mecanismo de la corrosión por frotamiento no - está aún definitivamente aclarado. Al principio, cuando los - dos metales establecen contacto, se sueldan entre sí las partes más salientes de sus superficies. El movimiento oscilatorio desgarrará el metal en tales lugares, y se produce un desgaste por adherencia. Ambas superficies se oxidan y las partículas residuales que se liberan causan el desgaste, por -- abrasión, de las superficies sometidas a frotamiento. La continua reoxidación de éstas, provoca un gradual consumo de metal. La humedad tiende a reducir la fricción, probablemente -- por actuar como lubricante, mientras que un incremento de temperatura es a menudo beneficioso por razones no aclaradas.

Las superficies fosfatadas que contienen aceite, los lubricantes corrientes y los depósitos de metales blandos contribuyen a reducir la corrosión por frotamiento de superficies que necesariamente tienen que rozarse. En otros casos, convendrá impedir el frotamiento de las partes metálicas por medio de un apretado ajuste mecánico.

(6).- CORROSION GALVANICA.- La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales o aleaciones diferentes se hallan en contacto físico y eléctrico. Este tipo de corrosión es muy común en plantas industriales debido a la necesidad - del uso de diferentes materiales metálicos que desempeñarán

variadas funciones. La diferencia de potencial entre ellos, - motiva que se inicie el ataque a una velocidad que depende -- grandemente de las reacciones de superficie de ambos materiales.

La corrosión galvánica se presenta cuando se tienen las siguientes condiciones:

1.- Cuando se conectan metales diferentes, el más activo o metal anódico se corroe más rápidamente, mientras -- que el metal más noble o metal catódico tiende a protegerse.

2.- A medida que la diferencia de potencial entre los dos metales se incrementa, la corrosión galvánica también aumenta. Ejemplos de corrosión galvánica se presentan cuando se conectan tuberías de aluminio y de fierro que dan como resultado una mayor velocidad de corrosión en la tubería de aluminio. En los cambiadores de calor donde los tubos generalmente son de cobre, mientras que el resto del cambiador de calor es de acero. En estas condiciones, la parte de acero funciona anódicamente disolviéndose mientras que los tubos de cobre -- funcionan catódicamente protegiéndose.

Otra variable que influye sobremanera en la velocidad de corrosión galvánica, es la relación de área catódica a área anódica, a medida que esta relación aumenta, la velocidad de corrosión se acelera.

La corrosión galvánica se detecta e identifica --

por las tres condiciones siguientes:

a).- Presencia de dos metales electroquímicamente diferentes.

b).- Contacto eléctrico entre los dos metales diferentes.

c).- Los metales deberán estar expuestos a un --- electrolito común.

La serie electromotriz es muy importante para predecir si dos metales, en las condiciones antes mencionadas, darán lugar a corrosión galvánica, el sentido y la magnitud de la velocidad de corrosión. Sin embargo, no debe olvidarse que la serie electroquímica de potenciales normales de electrodo fue confeccionada midiendo la diferencia de potencial entre un metal que está en contacto con una solución de sus iones cuya actividad es la unidad y el de un electrodo de referencia de hidrógeno, condiciones que no se presentan en los problemas prácticos, ya que el electrolito no contiene normalmente iones de actividad unitaria, además de que la superficie metálica casi siempre está cubierta en gran parte por una película de óxido. Por estas razones los potenciales normales de electrodo de la serie electroquímica deben usarse con sumo cuidado. Por ejemplo, el aluminio está situado debajo del --- zinc y debería ser anódico respecto a él, sin embargo, en la práctica no ocurre así, el zinc protege anódicamente a el alu

minio que se halla cubierto por una película de óxido.

Las películas superficiales influyen en la efectividad de un electrodo. Un metal desnudo funciona mejor como cátodo que si se encuentra cubierto de óxido que, además de interferir posiblemente en la liberación de hidrógeno, introduce una resistencia adicional al circuito electroquímico. -- Por tanto tendrá cierta importancia la estabilidad del óxido frente a la solución.

La corrosión galvánica puede presentarse aún cuando los dos metales no se hallen en contacto. Si una agua débilmente ácida (conteniendo ácido carbónico) fluye por una tubería de cobre y pasa finalmente a un tanque galvanizado, es probable que el cobre disuelto de la tubería y llevado por el agua se deposite sobre la superficie del tanque formando cátodos de cobre, cuya acción produce un ataque localizado del recubrimiento de zinc.



Por consiguiente, aún cuando dos metales se mantengan aislados, puede ocurrir corrosión galvánica si los productos de corrosión del metal catódico se depositan sobre el metal anódico, reduciéndose al estado metálico. Otro ejemplo es fierro y aluminio.

Existen varias formas de evitar la corrosión galvánica y pueden aplicarse en forma aislada o combinada y, na-

turalmente, los métodos de prevención se basan en el conocimiento del mecanismo de la corrosión.

Los métodos para prevenir este tipo de corrosión son:

1.- Evitar el uso de dos metales diferentes siempre que sea posible. Si esto no es práctico, tratar de usar metales que estén lo más cercano posible en la serie galvánica.

2.- Es necesario evitar una relación de áreas desfavorable.

3.- Si se utilizan metales diferentes, se deben aislar eléctricamente uno del otro mediante juntas de aislamiento.

4.- Si se necesita utilizar metales diferentes y no pueden ser aislados, las partes anódicas deberán ser diseñadas de manera que puedan ser reemplazadas fácilmente o construirlas de material más grueso, a fin de alargar la vida del equipo bajo los efectos de la corrosión.

(7).- CORROSION ATMOSFERICA.- Con el nombre de corrosión atmosférica es conocido el fenómeno del deterioro o destrucción de un metal por la atmósfera del medio donde se encuentra.

Dos factores importantes que determinan la magnitud de la corrosión atmosférica son el grado de humedad y la

composición de la atmósfera.

Existe generalmente una humedad crítica, correspondiente a condiciones de condensación, a partir de la cual la corrosión atmosférica aumenta de modo muy considerable. -- Cuanto mayor sea la contaminación atmosférica, tanto más agresiva será la película de humedad condensada.

Pequeñas partículas como carbón y polvo de cenizas, que se encuentran como contaminantes atmosféricos, actúan como puntos de nucleación del ataque corrosivo. Las atmósferas contaminadas contienen frecuentemente azufre y sus óxidos. Los gases están disueltos en la humedad, y algunas superficies metálicas catalizan la oxidación del azufre desde el estado tetravalente al hexavalente. El producto final consiste, principalmente, de ácido sulfúrico. Muchas películas que empañan el metal, formadas en atmósfera, contienen una gran proporción de iones sulfato. El azufre y productos de azufre no oxidados pueden reaccionar con la superficie metálica para formar sulfuros que, o son parcialmente oxidados a sulfato, o estimulan la reacción anódica de modo que aumentan la velocidad de corrosión.

La concentración de cloruros en la atmósfera disminuye rápidamente a partir de los altos niveles existentes sobre la misma costa, a menos que haya un viento dominante -- que los arrastre hacia el interior. Los cloruros muestran una

gran propensión a iniciar focos de corrosión localizada en la superficie de metales normalmente resistentes, por ejemplo, - aluminio o un recubrimiento de cromo, y pueden producir con - el tiempo profundas picaduras en la pieza metálica.

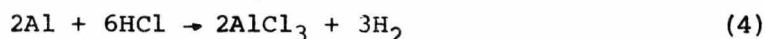
Debido al carácter variable de la contaminación y humedad de la atmósfera, y puesto que algunas de las reacciones en la superficie están condicionadas en gran medida por - el óxido formado en el aire y por la reacción del metal con el anión, es difícil generalizar acerca de las reacciones de metales y aleaciones en las atmósferas.

2.6.- Química y Electroquímica de la Corrosión

A.-Química de la Corrosión.

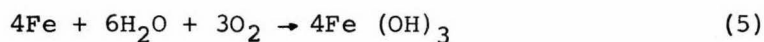
Para poder comprender el fenómeno corrosivo como el resultado de una reacción química, a continuación se mencionan algunos principios elementales de química.

Existen metales, como son Zn, Fe, Al y otros que al ponerlos en contacto con ácidos se atacan rápidamente liberando hidrógeno, de acuerdo a las siguientes reacciones:

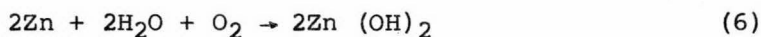


La corrosión de los metales también puede presentarse en medios neutros o alcalinos, como son agua limpia, --

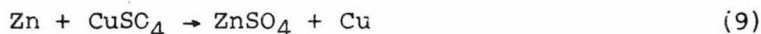
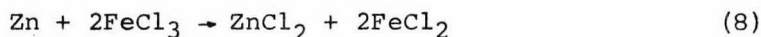
agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión solamente ocurre cuando éstas contienen oxígeno disuelto. La disolución del oxígeno del aire en soluciones acuosas ocurre con cierta rapidez, siendo el aire la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión más común de este tipo es la oxidación del hierro, cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien cuando está en contacto con agua. La reacción que ocurre es:



Cuando el zinc se expone al agua o a aire húmedo, suceden reacciones similares, estas son:



Los metales también pueden ser atacados en soluciones que no contengan oxígeno disuelto o ácidos. Las soluciones en que ocurre corrosión son conocidas como soluciones oxidantes. Ejemplos de este tipo de soluciones son aquellas que contienen sales férricas y cúpricas. La corrosión se presenta como a continuación lo indican las reacciones:



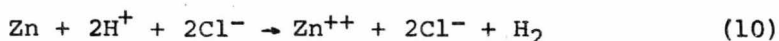
Los iones férricos y cúpricos oxidan el zinc, reduciéndose a su vez ellos a iones ferrosos y cuprosos.

Se conoce como productos de la corrosión a las -- sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión. Es tos productos pueden ser solubles como en el caso del $ZnCl_2$ y del $ZnSO_4$ o insolubles como en el caso del $Fe(OH)_2$ y del Fe_2O_3 .

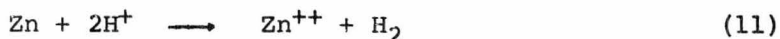
B.- Electroquímica de la Corrosión.

Una reacción electroquímica es aquella en la cual tiene lugar una transferencia de electrones y, por consiguien te es una reacción que involucra el fenómeno de oxidación y - reducción. La corrosión metálica es normalmente un proceso -- electroquímico.

La anterior definición queda totalmente compendi da con una reacción de ejemplo como la disolución de zinc en **HCl**, que puede expresarse como:



que en forma simplificada es:



Durante esta reacción el zinc se oxida de:



denominándose a la reacción como reacción anódica.

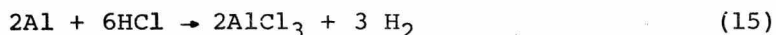
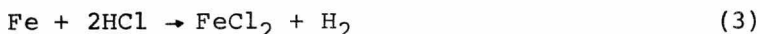
El hidrógeno se reduce de :



denominándose la reacción como reacción catódica.

De lo anterior se concluye que en todo proceso de corrosión se presentan por lo menos dos tipos de reacciones,

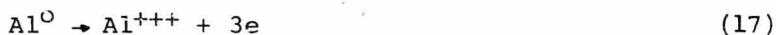
REACCIONES ANODICAS.- Como anteriormente se había mencionado, se entiende por reacción anódica en todo proceso corrosivo, la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, ejemplo de ello son las siguientes reacciones:



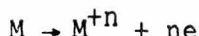
En todas las reacciones anteriores el metal sufre oxidación, correspondiendo a la reacción anódica del proceso de corrosión. El hidrógeno por el contrario, sufre una reducción y representa la reacción catódica del proceso electroquímico.

Las reacciones anteriores ilustran reacciones de corrosión, por lo que podemos escribirlas separadamente como una reacción de oxidación o anódica, y una reacción de reducción o catódica, que se verifican simultáneamente, éstas son:

Reacciones anódicas:



que pueden ser representadas en forma general por la ecuación



donde M representa el metal y n es la valencia del metal (el

número de electrones liberados).

Reacción catódica. En todos estos casos corresponde a la reducción de hidrógeno.



REACCIONES CATODICAS.- Entendiéndose por reacción catódica la parte del proceso electroquímico correspondiente a la reacción de reducción, es posible mencionar varias reacciones de este tipo que se presentan durante la corrosión de los metales.

a) Desprendimiento de hidrógeno



b) Reducción de oxígeno en soluciones ácidas



c) Reducción de oxígeno en soluciones neutras o alcalinas



d) Reducción de iones metálicos



e) Reducción de iones metálicos a metal (depósito de metal)

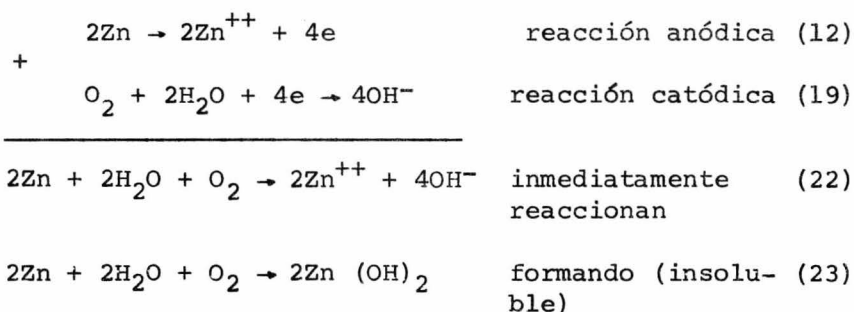


Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones, y todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones cató-

dicas indicadas, unidas con una reacción anódica.

En forma general se puede asumir que casi todos los casos de corrosión pueden reducirse a las ecuaciones mencionadas, ya sea en forma aislada o en combinaciones.

Ejemplo, el Zn se corroe en agua o en aire húmedo de la siguiente manera:



Al considerar la corrosión del Zn en una solución de HCl conteniendo oxígeno disuelto, existe la posibilidad de dos reacciones catódicas, el desprendimiento de hidrógeno y la reducción de oxígeno. Por lo que la velocidad de corrosión del Zn se incrementa. Lo anterior indica que las soluciones ácidas son más agresivas si contienen oxígeno disuelto.

2.7.- Termodinámica y Cinética de la Oxidación.

A.- Termodinámica de la Oxidación.

Cuando un metal se oxida se produce un cambio en la energía libre, ΔG del sistema que es igual al trabajo realizado o absorbido durante el proceso siendo máximo cuando el proceso se verifica reversiblemente. El cambio en la energía

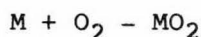
libre del sistema es la "fuerza impulsora" de la reacción y - representa la fracción máxima de energía que puede convertirse en trabajo. Este trabajo debe estar acompañado por una disminución en la energía libre del sistema $\Delta G < 0$, ya que, de lo contrario, la reacción no será espontánea.

El cambio en energía libre, ΔG está representado por:

$$\Delta G = \sum G \text{ (productos)} - \sum G \text{ (sust.reaccionantes)}$$

El cambio en energía libre tipo para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo, esto es, los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno, mientras que los metales no lo son.

Para la reacción:



la constante de equilibrio K_p de la ley de acción de masas es igual a:

$$K_p = \frac{[MO_2]}{[M] [O_2]}$$

donde los componentes entre paréntesis representan las masas activas de las sustancias reaccionantes. Las masas activas - del óxido y del metal sólido se toman iguales a la unidad ya que se encuentran en su estado tipo. La masa activa del oxígeno puede representarse por su presión parcial bajo condicio--nes de equilibrio. Si el oxígeno está en la atmósfera la constante de equilibrio se convierte en

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}$$

La constante de equilibrio de una reacción guarda relación con el cambio de energía libre. Se demuestra de manera simple considerando una mezcla de cuatro gases ideales A, B, C y D, los cuales obedecen la ley $PV = RT$. Dentro de una cámara reaccionan de acuerdo con



En general, el trabajo necesario para cambiar el volumen de un gas de V_1 a V_2 es igual a

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Si las presiones iniciales de los cuatro gases -- son P_A^1 , P_B^1 , P_C^1 y P_D^1 , y las presiones finales P_A^2 , P_B^2 , P_C^2 y P_D^2 , entonces el trabajo realizado hasta alcanzar el -- equilibrio será:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_A^1 P_B^1}{P_A^2 P_B^2} + RT \ln \frac{P_C^2 P_D^2}{P_C^1 P_D^1}$$

que para un proceso espontáneo da $\Delta G = 0$.

Estas expresiones pueden ordenarse del siguiente

modo:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_C^2 P_D^2}{P_A^2 P_B^2} + RT \ln \frac{P_A^1 P_B^1}{P_C^1 P_D^1}$$

pero

$$\frac{P_C^2 P_D^2}{P_A^2 P_B^2} = K_p, \text{ constante de equilibrio}$$

Por consiguiente, el cambio de energía libre de la reacción ΔG , estará relacionado con la constante de equili

brío K_p por la ecuación

$$\Delta G = RT \ln K_p + RT \sum n \ln P$$

donde el término $RT \sum n \ln P$ define el estado inicial del sistema, y en el que n y P representan, respectivamente, el número de moles y la presión de las sustancias participantes en la reacción.

Si la presión del oxígeno es la atmosférica, $RT \sum n \ln P$ se hace igual a cero para una simple reacción de oxidación. Entonces:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

donde ΔG^0 define el cambio de energía libre tipo de la reacción.

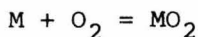
En el transcurso de una reacción química, las masas de las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción disminuyen y se incrementan respectivamente. Puesto que la energía interna de una sustancia guarda relación directa con el número de moles de dicha sustancia, la energía interna de las sustancias reaccionantes disminuirá y la de los productos de la reacción aumentará. El término potencial químico μ , se utiliza para indicar el cambio de energía libre al cambiar el número de moles, n , de una sustancia en una reacción en la que se mantienen constantes la temperatura, la presión y el número de moles de todas las demás sustancias.

Así:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a_1$$

donde a_1 es la actividad del material, y μ° el potencial químico de una mol para la actividad unitaria.

El cambio de energía libre de la reacción de oxidación



es igual a la diferencia aritmética de los potenciales químicos de todas las fases presentes.

$$\text{Para el metal: } \mu_M = \mu_M^{\circ} + RT \ln a_M$$

$$\text{Para el oxígeno: } \mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \ln a_{O_2}$$

$$\text{Para el óxido: } \mu_{MO_2} = \mu_{MO_2}^{\circ} + RT \ln a_{MO_2}$$

El cambio de energía libre ΔG para la reacción de oxidación:

$$\Delta G = \mu_{MO_2} - \mu_M - \mu_{O_2}$$

Ya que las actividades del metal y el óxido metálico son iguales a la unidad:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_{MO_2} - \mu_M^{\circ} - \mu_{O_2}^{\circ} - RT \ln a_{O_2} \\ &= \Delta G^{\circ} - RT \ln P_{O_2} \end{aligned}$$

Pero:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad \text{entonces}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_p - RT \ln P_{O_2} \\ &= -RT \ln \frac{1}{P'_{O_2}} - RT \ln P''_{O_2} \end{aligned}$$

donde P'_{O_2} es la presión del oxígeno en el equilibrio, y P''_{O_2} la presión inicial del oxígeno representada en la constante

de equilibrio, en el instante que da comienzo la reacción.

$\Delta G = 0$ cuando la presión inicial del oxígeno coincide con la presión parcial del oxígeno representada en la constante de equilibrio. Bajo estas condiciones óxido y metal son igualmente estables. Si la presión desciende por debajo de aquel valor, el óxido se disocia. A dicho valor crítico de la presión, que es función de la temperatura, se le llama presión de disociación del óxido.

En la práctica el valor de la presión parcial de oxígeno está muy por encima de la presión de disociación del óxido por lo que casi todos los óxidos metálicos son estables a condiciones ambientales y los metales inestables.

En la Tabla II se indican los valores del cambio de energía libre tipo de algunos óxidos metálicos.

TABLA II

Energía libre tipo (ΔG°) de formación de algunos óxidos en Kcal/mol de óxido a 27 °C.	
Ag ₂ O	- 2.55
Cu ₂ O	- 34.6
PbO	- 45.0
NiO	- 51.4
FeO	- 54.6 (a 227°C)
ZnO	- 76.2
MgO	- 136.5

SiO ₂	- 197.3
Cr ₂ O ₃	- 236.7 (a 227 °C)
Al ₂ O ₃	- 377.6

El cambio de energía libre tipo, ΔG° , en Kcal/mol, se relaciona con el calor de reacción tipo ΔH° , en las mismas unidades, el cambio de entropía tipo, ΔS° , y la temperatura - absoluta T, por medio de la ecuación

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Los valores numéricos del cambio de energía libre para las reacciones de oxidación disminuyen al incrementarse la temperatura.

B.- Cinética de Oxidación.

Aún cuando los cambios de energía libre indican - cuales son los productos de reacción más estables, no pueden ellos predecir el progreso final de la reacción. Los factores termodinámicos no incluyen los parámetros cinéticos, y éstos son los de mayor importancia. Puesto que los cambios de energía libre para la formación de la mayoría de los óxidos metálicos son negativos, todos los metales deberían volver al estado combinado al quedar expuestos a la atmósfera. Que no ocurra así se debe, principalmente, a la cinética de las reacciones de oxidación. La formación de un óxido metálico sobre la superficie desnuda de un metal dificulta la ulterior entrada

en contacto de las sustancias reaccionantes. Esta capa protectora puede romperse dejando nuevamente desnudo el metal, - pero vuelve a formarse rápidamente. Su crecimiento se detiene al alcanzar un determinado espesor (10-40 Å). De no producirse una película protectora, el metal se consumiría totalmente en forma de óxido. De aquí que la propia existencia de un metal depende de la capa de óxido que se forma naturalmente. -- Por esta razón, en cinética de oxidación es de capital importancia estudiar y conocer los mecanismos de crecimiento del - óxido, puesto que de ellos depende la existencia de los metales.

La oxidación se expresa generalmente por medio de una función matemática que relacione el espesor del óxido, -- (X), que se supone uniforme con el tiempo (t).

La cinética de oxidación para su estudio se divide en:

A.- Cinética de oxidación a baja temperatura

B.- Cinética de oxidación a alta temperatura

A bajas temperaturas y para películas delgadas, - las relaciones que pueden presentarse normalmente son:

a).- De tipo logarítmico $X = K_1 \ln t$

b).- Recíproco logarítmico $1/X = K_2 - K_3 \ln t$

c).- Asintótico $X = K_4 \cdot \left[1 - \exp(-K_5 t) \right]$

donde K_1 a K_5 son constantes.

Las películas más gruesas, designadas como casca-

rillas o costras, crecen habitualmente de acuerdo a:

a).- Relaciones de tipo parabólico $X^2 = K_6 t$

b).- Y relaciones rectilíneas $X = K_7 t$

donde K_6 y K_7 son constantes.

Una película delgada se diferencia de una capa de cascarilla, tanto por el espesor del óxido como por la velocidad de crecimiento. Sin embargo, no existe una división fija. Las películas delgadas, inferiores a unos pocos cientos de - Angstroms, alcanzan velocidades de crecimiento muy pequeñas, mientras que las cascarillas o costras aumentan a menudo de - espesor de acuerdo con leyes parabólicas más rápidamente.

En el campo de altas temperaturas la velocidad de oxidación sigue una ley de tipo parabólico, descrita por la - función

$$X^2 = K t$$

donde K es la constante de crecimiento parabólico. Para algunos metales existe un campo intermedio de temperaturas en que la oxidación se sitúa entre las formas logarítmicas y parabólica, verificándose un mecanismo mucho más complicado de estudiar.

En la oxidación parabólica la fuerza impulsora de la reacción es doble. En primer lugar, actúa el gradiente de concentración a través de la película, y en segundo lugar, el gradiente de potencial eléctrico, responsables respectivamente de la difusión y migración a través de la película.

3.- LA PROTECCION DE LOS METALES.

3.1.- Generalidades

Para obtener óptimos resultados prácticos de resistencia a la corrosión de un metal o aleación que operará bajo ciertas condiciones en un determinado proceso, debe hacerse un estudio previo respecto al tipo de trabajo que tendrá que desarrollar, y a las condiciones que prevalecerán durante su funcionamiento. Son una gran cantidad los factores que deben considerarse en el estudio a fin de obtener los mejores resultados de operación, y serán diferentes para cada caso particular, sin embargo, generalizando a continuación se mencionan algunos que siempre deben tomarse en consideración, estos son:

a).- Tipo de trabajo o función que desempeñará el metal.

b).- Naturaleza del medio corrosivo que tendrá que resistir.

c).- Características del medio agresivo, tales como temperatura de operación, composición (concentración), en movimiento o estático, etc.

d).- Elección adecuada del metal o aleación para que soporte las condiciones anteriores y asegure un período -

de vida útil suficientemente largo.

e).- Que el material seleccionado resulte costeable.

En la mayoría de los casos prácticos es imposible llenar todos los requisitos. Es posible encontrar metales o aleaciones sumamente resistentes a una gran cantidad de medios corrosivos y a diferentes condiciones de operación, pero normalmente resultan incosteables. En base a lo anterior es obvia la necesidad de combatir la tendencia intrínseca a la corrosión de los metales y aleaciones más comunes, a fin de poderlos utilizar con buenos resultados y a costos relativamente bajos. La forma de combatir esta tendencia de los metales metálicos es mediante la aplicación de métodos de protección de los metales.

La elección de un método de protección no es fácil. Además de que los métodos de protección no son de aplicación universal, la elección debe tener presente, por un lado, las condiciones del medio, y por otro, los factores económicos. Estos últimos incluyen no sólo el costo inicial, sino también los gastos de sustitución de las partes corroídas y la eventual renovación del medio protector. El ingeniero especialista en corrosión tendrá que usar los parámetros económicos con la misma familiaridad que los datos técnicos para decidir el método de protección conveniente. Nunca deben olvi--

darse los factores económicos.

3.2.- Métodos de Protección de los Metales.

Los Métodos de protección de los metales pueden dividirse en tres grupos en base a sus principios de protección, tal y como lo muestra el cuadro siguiente:

METODOS DE PROTECCION DE LOS METALES	}	A.-Métodos electroquímicos. Polarización externa	Protección catódica
			Protección anódica
		B.-Aislando el metal del medio corrosivo. Recubrimiento de la superficie metálica	Recubrimiento metálico.
			Recubrimiento químico
			Recubrimiento de pintura.
		C.-Reduciendo la "agresividad" del medio hacia el metal, adicionándole pequeñas cantidades de ciertos compuestos.	Inhibidores

A continuación, y en forma breve, se tratan cada uno de los métodos de protección metálica.

PROTECCION CATODICA.- En esta parte únicamente se hará mención del método que será tratado en forma más amplia en el capítulo siguiente.

PROTECCION ANODICA.- Es un método electroquímico de protección metálica que consiste en llevar el metal que se

desea proteger a condiciones de pasivación, polarizándolo a potenciales más nobles. Se utiliza para proteger secciones completas de plantas químicas, cuando éstas están hechas de un metal que pueda pasivarse en el medio que contiene la planta, razón por la que su uso es limitado.

El empleo de protección anódica exige planear con todo cuidado la planta química. Esta debe estar provista de un sistema adecuado de vigilancia que advierta inmediatamente al operario de cualquier pérdida de protección, ya que si en algún punto se pierde y no se restablece inmediatamente será grande el ataque en él, pues la discontinuidad en la película proporciona un camino de baja resistencia para la disolución, mientras que el resto del metal está protegido anódicamente.

La protección anódica no resiste a los aniones agresivos. Los iones cloruro destruyen la película pasiva, por lo que su concentración debe mantenerse baja, excepto en el caso del titanio que es capaz de pasivarse en HCl.

La protección anódica consume muy poca corriente. Puede aplicarse a los metales comunes que presentan pasividad, por ejemplo, aceros al carbono y aceros inoxidable, en muchos de los medios habituales. Es un método elegante, cuyo uso se extenderá probablemente cuando se hayan resuelto los problemas de la instalación de un sistema adecuado de vigilancia y control de falla.

RECUBRIMIENTOS METALICOS.- Los recubrimientos metálicos se aplican frecuentemente con el fin de prolongar la vida del metal subyacente. También hay otras razones que justifican su aplicación, como son:

a).- Para una mayor resistencia al desgaste (cromo).

b).- Para un mejor contacto eléctrico de baja resistencia (de preferencia oro y a menudo plata).

c).- Para una reflectividad elevada y constante - (cromo).

d).- Para una elevada resistencia a la corrosión (aluminio sobre fierro).

Son diversos los caminos disponibles para recubrir un metal con otro metal. Cada método abarca frecuentemente gran variedad de técnicas, por ejemplo, el acero se trata de todas las formas posibles; puede recubrirse por inmersión en zinc o estaño fundido o mediante calentamiento en polvo de zinc. Los recubrimientos de ambos metales pueden obtenerse -- por pulverización, aún cuando el estaño y el zinc son aplicados por electrodeposición. Otras veces los depósitos son obtenidos a partir de fase vapor, en la cual el metal se halla en forma de vapor y fácilmente condensable.

Los recubrimientos metálicos por electrodeposición tienen un extenso campo de aplicación en la industria, sin --

embargo, es difícil llegar a producir electrodepósitos perfectamente continuos debido a los siguientes factores:

a).- La liberación de hidrógeno que causa a menudo minúsculas grietas en el depósito.

b).- Los elevados esfuerzos de compresión y tensión que se originan en los depósitos y que igualmente pueden motivar pequeñas grietas.

c).- Las propiedades de adherencia de la superficie del metal base, que varían considerablemente si quedan sobre ellas residuos de grasa o productos de ataque.

Los recubrimientos de zinc son extensamente utilizados en el recubrimiento de aceros (galvanizado). Como el zinc es anódico respecto al fierro en atmósferas húmedas o medios acuosos se sacrifica protegiendo al acero. En presencia de oxígeno precipita el $Zn(OH)_2$ a partir de los productos de la reacción anódica y catódica, actuando de barrera para la reacción del oxígeno.

Los recubrimientos de cadmio se sacrifican asimismo frente al fierro, pero son menos usuales.

Los recubrimientos con estaño son ampliamente utilizados en grandes cantidades de hojalata usada en el envase de alimentos.

El estaño posee una resistencia bastante buena a la corrosión y tolera bien el contacto de los ácidos orgánicos.

cos presentes en los productos alimenticios.

Se emplea igualmente el estaño como recubrimiento para el cobre y latón, pues proporciona una capa protectora - que no se mancha, para la manipulación de sustancias alimenticias, suministros de agua y utensilios de cocina. Proporciona además una buena superficie para la soldadura.

Los recubrimientos de estaño-níquel con 65% de Sn son usados en interiores por su excelente resistencia al ataque atmosférico, incluso si las atmósferas contienen compuestos de azufre.

El plomo se emplea como revestimiento de cubas para baños ácidos aprovechando sus pobres propiedades mecánicas y su resistencia frente a muchos compuestos químicos.

Los recubrimientos de cobre se obtienen fácilmente por electrodeposición, mejorando la resistencia de los recubrimientos de níquel a la atmósfera, en particular si el níquel se recubre de una capa de cromo.

Los recubrimientos de metales nobles tienen un uso muy restringido debido a su alto precio. Se emplean en pequeña escala cuando las propiedades específicas de estos depósitos lo exigen.

RECUBRIMIENTOS QUÍMICOS.- Los recubrimientos químicos a los cuales se hará referencia, son todos aquellos producidos a través de una reacción química o electroquímica en

la que el metal toma parte.

El anodizado es una técnica que produce recubrimientos electroquímicos, normalmente dicho recubrimiento es un óxido que se origina al hacer actuar la superficie metálica como ánodo de una celda electrolítica. El aluminio es el metal más frecuentemente anodizado, pero otros metales presentan características similares de crecimientos anódico de óxidos, por ejemplo, el magnesio.

El tratamiento anódico del aluminio en ciertos baños, produce una película de alúmina, formada por una estructura porosa superpuesta a una capa compacta (Fig. 3). En este

tipo de pelí-

culas se pue-

den obturar o

sellar los po

ros por medio

de un trata--

miento de ex-

posición al -

vapor de agua

o inmersión -

en agua ca---

liente. Una -

impregnación

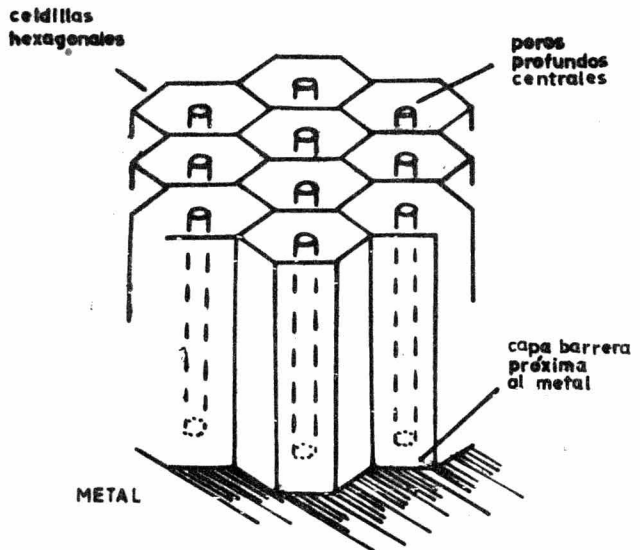


Fig. 3 Estructura porosa del Al anodizado.

previa permite encerrar materias colorantes dentro de los poros, base de un proceso para dar color que ha extendido los usos decorativos del aluminio anodizado. Después de "sellado" el óxido de aluminio anodizado tiene una magnífica resistencia a la corrosión.

En la Tabla III se indican los espesores mínimos de recubrimiento anódico para diferentes atmósferas, exigidos por la norma inglesa "British Standard Specification".

TABLA III

Espesor mínimo del recubrimiento anódico de óxido.

	Espesor
Exposición permanente al exterior sin limpieza	25 μ
Exposición permanente al exterior, limpieza -- frecuente	15 μ
Interiores	5 μ

Los recubrimientos químicos se emplean como películas protectoras de fácil y rápida aplicación, que pueden -- ser posteriormente pintadas. Los más comunes se mencionan a -- continuación.

Los recubrimientos de fosfatos se aplican en gran proporción para la protección del acero, porque además de sus propiedades inhibitorias, constituyen una excelente prepara--- ción de superficie para un pintado posterior. Este tratamien--

to también se aplica a otros metales.

Los baños de fosfatizado contienen mezclas de fosfatos primarios de fierro, manganeso, zinc y ácido fosfórico diluído. Este último se descompone al reaccionar con el fierro, produciéndose el depósito de fosfatos ternarios insolubles y de una pequeña proporción de fosfatos de fierro sobre la superficie del metal.

Varios baños de cromatizado sirven para el tratamiento del aluminio, zinc y cadmio. El cobre puede ser abri--llantado por inmersión en un baño de dicromato, pero la resistencia a la corrosión mejora sólo ligeramente. Al magnesio se le da también un tratamiento de cromatizado antes de ser pintado.

Los recubrimientos de cromato se utilizan solos o con una aplicación posterior de pintura. Pierden su eficiencia una vez que la humedad ha consumido el cromo hexavalente o si son calentados. También pueden ser teñidos o laqueados.

RECUBRIMIENTOS DE PINTURA.- Los metales se pintan con el fin de protegerlos de la corrosión aislándolos del medio corrosivo, además de que pintados son más atractivos visualmente.

Es de capital importancia la preparación de la superficie metálica para el pintado. Esta se debe desengrasar, secar perfectamente y eliminarle el óxido o cascarilla. Para

el desengrase se pueden utilizar disolventes orgánicos, líquidos alcalinos y detergentes sintéticos. Para la eliminación del óxido superficial se utilizan procesos de decapado, baños de sales fundidas y algunos métodos mecánicos, como cepillado de cerdas y sopleteo con arena. Debe ponerse gran cuidado en la eliminación del óxido o cascarilla y a la vez formar en la superficie un buen anclaje para que el recubrimiento quede bien adherido a la superficie, ya que se obtienen mejores resultados con un sistema de buena preparación superficial con pintura corriente, que con un sistema de mala preparación superficial con una buena pintura.

Una vez limpia la superficie metálica, puede pintarse, proceso que se realiza en varias etapas. Primero se da un lavado protector, normalmente mediante un baño de fosfatizado, ello evita la oxidación de la superficie libre de cascarilla, posteriormente se aplica un primario y, por último, el acabado.

Debe considerarse que, generalmente, las pinturas no forman una película totalmente continua, pues existen en ellas pequeños poros que las hacen permeables al paso del oxígeno. Además, al paso del tiempo y sometidas a las condiciones ambientales sufren descomposición. Estos productos de descomposición algunas veces son agresivos para las superficies metálicas. Debido a estas razones, se emplean primarios que -

proporcionan una excelente superficie para la aplicación de - capas posteriores de pintura. Las sustancias que constituyen la imprimación dependen del metal que vaya a protegerse y del medio que haya que resistir, por ejemplo, el rojo de plomo o minio (Pb_3O_4) es un excelente primario para los materiales féreos, pero es agresivo para muchos otros metales.

Toda película de pintura proporciona una resistencia considerable al movimiento iónico, y su capacidad para impedirlo da una medida del grado de protección que suministra a la superficie metálica. Por consiguiente la protección de - un primario consta de varias partes:

a).- La acción inhibidora del pigmento de la im--primación.

b).- La resistencia de la película

c).- La acción de los jabones metálicos, que ha--cen las películas menos permeables al agua y a los electroli--tos, a la vez que reducen la agresividad de los productos áci--dos contenidos en ellos.

INHIBIDORES.- Este método de protección metálica se basa en la disminución de la "agresividad" del medio corro--sivo para el metal, debido a la adición de pequeñas cantida--des de ciertos compuestos que retardan las reacciones de co--rrosión, tanto por reducir la probabilidad de su presentación como por reducir la velocidad de ataque, o por ambas cosas a

la vez. Este efecto de los agentes de adición es conocido por inhibición.

La inhibición abarca un campo amplio de usos contra la corrosión, sin embargo, en la práctica la mayor aplicación es en el tratamiento de aguas, donde los objetivos perseguidos son:

1o.- Reducir la contaminación del agua por iones metálicos

2o.- Disminuir la velocidad de corrosión y, por lo mismo, incrementar la vida de los tubos y recipientes, por ejemplo, los radiadores de automóviles.

3o.- Reducir las roturas en calderas y equipo auxiliar de los generadores de vapor.

Los inhibidores son también necesarios en el decapado ácido para hacer mínimo el ataque del metal.

Los inhibidores pueden clasificarse desde un punto de vista general en:

- a).- Inhibidores anódicos
- b).- Inhibidores catódicos
- c).- Inhibidores anódicos-catódicos
- d).- Inhibidores de decapado

INHIBIDORES ANODICOS.- Se denominan así a aquellos agentes que retardan las reacciones anódicas de corrosión (disolución anódica). Estos incluyen aniones oxidantes,

cromatos y nitritos, algunos aniones no oxidantes que contienen oxígeno: fosfatos, molibdatos, volframatos, silicatos, -- benzoatos, etc. Actúan en soluciones neutras o alcalinas. El efecto de la formación de una película en la superficie metálica es equivalente a intercalar una resistencia elevada en el circuito de la reacción anódica. En consecuencia, ésta se hallará fuertemente polarizada, y el potencial mixto de corrosión del material bajo estas condiciones está desplazado en la dirección de los potenciales nobles.

INHIBIDORES CATODICOS.- Se denominan de esta manera a todos los agentes que retardan la reducción catódica. -- Así, son inhibidores catódicos las sustancias que se adicionan a los sistemas cerrados de agua para reaccionar con la limitada cantidad de oxígeno allí presente, por ejemplo, hidrazina en las aguas de calderas.

Las sales de magnesio y calcio, muy frecuentes en las aguas naturales, son asimismo inhibidores catódicos. Sus hidróxidos, cuyos productos de solubilidad son muy pequeños, precipitan en las reacciones catódicas entorpeciendo la reducción de oxígeno.

INHIBIDORES ANODICOS-CATODICOS.- Existen este otro tipo de inhibidores que reducen las reacciones de corrosión tanto anódicas como catódicas. Entre ellos se encuentran los polifosfatos que forman depósitos altamente protectores -

al ser utilizados en el acero, los cuales necesitan la presencia de oxígeno en el agua y amortiguan el pH, evitando una alcalinización excesiva, pero no son convenientes con el agua -caliente que los destruye. En su lugar se utilizan fosfatos y silicatos.

INHIBIDORES DE DECAPADO.- Son los inhibidores re-comendados para soluciones ácidas y son usados para evitar el ataque corrosivo del metal desnudo, por el ácido. Su empleo -es usual en las soluciones que eliminan las capas o costras -de óxido producidas sobre el metal durante la fabricación en caliente, así como los depósitos calizos sedimentados en los tubos.

Los inhibidores de decapado ácido son principal--mente moléculas orgánicas que contienen nitrógeno y azufre --formando compuestos polares, que se adsorben sobre la superficie del metal desnudo, al que protegen de un ulterior ataque por el ácido.

Los metales con elevada sobretensión de hidrógeno se utilizan para reducir el ataque ácido, por ejemplo, el antimonio, el estaño y el arsénico, los cuales, depositándose -sobre la superficie metálica desnuda polarizan la reacción de liberación de hidrógeno

La inhibición constituye una materia complicada -que en casos difíciles, únicamente personas con amplios cono-cimientos lograrán aplicar con éxito.

4.- ANODOS GALVANICOS

4.1.- Protección Catódica.

La protección catódica es un método electroquímico muy utilizado en protección de un gran número de metales frente a diversos medios, sólidos y líquidos, con tal que sean conductores.

El principio de protección consiste en polarizar externamente el metal a proteger haciéndolo cátodo mediante el paso de una corriente de electrones provenientes de un ánodo.

Como la corrosión de los metales en presencia de un electrolito es de naturaleza electroquímica, esto es, las estructuras metálicas enterradas o sumergidas en un medio líquido, como lo es el agua de mar, se corroen por la formación de pilas locales sobre la superficie metálica. Estas pilas locales están constituidas por áreas anódicas, donde tiene lugar la disolución del metal, y áreas catódicas, donde ocurre la reducción de algún constituyente del electrolito. Estas pequeñas áreas están en continuo cambio de emplazamiento. Las dos reacciones se efectúan en la interfase metal-solución, con la consiguiente transferencia de electrones a través del metal y de iones a través de la solución.

Es fácil comprender por las razones anteriores, - que si toda la superficie de una estructura metálica se hace que se comporte como un cátodo, la estructura no sufrirá co-- rrosión mientras se mantenga esta condición.

La protección catódica se aplica generalmente a - los materiales férreos, ya que éstos integran la mayoría de - equipos e instalaciones de objetos enterrados o sumergidos, - como son: ductos, tuberías, atracaderos, diques, barcos, pla- taformas marinas, etc. No obstante esta limitación, las es--- tructuras férreas enterradas o sumergidas y los recipientes - de líquidos acuosos, constituyen un amplio campo de aplica- - ción de esta técnica de protección.

4.2.- Formas de Protección Catódica.

Una estructura de acero está protegida catódica-- mente cuando se le está abasteciendo con suficiente corriente eléctrica que la polarice hasta obtener un potencial mínimo - de -0.85 volts con respecto a un electrodo de referencia de - Cu/CuSO₄ saturado.

En la práctica hay dos formas de proporcionar al metal la polarización mínima necesaria para su protección ca- tódica, éstas son:

a).- A través de un proceso de corrosión galváni- ca natural, basado en el uso de un metal menos noble que se -

corroe gradualmente ("sacrificica"), formando una pila eléctrica espontánea usando como ánodos los metales más activos.

b).- Mediante la impresión de corriente eléctrica por medio de una fuente externa de energía usando rectificadores de corriente alterna.

Ambos métodos son útiles bajo determinadas condiciones. A continuación se enlistan sus características de comparación.

Anodos Galvánicos	Corriente Impresa
1.- No requiere potencia externa	1.- Requiere potencia externa.
2.- Tiene voltaje de aplicación fijo	2.- Voltaje de aplicación variable.
3.- Amperaje limitado	3.- Amperaje variable
4.- Aplicación para casos de requerimientos de corriente pequeños.	4.- Util para el diseño de cualquier requerimiento de corriente.
5.- Util en medios de baja resistividad.	5.- Aplicable a cualquier resistividad del medio ambiente.
6.- La interferencia de estructuras enterradas vecinas es prácticamente despreciable.	6.- Es necesario tomar en cuenta las estructuras enterradas para considerar las interferencias que éstas provocan.

4.3.- Criterios para la Protección Catódica.

El parámetro más importante a determinar es el potencial mínimo de protección. Es decir, se trata de fijar --- cual es el mínimo potencial del metal con respecto al electrolito en cuestión, que nos garantizará que la estructura trabajará permanentemente como cátodo.

Existe un criterio ampliamente aceptado el cual - establece que el potencial de la estructura-electrolito, deberá tener un valor de -0.85 volts de C.D., medido a través de un electrodo de Cu/CuSO_4 saturado, siendo la estructura por - proteger negativa.

Otro criterio sugiere incrementar el potencial natural de la estructura en 0.200 volts. Si consideramos que para materiales ferrosos se tienen valores de potencial natural del orden de 0.5 volts de C.D., el límite mínimo de potencial de protección sería en este caso del orden de 0.700 volts de C.D.

Existen antecedentes de valores más bajos de po--tencial que imparten protección catódica al acero, sin embar--go, adoptan límites demasiados bajos y puede provocar riesgos que no vale la pena correr.

Si se proporciona a una estructura metálica ente--rrada o sumergida un potencial mínimo de protección como los antes mencionados, se establecerá un flujo permanente de - --

iones positivos del electrolito sobre la superficie de la estructura. La cantidad de corriente que un sistema de protección catódica debe suministrar, será proporcional a la magnitud del área por proteger. El costo de operación y otros factores de costo, estarán en función de las intensidades de corriente que se manejen, por esta razón, en la práctica raramente se utiliza protección catódica sola, pues la corriente necesaria para la total protección de una estructura desnuda sería a menudo excesivamente grande, además de exigir una costosa instalación eléctrica, que podría producir efectos adversos, por ejemplo, debidos a una alcalinización exagerada. En cambio, es normal utilizar la protección catódica combinada con alguna forma de recubrimiento. De este modo, la corriente necesaria para proteger cualquier parte expuesta de la superficie metálica es pequeña.

Los recubrimientos protectores utilizados dependen de las condiciones de exposición. Existe una enorme variedad de recubrimientos, y no es fácil establecer comparaciones entre ellos, pues las opiniones no siempre concuerdan, la experiencia sobre su comportamiento es diversa y continuamente aparecen nuevos desarrollos.

En la siguiente página se presentan dos esquemas que indican el flujo de la corriente en dos sistemas que se corroen espontáneamente, distinguiéndose las zonas anódicas y

catódicas.

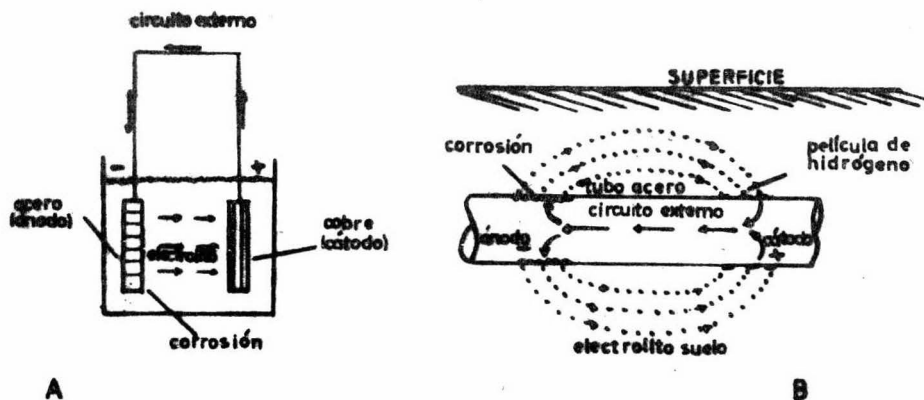


Fig. 4.- Esquemas que ilustran la Corrosión Electroquímica

4.4.- Efecto de la Protección Catódica Sobre Otras Estructuras

Es muy posible que se diseñe un sistema de protección catódica eficiente para una determinada estructura y sin embargo, se presenta el caso de que la estructura protegida - origine efectos adversos en otras estructuras próximas o vecinas que no hayan sido protegidas, estos efectos se manifiestan por lo general como una corrosión acelerada en las estructuras vecinas a que nos hemos referido. Los problemas de este tipo son frecuentes cuando se protegen tuberías enterradas de redes de distribución urbanas o en plantas. En este caso, los daños por corrosión que sufren las tuberías, son el resulta-

do de una forma de corrosión por corrientes parásitas. Esta forma de daño por corrientes parásitas es más frecuente cuando el sistema de protección catódica es a base de corriente impresa que cuando está hecho con ánodos galvánicos.

4.5.- Protección Catódica con Ánodos Galvánicos.

Es el tipo de protección catódica que proporciona al metal por proteger, la polarización necesaria por formación de una pila espontánea, mediante un proceso de corrosión galvánica natural, utilizando metales con un potencial más electronegativo que el potencial de la estructura que se pretende proteger. Estos metales son conocidos como ánodos galvánicos o ánodos de sacrificio. Por tal motivo, si un ánodo galvánico se conecta eléctricamente a una estructura enterrada o sumergida, descargará una corriente que fluirá a través del electrolito hasta la estructura en cuestión

Todo material que se va a destinar como ánodo de sacrificio, deberá incondicionalmente cumplir con las siguientes propiedades:

a).- Potencial de solución suficientemente electronegativo para asegurar un flujo de corriente adecuado.

b).- Corriente de salida elevada, por unidad de peso de material consumido

c).- Buen comportamiento de polarización anódica

d).- Bajo costo del material.

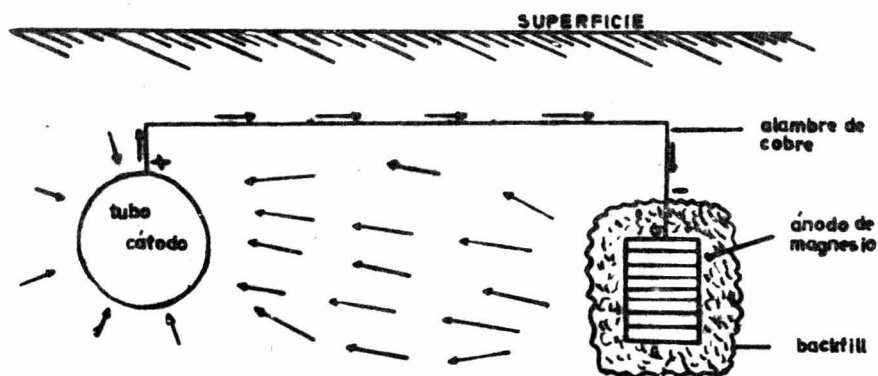


Fig. 5 Protección Catódica con Ánodos Galvánicos.

4.6.- Tipos de Ánodos Galvánicos.

Los ánodos galvánicos que con mayor frecuencia se utilizan en protección catódica son de magnesio, de zinc y de aluminio. Sus propiedades electroquímicas se indican en la Tabla IV.

Otras propiedades de los ánodos galvánicos, también importantes son:

a).- Capacidad de corriente constante bajo condiciones variables.

b).- Capacidad de corriente constante con el tiempo.

TABLA IV

Propiedades Electroquímicas de Anodos Galvánicos

Material Anódico	Pot. en Circuito Abierto (Cu/CuSO ₄) (volts)	Drenaje de Corriente Teórico <u>Amp - hr</u> lb	Drenaje de Corriente Práctico <u>Amp - hr</u> lb	Eficiencia (%)
Magnesio	- 1.75	1,000	500	50
Zinc	- 1.10	375	335	90
Aluminio	- 1.10	1,350	1,280	95

El magnesio tiene el potencial de solución más -- electronegativo, cercano a -1.75 volts. En base a esta propiedad, el magnesio es usado donde la resistencia del electrolito es alta o, cuando una alta densidad de corriente es necesaria para alcanzar el potencial de protección del cátodo.

El zinc, presenta un potencial de solución alrededor de -1.10 volts y una corriente de salida de 375 amp-hr/lb y es satisfactoriamente usado en electrolitos de baja resistividad.

El aluminio puro debido a su película de óxido no desarrolla su potencial teórico de -1.98 volts. Para funcionar como ánodo de sacrificio, el aluminio debe ser aleado con zinc y algunas veces con otros elementos tales como magnesio, estaño, mercurio, indio, etc. Los aleantes le dan magníficas propiedades de polarización anódica, pudiendo funcionar satisfactoriamente como ánodo de sacrificio.

Como méritos relativos de los tres metales comúnmente usados, ha sido encontrado que cada uno tiene su lugar en el campo de protección catódica, cada uno con sus ventajas y desventajas.

Los ánodos galvánicos requieren ser colocados en un medio ambiente de relleno (backfill) que suministra buen contacto eléctrico entre la tierra y los ánodos, reduciendo la resistencia de contacto entre ánodos y medio ambiente, ade

más de que aísla químicamente el ánodo del medio ambiente y actúa como un puente electrolítico para transportar la electricidad generada por el ánodo a la tierra, más aún, el material de relleno debido a sus propiedades coloidales retiene el agua necesaria para mantener funcionando eficientemente los ánodos, independientemente de las condiciones ambientales.

Cada tipo de ánodo requiere diferente relleno ; así por ejemplo los ánodos galvánicos en suelos de baja resistencia específica (1,500 ohm-cm), requieren de un relleno que se prepara mezclando tres volúmenes de bentonita pulverizada y un volumen de yeso. Para suelos de resistencia específica superior a 1,500 ohm-cm, el relleno recomendable se obtiene mezclando dos volúmenes de bentonita pulverizada, una parte de yeso y una parte de sulfato de sodio anhidro.

El efecto general del relleno es hacer que el ánodo funcione en forma más independiente de las posibles variaciones del suelo. Las ventajas específicas derivadas de su uso son:

- 1.- Un mayor y más estable potencial de trabajo del ánodo
- 2.- Reduce considerablemente la polarización
- 3.- Una más baja resistencia ánodo-tierra
- 4.- Una superior distribución de ataque sobre el ánodo.

Como es de esperarse, la protección catódica a base de ánodos de sacrificio, tiene ventajas y desventajas respecto al también típico sistema de protección catódica con corriente impresa. Las principales son:

VENTAJAS

- a).- Bajo costo de instalación
- b).- Bajo costo de mantenimiento
- c).- Protección ideal de puntos calientes
- d).- Menos daños al recubrimiento
- e).- Menos problemas de corrientes parásitas

DESVENTAJAS

- a).- Grandes cantidades de material anódico
- b).- Reposición periódica
- c).- No adaptable a control automático
- d).- Limitados a aplicación de baja corriente.

Los pesos de los ánodos galvánicos comerciales -- más comunes son de 4 Kg (9 lb), 7.7 Kg (17 lb), 14.5 Kg (32 lb), 22.7 Kg (50 lb), 45.3 Kg (100 lb) y 113.4 Kg (250 lb).

4.7.- Factores que Afectan el Funcionamiento del Anodo.

Para propósitos de esta discusión a continuación se ponen las características que se necesitan considerar para estudiar el comportamiento de los ánodos galvánicos:

- 1).- Potencial del ánodo

2).- Drenaje de corriente práctico

3).- Características de polarización

4).- Comportamiento patrón de corrosión. Esta característica se refiere a la uniformidad en el consumo del ánodo a lo largo del tiempo.

A las anteriores características bien pueden ser agregadas ciertas consideraciones prácticas relacionadas más directamente al funcionamiento de los ánodos bajo condiciones de servicio reales. Estas son:

1).- El flujo de corriente como una función de la resistividad del electrolito.

2).- El flujo de corriente como una función de la forma y tamaño del ánodo

3).- Vida anódica bajo condiciones de servicio.

4.8.- El Efecto de la Densidad de Corriente Sobre el Anodo.

La influencia de la densidad de corriente sobre el ánodo ha sido estudiada en el laboratorio y en el campo. Los resultados tanto del laboratorio como de campo concuerdan en general y los efectos observados son:

1).- La eficiencia anódica se incrementa con el aumento de la densidad de corriente, tal y como lo manifiestan las figuras 6 y 7.

2).- La distribución del desgaste corrosivo sobre

Fig. 6 Funcionamiento de ánodos de Mg en el campo. Los amp-hr producidos por lb de metal consumido como una función de la densidad de corriente.

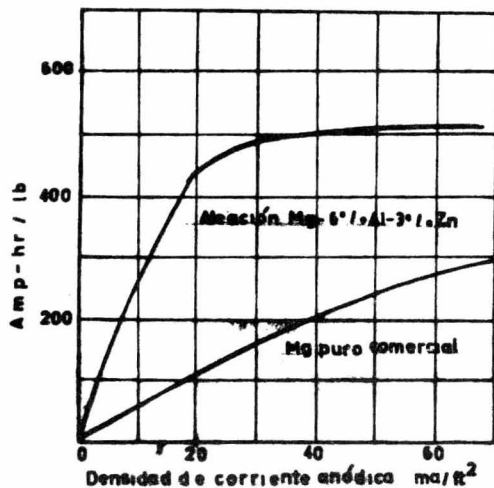
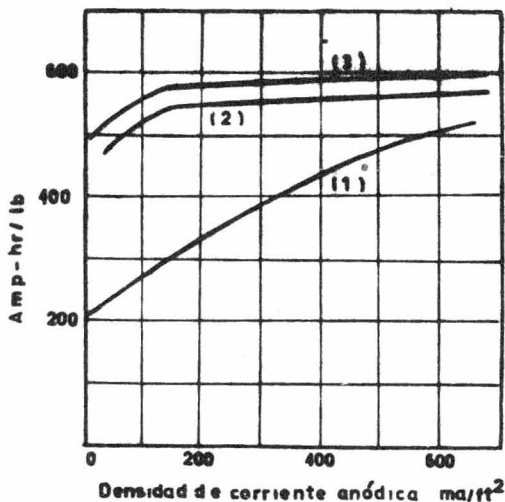


Fig. 7 Efecto de la densidad de corriente anódica sobre la eficiencia de ánodos operando en una sol. de CaSO₄ sat.

Las curvas corresponden a las aleaciones:

- (1): Mg-0,07% Mn-0,027% Fe.
- (2): Mg-6% Al-3% Zn-0,25% Mn-0,001% Fe.
- (3): Mg-6% Al-0,25% Mn-0,001% Fe.



la superficie del ánodo se hace más uniforme a medida que se incrementa la densidad de corriente. A muy bajas densidades de corriente se observa la formación de picaduras que son zonas donde se concentra la disolución anódica, en cambio a altas densidades de corriente se obtienen desgastes del ánodo uniformes en toda su superficie.

3).- La densidad de corriente tiene un pequeño efecto sobre el potencial a circuito cerrado del ánodo en soluciones que contienen suficientes iones cloruro o sulfato (Cl^- o $\text{SO}_4^{=}$). En soluciones que carecen de estos iones pero que contienen cantidades apreciables de iones $\text{SO}_3^{=}$, OH^- , $\text{CO}_3^{=}$, F^- , $\text{BO}_2^{=}$ o $\text{PO}_4^{=}$, el potencial de trabajo del ánodo cae rápidamente con el incremento en la densidad de corriente.

4.9.- Magnesio como Anodo Galvánico.

Las propiedades del magnesio que lo recomiendan como ánodo galvánico son:

- 1.- Su alto potencial de solución anódica
- 2.- Un pequeño equivalente electroquímico
- 3.- Excelentes características de polarización anódica.

POTENCIAL DE SOLUCION

El magnesio y sus aleaciones son los materiales más anódicos usados comúnmente como ánodos de sacrificio. El



magnesio puro sumergido en soluciones de sales acuosas diluidas desarrolla un potencial de solución mayor de 1.6 volts -- con respecto a una media celda de Cu/CuSO_4 saturado. El ánodo de magnesio es capaz de suministrar de dos a tres veces más corriente que el resto de metales anódicos, una vez que la estructura ha sido polarizada apropiadamente.

DRENAJE DE CORRIENTE.

El drenaje de corriente del magnesio y sus aleaciones, utilizados como ánodos galvánicos es teóricamente de 1,000 amp.-hr/lb. En la práctica se obtienen eficiencias del orden del 50% debido a la corrosión parásita que se desarrolla en los ánodos por formación de pilas locales.

El drenaje de corriente práctico alcanzado está entre los límites de 450 amp-hr/lb a 550 amp-hr/lb. Para densidades de corriente superiores a 20 ma/ft².

En aplicaciones de agua para uso doméstico, tal como la protección de tanques calentadores, se han obtenido drenajes de corriente de 600 am-hr/lb. También se han reportado valores de 700 a 900 amp-hr/lb cuando se utilizan ánodos de magnesio con las composiciones químicas más favorables y tratados térmicamente. En agua de mar los drenajes de corriente obtenidos son del orden de 550 amp-hr/lb a 650 amp-hr/lb.

CARACTERISTICAS DE POLARIZACION

El magnesio es, en algunos grados, el único mate-

Fig. 8 Efecto de la densidad de corriente sobre el potencial de ánodos de Mg.

Son curvas típicas para las aleaciones:

- (1): Mg-0.07% Mn-0.027% Fe en sol. sat. de CaSO_4
- (2): Mg-6% Al-3% Zn en sol. sat. de CaSO_4
- (3): Mg-6% Al-3% Zn en un medio polarizante

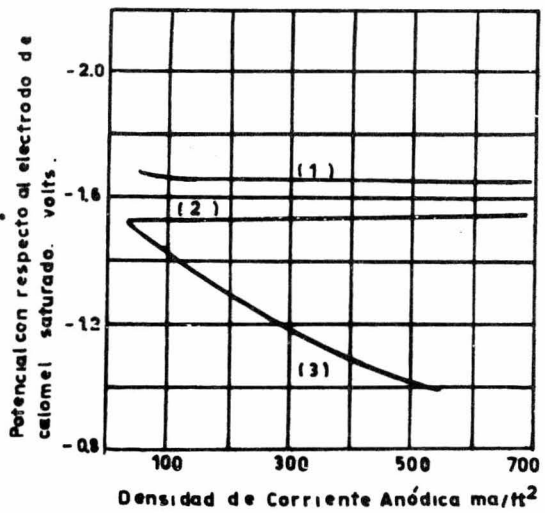
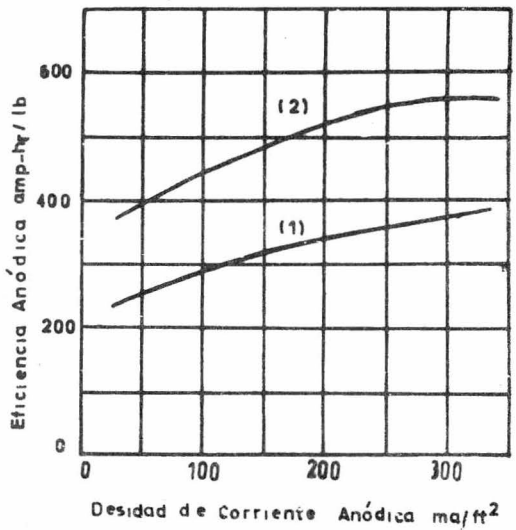


Fig. 9 Variación de la eficiencia anódica con la densidad de corriente.

- (1): Mg puro
- (2): Mg-6% Al-3% Zn



rial anódico con relación tanto a su comportamiento como a la susceptibilidad de polarización en casi todos los medios ambientes naturales.

A).- Donde la donación de aniones forman sales solubles de magnesio, por ejemplo Cl^- o $\text{SO}_4^{=}$, la polarización es excelente. La curva de polarización anódica de la Fig. 8 nos muestra que el potencial de trabajo de el ánodo permanece --- constante.

B).- Los aniones que forman sales solubles de magnesio (Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$ y Br^-) y tienden a facilitar la reacción anódica, son relativamente abundantes en electrolitos naturales, tal como suelos, aguas de ríos y aguas de mar.

C).- Los aniones que forman sales insolubles de magnesio (OH^- , F^- , $\text{CO}_3^{=}$, BO_2^- y $\text{PO}_4^{=}$) y tienden a polarizar el ánodo, no se encuentran en altas concentraciones en la mayoría de los medios ambientes naturales. Además, casi siempre están acompañados por cantidades de aniones depolarizantes -- que sirven de compensación. En los medios donde existen altas concentraciones de estos aniones se deben instalar los ánodos en backfills para asegurar un buen funcionamiento del ánodo.

REACCIONES ANODICAS

Las películas de hidróxidos y óxidos protectoras que se forman sobre el magnesio expuesto al agua o aire húmedo son penetradas fácilmente por los iones Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$, conse--

cuentemente, la transferencia de electricidad a través de los productos de corrosión del ánodo de magnesio es afectada por una polarización despreciable, permaneciendo en tales condiciones si la concentración de estos aniones es abundante en el medio. Después de dos o tres años de operación, los ánodos de magnesio en servicio bajo el suelo desarrollan cáscaras densas de productos de corrosión $Mg(OH)_2$ entre el ánodo y el relleno, con todo, no existen evidencias para indicar que esos productos de corrosión impidan seriamente el flujo de corriente requerido. Como resultado de la migración del anión, inducido por el gradiente de potencial en derredor del ánodo, los productos de corrosión en un período determinado tienden a enriquecerse con los aniones dominantes del medio inmediato, tal que los productos de corrosión se convierten en un relleno secundario conductivo y eficiente.

El $Mg(OH)_2$ es normalmente el producto esencial de la reacción anódica, pero no necesariamente el producto inicial. En soluciones neutras o medianamente alcalinas cuya concentración de aniones Cl^- o $SO_4^{=}$ es alta con relación a los iones OH^- , el producto primario de la reacción anódica es probablemente una de las sales solubles de magnesio, $MgCl_2$ o $MgSO_4$ en forma ionizada. En forma de ión Mg^{++} migra o difunde alrededor del cátodo, donde eventualmente encuentra un ión OH^- precipitando como $Mg(OH)_2$. La preponderancia del $Mg(OH)_2$

en los productos de corrosión, al igual que la presencia de otros aniones capaces de precipitar el ion Mg^{++} , puede ser atribuída, principalmente, a su superior insolubilidad y a su mayor movilidad del ion OH^- . El ion CO_3^{--} , por ejemplo, es abundante en muchos medios ambientes naturales, pero el $MgCO_3$ es cerca de diez veces más soluble que el $Mg(OH)_2$; de donde la concentración del ion CO_3^{--} debe ser relativamente alta en orden para producir la precipitación preferencial del $MgCO_3$.

4.10.- Composición de Anodos de Magnesio y su Importancia.

Muchos de los trabajos iniciales sobre ánodos de magnesio fueron hechos usando magnesio comercial, comúnmente conocido como magnesio electrolítico, este material tiene un potencial cercano a 0.1 volt más anódico que la aleación ---- Mg-6% Al-3% Zn actualmente en uso y ordinariamente exhibe un comportamiento uniforme de corrosión anódica. Todo el magnesio está sujeto a una extremada variabilidad, debido a las altas cantidades de corrosión parásita que lo hace un material anódico indeseable. Al mismo tiempo se han hecho pruebas donde el magnesio electrolítico ha funcionado tan eficientemente como la aleación de alta pureza Mg-6% Al-3% Zn; sin embargo, datos generales obtenidos en el campo y en el laboratorio indican que rara vez su eficiencia será mayor de 250 Amp-hr/lb. (Aproximadamente la mitad de la eficiencia desarrollada por -

la aleación Mg-6% Al-3% Zn). Tal y como lo indica la figura 9.

La impureza más comúnmente encontrada en el magnesio comercialmente puro es el fierro. Existen varios medios prácticos de eliminarlo haciendo con ello que el magnesio exhiba una mejor eficiencia anódica. Sin embargo, eliminando únicamente el fierro, los valores de eficiencia anódica alcanzados son relativamente bajos comparados a los niveles obtenidos por la aleación de Mg-6% Al-3% Zn. Aparentemente otras impurezas en adición con el fierro, deben ser controladas para obtener los resultados mencionados.

4.11.- Efecto de la Composición sobre el Funcionamiento del Anodo.

El magnesio comercial es utilizado como metal puro y en forma de varias aleaciones con base de magnesio, teniendo una variedad de propiedades dependiendo del uso que se intente darles. Aunque el magnesio puede ser aleado con muchos diferentes metales, los materiales más utilizados de base magnesio son hechos por aleación con manganeso, aluminio y zinc, por separado o en combinación. Estas aleaciones comerciales de base magnesio puro, y muchas otras aleaciones especiales han sido probadas como ánodos galvánicos.

Los ánodos de magnesio desarrollados para servicio bajo el suelo, son fabricados de aleaciones de magnesio

de alta pureza con aluminio y zinc, los cuales están contenidos de acuerdo a las siguientes especificaciones:

Magnesio.....	balance
Aluminio.....	5.3 - 6.7%
Zinc.....	2.5 - 3.5%
Manganeso.....	0.15 % mín.
Silicio	0.30 % máx.
Cobre	0.05 % máx.
Níquel.....	0.003 % máx.
Fierro.....	0.003 % máx.
Otras impurezas.....	0.300 % máx.

El contenido real de impurezas en el metal anódico cae bastante abajo de los límites de estas especificaciones. El siguiente análisis típico es el promedio de varios cientos de lotes de este material anódico.

Magnesio.....	balance
Aluminio.....	6.02 %
Zinc.....	3.04 %
Manganeso	0.346 %
Fierro	0.001 %
Silicio	0.05 %
Cobre.....	0.01 %
Níquel.....	0.0015 %
Plomo	0.040 %

4.12.- Aleaciones de Base Magnesio Usadas como Material Anódico.

I.- Aleaciones Magnesio-Manganeso.

El comportamiento anódico de las aleaciones magnesio-manganeso es muy similar al del magnesio puro. La aleación comercial magnesio manganeso MI de la Cía. Dow Chemical, tiene una composición nominal de Mg-1% Mn, pero existen varias modificaciones con límites que van de 0.1% a 1.5% de Mn, que también han sido sometidas a estudios. Todas estas aleaciones se acercan en comportamiento al magnesio electrolítico, tienen altos potenciales de solución pero sus eficiencias son relativamente bajas, sólo un poco superior al magnesio puro. Aunque la adición de manganeso al magnesio electrolítico normalmente eleva la eficiencia anódica, aproximándose algunas veces a la de la aleación Mg-6% Al-3% Zn, el efecto es errático y difícil de reproducir.

II.- Aleaciones de Magnesio-Aluminio y Magnesio-Aluminio-Manganeso.

Adicionando únicamente aluminio al magnesio comercial decrece la tolerancia de fierro y se incrementa drásticamente su velocidad de corrosión. Tan pronunciado es este efecto que en aleaciones Mg-Al con 5% de aluminio o más, el fierro tolerable es menor del 0.001% para una baja velocidad de corrosión (buena eficiencia anódica). Esta situación es par-

cialmente corregida por adición de manganeso a la aleación, -
pues se eleva la tolerancia de fierro a niveles más prácticos
(cerca de 0.002% Fe).

Las aleaciones de alta pureza Mg-Al-Mn (con 0.002
% Fe), tienen potenciales de solución cerca de 0.1 volts me--
nos anódico que el magnesio electrolítico y funcionan eficiente
mente, pero solamente para tiempos relativamente cortos. De
las densidades de corriente normalmente obtenidas bajo condi-
ciones de servicio se nota un decremento de la eficiencia con
el tiempo. Esto ocurre porque el ataque de corrosión es tam--
bién pobremente distribuído debido a la considerable segrega-
ción de los residuos o sobrantes si el ánodo opera hasta su -
agotamiento.

III.- Aleaciones de Magnesio-Zinc.

Las aleaciones de magnesio con base zinc, conte -
niendo de 0.3% a 3% de Zn, muestran eficiencias anódicas in-
termedias entre el magnesio electrolítico y la aleación Mg-6%
Al-3% Zn de alta pureza. La adición de zinc al magnesio de al
ta pureza, baja la eficiencia de este último en proporción a
la cantidad de zinc agregada

IV.- Aleaciones de Magnesio-Aluminio-Zinc-Mangane- so.

La adición de zinc a aleaciones Mg-Al-Mn de alta
pureza produce un ataque de corrosión más uniforme y un increme

mento en la tolerancia para impurezas tales como fierro. Un ánodo de aleación Mg-6% Al-0.2% Mn debe operar a densidades de corriente de 300-400 ma/ft² (en electrolito de yeso saturado), sufriendo un ataque de corrosión uniforme. Adicionando de 2.5 a 3.5% de Zn a esta aleación permite obtener un ataque uniforme a densidades de corriente de 35-70 ma/ft² en el mismo electrolito. Asimismo la adición de zinc ayuda a aumentar la tolerancia para impurezas a niveles más prácticos en operaciones de producción. El límite de tolerancia para fierro es incrementado a 0.002% hasta 0.003% en aleaciones Mg-6% Al-0.2% Mn, de igual manera para el níquel es incrementado de 0.001% hasta cerca de 0.003%.

Sobre períodos cortos de tiempo, la aleación Mg-6% Al-0.2% Mn de alta pureza no funciona eficientemente como corresponde a la aleación Mg-6% Al-0.2% Mn, pero en servicio largo, dará eficiencias superiores debido a un patrón de corrosión más uniforme. Su potencial de solución es cerca de 0.1 volt menos anódico que el del magnesio electrolítico pero esto es compensado por una eficiencia anódica práctica superior. La composición Mg-6% Al-3% Zn es también una aleación con buenas características de fundición. En este aspecto aventajó al magnesio puro y a otras aleaciones de diferente composición.

4.13.- El efecto de las Impurezas.

El magnesio comercial y sus aleaciones están sujetos a contaminación por varias impurezas metálicas, algunas - de las cuales pueden catalizar la descarga de hidrógeno y acelerar el proceso de corrosión. Las impurezas comúnmente encontradas en aleaciones de magnesio incluyen elementos como estaño, plomo, cadmio, fierro, silicio, calcio, níquel y cobre. - Manganeso, zinc y aluminio pueden también ser mencionados en el caso de magnesio comercialmente puro.

Estas impurezas difieren grandemente en su habilidad por catalizar el desplazamiento de hidrógeno. Algunas veces el hidrógeno es desplazado con facilidad (a bajos potenciales) y se dice que tienen un bajo sobrevoltaje de hidrógeno. Todavía existen otros que caen en una clasificación intermedia. Las impurezas de bajo sobrevoltaje altamente catalíticas incluyen metales tales como níquel, fierro y cobre. El estaño, plomo, cadmio y zinc pertenecen al grupo de alto sobrevoltaje o no catalítico.

En cualquier lugar que las impurezas sean expuestas sobre la superficie del magnesio, pueden crear celdas galvánicas localizadas (ver figura 10). En estos puntos cada -- partícula de impureza actúa como un diminuto cátodo. Estando en contacto íntimo con el magnesio, en pequeñas áreas y dispersos en la superficie, tales cátodos minúsculos producen --

una alta polarización, con un potencial cercano al del mismo magnesio. Bajo estas condiciones, cuando el magnesio es sumergido en un electrolito, el hidrógeno es liberado rápidamente en los puntos donde están las impurezas de bajo sobrevoltaje, el efecto está fuera de proporción con respecto a la cantidad de impurezas. Las impurezas de alto sobrevoltaje tienen menos efecto porque para que el hidrógeno sea liberado, deben ser polarizadas antes a potenciales más altos.

Por las razones explicadas anteriormente se ve la necesidad de un control relativamente estricto sobre los niveles de impurezas de los materiales anódicos, para no permitir que sobrepasen los rangos tolerables para cada aleación.

Las impurezas más dañinas en el funcionamiento de los ánodos de magnesio son níquel, fierro y cobre. De éstas, el níquel es definitivamente el más indeseable. La Tabla No. V da una información clara del efecto del níquel sobre el funcionamiento de la aleación Mg-Al-Zn-Mn.

Afortunadamente el contenido de níquel en el magnesio puro comercial y las aleaciones más importantes, raramente excede de 0.001%. Normalmente aleaciones anódicas sufren contaminación de níquel por el uso inadecuado de su fabricación de chatarra que contiene níquel. El límite superior tolerable de níquel en metales anódicos ha sido fijado en 0.003%, obtenido en la larga experiencia sobre corrosión ordi

naria con aleaciones Mg-6% Al-3% Zn.

TABLA V

Influencia del Níquel en la Eficiencia Anódica de la Aleación Mg-Al-Zn-Mn

% Ni	Amp-hr/lb	ma/ft ²
0.001	600	180
0.01	300-400	180
0.04	50-100	180

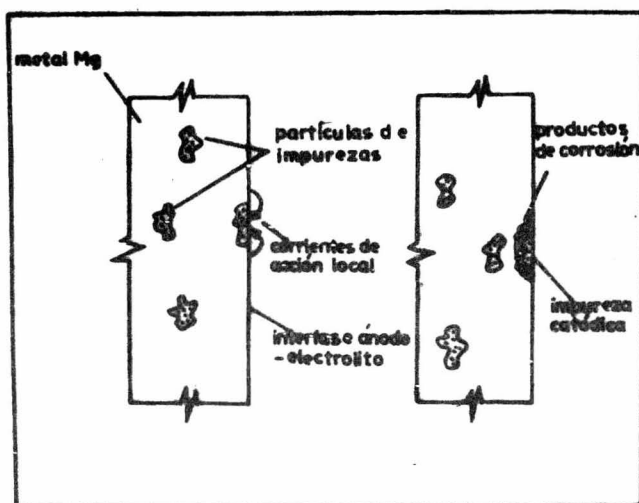


Fig. 10.- Acción de las impurezas en los ánodos de Mg. Cada partícula de impureza actúa como un cátodo diminuto.

El fierro es una impureza que más comúnmente encontramos tanto en magnesio puro como en sus aleaciones por el uso de equipo de acero en la fabricación y fusión del metal. Es una impureza que puede ser removida de las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Zn por precipitación con manganeso. El efecto de cantidades excesivas de fierro sobre el funcionamiento de ánodos de Mg-6% Al-3% Zn es ilustrado en la Fig. 11. El límite superior tolerable para fierro se ha fijado en 0.003%. Buenas eficiencias anódicas han sido obtenidas con metal cuyo contenido de fierro es superior a 0.003%, pero la probabilidad de obtener un funcionamiento óptimo aumenta con el decremento de contenido de fierro hasta el límite tolerable.

El magnesio puro comercial, ordinariamente contiene menos de 0.005% de cobre y el contenido de cobre en las aleaciones primarias de Mg-6% Al-3% Zn es normalmente menor de 0.01%. Experiencias previas con la corrosión de aleaciones primarias Mg-6% Al-3% Zn han indicado que hasta contenidos de 0.4% a 0.5% de cobre pueden ser tolerados sin ningún efecto adverso sobre su velocidad de corrosión. Sin embargo, exámenes o pruebas recientes en aleaciones secundarias de Mg-6% Al-3% Zn, en las que el nivel de impurezas fue generalmente superior, señalan un efecto adverso del cobre sobre la eficiencia anódica, haciéndose notable desde concentraciones tan bajas como 0.05%.

El límite de tolerancia previamente especificado para níquel, fierro y cobre está basado sobre los niveles de impurezas generales que prevalecen en la aleación primaria -- Mg-6% Al-3% Zn. Esta distinción es hecha porque se ha demostrado que existe una interacción entre el fierro e impurezas no catalíticas, en algunos casos que alteran el límite de tolerancia para fierro incrementando la velocidad de corrosión. Las interacciones de este tipo han sido observadas entre cobre y fierro, dos impurezas que en forma separada y en sus respectivas concentraciones no tienen relativamente efecto sobre la velocidad de corrosión, desarrollan en combinación una corrosión marcadamente acelerada. Un ejemplo sobresaliente de este efecto es el que desarrolla el aluminio sobre la velocidad de corrosión del magnesio puro conteniendo pequeñas cantidades de fierro. El magnesio puro exhibe una relativamente baja y constante velocidad de corrosión con concentraciones de fierro superiores o cercanas a 0.017% (el límite de tolerancia), pero la adición de una cantidad relativamente pequeña de aluminio reduce marcadamente su tolerancia para fierro a 0.001% Fe con 5% Al.

En las aleaciones Mg-Al-Mn se ha observado que el silicio, plomo y cobre ejercen un efecto similar sobre el límite de tolerancia para fierro.

4.14.- Anodos Comerciales de Aleaciones de Magnesio Fabricados por Dow Chemical Company.

La Dow Chemical Company ha desarrollado dos áno-- dos de magnesio ampliamente aceptados en los sistemas de protección catódica a base de ánodos de sacrificio. Estas alea-- ciones utilizadas como material anódico son:

a).- Anodo de magnesio H-1, posteriormente denomi-- nado como ánodo de magnesio AZ 63.

b).- Anodo de magnesio de alto potencial, comer-- cialmente llamado Galvomag. Las composiciones nominales para-- estos dos tipos de aleaciones están indicadas en la Tabla No. VI.

TABLA VI

Composiciones Nominales de las dos Aleaciones de Magnesio De-- sarrolladas por The Dow Chemical

Elemento %	Aleación de Mg H-1	Aleación de Mg Galvomag
Mg	Balance	Balance
Al	5.3-6.7%	0.010% máx.
Mn	0.15% mín.	0.50-1.3 %
Zn	2.5-3.5 %	---
Si	0.10% máx.	---
Cu	0.02% máx	0.02% máx.
Fe	0.003% máx	0.03% máx
Ni	0.002% máx	0.001% máx
Otros	0.30% máx	0.30% máx

ALEACION H-1

Fue la primera aleación de magnesio fabricada por la Dow Chemical Company para usarse como ánodo galvánico en protección catódica. Esta aleación aunque desarrolla un relativo más bajo potencial de solución que el magnesio puro, posee muy buenas características de eficiencia anódica en un amplio rango de densidades de corriente. Los resultados repetitivos de estas características en las pruebas de laboratorio indican cierta seguridad en su buen funcionamiento, siempre y cuando el contenido de impurezas indeseables como son níquel, cobre y fierro no excedan los límites tolerables indicados en la Tabla VI. Si estas impurezas se mantienen en límites más estrictos de los establecidos en la tabla anterior, se puede observar un ligero incremento en la eficiencia de el ánodo. Por el contrario, si estas impurezas exceden las concentraciones máximas especificadas se produce una drástica reducción en la eficiencia del ánodo. Esta aleación es ampliamente usada en la solución de problemas de la corrosión obteniéndose las eficiencias garantizadas, siempre y cuando la aleación esté dentro de las especificaciones establecidas.

ALEACION GALVOMAG.

En muy poco tiempo, es ya común el uso de la aleación de magnesio H-1 como material anódico, sin embargo, las necesidades en problemas de corrosión exigen un ánodo de mag-

nesio con un potencial más alto que el disponible hasta entonces.

La Dow Chemical Company, después de algunos años de investigación dirigida en base a estas necesidades fabrica un nuevo ánodo de alto potencial, mismo que introduce al mercado con el nombre comercial de GALVOMAG. Esta aleación que produce de 20 a 30% más corriente que la aleación H-1 (Fig. 12), es una aleación con bajo contenido de manganeso y las cantidades de impurezas estrictamente controladas.

Las ventajas sobresalientes que tiene este material anódico son:

1.- Debido a su alto potencial son capaces de drenar una cantidad de corriente superior que permite disminuir el número de ánodos utilizados en un sistema de protección catódica determinado.

2.- Los ánodos de alto potencial pueden ser usados económicamente en suelos de elevada resistividad, previamente considerada alta para ánodos de magnesio ordinarios.

3.- En suelos de menor resistividad, el incremento de la corriente de salida de un ánodo de alto potencial puede ser utilizado sacrificando el tiempo de vida de los mismos.

Estas dos aleaciones desarrolladas, H-1 y Galvomag, son muy importantes en la ingeniería de corrosión, por-

Fig. 11 La presencia de Fe baja la eficiencia de corriente de el ánodo, - siendo mas pronunciado el efecto a bajas densidades de corriente.

(1): Aleacion baja en Fe. Mg - 7% - Al-3% - Zn-0.95% - Mn-0.001% - Fe

(2): Aleacion alta en Fe. Mg - 7% - Al-3% - Zn- 0.91% - Mn-0.022% - Fe

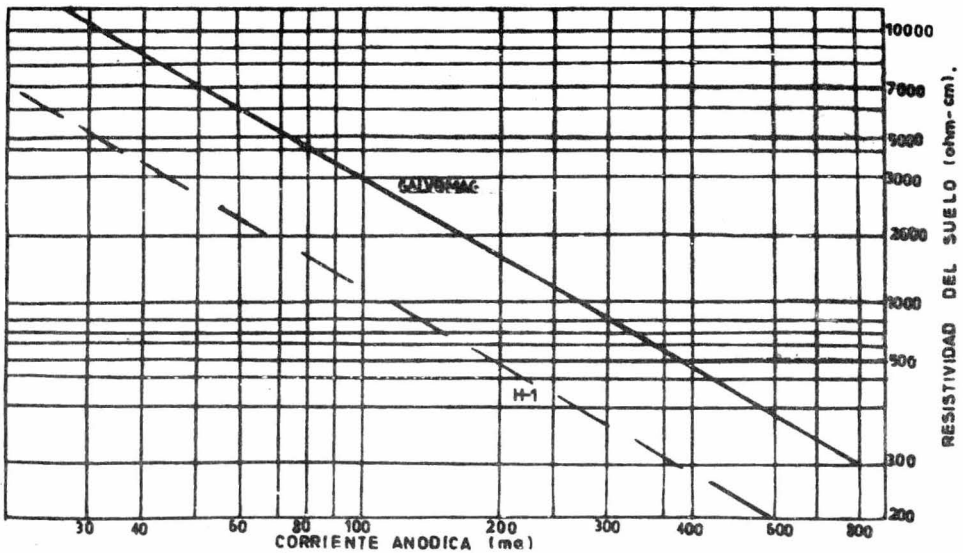
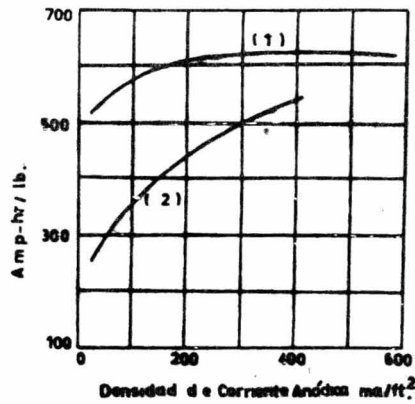


Fig. 12 Comparación de las aleaciones de Mg fabricadas por Dow Chemical Company, Galvomag y H-1 en iguales circunstancias.

que permiten flexibilidad en la selección del ánodo de magnesio más económico, siendo ambas ampliamente aceptadas en protección catódica. Para determinar qué aleación debe usarse, - para obtener mayores ventajas, es necesario estudiar el efecto de las características de operación para cada aleación relacionándolo con el costo.

5.- EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LA EFICIENCIA ANODICA DE --- ANODOS GALVANICOS DE MAGNESIO EN AGUA DE MAR.

5.1.- Antecedentes.

El uso cada vez más amplio de protección catódica a base de ánodos de sacrificio, exige que la calidad de los materiales anódicos utilizados sea superior a fin de obtener una mayor seguridad en su futuro funcionamiento. Debido a esto, tanto el fabricante como el usuario se han preocupado en estudiar y desarrollar diferentes tipos de pruebas a las que someten los ánodos para controlar su calidad y poder prever un funcionamiento óptimo cuando posteriormente sean instalados en los sistemas de protección catódica.

Actualmente existe una gran cantidad de métodos de prueba desarrollados en el campo o a nivel de laboratorio, siempre tratando en todas ellas de reproducir, hasta donde sea posible, las condiciones reales del medio donde más tarde funcionará el ánodo.

En estas evaluaciones o pruebas se persigue como fin el poder cuantificar las propiedades deseadas en todo ánodo galvánico, para así determinar el grado de calidad del material en cuestión. Comúnmente se estudia su composición química para tratar de relacionar la influencia de los dife--

rentes constituyentes del ánodo, aleantes o impurezas, en la eficiencia electroquímica. Cuando su composición química cumple con las especificaciones establecidas para los diferentes elementos, se puede predecir con cierta seguridad comportamientos electroquímicos adecuados. Sin embargo, un control de calidad completo debe incluir estudios en las propiedades electroquímicas, así como también en su estructura metalográfica.

Las propiedades electroquímicas más importantes que deben considerarse en un ánodo galvánico son:

- a).- Eficiencia de corriente
- b).- Potencial de solución
- c).- Características de Polarización
- d).- Distribución del ataque de corrosión.

Indiscutiblemente, la propiedad más importante de todas ellas es la eficiencia de corriente, porque es una medida directa de la cantidad de energía almacenada por unidad de peso de material anódico, que se verá traducida en una parte del costo del sistema de protección.

El método de prueba efectuado en el laboratorio con mayor frecuencia para la evaluación electroquímica de eficiencias galvánicas de ánodos de sacrificio utilizados en protección catódica, consiste en imprimir mediante un rectificador una determinada corriente en las muestras del material --

con área conocida que funcionan como ánodos en unas celdas -- conectadas en serie, y en dichas celdas una malla de acero -- funciona como cátodo. Los electrolitos utilizados son diferentes soluciones acuosas, normalmente agua de mar sintética. -- Las densidades de corriente y el período de prueba pueden ser variables para cada caso, así como también las condiciones -- del electrolito, que puede permanecer estático, en recirculación o en continuo movimiento por un agitador mecánico.

Para los ánodos galvánicos de magnesio se utiliza como electrolito agua de mar sintética preparada en el laboratorio, pues se ha demostrado que los resultados obtenidos de esta forma son semejantes a los obtenidos con ánodos de magnesio enterrados en suelos, instalados desde luego con rellenos adecuados. Además, el tiempo de prueba es más corto y existe un mejor control experimental de laboratorio.

5.2.- Desarrollo Experimental.

Esta parte puede considerarse como el punto de mayor importancia del presente estudio, porque además de ser un complemento del aspecto teórico, nos indica la forma de establecer un control de calidad adecuado para materiales galvánicos.

El desarrollo experimental para fines prácticos - se divide en:

I.- Composición Química

II.- Propiedades Electroquímicas

III.- Estructura Metalográfica.

COMPOSICION QUIMICA.

Se tomaron muestras de las aleaciones sometidas a estudio para efectuar la cuantificación analítica de sus constituyentes, aleantes o impurezas. Los análisis químicos se -- realizaron siguiendo técnicas analíticas desarrolladas para -- estos fines en la División de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo. Las aleaciones anódicas se numeraron del uno al ocho para su identificación. Todas son aleaciones comerciales.

Los resultados analíticos obtenidos, así como el principio de los métodos de análisis utilizados se enlistan -- en las Tablas VII y VIII, respectivamente.

TABLA VII

Aleación	Elementos (%)							
	Mg	% Al	% Mn	% Zn	% Si	% Cu	% Fe	% Ni
1	Balance	--	1.1700	--	0.1382	0.0261	0.0370	--
2	Balance	3.6421	0.5630	0.5623	0.1256	0.0330	Trazas	--
3	Balance	--	0.5989	--	0.1131	0.0271	0.0360	--
4	Balance	--	0.5980	--	0.1290	0.0300	0.0375	--
5	Balance	--	0.6380	--	0.1098	0.0092	0.0402	Trazas
6	Balance	--	1.0700	--	0.0954	0.0270	0.0415	Trazas
7	Balance	--	0.9890	--	0.1145	0.0090	0.0063	--
8	Balance	--	1.1600	--	0.1271	0.0350	0.0567	Trazas

Composición química de los materiales galvánicos en estudio.

TABLA VIII

Elemento	Principio del Método Analítico.
Aluminio	Colorimétrico y Gravimétrico
Manganeso	Colorimétrico
Zinc	Electroquímico
Silicio	Colorimétrico
Cobre	Electroquímico
Fierro	Colorimétrico
Níquel	Colorimétrico.

Principios de los métodos analíticos utilizados.

PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS.

1.- Potencial de Solución.

a).- Aparatos usados en su determinación.

Electrodo de referencia, que consiste de una media celda de Cu/CuSO_4 saturado.

Potenciómetro para la medición de los potenciales anódicos por vía potenciométrica, desarrollados por los especímenes en el electrolito y referidos al electrodo de referencia.

Electrolito, en este caso agua de mar preparada en el laboratorio.

b).- Procedimiento de medición:

El espécimen cuyo potencial va a ser determinado

se introduce en el electrolito contenido en una celda experimental de prueba. A continuación se conecta el espécimen al polo negativo del potenciómetro y el electrodo de referencia al polo positivo. Una vez hechas las conexiones se procede a tomar la lectura. En la Fig. 13 se ilustran las conexiones.

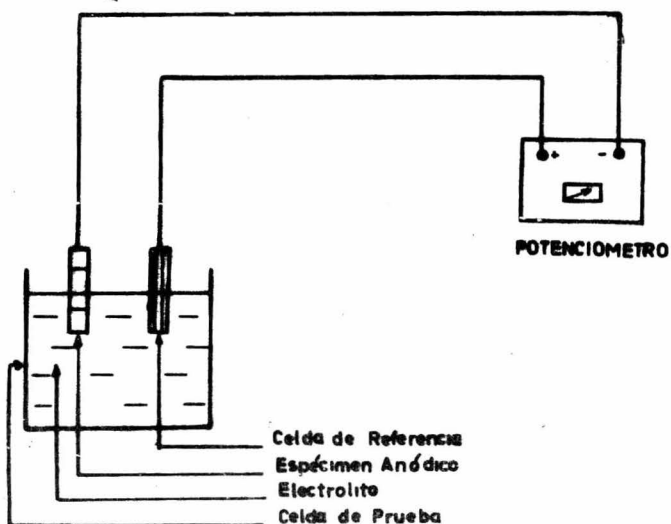


Fig. 13 Arreglo para medir potencial de solución

2.- Capacidad de Drenaje de Corriente.

a).- Aparatos utilizados:

Un dispositivo denominado "Evaluador de Capacidad de Corriente Drenada". Su diseño y construcción se efectuaron en la División de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo. En forma esquemática se representa el aparato en la Fig 14.

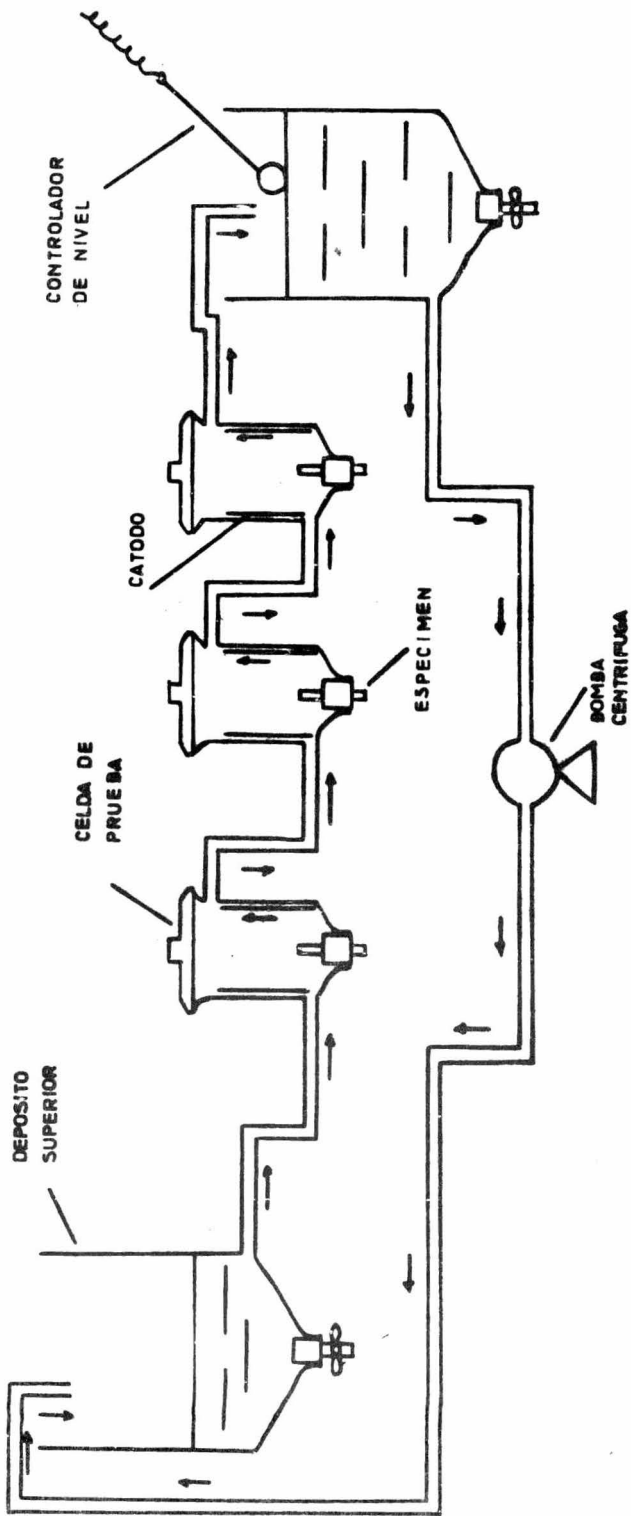


Fig. 14 Esquema del Evaluador de Capacidad de Drenaje de Corriente.

A continuación y de manera breve se describe cada una de sus partes.

Rectificador, una fuente de corriente directa de bajo amperaje y alto voltaje que tiene integrado un control variable de intensidad y voltaje, a fin de poder controlar la cantidad de corriente que se desea imprimir.

Amperímetro, intercalado al circuito eléctrico para verificar la cantidad de corriente que se está circulando.

Celdas de prueba. Recipientes de vidrio con tapa, de forma cilíndrica y dimensiones estandarizadas, diseñados y fabricados especialmente para este uso.

Bomba centrífuga. Se utiliza cuando la prueba electroquímica es con recirculación del electrolito, trabaja en forma intermitente mediante un controlador de nivel, sirve para alimentar el depósito superior del dispositivo.

Coulombímetro. Funciona como medidor de la cantidad de corriente total alimentada al circuito durante el período de prueba.

Especímenes de prueba. Son muestras de los materiales anódicos por evaluar. Se maquinan de forma cilíndrica y de dimensiones previamente establecidas. En las celdas de prueba figuran como ánodos. Normalmente se estudian dos especímenes por cada material anódico.

Cátodos de malla de acero. Son también de forma

cilíndrica y se colocan dentro de las celdas de prueba como cátodos.

Electrolito. Agua de mar preparada en el laboratorio.

b).- Procedimiento de medición.

Cada espécimen de prueba o ánodo previamente preparado, se pesa con aproximación de ± 0.0001 g y se instala en una celda. Se colocan las mallas de acero o cátodos. Se hacen las conexiones eléctricas conforme al diagrama de la Fig. 15. Enseguida se agrega el electrolito. Cuando todo está dispuesto de esta manera se inicia la prueba en el momento en que se empieza a suministrar al circuito la corriente seleccionada.

Durante el transcurso de la prueba se vigila que la intensidad de corriente se mantenga constante. Una vez que se termina el período fijado se corta la corriente y se retiran los especímenes. Estos se someten a un tratamiento de limpieza químico para remover de sus superficies los productos de corrosión, se secan perfectamente y se pesan nuevamente. Por diferencia de peso se determina la cantidad de material anódico consumido.

La capacidad de drenaje de corriente se determina dividiendo la cantidad de amp-hr alimentados al circuito durante el período de prueba entre la pérdida de peso del mate-

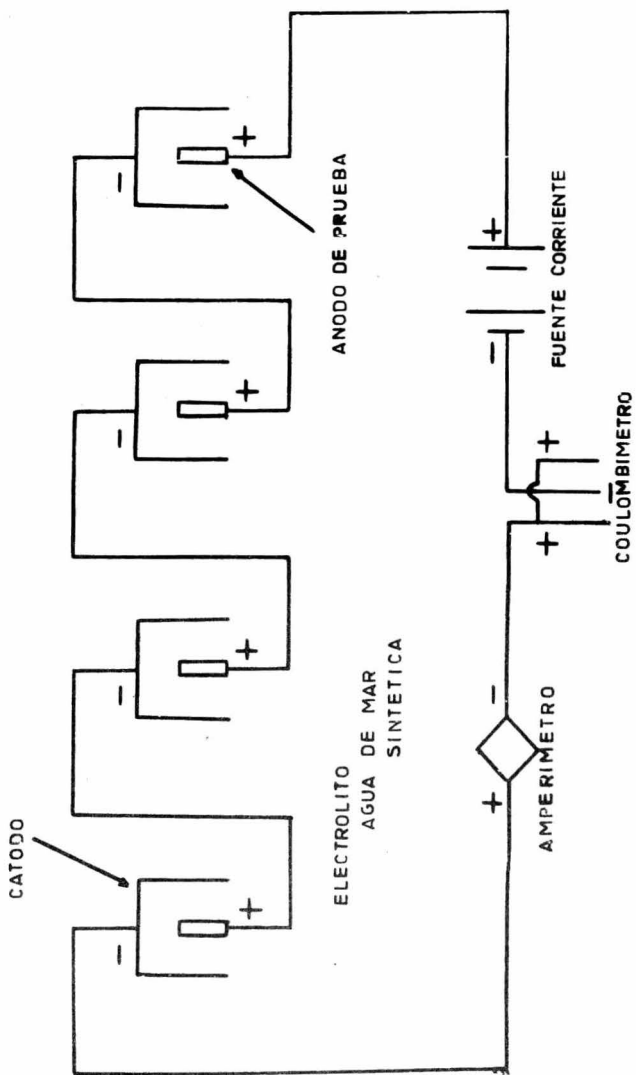


Fig. 15 Diagrama eléctrico del Evaluador de Capacidad de Drenaje de Corriente.

rial galvánico.

$$\text{Capacidad de Drenaje de corriente} = \frac{\text{Cantidad de corriente (amp-hr)}}{\text{Pérdida de peso (lb)}}$$

c).- Cálculo de Eficiencia Electroquímica.

Las eficiencias electroquímicas desarrolladas por los materiales anódicos se calculan dividiendo la capacidad de drenaje de corriente desarrollada en la prueba, entre la capacidad de drenaje de corriente teórica de cada material -- galvánico.

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Capacidad de Drenaje de Corriente Desarrollada.}}{\text{Capacidad de Drenaje de Corriente Teórica.}} \times 100$$

La capacidad de drenaje de corriente teórica para magnesio es de 1,000 amp-hr/lb.

EXPERIENCIAS ELECTROQUIMICAS DESARROLLADAS:

1.- Determinación del potencial de solución de las aleaciones de magnesio en estudio, desarrollado en agua de mar, a circuito abierto y con respecto a una media celda de Cu/CuSO_4 saturado. Los valores obtenidos se mencionan en la Tabla IX.

TABLA IX

Potenciales de solución de las aleaciones con respecto al electrodo de referencia Cu/CuSO_4

Aleación	Potencial de Solución Desarrollado.
i	- 1.70 volts

Aleación	Potencial de Solución Desarrollado.
2	- 1.50 volts
3	- 1.70 volts
4	- 1.70 volts
5	- 1.70 volts
6	- 1.65 volts
7	- 1.70 volts
8	- 1.65 volts

2.- Se efectuaron diversas pruebas de capacidad - de drenaje de corriente para calcular las eficiencias electroquímicas anódicas de las aleaciones, en dichas pruebas se hicieron intervenir las variables que se consideraron más importantes para tratar de correlacionarlas con el comportamiento electroquímico de los materiales anódicos. En cada una de las experiencias realizadas se indican las condiciones de operación, así como los resultados obtenidos.

A.- Evaluación de la capacidad de drenaje de corriente de las 8 aleaciones de magnesio con las siguientes condiciones de operación:

- a).- Densidad de corriente constante de 7 ma/m^2
- b).- Electrolito agua de mar sintética
- c).- Electrolito estático
- d).- Temperatura ambiente
- e).- Período de prueba 120 hs.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla X.

TABLA X

Aleación	Capacidad de Drenaje de Corriente (amp-hr/lb).	Eficiencia (%)
1	423	42.3
2	490	49.0
3	431	43.1
4	418	41.8
5	395	39.5
6	370	37.0
7	511	51.1
8	347	34.7

B.- Evaluación de la Capacidad de Drenaje de Corriente de las 8 aleaciones en estudio haciendo recircular el electrolito con un gasto de 600 ml/hr. Las demás condiciones de operación son idénticas a la experiencia A.

Los resultados obtenidos a continuación, se enlistan en la Tabla XI.

TABLA XI

Aleación	Capacidad de Drenaje de Corriente (amp-hr/lb).	Eficiencia (%)
1	477	47.7
2	540	54.0
3	480	48.0
4	465	46.5

Aleación	Capacidad de Drenaje de Corriente (amp-hr/lb).	Eficiencia (%)
5	439	43.9
6	413	41.3
7	568	56.8
8	390	39.0

C.- Evaluación de la capacidad de drenaje de corriente de las aleaciones 1, 3 y 6 con agitación del electrolito por períodos de 7 hs./día. Las otras condiciones de operación son similares a la experiencia A.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla - XII.

TABLA XII

Aleación	Capacidad de Drenaje de Corriente (amp-hr/lb).	Eficiencia (%)
1	485	48.5
3	506	50.6
6	430	43.0

D.- Estudio del comportamiento electroquímico de las aleaciones 1, 3 y 6, en condiciones experimentales --- iguales a la prueba A, pero haciendo variar la densidad de corriente en cada una de las experiencias realizadas.

Los resultados obtenidos se enlistan en las siguientes tablas.

Aleación 1

TABLA XIII

Densidad de Corriente Aplicada	Capacidad de Drenaje de Corriente	Eficiencia (%)
3 ma/in ²	352 amp-hr/lb	35.2
7 ma/in ²	423 amp-hr/lb	42.3
15 ma/in ²	454 amp-hr/lb	45.4

Aleación 3

TABLA XIV

Densidad de Corriente Aplicada	Capacidad de Drenaje de Corriente	Eficiencia (%)
3 ma/in ²	369 amp-hr/lb	36.9
7 ma/in ²	431 amp-hr/lb	43.1
15 ma/in ²	462 amp-hr/lb	46.2

Aleación 6

TABLA XV

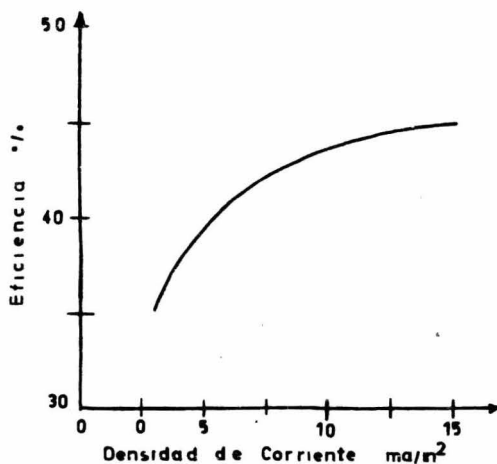
Densidad de Corriente Aplicada	Capacidad de Drenaje de Corriente	Eficiencia (%)
3 ma/in ²	280 amp-hr/lb	28.0
7 ma/in ²	370 amp-hr/lb	37.0
15 ma/in ²	401 amp-hr/lb	40.1

ESTRUCTURA METALOGRAFICA

De cada uno de los 3 materiales galvánicos se tomaron muestras apropiadas para realizar su estudio metalográfico

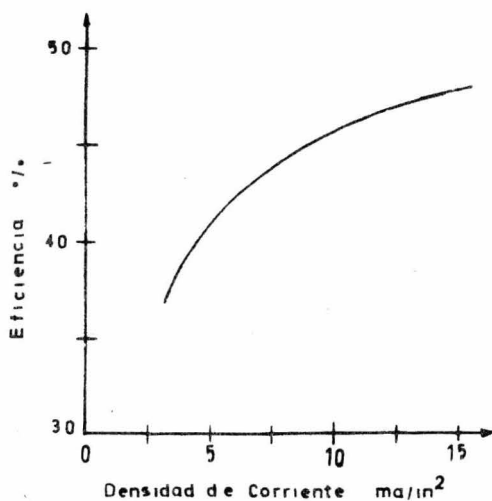
ALEACION 1

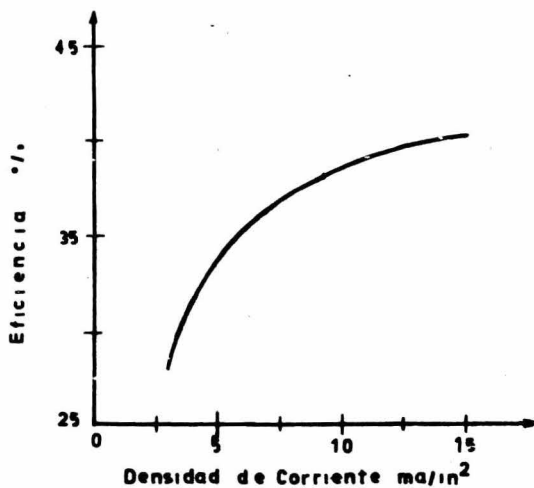
Fig. 16 Variación de la Eficiencia Electroquímica con la densidad de corriente aplicada.



ALEACION 3

Fig. 17 Variación de la Eficiencia Electroquímica con la densidad de corriente aplicada





ALEACION 6

Fig. 18 Influencia de la densidad de corriente anódica sobre la Eficiencia - Electroquímica.

fico, que se puede desglosar de la manera siguiente:

a).- Montaje y preparación de las probetas.

b).- Ataque para revelar la estructura metalográfica.

c).- Observación en el microscopio de las estructuras.

El montaje de las probetas se efectuó en baquelita. Se desbastaron y se les dió un primer tratamiento de pulido con diferentes tamaños de lijas, empezando con la más gruesa y terminando con la más fina. Por último se llevaron a paños donde se terminó el pulido a espejo.

Existen varios reactivos para revelar la estructura metalográfica del magnesio y sus aleaciones. Después de revisar algunos de éstos, se encontró que el más adecuado para estos casos es el reactivo de ataque denominado glicol, que consiste de una solución de etilén glicol, agua y ácido nítrico. El tiempo de ataque varió en cada aleación, sin embargo todos cayeron en el período de 3-60 segundos.

A continuación se muestran esquemas de las estructuras metalográficas de los materiales, así como algunas observaciones que se consideraron importantes.

Después del montaje y pulido de las probetas que se observaron en el microscopio, los diferentes tipos de inclusiones que presentaron las aleaciones se muestran en los -

dibujos siguientes:

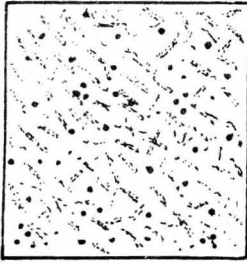


Fig. 19 ALEACION 1
100 X.



Fig. 20 ALEACION 2
100 X.

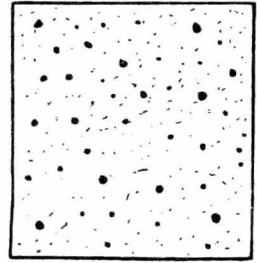


Fig. 21 ALEACION 3
100 X.

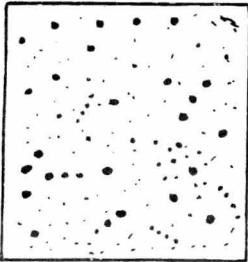


Fig. 22 ALEACION 4
100 X.

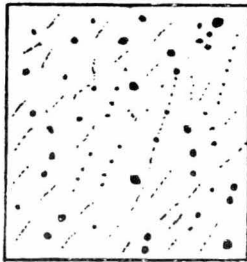


Fig. 23 ALEACION 5
100 X.



Fig. 24 ALEACION 6
100 X.

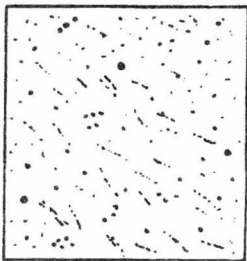


Fig. 25 ALEACION 7
100 X.

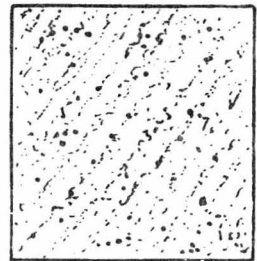


Fig. 26 ALEACION 8
100 X.

Los siguientes esquemas nos muestran las estructuras metalográficas, después del ataque de revelado con el reactivo denominado glicol.

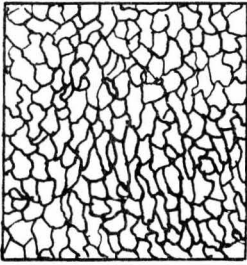


Fig. 27 ALEACION 1
2 X.

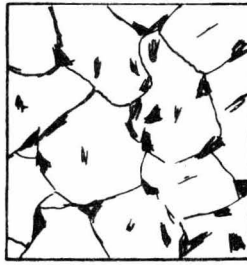


Fig. 28 ALEACION 2
100 X.

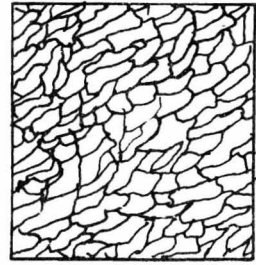


Fig. 29 ALEACION 3
2 X.



Fig. 30 ALEACION 4
2 X.



Fig. 31 ALEACION 5
2 X.

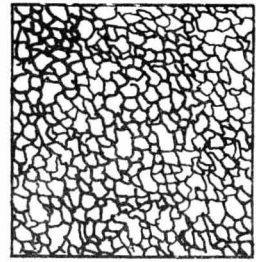


Fig. 32 ALEACION 6
2 X.



Fig. 33 ALEACION 7
2 X.

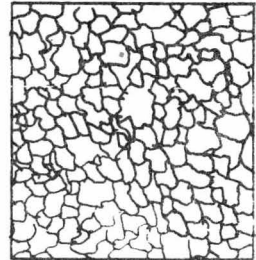


Fig. 34 ALEACION 8
2 X.

Figuras que muestran también las estructuras metalográficas, pero a mayor número de aumentos.

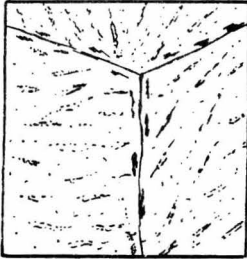


Fig. 35 ALEACION 1
100 X .

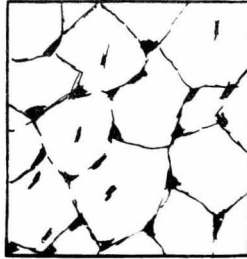


Fig. 36 ALEACION 2
100 X .



Fig. 37 ALEACION 3
100 X .

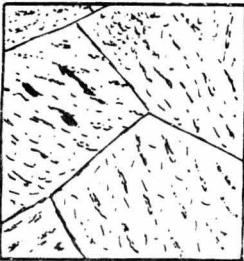


Fig. 38 ALEACION 4
100 X .

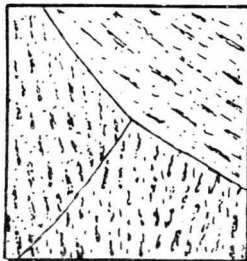


Fig. 39 ALEACION 5
100 X .

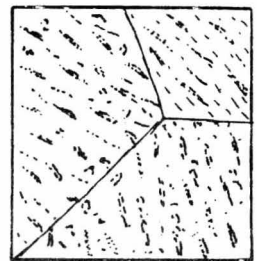


Fig. 40 ALEACION 6
100 X .

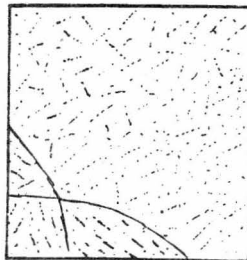


Fig. 41 ALEACION 7
100 X .

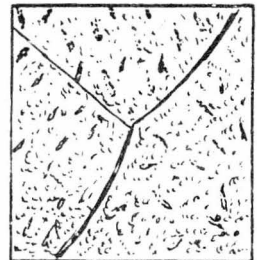


Fig. 42 ALEACION 8
100 X .

OBSERVACIONES METALOGRAFICAS.

1.- Inclusiones.- Las aleaciones de magnesio estudiadas, presentaron una gran cantidad de pequeñas inclusiones no metálicas distribuídas más o menos uniformemente en la matriz, en su gran mayoría óxidos y sulfuros.

2.- Tamaño de Grano.- Las aleaciones, con excepción de la número 2 presentan estructuras metalográficas constituídas por macrogranos, es decir, pueden apreciarse a simple vista, más o menos homogéneos. La aleación 2 presenta un tamaño de grano que corresponde según la clasificación ASTM al número 3.

3.- Forma de Grano.- Los materiales 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 tienen orientados sus macrogranos en forma columnar (dendrítica), estructura típica de los lingotes de acero. La aleación 2, en cambio, presenta granos poligonales y uniformes.

4.- Las estructuras metalográficas a mayor número de aumentos, presentan la clásica solución sólida de estas aleaciones (parte clara) con partículas oscuras distribuídas en la matriz y que corresponden a un compuesto de manganeso, y al eutéctico $Mg_{17}Al_{12}$.

6.- CONCLUSIONES.

1.- En base a los resultados del análisis químico, los materiales estudiados se pueden dividir en dos tipos de aleaciones galvánicas de magnesio que son:

a).- Aleación Mg-Mn, al cual pertenecen los materiales 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

b).- Aleación Mg-Al-Zn-Mn, que corresponde al material 2.

De acuerdo a las normas establecidas para estos tipos de aleaciones, se rechazan por su alto contenido de impurezas los materiales 1, 3, 4, 5, 6 y 8, principalmente Fe y Cu. Se deben aceptar los materiales 2 y 7, aunque el primero esté en Cu por encima de la especificación, ya que esta impureza no es tan perjudicial como el Fe o Ni.

2.- El potencial de solución desarrollado es aceptable, ya que la aleación Mg-Mn debe desarrollar un potencial de - 1.70 volts y la aleación Mg-Al-Zn-Mn de - 1.50 volts.

3.- La eficiencia electroquímica mínima de aceptación a nivel de laboratorio para materiales galvánicos de magnesio es del orden de 50%, por lo tanto únicamente se deben aceptar los materiales 2 y 7.

4.- De los experimentos electroquímicos desarro--

llados, puede concluirse lo siguiente:

a).- La prueba para medir la capacidad de drenaje de corriente de la experiencia A (electrolito estático), puede considerársele como la más drástica, y por consiguiente la de mayor confiabilidad, por lo que se considera el método más adecuado para evaluar esta propiedad.

b).- en los experimentos donde el electrolito se agitó mecánicamente y se recirculó, los resultados obtenidos fueron considerablemente superiores a los obtenidos en el experimento A, debido a que estas condiciones propician un mejor desarrollo de los materiales galvánicos.

c).- La eficiencia electroquímica de las aleaciones de magnesio destinadas a funcionar como ánodos es considerablemente afectada por la densidad de corriente, porque un aumento en ésta se traduce como un incremento de la eficiencia, hasta ciertos valores. Para pruebas en el laboratorio es aconsejable aplicar en las evaluaciones densidades de corrientes del orden de 7 ma/in^2 , que es aproximadamente la densidad de corriente real de operación.

5.- Con respecto a la parte metalográfica, se puede concluir que a la única aleación que se le aplicó un proceso de refinación de grano y seguramente un tratamiento térmico, fué a la número 2, ya que su estructura metalográfica así lo indica, además de que fué el material más homogéneamente -

consumido durante su evaluación de capacidad de drenaje de co
rriente. Este aspecto debe beneficiar al buen funcionamiento
del ánodo porque se obtiene una estructura homogénea que redu
cirá la cantidad de corrientes parásitas, además evitará el -
desprendimiento de trozos del material anódico durante su fun
cionamiento, por no presentar ataques de corrosión localiza--
dos. Lo más probable es que la superioridad de un material co
mo éste se compruebe plenamente con pruebas más largas o en -
la práctica.

6.- Por último, cabe mencionar que los aspectos -
de composición química y comportamiento electroquímico son --
dos parámetros que garantizarán al comprador, con bastante --
margen de seguridad, un buen funcionamiento de los ánodos de -
sacrificio; sin embargo, si el fabricante desea aumentar la -
calidad de sus materiales galvánicos, no debe olvidar por nin
gún motivo el aspecto metalográfico.

7.- BIBLIOGRAFIA.

- The Corrosion Handbook
Uhlig H. H.
John Wiley & Sons, Inc. London. 1963.
- Cathodic Protection (Symposium)
The Electrochemical Society and The National
Association of Corrosion Engineers.
NACE, 1949.
- Manual de Anticorrosión
Alexandre J. Maurin
Ediciones Urmo, 1966.
- Cathodic Protection
John H. Morgan
Leonard Hill Books Limited, London. 1959.
- Corrosión y Protección
Todt F.
Aguilar, S.A. De Ediciones
Madrid. 1959.
- Corrosion Causes and Prevention
Speller, F. N.
Mc Graw Hill Book Co. Inc., New York. 1951.
- Handbook on Corrosion Testing and Evaluation
Ailor W. H.
John Wiley & Sons, Inc. New York. 1971
- Fundamentos de la Corrosión
J. C. Scully
Editorial Alhambra, S.A.
Madrid, 1968.
- Standard Methods of Chemical Analysis
Welcher, F. J. (Editor)
Sixth Edition, Vol. 2, 1963.

Colorimetric Methods of Chemical Analysis
Snell, T. D. and Snell C. T.
Inceton, D. Van Nostrand Co. Inc., 1963.

Colorimetric Determination of Traces of Metals
Sandell, E. B.
Wiley & Sons, Inc. 1959.

Magnesium as a Galvanic Anode
H. A. Robinson
Trans Electrochemical Society. 1946.

A High Potential Magnesium Anode
P. F. George, J. J. Newport and J. L. Nichols
Corrosion. 1956, December.

Dow Metal Products News
The Dow Chemical Company
Volume 19, No. 2, 1968.

Effect of Alloying and Impurity Elements in
Magnesium Cast Anodes
H. A. Robinson and P. F. George
Corrosion. 1956, December.

Principles of Metallographic Laboratory Practice
Kehl George L.
Mc Graw-Hill Book Company, Inc.
Third Edition. 1949.