

8
23



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

" INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN UNA ALEACION
DE MAGNESIO USADA COMO ANODO DE SACRIFICIO "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

INGENIERO QUÍMICO METALURGICO

P R E S E N T A:

GABRIEL GARCIA RODRIGUEZ



FACULTAD
DE
QUIMICA

México D.F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

TRIBUNAL DE CALIFICACIONES
POR EL M. C. JABO

Jurado asignado según el tema :

03 NOV. 1993

Presidente : Prof. Bernardo Fabian Campillo Illanes

Vocal : Prof. Joan Genescá Llongeras

Secretario : Prof. Carlos Rodríguez Rivera

1er. Suplente : Sergio García Galán

2o. Suplente : Tezozomoc Pérez López

Laboratorio de Corrosión y Protección

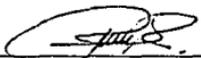
Edificio "D" Fac. Química.

Departamento de Metalurgia UNAM

Instituto de Física, UNAM Cuernavaca

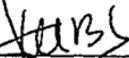
Departamento de materiales IFUNAM Cuernavaca

Asesor del tema



I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera

Supervisor técnico



M. en C. Bernardo Fabian Campillo Illanes

Sustantante



Gabriel García Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A la memoria de mi abuela :

Agustina Sanchez Colin, quien con su sabiduria me enseñó las cosas más importantes y sencillas de la vida.

A la memoria de mi tío :

Ernesto García Sanchez, un gran hombre que se fué a destiempo de nuestras vidas y de nuestros corazones.

Con profundo respeto a mis padres.

Por su gran amor y apoyo que hizo posible terminar mis estudios y por ese impulso que me hace seguir adelante siempre.

Le agradezco a mis hermanos

Hector, Jonathan, Monica y Blanca por ser tan buenos hermanos y por que siempre me han ayudado en las buenas y en las malas.

A mis amigos :

Raul Sanchez Castro

Rogelio Ruiz Reyes

Arturo Molina Ucampo

Fabian Cortéz Pérez

Por las cosas buenas que alimentan nuestra amistad y nuestras vidas.

Mi agradecimiento sincero a todo el grupo de materiales del IPUNAM Cuernavaca.

Y muy en especial a :

Dr. Julio Juarez Islas

M.en C. Bernardo Campillo Iñanes

Dr. Ramiro Pérez Campos

M.en C. Jose Luis Albarran Gómez

I.Q.M. Osvaldo Flores Cedillo

T.A. Anselmo Gonzalez Trujillo

Mi agradecimiento especial por su colaboración en este trabajo al Ing. Felipe Ruiz Reyes quien nos apoyo incondicionalmente para la realización escrita de este trabajo.

Mi agradecimiento por su colaboración en este trabajo a Miguel Angel Rodriguez del instituto de investigaciones eléctricas Cuernavaca y Guillermina Gonzalez Mansera de la Facultad de Química UNAM.

Agradezco la formación que tengo a mis maestros :

Bernardo Campillo Iñanes, Joan Genescà Longueras, Carlos Rodríguez Rivera, Ernesto Zsellar, Andrés Acosta, Ruben Coello y Candido Atlatenco Tlapanco.

La fuerza de la verdad

Cuando se habla de la verdad, sabemos por intuición que es un concepto muy relativo al origen de esta, por ello no es posible definirla. Sin embargo ya que es tan universal para todos nosotros y que para cada uno puede ser tan distinta pero a la vez igual en esencia. Nuestro concepto por lo tanto de la verdad debe radicar en la forma de ver, interpretar y concebir una realidad o fantasía. Es decir la verdad será según el cristal con que se mire. Y nos preguntamos si existe la verdad o es sólo un concepto que hemos inventado los seres humanos. Esta reflexión ha sido hecha antes por el hombre en el pasado y, el sentido de esta ha encontrado justificación en hechos importantes que han cambiado la historia de la humanidad y la suya propia y, que continuarán haciéndolo mientras el hombre encuentre justificación a su verdad.

INDICE

Resumen.....	5
Introducción.....	6
CAPITULO I. FUNDAMENTOS TEORICOS	
1.1 Los tratamientos térmicos del magnesio y sus aleaciones.....	8
1.2 Endurecimiento por envejecimiento.....	11
1.3 Fundamentos de protección catódica.....	17
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Procedimiento experimental de los tratamientos térmicos y evaluación de los ánodos de Mg Galvomag con y sin tratamiento de acuerdo a la norma ASTM G97-89.....	26
CAPITULO III. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	
3.1 Resultados y discusión de tablas y gráficas relacionados con algunas de las características de los ánodos de Mg Galvomag con y sin tratamiento.....	33
3.2 Resultados y discusión de la microestructura asociada a la eficiencia de ánodos de sacrificio de Mg Galvomag con y sin tratamiento térmico.....	42
3.3 Resultados y discusión de Microanálisis por energía dispersiva de rayos X (E D S) de los ánodos Galvomag con y sin tratamiento térmico.....	52
CAPITULO IV. CONCLUSIONES	
Conclusiones.....	58
Bibliografía.....	60
Apéndice A.....	62
Apéndice B.....	68

Resumen

En México algunas líneas de tubería son protegidas empleando protección catódica con ánodos de sacrificio de Mg. El problema de estos ánodos en la práctica es su baja eficiencia (menores del 50 %), la cual está relacionada directamente con las impurezas contenidas en estos, por lo que es necesario estudiar sus características microestructurales tanto antes de ser tratados térmicamente como después para conocer la influencia de estas impurezas. La norma ASTM G97-89 relaciona satisfactoriamente lo anterior como un método de laboratorio para evaluar ánodos de sacrificio de Mg simulando condiciones de suelos. A los ánodos galvánicos de Mg Galvomag se les aplicó diversos tratamientos térmicos variando las velocidades de enfriamiento desde (50-1000° C/hr) y los tiempos de permanencia 0.5-12 hrs. Además se practicaron algunos tratamientos de envejecido a 300 y 400 °C con tiempos de permanencia desde 1 a 16 hrs. La eficiencia anódica en función de la velocidad de enfriamiento, varió en un orden de 10 a 12% en relación a los ánodos sin tratamiento térmico (la eficiencia inicial de los ánodos sin tratamiento fué de aproximadamente 35%). Los resultados obtenidos en los ánodos de Magnesio tratados por envejecido muestran que este material anódico, es susceptible de ser envejecido a 300 °C por un periodo de 8hrs dando una eficiencia anódica del 64% por éste método.

INTRODUCCION

El incremento en la demanda de la protección catódica para uso industrial y doméstico en los últimos años, ha impulsado un interés más amplio en nuevos desarrollos y aplicaciones de ánodos galvánicos. En el pasado se han hechos esfuerzos considerables por mejorar estos ánodos, modificando algunas características de las más importantes en estos como : la pureza del metal, elementos aleantes y material de backfill. En estos estudios se ha puesto gran atención en mejorar la eficiencia de corriente, sus características de polarización y distribución del ataque corrosivo . Los ánodos de Mg son especialmente demandados en ambientes de suelos de alta resistividad donde es deseable un alto potencial de protección y también una alta salida de corriente por unidad de masa (capacidad de drenaje de corriente) (3). Actualmente uno de los problemas a que se enfrenta la industria que produce ánodos galvánicos y en especial las que producen ánodos de Mg, es en relación a su baja eficiencia electroquímica en estos productos colados (con eficiencias menores del 50%). Estas bajas eficiencias han sido relacionadas con ciertas deficiencias detectadas en los procesos de colada. Por estas razones se hace necesario buscar alternativas con el propósito de mejorar la eficiencia de ánodos producidos por los métodos convencionales de colada, que han demostrado que los ánodos así fabricados tienen por lo general bajas eficiencias (14). En la actualidad y en lo que se refiere a la técnica de protección catódica por medio de ánodos de sacrificio, otro de los problemas existentes es la evaluación de estos lotes de ánodos, y el cómo establecer un control de calidad. En México existen dos pruebas galvanostáticas que usan para el control de calidad de estos materiales : La norma ASTM G97-89 " Standar Test Method for Laboratory Evaluation of

Magnesium sacrificial Anodes " y la norma K109-1977 (Norma Mexicana) "Anodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica ".

La técnica de impedancia electroquímica es otra de la alternativa que permite observar los cambios que sufre la interfase metal-solución cuando se cambia de medio, para así apreciar las diferencias marcadas que podrían afectar la velocidad de corrosión de los ánodos (19).

Por lo anteriormente dicho el, presente trabajo tiene como objetivo relacionar la microestructura asociada a las distintas velocidades de enfriamiento y tratamientos de envejecido de un ánodo comercial Galvomag con su eficiencia electroquímica anódica probada de acuerdo a la norma ASTM G97-89, buscando dar otra u otras alternativas para mejorar estos ánodos. Por lo que un objetivo implícito en esta tesis está el dar otra alternativa de mejoramiento de eficiencia electroquímica complementaria a los procesos convencionales de colada.

CAPITULO I. FUNDAMENTOS TEORICOS



CAPITULO I. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 Los tratamientos térmicos del magnesio y sus aleaciones

Las aleaciones de Magnesio coladas pueden ser agrupadas en 6 clases generales de importancia comercial. A continuación se mencionan las composiciones básicas:

Mg-Al-Mn Ejemplo : AM100A

Mg-Al-Zn Ejemplos : AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ92A.

Mg-Zn-Zr Ejemplos : ZK51A, ZK61A.

Mg-Tierras Raras-Metal-Zn-Zr Ejemplos: EZ33A, ZE41A.

Mg-Tierras Raras-Metal-Ag-Zr Ejemplos: QE22A, QH21A.

Mg-Torio-Zr con o sin Zn Ejemplos: HK31A, ZH62A, HZ32A

Los tratamientos térmicos para aleaciones de magnesio coladas o forjadas tienen como objetivo principal mejorar sus propiedades mecánicas o también para poder cumplir con operaciones específicas. El tipo de tratamiento térmico seleccionado depende de la composición química de cada aleación y de la condición en que se encuentre ésta (colada o forjada) y además de las condiciones anticipadas para un servicio. Un tratamiento de solubilización mejora la resistencia a la tensión y aumenta la dureza de la aleación, al mismo tiempo mejora la resistencia al impacto. Un tratamiento térmico de envejecimiento artificial, consiste básicamente en un tratamiento de precipitación después de un tratamiento de solubilización dando como resultado máxima dureza y máxima resistencia a la cedencia. Un envejecimiento artificial tiene un tratamiento previo de solubilización, éste último sirve para la liberación de esfuerzos y suele también incrementar algo sus propiedades mecánicas al incrementar su ductilidad. Por ejemplo al incrementar el tiempo de envejecido en algunas aleaciones de magnesio coladas incrementamos su resistencia a la cedencia aunque disminuya ligeramente su ductilidad (4).

Los tipos de tratamientos comercialmente practicados en aleaciones de magnesio coladas para dar mayores rangos de propiedades físicas y mecánicas son : tratamiento térmico de solución (T4), tratamiento térmico de envejecimiento artificial (T5), tratamiento térmico de solución seguido por un tratamiento de envejecimiento artificial (T6) y un tratamiento de solución seguido por un tratamiento de estabilización (T7). El tratamiento de solución designado como T4 consiste básicamente de un calentamiento de la fundición en un intervalo de temperatura (340-565 °C) seguido comúnmente por un enfriamiento. El tratamiento de solución incrementará la resistencia a la tensión, ductilidad (elongación) y resistencia al impacto pero significará reducir el límite elástico y la dureza. El tratamiento de solubilización seguido por un envejecimiento artificial designado como T6 consiste de un tratamiento de solubilización T4, seguido por un calentamiento en el intervalo de temperatura (120-260 °C) por periodos especificados de tiempo. Este tratamiento térmico produce un incremento substancial en el límite elástico y la dureza. El tratamiento de envejecimiento artificial (previamente tratado con un T4) designado como T5 consiste de un calentamiento de la fundición o del magnesio colado a 120-230 °C (5). Los efectos de este tratamiento son la descomposición parcial de la solución sólida, precipitación de partículas finamente divididas de Mg-Al de acuerdo a las cantidades de Mg-Al o Mg-Al-Zn. Este constituyente no es soluble en la temperatura de envejecido y puede llegar a cambiar la estructura la cual incrementa el límite elástico y la dureza. En un tratamiento térmico de magnesio la forma más efectiva de eliminar el problema de oxidación en este es utilizando atmósferas protectoras durante el tratamiento térmico en el horno. En tratamientos de solubilización de magnesio colado, la norma MIL-M6857 usa las atmósferas protectoras por encima de 400 °C ya que evita la oxidación en la superficie y

previene la ignición del magnesio, que podría llegar a elevar la temperatura del horno perjudicialmente durante el proceso de tratamiento térmico. Los tres gases usados normalmente son hexafluoruro de azufre, dióxido de azufre y dióxido de carbono. Otras variables que se considera afectarían un tratamiento térmico en el magnesio son el tamaño y sección de la pieza de aleación y el arreglo de las piezas dentro del horno. No existe una regla general para el tiempo del tratamiento térmico de estas aleaciones, pero dado que tienen una alta conductividad térmica, para secciones mayores de dos pulgadas mantenerlas por el doble del tiempo requerido para alcanzar así su temperatura de solubilización es una buena recomendación.

1.2 Endurecimiento por envejecimiento

Existen dos métodos principales para aumentar la resistencia y la dureza de una aleación determinada : Por trabajado mecánico en frío o por tratamiento térmico. El proceso de tratamiento térmico más importante para aleaciones no-ferrosas en especial de Al y Mg es el endurecimiento por envejecimiento o por precipitación(envejecimiento artificial). Una condición necesaria para aplicar un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento es que su diagrama de equilibrio (vease la figura 1.21) debe mostrar solubilidad sólida parcial además la pendiente de la línea solvus debe ser tal que exista mayor solubilidad a una temperatura mayor que a una menor (9). Las dos etapas principales del envejecimiento son el tratamiento de solución y envejecido (ver el inciso 1.1 Los tratamientos térmicos del magnesio y sus aleaciones). El endurecimiento por precipitación fué descubierto hace 70 años por Alfred Wilm en Alemania quien trabajo en aleaciones base Aluminio (4% Cu, 0.5% Mg, 0.5% Mn). Wilm publico sus resultados en 1911 sin nada concluyente puesto que la explicación de un probable cambio estructural, no era posible observarla en un microscopio óptico, debido a que los cambios estructurales ocurridos durante el envejecimiento natural de aleaciones Al-Cu-Mg-Si son de tamaño submicroscópico. La asociación del incremento en la resistencia con el envejecido y la formación de diminutos precipitados (precipitados de segunda fase) fué hecha hasta 1919 cuando Merica, Wallenberg y Scott publicaron sus experimentos, ellos establecieron que las solubilidades de Cu, Zn, Mg y Si en el Aluminio eran mayores a temperaturas de 525 °C que a temperatura ambiente (3). La naturaleza de los precipitados de tamaño submicroscópico, fué resuelta más tarde utilizando técnicas avanzadas de Difracción de Rayos

X, Difracción y Transmisión electrónica, presentando por ejemplo para un sistema Al-Cu una secuencia de cuatro precipitados (zonas de Guinier-Preston).

Fenómeno de la precipitación

La manera en que se forman los núcleos y comienzan a crecer durante la precipitación es un poco compleja y difícil de resolver en aleaciones específicas comercialmente importantes. En muchos casos la fase del precipitado no se origina en su estructura final, sino que puede formar cierto número de estructuras cristalinas intermedias antes de que se produzca el precipitado final estable (figura 1.24). Así por ejemplo, un aleación de Al conteniendo 4% de Cu, que forma la base de algunas aleaciones de Aluminio importantes, puede pasar por tres fases de precipitación intermedias antes de que obtenga la fase θ (CuAl_2) final. Las fases de precipitación iniciales son las más difíciles de analizar, debido al tamaño en extremo pequeño de las partículas del precipitado y a su distribución relativamente uniforme. Estas partículas se les conoce como zonas de Guinier-Preston, tienen una composición y estructura definida que no es igual que la del precipitado estable final. Estas partículas son más fáciles de nuclear que el precipitado final y, como resultado, se forman primero. Eventualmente desaparecen según aparecen después las fases más estables (por lo general intermedias). Estas también, como en el caso de la aleación Al-Cu ya mencionada, pueden desaparecer de nuevo, para ser sustituidas por otras más estables. En esta secuencia, no se ha determinado en muchos casos si se forma o no una fase posterior directamente de una fase anterior, o si es nucleado en forma independiente. Por lo general las partículas de precipitado se vuelven visibles sólo en un microscopio óptico cuando el metal ha avanzado bastante en su fase de sobre-envejecimiento. Sin embargo algunas fases intermedias pueden ser con frecuencia claramente resueltas en el

microscopio electrónico. Las evidencias del microscopio electrónico además de hacer posible la observación directa de las estructuras del precipitado muy pequeñas, es algunas veces posible usar un área de difracción seleccionada para deducir la naturaleza de la estructura cristalina en las partículas de precipitado. Esto requiere que las partículas sean lo suficientemente grandes para dar un patrón de difracción. Las partículas muy pequeñas no pueden ser estudiadas de esta manera.

Nucleación heterogénea y homogénea

Una partícula de precipitado puede ser nucleada de dos modos básicos. Se puede formar en defectos reticulares internos tales como : dislocaciones , nudos de dislocación, o discontinuidades en los límites de grano. Este proceso se conoce como nucleación heterogénea, en donde la formación de una partícula de segunda fase se facilita por los defectos reticulares. La nucleación homogénea, por otra parte, es la formación espontánea de núcleos a través de las variaciones de composición del soluto. Aquí, los átomos de soluto se agrupan en la red de la matriz y comienza el crecimiento de una partícula de segunda fase en el que de otra forma sería un cristal perfecto. La nucleación por medios homogéneos ocurre únicamente con dificultad considerable. Algunos de los factores adicionales en el endurecimiento por precipitación son : para el caso de muchas aleaciones es un fenómeno complicado por el hecho de que la nucleación ocurre tanto homogénea como heterogéneamente. Los lugares preferidos para la nucleación heterogénea en algunas aleaciones son los límites de grano y los planos de deslizamiento. Como heterogéneo significa nucleación más fácil, la precipitación tiende a ocurrir con mayor rapidez en estos lugares. Esto introduce un retardo entre las respuestas al envejecimiento en áreas que experimentan nucleación heterogénea y las de nucleación

homogénea, y el sobreenvjecimiento ocurre con frecuencia en los límites de grano mucho antes que la precipitación en la matriz tenga oportunidad de desarrollarse totalmente. Otro efecto de la precipitación rápida en los límites de grano es que las partículas de precipitado pueden crecer en tamaño y, como resultado, agolan el soluto de las áreas adyacentes a los límites. Entonces se deja una banda de metal, libre de precipitación, sobre cada lado del límite (vease la figura 1.26a). Este efecto se puede amplificar grandemente si se calienta la aleación a la temperatura de tratamiento de solución y se enfría en forma lenta. En el enfriamiento lento la nucleación empieza a temperaturas justamente por debajo de la línea "Solvus" en puntos de nucleación fácil como, por ejemplo, los límites de grano. Al mismo tiempo, se previene la nucleación homogénea debido a la escasa velocidad para esta forma de nucleación a temperaturas cercanas a la línea " solvus ". En un enfriamiento lento continuado, el precipitado en los límites de grano continúa creciendo mediante la difusión del soluto desde la matriz al precipitado. Al mismo tiempo, la concentración del soluto en la matriz se reduce continuamente y la solución nunca se vuelve muy sobresaturada. De esta manera, casi todo el soluto encuentra su camino a la segunda fase en los límites y no se produce precipitación general en la matriz. La figura 1.26b es representativa de una aleación enfriada lentamente con precipitación de límite de grano (6,7). A continuación explicaremos esto con más detalle dando un ejemplo. Si la aleación de composición X se recalienta hasta el punto M (ver figura 1.21) todo el exceso de β se disolverá (figura 1.22 a) y la estructura será una solución sólida α homogénea (tratamiento de solución como en la figura 1.22b). Entonces la aleación es enfriada con rapidez desde T_{α} en la región de α hasta $T_{\alpha+\beta}$ en la región de $\alpha+\beta$ y si la fase alfa está completamente retenida (tratamiento de temple). Todo el exceso de β atrapado en

la solución, da lugar a una solución sobresaturada de β . La cantidad de supersaturación es igual a XY (vease la figura 1.21). El templado se lleva a cabo generalmente en un baño de agua fría o por medio de un rocío de agua. El proceso de envejecido de la aleación se lleva a cabo después de templarse ya que tenemos una solución sólida sobresaturada que se encuentra en un estado inestable, el exceso soluble tenderá a salir de la solución, y la velocidad a la que ocurre la precipitación dependerá de la temperatura (difusión de átomos de soluto en el solvente, vease la fig.1.23). Aquellas aleaciones en que la precipitación tiene lugar a temperatura ambiente se les conoce como aleaciones de envejecimiento natural, en tanto que las que necesitan de un recalentamiento a elevadas temperaturas para alcanzar su máxima resistencia, se conocen como aleaciones de envejecimiento artificial(6).

La primera teoría del proceso de envejecimiento dice que la fase en exceso sale de la solución como finas partículas submicroscópicas, muchas de las cuales se ubican en los planos de deslizamiento(figura 1.22c). Se consideró que estas partículas tenían una acción clave, interfiriendo así con el movimiento a lo largo de los planos de fácil deslizamiento y aumentando de este modo la resistencia y la dureza. Posteriores estudios han permitido comprender en forma más completa el proceso de endurecido por envejecimiento. El fortalecimiento de una aleación que se puede tratar térmicamente se debe no sólo a la presencia de un precipitado, sino también a la distribución uniforme de un precipitado submicroscópico finamente dispersado y a la distorsión de la estructura reticular por aquellas partículas que no han alcanzado un tamaño visible. No es posible establecer en forma definitiva de qué manera las partículas del precipitado endurecen la matriz o red del solvente. Aunque hay diversas teorías acerca del endurecimiento por precipitación, la más útil es la coherente reticular. Después

del tratamiento de solución y templado, la aleación está en condiciones de sobresaturación con los átomos de soluto distribuidos al azar dentro de la estructura reticular (fig. 1.24a). Durante el periodo de incubación, los átomos de soluto excedentes tienden a emigrar a ciertos planos cristalográficos, formando racimos o embriones del precipitado, así durante el proceso de envejecido, estos racimos forman una estructura intermedia cristalina o red transicional, manteniendo coherencia con la estructura reticular de la matriz. La fase en exceso tendrá diferentes parámetros reticulares que los del solvente y, como resultado del apareamiento o coherencia de los átomos habrá una considerable distorsión en la matriz (figura 1.24b). La distorsión en la matriz se extiende sobre un volumen mayor de lo que sería el caso, si la fase en exceso fuera una partícula discreta. Esta distorsión interfiere con el movimiento de dislocaciones y causa el rápido incremento en la dureza y la resistencia durante el proceso de envejecimiento. Eventualmente, el equilibrio de la fase en exceso se forma con su propia estructura reticular (figura 1.24c), lo cual da lugar a una pérdida en coherencia con la matriz, y la aleación estará sobre-envejecida. Ahora habrá una frontera entre la fase en exceso y la matriz, de modo que la partícula precipitada será visible bajo el microscopio. La conductividad eléctrica disminuye durante el proceso de envejecido, debido a la distorsión reticular, y luego aumenta cuando tiene lugar la precipitación. Esto es debido al movimiento ordenado de electrones a través de un cristal, lo cual constituye una corriente eléctrica, es fuertemente perturbado cuando se forma un precipitado en extremo pequeño y distribuido con uniformidad, tal como las zonas de Guinier - Preston. Así, cuando comienza la precipitación, hay una fuerte elevación en resistividad, la cual disminuye según crece el tamaño promedio de las partículas durante el progreso del fenómeno de la precipitación

1.3 Fundamentos de protección catódica (2)

El principio fundamental para que exista un proceso de corrosión, es establecer un pila o celda de corrosión la cual incluye la presencia de un ánodo, un cátodo, un electrolito, un conductor metálico, y una diferencia de potencial entre los electrodos. Si alguna de estas partes llegara a faltar, la corrosión se detendría. Por esta razón la mayoría de los métodos que existen para la protección, intentan interferir con el mecanismo de corrosión, haciéndolo lo mas ineficiente posible. Para evitar la corrosión existen tres métodos principalmente:

a).- Aislamiento eléctrico del material : La forma de aislar al metal del contacto con algún medio agresivo (agua, aire, suelo etc.), esto se logra empleando pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.

b).- Cambio del sentido de la corriente en la pila de corrosión : Este es el principio de la protección catódica. Esté procedimiento elimina todos los ánodos de la superficie a proteger, mediante la conexión de la estructura con una fuente de electrones volviéndola toda catódica.

c).- Polarización del mecanismo electroquímico : Esto puede lograrse mediante la eliminación del oxígeno disuelto, o mediante la adición de unas sustancias al medio agresivo llamadas inhibidores, que pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión, llegando a disminuir apreciablemente la corrosión.

Los principios de la protección catódica

Protección catódica es sin duda el método más importante, y el más empleado para la protección de estructuras metálicas que se encuentran enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos. Su principio consiste en eliminar todos los ánodos de la superficie a proteger volviéndola a esta una superficie toda catódica. Existen dos métodos para lograr lo anterior:

Protección catódica con corriente impresa

Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede ser de chatarra de hierro, grafito, etc. En realidad la corriente necesaria para proteger una estructura es muy grande, y por consiguiente poco rentable. Estos casos se utiliza primero un recubrimiento contra el medio agresivo y se limita la protección catódica sólo en unos puntos donde no se pueda recubrir la estructura (ver figura 1.31 apéndice A).

Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio

Este método consiste en conectar el metal que se quiere proteger a uno menos noble (más activo) que él, esto es más negativo según la clasificación en la serie electromotriz. Mediante esta acción el metal a proteger actuará como cátodo, y el otro actuará como un ánodo que se sacrifica disolviéndose. Este método es muy útil por que podría decirse que el ánodo de sacrificio es una fuente de energía portátil y por esto podría utilizarse en lugares donde no se puede conseguir una fuente de corriente continua, o cuando instalar una línea de corriente para esta aplicación sea muy costoso (ver figura 1.32). La protección catódica con ánodos

galvánicos o de sacrificio, se lleva acabo generalmente con tres metales : Zinc, Magnesio y Aluminio, y sus respectivas aleaciones. Ahora los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalinotérreos (Be, Ca, Sr), son demasiado activos y por esta razón quedan descartados, y el Cromo también por ser demasiado pasivable. Existen algunas limitaciones en cuanto a las aleaciones dependiendo de la adecuación de estas para dar la corriente requerida sin una gran polarización y con un buen rendimiento. La tabla 1.33 muestra, las características físicas y electroquímicas de los tres metales usados como ánodos de sacrificio.

El magnesio y sus aleaciones usados como ánodos de sacrificio

La utilización de los ánodos de magnesio y sus aleaciones resulta de su valor más negativo de potencial de disolución, lo que implica un bajo rendimiento de corriente y una disminución, a veces bastante grande del potencial de la estructura a proteger. El magnesio es uno de los metales más activos de la serie electromotriz, por lo cual la mayoría de los metales son catódicos con respecto a éste. Esto constituye un peligro para la corrosión espontánea, por lo que para obtener buenos rendimientos, es necesario mantener las impurezas dentro de ciertos límites. El proceso de obtención y refusión del magnesio se relaciona con algunas de estas impurezas ya que la mayor parte del magnesio producido en el mundo se obtiene mediante la electrólisis del cloruro fundido $MgCl_2$, partiendo de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cuya fuente es el agua de mar. A pesar de que el contenido de magnesio en el agua de mar es muy pequeño (0.13 ‰), su extracción es muy económica. La refinación consiste en la refusión del magnesio en el horno eléctrico de crisol a una temperatura de 1020 °K, abajo de una capa de sales refinadoras ($MgCl_2$, KCl, NaCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, CaF y NaF), estos compuestos disuelven el MgO , juntan el silicio y remueven el Na y K, los cuales tienen mayor afinidad por el cloro. Para

evitar la oxidación del magnesio durante la operación de vaciado, se espolvorea azufre en polvo sobre el chorro de magnesio. La pureza del magnesio es 99.5-99.9 %. El hierro es una impureza particularmente perjudicial, su influencia es pequeña mientras no exceda el 0.014 %, y si llega exceder de 0.03 % la autocorrosión aumenta 500 veces. El bajo rendimiento de la aleación "Cell" (vease la tabla 1.34) se atribuye a su elevado contenido de Fe (0.03%). En el Mg puro, el Fe en exceso tiene solubilidad sólida muy limitada. Esto invariablemente deprime la eficiencia de corriente. La magnitud del efecto en algún nivel dado depende del grado de dispersión de las partículas de hierro. El Manganeseo en los ánodos de Mg tiene las siguientes propiedades que se mencionan a continuación :

- 1.-Es sensiblemente catódico para el Mg, mucho menos así que el Hierro.
- 2.- Este tiene solubilidad limitada en Mg,dando una aleación rica en segunda fase de Mn en relativamente bajos niveles de éste.
- 3.- El hierro es más soluble en Mn que en Mg.

Las propiedades ya mencionadas capacitan al manganeseo para combatir los efectos del Fe por alguno de los siguientes mecanismos:

- a).-Precipitación y desarrollo de partículas insolubles de Fe alrededor del Mn durante el enfriamiento y proceso de colada. Esto efectivamente elimina las celdas galvánicas locales alrededor de un revestimiento fuertemente catódico del Fe con el Mn débilmente catódico.
- b).- La extracción del Fe desde la fase rica en Mg por solución en una segunda fase de Mn. La gran solubilidad del Fe en Mn presenta una disolución preferencial en la fase rica de Mn que reduce el daño por corrosión. Evidencia experimental muestra que el Fe en solución sólida tiene poco o no es desfavorable el efecto en la eficiencia electroquímica (14, 15). El níquel

ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de magnesio. Se ha comprobado que contenidos superiores a 0.001 % dan lugar a la disolución espontánea y potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos). El cobre es el otro elemento que ejerce una acción nociva en el magnesio. Si el contenido es superior a 0.5 % no se observan cambios notables en el potencial de disolución. Contenidos superiores dan como resultado un aumento en el potencial y una disminución en la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo. Cuando el contenido alcanza 4 %, el potencial de disolución por el contrario se vuelve tan positivo que se produce una inversión en la polaridad del magnesio. La acción que ejerce el aluminio en el magnesio es eliminar gran parte del hierro durante la preparación de la aleación. Las aleaciones de Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea. El zinc produce efectos como elemento de aleación con magnesio, ya que favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente en contenidos entre 2.5 y 3.5 %. El manganeso ejerce una acción favorable en general, tiende a eliminar los efectos del Fe y a compensar los del cobre.

El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras parcialmente provistas de un recubrimiento situadas en en medios de altas resistividades (10,000 ohms-cm) tal como es el caso del suelo arenoso. La tabla 1.36 en el apéndice A nos proporciona los ánodos más recomendables en función de la resistividad del medio. Este material presenta dos inconvenientes : En principio un alto potencial de trabajo que limita su uso en medios muy conductores, en donde el potencial de protección no adquiera un valor muy negativo. Esto es un inconveniente por que no podemos controlar el potencial de protección y se complica la utilización de este material. En segundo lugar la tendencia a autocorroerse es otra desventaja ya que esto da lugar a micropilas que bajan la eficiencia anódica. Las tablas 1.34 y 1.35 muestran las

composiciones de la amplia serie de aleaciones que se han estudiado para ser utilizadas como ánodos de sacrificio (apéndice A). El rendimiento en corriente crece con la densidad de corriente. El magnesio no puede ser utilizado como ánodo de sacrificio, en contacto con agua de mar, ya que tiene una tendencia a autocorroerse, usándose preferentemente una aleación como el Dowmetal H-1, la cual tiene un comportamiento bastante satisfactorio en este medio, ya que presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, además de que tiene una susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y rendimientos bastante altos, de aproximadamente 55-67 % (20).

Propiedades de un material anódico

En general es deseable que un material anódico exhiba un mínimo de polarización con respecto a largos tiempos de exposición, un rango ancho de densidades de corriente y un máximo número de diferentes ambientes donde pueda operar. Otras características que son deseables son : 1.- Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a -0.80 volts con respecto al electrodo de $Ag / AgCl$. Pero no debe ser tan negativo ya que puede motivar un gasto innecesario de energía y puede llegar a fragilizar la estructura a proteger. El potencial práctico de disolución esta comprendido entre -0.95 a -1.7 volts con respecto al electrodo de $Cu / CuSO_4$. 2.- Cuando el metal actúe como ánodo , debe presentar una tendencia pequeña a la polarización , no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y además debe tener un sobrepotencial para la formación de hidrógeno. 3.- El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico expresado en Amp-hr por kilogramo de material(Amp-hr/ Kg) lo que es su capacidad de drenaje de corriente CDC. 4.- El proceso de la disolución anódica debe

ser uniforme ú homogéneo. 5.- El metal debe poderse fundir en diferentes formas y tamaños además de tener un costo razonable.

Uso y control de los ánodos de magnesio (19)

El campo de aplicación de la protección catódica es muy amplio, abarca desde la protección de estructuras enterradas (gasoductos, oleoductos, tanques, contenedores de cables telefónicos o de alta corriente) hasta la protección de cascos de buques y plataformas petroleras. En la actualidad y en lo que se refiere a la técnica de protección catódica por medio de ánodos de sacrificio, el principal problema que existe es la evaluación de los lotes de ánodos, y el como establecer un control de calidad. En nuestro caso el material anódico que estamos evaluando es el magnesio comercial Galvomag, cuya composición está especificada en la tabla 1.35 . En México existen dos pruebas galvanostáticas que se utilizan para el control de calidad de dicho material : -Norma ASTM G97-89. "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anodes" clasificada como poco agresiva y la norma NOM K109-1977 (Norma Mexicana). "Anodos de Magnesio empleados en protección Catódica " más agresiva que la anterior . Esta clasificación se debe en todo caso a que sometiendo dos ánodos del mismo lote a ambas pruebas, es más factible que pase el control de calidad cuando se le aplique la norma ASTM que la norma K109-1977. La técnica de impedancia es otra alternativa electroquímica que actualmente se esta desarrollando, permite observar los cambios que sufre la interfase metal-solución cuando se cambian de medio. Esto es importante para poder observar diferencias marcadas que podrían afectar la velocidad de corrosión de los ánodos.

Aplicaciones prácticas de la protección catódica

Protección catódica en depósitos de agua dulce. En la práctica, la corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande como para ser rentable económicamente. La estructura entonces se recubre con algún revestimiento para proporcionar protección frente al medio agresivo, reservándose la protección catódica para proteger la estructura sólo en aquellos puntos en donde no pueda lograrlo el revestimiento. Es usada en depósitos de agua, tanto industriales como domésticos, como nos lo muestra la figura 1.37 referida a un tanque de agua.

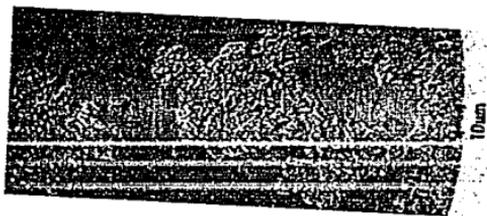
Protección catódica de tuberías enterradas

Quizá uno de los casos donde es más empleada la protección catódica es en las tuberías enterradas de gran longitud como oleoductos y gasoductos. Se emplea principalmente en sistemas de protección catódica por corriente impresa, aunque hay ocasiones en que la protección de estos equipos se tiene que complementar con ánodos de sacrificio de Mg. Estos miles y miles de kilómetros de tuberías enterradas que se utilizan para transportar agua y petróleo crudo están protegidos por lo general mediante algún tratamiento catódico, además de la aplicación de determinados revestimientos, recubrimientos de pinturas y esmaltes anticorrosivos que se usan en combinación con la protección catódica de ánodos de sacrificio de magnesio y protección con corriente impresa. Básicamente en la protección de estas tuberías enterradas se determinan la resistencia del suelo y cuando tal resistencia es baja tenemos un indicio de la posibilidad de corrosión, clasificando aquellos lugares en los cuales pudieramos tener disponibilidad del suministro de energía eléctrica para su protección catódica por corriente impresa o si es el caso aplicar una protección catódica con ánodos galvánicos de

sacrificio . Esta protección catódica con ánodos de sacrificio de magnesio es usada generalmente en lugares donde la resistividad del medio (tipo de suelo) es alta, (ver tabla 1.36 protección catódica con ánodos galvánicos en función de la resistividad del medio). En medios donde la resistividad es más alta , su empleo debe estar precedido de un minucioso estudio de todos los parametros involucrados. La figura 1.38 nos muestra la protección de una tubería enterrada con ánodo de sacrificio.

NOTA : Las figuras correspondientes a éste capítulo se encuentran ubicadas en el apéndice A.

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL



CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Procedimiento experimental de los tratamientos térmicos y la evaluación de la eficiencia electroquímica de los ánodos Galvomag con y sin tratamiento de acuerdo a la Norma ASTM G97-89.

El proceso seguido para el estudio de estos ánodos comprendía en resumen los siguientes puntos : a).-Preparación y corte de especímenes a partir de un ánodo de Mg Galvomag colado. b).-Los tratamientos térmicos aplicados a cada ánodo fueron los siguientes : 1.-Tratamientos de Recocido en horno a 400 °C : desde 0.5 a 12 hrs de tiempo de permanencia (t_p = tiempo de permanencia). 2.- Tratamientos de Normalizado a 400 °C : desde 0.5 a 6 hrs de tp. 3.-Tratamientos de Temple en agua a 400 °C : desde 0.5 a 8 hrs de tp. 4.-Tratamientos de Envejecido a 300 °C : desde 1 a 8 hrs de tp. 5.- Tratamientos Envejecido 400 °C : desde 1 a 7 hrs de tp. c).-Prueba de eficiencia electroquímica estandar ASTM G97-89. d).- Medición de Tamaño de grano (granos / mm^2). e).-Medidas de Potencial a circuito abierto y circuito cerrado durante los 14 días de prueba electroquímica. f).-Capacidad de drenaje de corriente reportada en Amp hr / Kg de Mg. h).-Microanálisis por EDS de los ánodos con y sin tratamiento térmico. g).-Preparación de especímenes de para caracterización metalográfica (microestructura y fases presentes) antes y después del tratamiento térmico.

Preparación y corte de un ánodo de Mg Galvomag colado

La figura 2.17 muestra un espécimen típico de prueba y su preparación a partir de un ánodo colado. Aunque existen diferentes tamaños de ánodos colados, los especímenes presentados son solamente ilustrativos. Las muestras de prueba son obtenidas del ancho del ánodo colado en aproximadamente 13mm del borde inferior. Cada muestra se corta de un ánodo de 180mm de longitud y 16mm de sección cuadrada. Un maquinado en seco de la sección cuadrada, el

cual puede ser hecho hasta un desgaste de 12.7mm de diámetro usando una velocidad de maquinado de 800 Rpm y una razón de alimentación de 0.05 mm por revolución y una profundidad de corte de 1.9mm o menos. Cortar la muestra de prueba hasta 152mm de longitud y darle un acabado fino. Las partículas finas de Mg producidas durante el maquinado hacen que esta operación pueda presentar peligro al calentarse la pieza. Para evitar esto la norma 480 ANSI / NPPA contiene más información para operar procedimientos con Mg. Una sierra cinta con las siguientes características es recomendada para cortar Mg : 1.6-2.4 dientes/cm. Para una sierra circular (de banda) para cortar metal 0.8-2.4 dientes / cm.

Los tratamientos térmicos aplicados a los ánodos fueron los siguientes :

Los tratamientos térmicos ya mencionados en la página anterior, fueron aplicados a cada uno de los ánodos Galvomag tomados de los cortes y preparación anterioriormente también con anterioridad ya mencionada. Las figuras de los ciclos térmicos correspondientes a cada uno de los tratamientos se describen con mayor detalle en el apéndice B. Estos se llevaron a cabo en un horno Lindenberg de resistencias (con un intervalo de temperaturas desde 25-1200°C) y para cada uno de éstos sus correspondientes ciclos térmicos " figuras de la 2.11^a - 2.17^a apéndice B " (Temperatura contra Tiempo de tratamiento) nos explica, las condiciones de temperatura, tiempo de permanencia y velocidad de enfriamiento, en que se realizó cada uno de los tratamientos.

Evaluación electroquímica

Para evaluar estos ánodos galvánicos en un ambiente controlado lo más cercano posible a las condiciones de operación, se les sumergió en un electrolito (backfill), y como estructura a proteger se uso un recipiente de acero al carbón de 3 " de diámetro cédula 40 cubriendolos con un tapón de hule del número 14 como se muestra en la fig. 2.15. De acuerdo a la norma ASTM G97-89. Se suemrgen 100mm los especimenes de prueba en el electrolito sobre la cara final que tiene una longitud de 130mm el área que queda expuesta del ánodo es de 41.2 cm^2 , por la que fluye una corriente de 1.6 mA, resultando un ánodo con una densidad de corriente de 0.04 mA/cm^2 . Limpiar químicamente el recipiente de prueba (cátodo) con ácido muriatico con el fin de eliminar el revestimiento resistivo adherido de sales enjuagando después con Backfill. Los especimenes tratados fueron lijados (con lija 600) y limpiados para eliminar la posible oxidación superficial debida al tratamiento térmico y se procedio a llenar el cátodo de prueba con el electrolito hasta unos 15mm a tope del contenedor de acero. Insertar los especimenes de prueba junto con el tapón de goma del No.14 dentro del cátodo o contenedor de acero. Ajustar la corriente de la fuente de poder a 1.6 mA. Preparar un coulombimetro de cobre como el que se muestra en la figura 2.16 apéndice B. Se recomienda usar alambre de cobre delgado y placas de cobre con pureza 99.9% o más . Limpiar con tricloroetileno y secar en un horno a 105°C por 15 minutos, enfriarlo y pesarlo antes de colocarlos en el coulombimetro. La longitud en el alambre introducida en el coulombimetro deberá ser de aproximadamente entre 10-15mm. La figura 2.18 muestra el diagrama general del circuito. El alambre de cobre del circuito es del No.18 terminado en una pinza caiman cada alambre. Use el electrodo de calomel saturado sólo cuando el potencial de disolución del ánodo esta

siendo obtenido. Conectar el circuito los coulombímetros como lo muestra más claramente la figura 2.18. Obtener la medición del potencial de cada espécimen de prueba a circuito cerrado por los 14 días de prueba como lo muestra la figura 2.18. La punta del electrodo de referencia deberá estar sumergida en el electrolito aproximadamente 10mm. La temperatura del electrolito deberá ser aproximadamente de 22°C durante la prueba. Apagar la fuente de poder después de 14 días, una hora más tarde medir los potenciales a circuito abierto de los especímenes de prueba, la técnica es idéntica a las mediciones a circuito abierto. Dejar el espécimen de prueba por unos 10 minutos en la solución limpiadora y enjuagar en agua, secar en el horno a 105°C por 10 minutos. Existe otra alternativa más eficaz en el proceso de limpieza. Para esta limpieza se ponen los especímenes por 10 minutos la solución limpiadora a 60-80°C, enjuagar en agua destilada ligeramente fría, secar en el horno a 105 °C por 10 minutos. Una vez usado el coulombímetro de cobre remover el alambre de cobre enjuagar en agua y alcohol y secar en el horno por unos 10 minutos. Hecho esto lavar cada espécimen con acetona, secar y hornear a 105°C por 30 minutos, enfriar y pesar hasta 0.001 g, con el objetivo de determinar la pérdida en peso de los ánodos de Mg y la ganancia de peso de Cu en los coulómetros relacionandolo con su equivalente electroquímico del Cu (0.8433 Amp hr/g) calcular los Amp.hr/Kg de Mg y la eficiencia electroquímica para cada espécimen de ánodo con tratamiento y sin tratamiento. En la página 31 se presenta la forma de calcular y reportar los Amp.hr/Kg de Mg y en el apéndice B se hace un cálculo también de forma similar para los especímenes de ánodos de Mg Galvomag en estudio.

Aparatos

El equipo básico de prueba consiste en lo siguiente : Fuente de poder de corriente directa, capaz de proporcionar 2 mA y 12 Volts. Un recipiente de prueba de acero (cátodo) como el que muestra la figura 2.11., un coulombímetro como el de la figura 2.12. Un electrodo de referencia de calomel saturado. Un electrometro (potenciómetro o voltímetro) con una impedancia interna de 1×10^7 o más grande en ohms. Una balanza analítica de 100 g de capacidad con sensibilidad 0.001g. Un horno de resistencias que con un rango de temperaturas de 25 - 1200 oC. Un horno de secado con capacidad de temperatura de 100 oC o mayor.

Reactivos " preparación "

El Backfill electrolito de prueba : Una solución de hidróxido de Mg, sulfato de calcio saturado. Para prepararlas agregar 5g de reactivo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1g de reactivo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en 1000 ml de agua destilada (la tabla 2.12 muestra las condiciones). Solución coulombimétrica : Agregar 250 g de reactivo CuSO_4 , 27 ml de H_2SO_4 al 98%, 50 ml de alcohol etílico (vease la tabla 2.11). Solución limpiadora de ánodos : Agregar 250 g de reactivo CrO_3 en 1000 ml de agua destilada (condiciones en la tabla 2.13). Precauciones que debemos tomar : Para ojos y piel son requeridas cuando se manejan soluciones coulombimétricas y cuando se manejan soluciones limpiadoras de ánodos, use campana de ventilación. Al final en el apéndice b se presentan en forma de tablas las preparaciones y condiciones de cada uno de estos reactivos utilizados.

Calculos y reporte

Reportar y calcular los Amp-hr pasados a través de la celdas de prueba durante 14 días. Si un coulombimetro de cobre es usado, los Amp-hr se calculan siguiendo :

$AH1 = (0.8433 \text{ Amp-hr/ gCu}) * (Mf - Mi)$ donde :

Mf = Masa final del alambre del coulombimetro de cobre (g)

Mi = Masa inicial del alambre del coulombimetro de cobre (g)

$\text{Amp-hr} = AH1 / W1 - W2$ donde :

$W1$ = Masa inicial del especimen de Mg probado

$W2$ = Masa final del especimen de Mg probado

NOTA : Para un mayor detalle de éste cálculo ver el Apendice B

Preparación de muestras para examinación metalográfica

Las muestras del magnesio son cortadas transversalmente a partir de los cilindros como los de la figura 2.17 (152mm y 12.7mm de diámetro) en cilindros más pequeños de 10mm de longitud al mismo diámetro. Los especimenes fueron cortados pensando que para estos tamaños se podrian manejarlos más fácilmente durante su desbaste y pulido, el motivo por el que no fueron montadas en resinas termoendurecibles era evitar los posibles cambios microestructurales y también evitar la contaminación de la columna de vacio del microscopio de barrido. El desbaste se realizó en seco con lijas desde la 240-600 (granos / in²). El pulido mecánico se realizó hasta espejo en discos rotatorios con paños de terciopelo y abrasivos de Al₂O₃ con tamaños de partícula desde 1 µm hasta 0.05 µm Las velocidades angulares de los discos rotatorios fueron de 800-1000 rpm y en el pulido final, acabado a espejo, se tuvo especial cuidado en hacer una pasta semiseca de Al₂O₃ de 0.05 µm a 800 rpm, pasando a enjuague

rápida mente con acetona evitando así la oxidación del magnesio. Una vez listo el espécimen se procedió a buscar un reactivo de ataque más satisfactorio. Se probaron Glicol, Ac. acético al 2%, Ac.acético-glicol, Ac.acético-píral y Nital (1-5% HNO_3 en Alcohol etílico). Encontramos que el mejor reactivo para revelar la microestructura tanto en límites de grano como en la matriz era el Nital 2 (ver tabla 2.14). El tiempo óptimo de este reactivo fué de 60 segundos enjuagando inmediatamente en acetona y secando con aire para su observación en el microscopio óptico modelo Olympus PMG3, que revelo con claridad su microestructura. Se tomaron fotografías a cada espécimen a distintos aumentos desde 100-2000X con película blanco negro Plus-xpan de 35mm. NOTA : Las figuras y tablas de éste capítulo se encuentran ubicadas en el apéndice B .

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION



CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Resultados y discusión de tablas y gráficas relacionados con algunas de las características de los ánodos de sacrificio de Mg Galvomag.

La presentación en forma de tablas de las principales características de los ánodos de Mg Galvomag es una forma fácil y rápida de ordenar, y a la vez de relacionar los datos experimentales obtenidos. Las tablas y gráficas siguientes muestran los principales resultados experimentales de los ánodos de Mg Galvomag con y sin tratamiento térmico por diferentes métodos a diferentes temperaturas y a diferentes tiempos de permanencia. Los distintos lapices de ánodos de composición conocida (tabla 3.11) fueron tomados de los lotes 9, 11 y 15 de los bloques de ánodos colados de Mg galvomag sin tratamiento térmico, los que se cortaron y maquinaron de acuerdo a la norma ASTM G97-89 (vease el desarrollo experimental del capítulo II). Se cortaron entre 60 y 70 lapices de ánodos, y de entre todos estos se tomaron al 8 para tratamiento de recocido a 400 °C (tabla 3.13 ánodos 1-8), 5 para tratamiento de normalizado a 400 °C (tabla 3.14 ánodos A-E), 4 para tratamiento de temple a 400 °C (tabla 3.15 ánodos A1-D1), 4 para tratamiento de envejecido a 300 °C (tabla 3.16 ánodos A2-D2), 4 para tratamiento de envejecido a 400 °C (tabla 3.17 ánodos A3-B3) y por supuesto 1 para el ánodo de llegada o sin tratamiento térmico. Las pruebas que evalúan la eficiencia electroquímica de acuerdo con la norma ASTM G97-89 se realizaron por triplicado para cada uno de los ánodos y tratamientos térmicos ya mencionados. Las tablas que veremos a continuación comprenden las siguientes medidas y características (tablas 3.11 a 3.17) : % de eficiencia electroquímica (evaluado por la norma ASTM G97-89), Capacidad de Drenaje de Corriente (Amp hr / Kg Mg), voltaje a circuito abierto y cerrado y, Tamaño de Grano (granos /mm²). La tabla 3.11 nos muestra el resultado del análisis químico promedio realizado por vía húmeda de los principales elementos e impurezas contenidos en los ánodos de Mg Galvomag sin tratamiento térmico además el resultado que la Norma K-109 de análisis químico reporta, observándose ciertas discrepancias en la composición química de ciertos elementos de impurezas, que se sabe si influyen (Ref. 18) directamente sobre las propiedades electroquímicas de los ánodos, y también sobre su microestructura final, tanto de colada como después de los tratamientos térmicos aplicados.

TABLA 3.11

Análisis Químico de Laboratorio de los Anodos de Magnesio Ensayados Departamento de Metalurgia Facultad de Química UNAM					
Anodo Número	Mn %peso	Fe %peso	Cu %peso	Ni %peso	Al %peso
9	0.9850	0.039	0.004	0.0030	0.0114
11	1.0080	0.016	0.0016	0.0019	0.0044
15	0.9557	0.016	0.0017	0.0016	0.0015
Norma de Análisis Químico K-109 máx.	0.5 a 1.3	0.03	0.02	0.001	0.010

La tabla 3.11 es un resultado del análisis químico promedio realizado por vía húmeda en los lotes de ánodos Galvomag sin tratamiento térmico, comparados éstos con la norma de análisis químico Mexicana K-109, se encontró que con respecto al Mn está dentro de la norma en límites aceptables, para el Fe sólo uno está ligeramente alto (ánodo 9), el Cu está en niveles bajos en todos estos lotes de ánodos; el Ni en el ánodo 9 está ligeramente alto y el Al está en niveles bajos a excepción del ánodo 9.

TABLA 3.12

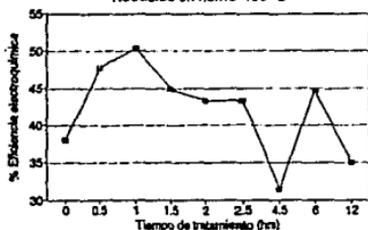
Resultados experimentales de un ánodo Galvomag sin tratamiento térmico						
Anodo	Tiempo (hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.hr/ kg	VCA (Volts)	VCC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm²)
1	Llegada	38	844	-1485	-1463	0.16

La tabla 3.12 muestra las características ya antes mencionadas de un ánodo de Mg Galvomag sin tratamiento térmico del cual se obtuvo una eficiencia anódica de 38 % y una C.D.C. experimental de 844 Amphr/Kg de Mg, estas características son inferiores a las reportadas en la práctica (Ref. 2). Las propiedades medidas de tamaño de grano indican un número de granos / mm² pequeño en comparación a los tratamientos realizados que presentan altas eficiencias . Sus potenciales anódicos obtenidos si mantienen polarizada la estructura de prueba.

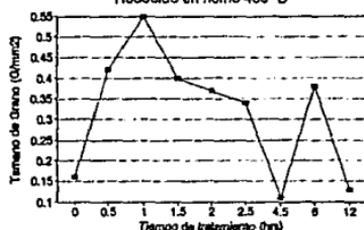
TABLA 3.13

Resultados experimentales : Recocido 400 °C						
Anodo	Tiempo (hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.hr/ kg	VCA (Volts)	VCC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm ²)
1	0.5	47.3	1048	-1522	-1504	0.42
2	1.0	50.3	1109	-1500	-1483	0.55
3	1.5	44.9	993	-1550	-1529	0.40
4	2.0	43.3	955	-1525	-1520	0.37
5	2.5	43.3	960	-1587	-1561	0.34
6	4.5	31.4	693	-1317	-1280	0.11
7	6	44.7	986	-1503	-1503	0.38
8	12	42.8	811	-1512	-1482	0.13

Gráfica 3.11
Recocido en horno 400°C



Gráfica 3.11a
Recocido en horno 400°C

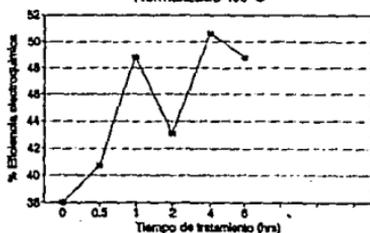


La tabla 3.13 y las gráficas 3.11 y 3.11a correspondientes a un tratamiento de recocido a 400°C muestra que en el tiempo de permanencia de 1 hr su eficiencia electroquímica es máxima (50.3 %) así también como sus características de tamaño de grano y su C.D.C. Los potenciales a circuito abierto y cerrado cumplen con el potencial requerido para mantener polarizada la estructura de prueba. Su gráficas correspondientes nos muestran como varían la eficiencia electroquímica y tamaño de grano por mm² en función del tiempo de permanencia (0.5-12 hrs), presentando las gráficas 3.11 y 3.11a una máxima eficiencia y un máximo tamaño de grano por mm² en 1 hr de tiempo de permanencia.

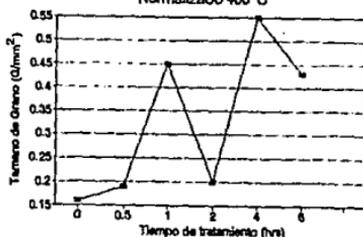
TABLA 3.14

Resultados experimentales : Normalizado 400 °C						
Anodo	Tiempo (hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.Hr/ Kg	VCA (Volts)	VCC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm ²)
A	0.5	40.8	901	-1530	-1489	0.19
B	1.0	48.8	1076	-1531	-1511	0.45
C	2.0	40.8	901	-1487	-1478	0.20
D	4.0	50.64	1116	-1526	-1525	0.55
E	6.0	48.8	1076	-1447	-1425	0.43

Gráfica 3.12
Normalizado 400°C



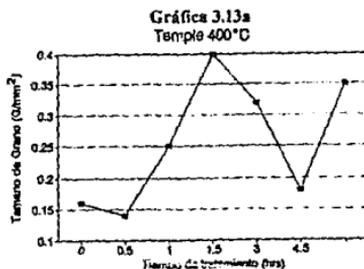
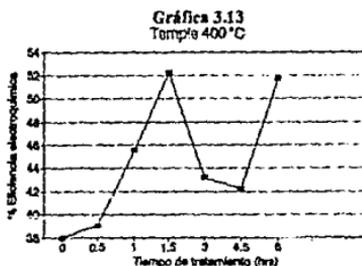
Gráfica 3.12a
Normalizado 400°C



La tabla 3.14 y las gráficas 3.12 y 3.12a correspondientes a un tratamiento de normalizado a 400°C muestra que en el tiempo de permanencia de 4 hrs su eficiencia electroquímica es máxima (50.64 %) así también como sus características de tamaño de grano y su C.D.C. Los potenciales a circuito cerrado cumplen con el potencial requerido para mantener polarizada la estructura de prueba. Sus gráficas correspondientes nos muestran como varían la eficiencia electroquímica y tamaño de grano por mm² en función del tiempo de permanencia (0.5-6 hrs), presentando las gráficas 3.12 y 3.12a una máxima eficiencia y un máximo tamaño de grano por mm² en 4 hrs de tiempo de permanencia.

TABLA 3.15

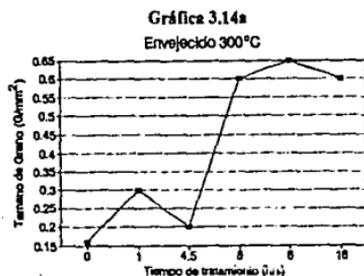
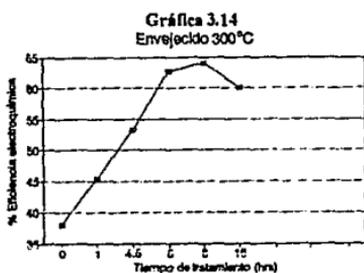
Resultados experimentales : Temple 400 °C						
Anodo	Tiempo (hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.hr/ kg	V CA (Volts)	V CC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm ²)
A1	0.5	39.1	862	-1544	-1540	0.14
B1	1.0	45.57	1008	-1601	-1542	0.25
C1	1.5	52.2	1151	-1527	-1500	0.40
D1	3.0	43.2	957	-1571	-1568	0.32



La tabla 3.15 y las gráficas 3.13 y 3.13a correspondientes a un tratamiento de temple a 400°C muestra que en el tiempo de permanencia de 1.5 hrs su eficiencia electroquímica es máxima (52.2 %) así también como sus características de tamaño de grano y su C.D.C. Los potenciales a circuito cerrado cumplen con el potencial requerido para mantener polarizada la estructura de prueba. Sus gráficas correspondientes nos muestran como varían la eficiencia electroquímica y tamaño de grano por mm² en función del tiempo de permanencia (0.5-6 hrs), presentando las gráficas 3.13 y 3.13a una máxima eficiencia y un máximo tamaño de grano por mm² en 1.5 hrs de tiempo de permanencia.

Tabla 3.16

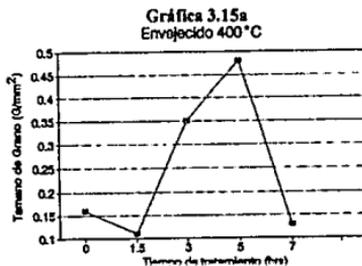
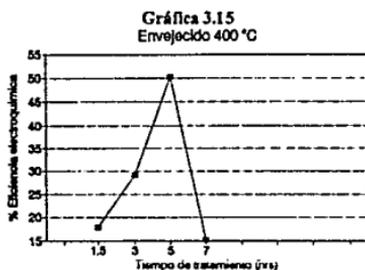
Resultados experimentales : Envejecido 300 °C						
Anodo	Tiempo (Hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.hr/ Kg	VCA (Volts)	VCC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm ²)
A2	1.0	45.4	1001	-1578	-1575	0.30
B2	4.5	53.3	1175	-1575	-1578	0.20
C2	6.0	62.7	1382	-1580	-1569	0.60
D2	8.0	64.1	1413	-1506	-1490	0.65



La tabla 3.16 y las gráficas 3.14 y 3.14a correspondientes a un tratamiento de envejecido a 300°C muestra que en el tiempo de permanencia de 8 hrs su eficiencia electroquímica es la máxima de todas las anteriores (64.1 %) así también como sus características de tamaño de grano y su C.D.C. Los potenciales a circuito cerrado cumplen con el potencial requerido para mantener polarizada la estructura de prueba. Sus gráficas correspondientes nos muestran como varían la eficiencia electroquímica y tamaño de grano por mm² en función del tiempo de permanencia (1-16 hrs), presentando las gráficas 3.14 y 3.14a una máxima eficiencia y un máximo tamaño de grano por mm² en 8 hrs de tiempo de permanencia.

TABLA 3.17

Resultados experimentales : Envejecido 400 °C						
Anodo	Tiempo (hrs)	Eficiencia (%)	DC Amp.hr/ kg	VCA (Volts)	VCC (Volts)	Tamaño Grano (g/mm ²)
A3	1.5	17.87	394	-1569	-1568	0.11
B3	3.0	29.14	642	-1618	-1589	0.35
C3	5.0	50.22	1107	-1593	-1578	0.48
D3	7.0	15.21	335	-1591	-1590	0.13



La tabla 3.17 y las gráficas 3.15 y 3.15a correspondientes a un tratamiento de envejecido a 400°C muestra que en el tiempo de permanencia de 5 hrs su eficiencia electroquímica es máxima (50.22 %) así también como sus características de tamaño de grano y su C.D.C. Los potenciales a circuito cerrado cumplen con el potencial requerido para mantener polarizada la estructura de prueba. Sus gráficas correspondientes nos muestran como varían la eficiencia electroquímica y tamaño de grano por mm² en función del tiempo de permanencia (1.5-7 hrs), presentando las gráficas 3.15 y 3.15a una máxima eficiencia y un máximo tamaño de grano por mm² en 5 hrs de tiempo de permanencia.

Los resultados más interesantes obtenidos acerca de la relación entre la eficiencia electroquímica, tamaño de grano con tiempo de tratamiento (t_p), fueron los obtenidos en las gráficas 3.14 y 3.14a estos se relacionaron con el tamaño de grano y se encontró que los ánodos de menor tamaño de grano tienen una corrosión más uniforme (vease la figura 3.27a que muestra un patrón de corrosión para un envejecido a 300°C por 8 hrs de t_p) manteniéndose éste ánodo, con pocas variaciones de voltaje (potencial negativo) con respecto al tiempo para ambos ánodo y cátodo . Tomando en cuenta el número de granos/ mm^2 en el espécimen ya mencionado y comparándolo con otros especímenes probados, se encontró que éste espécimen tenía la mayor cantidad de granos/ mm^2 (vease la gráfica 3.14a). Como observamos en la figura 3.14 la eficiencia probada de acuerdo a la norma ASTM G97-89 crece en función del tiempo de permanencia hasta llegar al 64% disminuyendo después cuando el t_p es de 16hrs. Después de la prueba de eficiencia, se ha encontrado que los ánodos colados que han sido tratados térmicamente variando únicamente sus velocidades de enfriamiento (normalizado y temple) mejoran sus eficiencias de un 38% hasta un máximo de 50%, lo cual es debido a la presencia de partículas ricas en Fe-Mn junto con una segunda fase de Mn segregado localizada preferentemente en los límites de grano, que hacen sea anódico y de carácter localizado el límite de grano (corrosión heterogénea) y provocan una baja sensible de la eficiencia electroquímica.

Los resultados de las gráficas que relacionan la eficiencia y el tiempo de tratamiento térmico o de permanencia (t_p) de todos estos ánodos de Mg Galvomag tratados térmicamente muestran un comportamiento en una forma característica de un polinomio de tercer grado. Presentan este comportamiento las gráficas 3.11 a 3.15 (" t_p Vs Eficiencia electroquímica ")

y también las gráficas 3.11a-3.15a ("Tamaño de grano Vs Eficiencia electroquímica"), tal vez con esto se podría proponer un modelo que evaluara la eficiencia electroquímica y el tamaño de grano máximos en función del tiempo de tratamiento (t_p) para cada tipo de tratamiento térmico específico. Ahora bien desde el punto vista experimental tal vez necesario reajustar las curvas experimentales descartando puntos experimentales que se encuentran muy por debajo de lo esperado en este tipo de ánodos y el resultado que se obtendría sería una curva con forma más del tipo cuadrática que cúbica. El comportamiento presentado por las gráficas 3.11 a 3.15, dependerá de varios factores experimentales como por ejemplo : El tipo de tratamiento térmico (velocidad de enfriamiento y/o envejecimiento artificial) , la temperatura , la cantidad, la distribución y tipo de elementos presentes como impurezas tales como (Fe, Ni, Cu), y además los elementos presentes de aleación como Mn y Al. Y por último también de las condiciones experimentales indicadas por la Norma ASTM G97-89.

3.2 Resultados y discusión de la microestructura asociada con la eficiencia electroquímica de ánodos de Mg Galvomag con y sin tratamiento térmico.

A continuación presentamos los resultados obtenidos y discusión de las microestructuras más relevantes de los ánodos de Mg Galvomag con y sin tratamiento térmico, haciendo una asociación de la eficiencia electroquímica con su microestructura. La descripción comprende su tratamiento térmico, características microestructurales (fotografías) y tipo de corrosión presentada por estos ánodos.

Figura 3.21



Figura 3.21 Fotografía de la microestructura asociada a una eficiencia electroquímica del 38% en un ánodo de Mg Galvomag sin tratamiento térmico (200X con luz polarizada).

Figura 3.21a



Figura 3.21a Patron de corrosión con características heterogéneas de un ánodo de Mg Galvomag sin tratamiento térmico, este muestra un patron de corrosión muy pobre " heterogéneo " característico de una baja eficiencia electroquímica (4X).

FALTA PAGINA

No. 42 a la 43

Figura 3.22

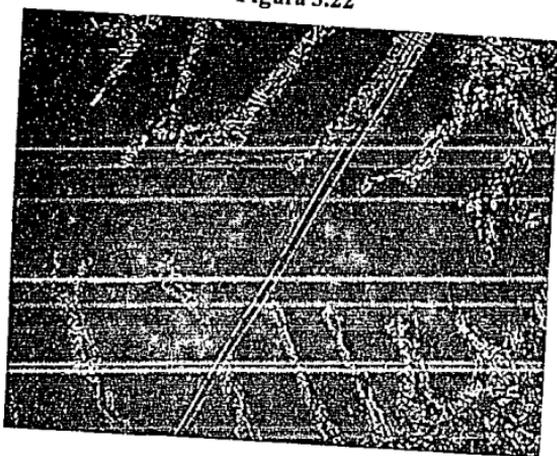


Figura 3.22 Muestra la microestructura de una segregación dendrítica obtenida de un ánodo de Mg Galvomag con tratamiento de recocido a 500°C por 1.5 hrs (200X) la eficiencia asociada a este espécimen fue del 30.5%.

Figura 3.22a

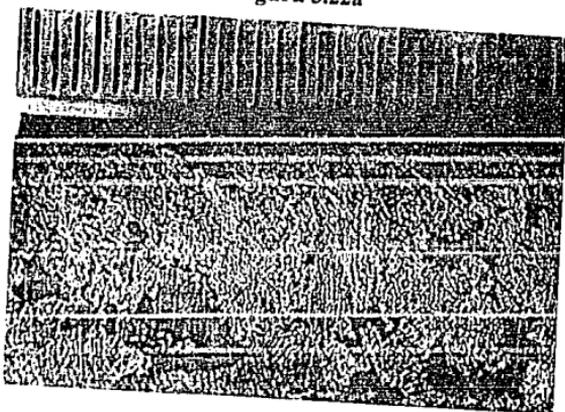


Figura 3.22a Corresponde a una vista macroscópica del patrón de corrosión del mismo espécimen (4X) después de 14 días de prueba. Observándose un patrón poco uniforme de corrosión parecido a una cadena de islas, también característico de una baja eficiencia.

Figura 3.23

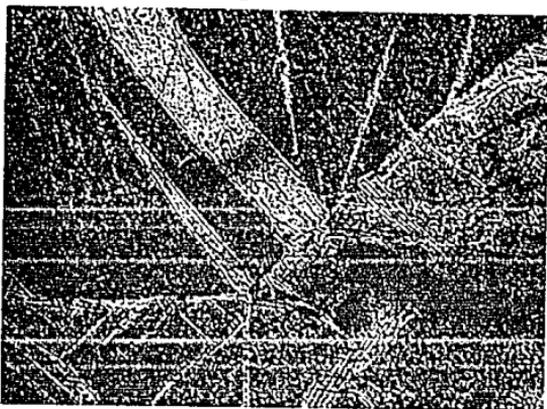


Figura 3.23 Muestra la microestructura de un ánodo de Mg Galvomag con tratamiento de recocido (vease ciclo térmico del tratamiento adicional 2 , figura 2.17^a) tomada a 200X con una eficiencia electroquímica asociada del 12.2%, sus características microestructurales estan compuestas por maclas, partículas oscuras segregadas en limite de grano y matriz.

Figura 3.23a

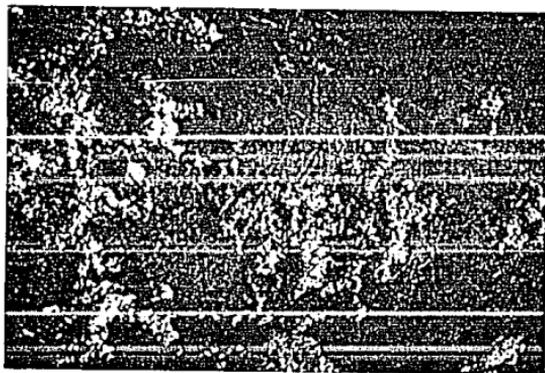


Figura 3.23a Muestra el patron de corrosión del mismo espécimen (4X), apreciamos en éste un patron de corrosión muy pobre o muy poco uniforme, característico de muy bajas eficiencias.

Figura 3.24

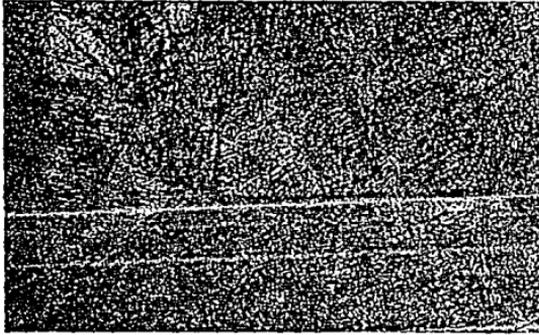


Figura 3.24 Muestra la microestructura correspondiente a un ánodo de Mg Galvomag con tratamiento de recocido oscilante (vease su ciclo térmico del tratamiento adicional 1 Figura 2.16 a) observandose maclas pequeñas de recocido en una matriz muy de Mg y gran cantidad de partículas oscuras distribuidas en límite y matriz, su eficiencia electroquímica asociada fue de 23.9% (50X).

Figura 3.24a



Figura 3.24a Muestra el patron de corrosión del mismo espécimen, éste muestra una grieta muy profunda de corrosión , su microanálisis demostró que esta era debida principalmente a la concentración de partículas insolubles de Fe-Mn en los límites de grano junto con Mn segregado en segunda fase. La explicación a esto se detalla más en el inciso 3.3 de este capítulo.

Figura 3.25

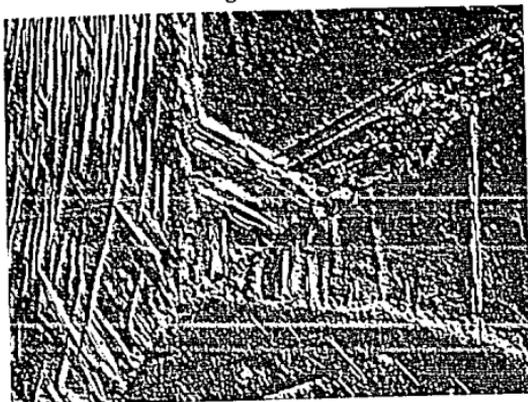


Figura 3.25 Muestra la microestructura de un ánodo de Mg Galvomag con tratamiento de temple a 400°C por 1 hr (vease su térmico figura 2.13 a), tomada a 1000X con luz polarizada, la eficiencia electroquímica asociada con este tratamiento fue de 45.7%.

Figura 3.25a

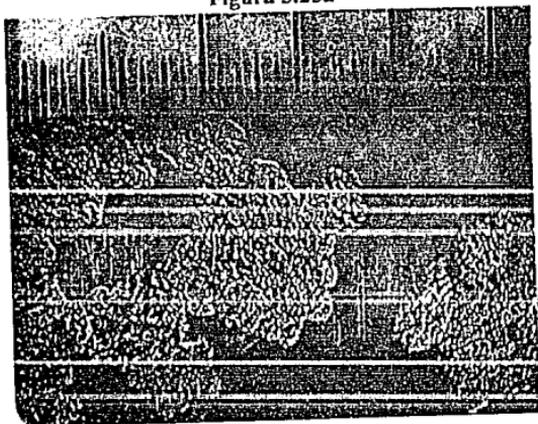


Figura 3.25a Fotografía macroscópica del mismo espécimen tomada a 4X, muestra un patron de corrosión muy heterogéneo, parecido a una cadena de islas, característico de bajas eficiencias.

Figura 3.26

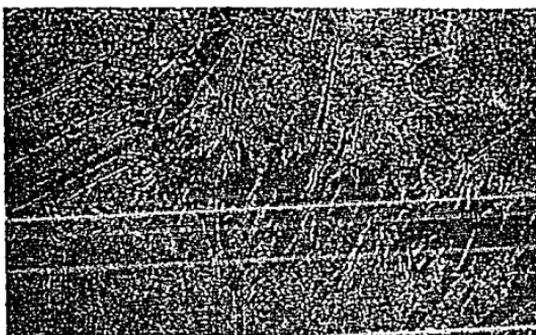


Figura 3.26 Muestra la microestructura de un ánodo de Mg Galvomag con un tratamiento de envejecido a 400°C por 3 hrs. La eficiencia electroquímica asociada con este tratamiento fue de 29.1%, su microanálisis EDS mostró que los puntos observados de corrosión, se relacionaban con la presencia de partículas de Fe-Mn que permanecían insolubles en la matriz de Mg, acompañadas estas últimas de una segunda fase de Mn segregándose ambos en frontera de grano. El resultado obtenido por microanálisis EDS se explica con más amplitud en el inciso 3.3 de este capítulo.

Figura 3.26a

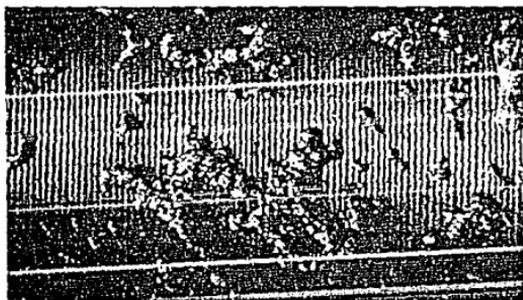


Figura 3.26a Vista macroscópica del patrón de corrosión del mismo espécimen, observándose un patrón muy heterogéneo con tendencia a una corrosión por picadura, la eficiencia electroquímica fue también baja (29.1%).

Figura 3.27

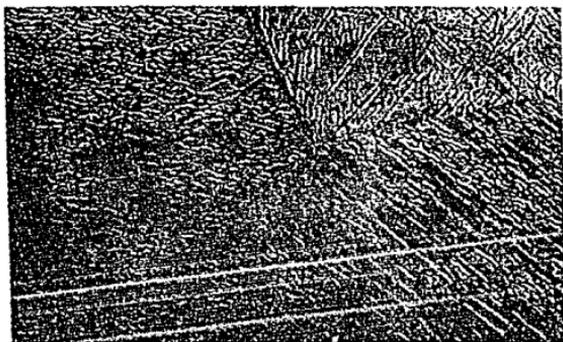


Figura 3.27 Muestra una de las microestructuras muy parecidas en morfología de ánodos de Mg Galvomag asociadas con las mejores eficiencias electroquímicas, obtenidas en tratamientos de envejecimiento a 300°C, en este caso para un tiempo de permanencia de 8hrs (vease su ciclo térmico figura 2.14^a). La eficiencia asociada a este tratamiento fue de 64.1%, siendo esta última eficiencia la más alta obtenida (500X con luz polarizada).

Figura 3.27a

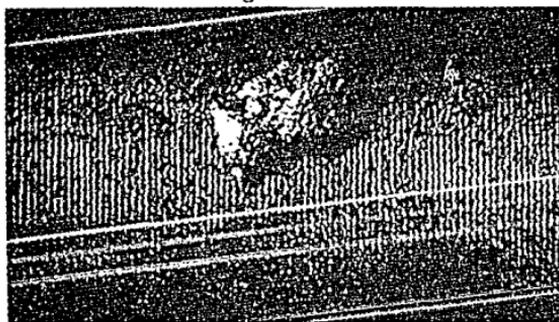


Figura 3.27a Muestra un patron de corrosión muy homogéneo del mismo espécimen, la parte observada (4X) de la fotografía solamente muestra un pequeño punto de corrosión . Nota las fotografías anteriores fueron tomadas en un Microscopio óptico OLYMPUS PMG3.

Los resultados obtenidos de las microestructuras observadas en los ánodos de Mg Galvomag muestran en la figura 3.21 una matriz de Mg de un ánodo Galvomag sin tratamiento térmico, con eficiencia electroquímica del 38 % (vease la tabla 3.12). La baja eficiencia asociada a esta microestructura se debe principalmente a la presencia de partículas insolubles de Fe-Mn las cuales se localizan en límites de grano y matriz junto con Mn segregado en segunda fase que funcionan durante la prueba de corrosión (ASTM G97-89) como micropilas fuertemente anódicas que dan lugar a una corrosión por picadura y hacen que baje sensiblemente la eficiencia electroquímica de estos ánodos. La figura 3.21a corresponde a una vista macroscópica (4x) del patrón del mismo espécimen después de los 14 días de prueba electroquímica, mostrando un patrón de corrosión muy pobre y poco uniforme característico de una baja eficiencia. Los resultados obtenidos de las microestructuras observadas en los ánodos de Mg Galvomag recocidos preparados previamente para su examen metalográfico, muestran la presencia de algunas maclas y también la evidencia acerca de su condición de una velocidad de enfriamiento lenta (la figura 3.22 en éste ánodo muestra un componente de la aleación segregado notoriamente " Mn " y en otros casos se muestran la presencia de partículas ricas en Fe-Mn en el límite de grano). Su comportamiento anódico en general en éste y en otros casos de recocidos fué muy deficiente, estos resultados fueron de bajas eficiencias, bajas C.D.C. y potenciales anódicos a circuito cerrado muy variables, únicamente en los casos en que el tamaño de grano/mm² era mayor de 0.5 sus eficiencias fueron poco mayores del 50% (ver tabla 3.13).

Esta diferencia de propiedades se atribuye a la cantidad y distribución de partículas ricas e insolubles de Fe-Mn que se encuentran en límite de grano junto con elemento que esta en

mayor proporción en la aleación, en éste caso Mn en segunda fase, siendo estos factores los que influenciaron directa y principalmente en el comportamiento electroquímico de estos ánodos (la figura 3.22 presenta este comportamiento). Esta precipitación de partículas de Fe-Mn y la segregación del Mn en segunda fase en los límites de grano (nucleación heterogénea) es favorecida por un enfriamiento lento del tratamiento de recocido en horno aunque no es del todo uniforme ya que en algunos lugares el Mn está segregado y en otros tenemos demasiadas partículas únicamente de Fe-Mn que funcionan como micropilas, las cuales dan lugar a un detrimento en la eficiencia electroquímica por estar insolubles en la matriz de Mg y por tener un carácter fuertemente catódico. Los patrones de corrosión correspondientes de estas (figuras 3.22, 3.23 y 3.24) muestran un patrón de corrosión muy pobre (heterogéneo) , y además las propiedades de estos son inferiores a las reportadas en la práctica lo cual es debido principalmente a la presencia y distribución de estas partículas junto con el Mn segregado en segunda fase. Las microestructuras asociadas con velocidades de enfriamiento más severas (normalizados y temple) no muestran una diferencia entre una y otra. Sin embargo los resultados obtenidos por el microanálisis EDS (Energy Dispersive System) en estos tratamientos y en los tratamientos de recocido mostraron una distribución similar de estas partículas de Fe-Mn localizadas preferentemente en el límite de grano junto con Mn segregado en segunda fase (figura 3.23 y 3.24). Estos ánodos mostraron bajas C.D.C. y por consiguiente bajas eficiencias electroquímicas. , potenciales anódicos muy variables y también tamaños variables de grano/mm². Aunque en algunos casos sus eficiencias electroquímicas fueron poco mayores del 50% únicamente en tamaños mayores de 0.5 granos/mm².

Los resultados más interesantes de microestructura asociada a la eficiencia de ánodos de Mg Galvomag fueron obtenidos en los ánodos tratados por envejecimiento, los que mostraron una forma muy parecida de microestructura entre el envejecimiento a 300 y 400°C, esto fué más relevante en los tratamientos de envejecido a 300 °C, caracterizándose estos por tener altas eficiencias anódicas y patrones de corrosión muy homogéneos. Los mejores resultados obtenidos de propiedades electroquímicas deseables de todos estos ánodos de Mg Galvomag se observaron en el espécimen de prueba tratado con un envejecido a 300 °C a un tiempo de permanencia de 8 hrs (ver ciclo térmico figura 2.14 apéndice B) el cátodo para éste permaneció polarizado poco tiempo después del inicio de la prueba y al final de los 14 días de prueba se obtuvo en el ánodo ya mencionado una C.D.C.(capacidad de drenaje de corriente) de 1413 Amp.hr/Kg Mg correspondiente con una eficiencia anódica de 64%. La gráfica 3.14 nos muestra el comportamiento de la eficiencia electroquímica en función del tiempo de permanencia (tp) aplicando un tratamiento de envejecido a 300 °C, éste presenta un máximo de eficiencia de 64% en 8 hrs de tiempo de envejecido debido principalmente a la precipitación de partículas de un compuesto intermetálico de Mg-Al en el límite de grano (el $Mg_{17}Al_{12}$ precipita heterogéneamente en límite de grano) y a la redisolución de las partículas de Fe-Mn en Mn de segunda fase uniformemente distribuido, éste resultado fué obtenido por microanálisis EDS de éstos especímenes y se explica con más amplitud en el 3.3 de este capítulo (vease las figuras 3.34 y 3.34a).

3.3 Discusión del análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) de ánodos Galvomag con tratamiento y sin tratamiento térmico.

Figura 3.31

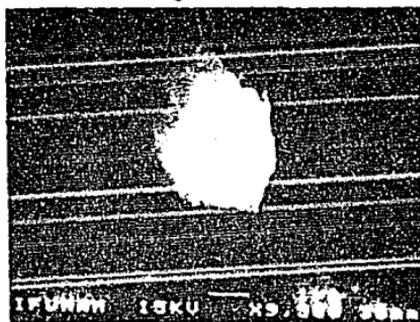
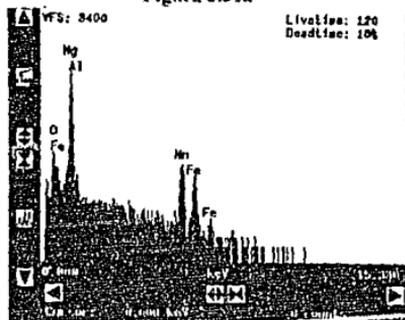


Figura 3.31a



La figura 3.31 nos muestra una fotografía tomada a 9500X de una partícula con morfología esférica de Fe-Mn cuyo tamaño aproximado es de 10 μm rodeado por Mn segregado en segunda fase en el límite de grano, éste corresponde a un ánodo de Mg Galvomag sin tratamiento térmico éste resultado es apollado en el microanálisis de la figura 3.31a (estos microanálisis fueron realizados en un SCANNING Microscope JEOL JSM-6400). La figura 3.31a muestra un espectro EDS (energía contra intensidad relativa) de éste mismo espécimen de ánodo de Mg Galvomag, presenta precipitados de Fe-Mn y cantidades de una segunda fase de Mn segregado en el límite de grano, los cuales aparecen en el espectro en forma de picos más intensos.

Figura 3.32

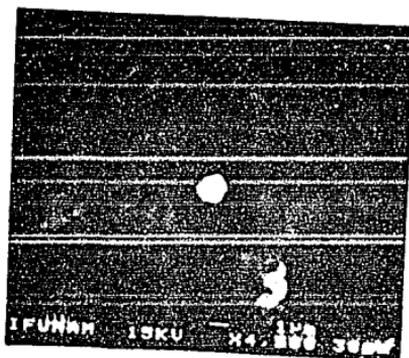
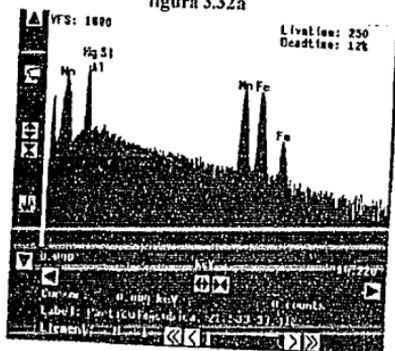


figura 3.32a



La figura 3.32 nos muestra una fotografía tomada a 4500X de una partícula con morfología cúbica de Fe-Mn cuyo tamaño aproximado es de $1\mu\text{m}$ rodeado por Mn segregado en segunda fase en el límite de grano, este corresponde a un tratamiento de recocido oscilante (tratamiento adicional 1, ciclo térmico figura 2.16), este resultado es apollado en el microanálisis de la figura 3.32a (estos microanálisis fueron realizados en un SCANNING Microscope JEOL JSM-6400). La figura 3.32a muestra un espectro EDS (energía contra intensidad relativa) de éste mismo espécimen de ánodo de Mg Galvomag, presenta precipitados de Fe-Mn y cantidades de una segunda fase de Mn segregado en el límite de grano, los cuales aparecen en el espectro en forma de picos más intensos.

Figura 3.33

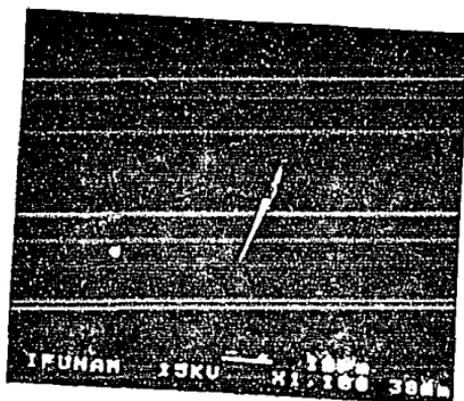
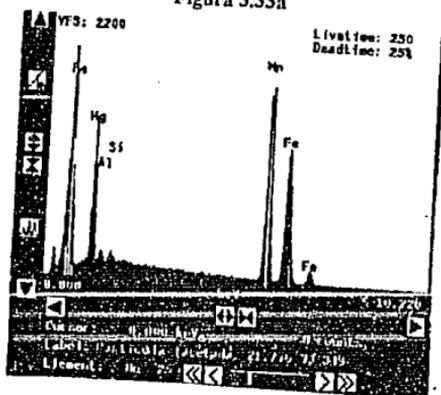


Figura 3.33a



La figura 3.33 muestra un precipitado de Fe-Mn con morfología de aguja en la matriz de un espécimen tratado con un temple a 400°C por 1 hr. Esta foto fué tomada a 1100X y el tamaño aproximado del precipitado de Fe-Mn fué de 20 μm , también este resultado se apollo en el microanálisis de la figura 3.33a. La figura 3.33a muestra un espectro EDS (energía contra intensidad relativa) de este mismo espécimen de ánodo de Mg Galvomag, presenta precipitados de Fe-Mn y cantidades de una segunda fase de Mn segregado en el limite de grano, los cuales aparecen en el espectro en forma de picos más intensos.

Figura 3.34

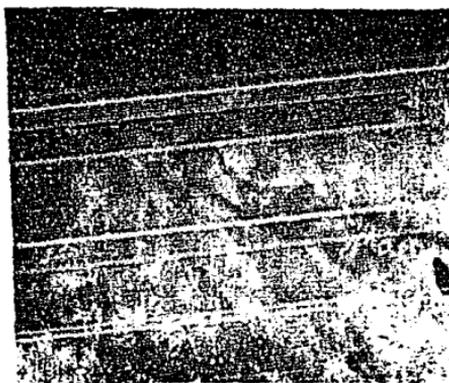
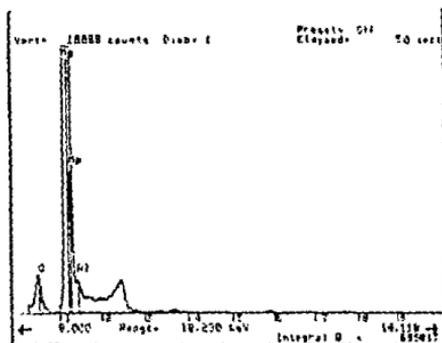


Figura 3.34a



La figura 3.34 muestra un precipitado de Al-Mg ($Mg_{17}Al_{12}$) ubicado en el límite de grano de corresponde a un espécimen tratado con un envejecimiento a $300^{\circ}C$ por 8hrs, tomada a 7500X. Su eficiencia anódica fué del 64.1%. La figura 3.33a muestra un espectro EDS (energía contra intensidad relativa) de éste mismo espécimen de ánodo de Mg Galvomag, presenta precipitados de $Mg_{17}Al_{12}$ en el límite de grano, los cuales aparecen en el espectro (figura 3.34a) en forma de picos más intensos, aunque el pico está enmascarado por el pico más intenso de Mg la cantidad de Al si es apreciable en comparación con el resto de la matriz de Mg.

Los resultados obtenidos por medio de microanálisis EDS para los ánodos sin y los sometidos a distintas velocidades de enfriamiento (recocido, normalizado y temple) muestran la existencia de partículas Fe-Mn junto con Mn segregado en segunda fase (observese las figs. 3.31, 3.32 y 3.33 donde este efecto es claro), estas partículas estaban distribuidas principalmente en los bordes de grano, marcándose ésto más en los tratamientos de templeado, normalizado y recocido oscilante, observándose en ese orden de tamaño también sus precipitados (vease sus ciclos térmicos correspondientes en el apéndice B), los ánodos mostraron bajas eficiencias electroquímicas debidas a la abundancia de estas partículas en el limite de grano en ausencia de Al. La figura 3.31 muestra uno de estos precipitados de Fe-Mn rodeado por el Mn segregado en segunda fase en el limite de grano, resultado que se apoyo en EDS (vease fig. 3.31a), observándose gran abundancia de partículas de Fe-Mn en éste y otros puntos del limite de grano. Las figuras 3.31, 3.32 y 3.33 hacen notar pocas diferencias microestructurales para las diferentes velocidades de enfriamiento a excepción del tamaño de algunos precipitados de gran tamaño en los tratamientos de temple (vease la figura 3.33), ahora que sin embargo su EDS muestran gran similitud en sus microconstituyentes, la cantidad, distribución y tamaño dependen de la velocidad de enfriamiento y del tipo de precipitación que se lleve a cabo. En el caso de los tratamientos de envejecido sus características microestructurales si son muy parecidas y dan como resultados medianas y altas eficiencias (aprox. entre 50 y 64%). Las correspondientes fotografías de sus patrones de corrosión son muy ilustrativas y característicos de altas eficiencias electroquímicas (figura 3.27a).

Estos resultados obtenidos por el microanálisis EDS, demuestran la existencia de un fenómeno de precipitación de partículas de Fe-Mn. Sin embargo bajo el microscopio óptico los precipitados

no son visibles al menos que tengan un tamaño lo suficientemente grande para ser observados . en el caso los envejecimientos esto ocurre cuando el material esta sobreenevejecido (figura 3.33 y 3.34). Aunque sabemos la influencia que tienen las distintas velocidades de enfriamiento sobre las propiedades electroquímicas de estos ánodos de Mg Galvomag y la existencia de la precipitación de partículas de Fe-Mn en los límites de grano junto con Mn segregado en segunda fase demostrado por medio del microanálisis EDS, la cantidad y distribución de estos precipitados no esta del todo establecida, ya que estos estudios de microanálisis EDS, no contemplaron un MAPEO de distribución tanto de los precipitados encontrados como de sus elementos de aleación, ya que este trabajo fue realizado unicamente desde el punto de vista cualitativo. Lo que significa que este trabajo de tesis titulado " Influencia de la microestructura en una aleación de Mg usada como ánodo de sacrificio " queda abierto a continuar un estudio más profundo de la cuantificación de la distribución y cantidad de precipitados, y elementos de aleación e impureza en una matriz de ánodo de Mg Galvomag.

Las propiedades electroquímicas exhibidas por estos ánodos Galvomag tratados térmicamente por envejecimiento a 300 °C (por 8 hrs) tienen una mínima tendencia de polarización en un rango fijo de densidad de corriente bajo las condiciones de la norma ASTM G97-89, su potencial es lo suficientemente negativo y constante para polarizar nuestro cátodo de prueba (comprendido -0.85 y -0.95 volts, el cual es mínimo necesario para proteger al cátodo). Este ánodo mantuvo su potencial operativo casi constante durante el tiempo de prueba manteniendo una diferencia con respecto al cátodo de más de 200 milivolts, criterio normalmente aceptado.

CAPITULO IV. CONCLUSIONES



CAPITULO IV. CONCLUSIONES

Conclusiones

- 1.- Los ánodos de sacrificio de Mg colados Galvomag presentan buenas alternativas de ser tratados con envejecimiento a 300 °C por 8 hrs lp ya que presentan un comportamiento muy aceptable bajo las condiciones de la Norma ASTM G97-89. Es decir una corrosión homogénea, no tienen tendencia a polarizarse, un rendimiento anódico alto en comparación con lo reportado en la literatura (13), cumplen con el potencial requerido para mantener polarizado al hierro (estructura de prueba) y además proporcionan una buena C.D.C. (Capacidad de Drenaje de Corriente).
- 2.- Las altas eficiencias de los ánodos tratados por envejecimiento son debidas principalmente, a la redisolución de las partículas de Fe-Mn en el Mn ahora uniformemente distribuido en la matriz de Mg, provocando esto que disminuya así la corrosión en los límites de grano y active la matriz de Mg dando lugar a una corrosión más uniforme.
- 3.- El tratamiento térmico de envejecido permite la redisolución de partículas Fe-Mn en el Mn uniformemente distribuido y que estas últimas sean sustituidas en el límite de grano por un compuesto intermetálico, $Mg_{17}Al_{12}$, que por estar localizado en el límite de grano que le da carácter catódico disolviéndose así la matriz más uniformemente y aumentando la eficiencia electroquímica.
- 4.- La microestructura asociada a la eficiencia de ánodos de Mg es muy similar en los tratamientos de envejecido a 300 °C y característica de eficiencias altas.

5.- Después de la prueba de eficiencia electroquímica, se ha encontrado que los ánodos colados que han sido tratados térmicamente variando únicamente sus velocidades de enfriamiento (recocido, normalizado y temple) mejoran sus eficiencias de un 38% hasta un máximo de 50%, lo cual es debido a la presencia de partículas ricas en Fe-Mn junto con una segunda fase de Mn segregado, localizándose preferentemente en los límites de grano, haciendo que éste sea anódico y la corrosión de carácter localizado (corrosión heterogénea), provocando una baja sensible en la eficiencia electroquímica.

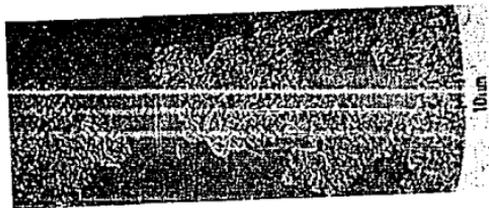
6.- Los tamaños de grano obtenidos indican que a menor tamaño de grano, la eficiencia anódica aumentará.

7.-La eficiencia electroquímica de un ánodo también depende de la uniformidad del ataque corrosivo, es decir implícitamente de su microestructura. Esto es importante para la particular atención entre al patrón de corrosión y su relación con la eficiencia electroquímica.

8.-Las pocas variaciones de voltaje y la mayor eficiencia electroquímica que estos ánodos tratados por envejecimiento a 300°C ofrecen, primero el polarizar correctamente la estructura de prueba y lo segundo puede ser interpretado como una reducción en el número de ánodos requeridos , y por consiguiente una correspondiente reducción en los costos de instalación, o también como una protección adicional sobre una estructura la cual puede ser relativamente inaccesible para flujos normales de corriente.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Shreir L.L. Corrosión. Vol.II,Newnes-Butterworth,Londres 1976.
- 2.- Avila J. y J. Genescá, Más allá de la herrumbre I.FCE-SEP-CONACYT,México 1986,110pp (colección desde México, No.9)
- Avila J. y J.Genescá, Más allá de la herrumbre II,FCE-SEP-CONACYT,México 1989,160pp (Colección desde México, No.79)
- 3.-Bockris J.O'M.,N.Bonciocat y F.Gutmann,An Introducción to Electrochemical Science,Wyke-hampub,Londres 1974.
- 4.- R.Babbian,Electrochemical techniques for Corrosión Engineering,NACE,Houston Texas 77084 Copy Right 1986 (Published by National Asociati6n of Corrosi6n Engineers)
- 5.-Vazquez Medrano R.Cesar, Métodos de ensayo para determinar la eficiencia Electroquímica de ánodos de sacrificio, México 1988,129pp (Tesis de licenciatura).
- 6.- Sidney H. Avner.Introducción a la Metalurgia Física, 2a Ed. McGraw-Hill,1979.
- 7.- Robert E.Reed-Hill,Principios de Metalurgia física,Continental, México 1980.
- 8.-J.W.Martin , Precipitation Hardening,Pergamon Press,1968.
- 9.-Hector Fransisco Anaya Ballesteros y Gustavo Coultolenc Echeverria,Endurecimiento por precipitación e influencia de la deformación plastica previa a una aleaci6n comercial de aluminio F-32,Mexico 1981,1993 pp(tesis de licenciatura).
- 10.-Metals Handbook,Metallography and microstructures.ASM International, Ninth Edici6n,Vol.9.
- 11.-Metals Handbook,Heat treating for Non Ferrous.ASM International,Ninth Edici6n, Vol.4.
- 12.-Metals Handbook,Corrosi6n.ASM International,Ninth edici6n,Vol.13.
- 13.-Metals Hanbook.Properties and Selecti6n Nonferrous Alloys and pure metals,ASM International,vol.7.
- 14.-O.Lunder,The Role of Mg17O12 Phase in corrosi6n of Mg alloy AZ91,Corrosi6n,Vol.45,(No.9), pag. 741- 747,(Sep.1989).
- 15.-B.A. Abd.The effect of composici6n and heat treatment on the alcaline Corrosi6n,Vol.37, (No.4), pag.103-105. (Agosto 1990).

16.-K.Osato,Studies on testing method for evaluating Magnesium galvanic anode,National Chemical laboratory for industry,Vol.33, (No.B), Pag 439-445 .

17.- A.A.Hashemy and J.B. Clark, The Mg-Mn (Magnesium-Manganese) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol.6,(No.2), pag. 160-164. (1985).

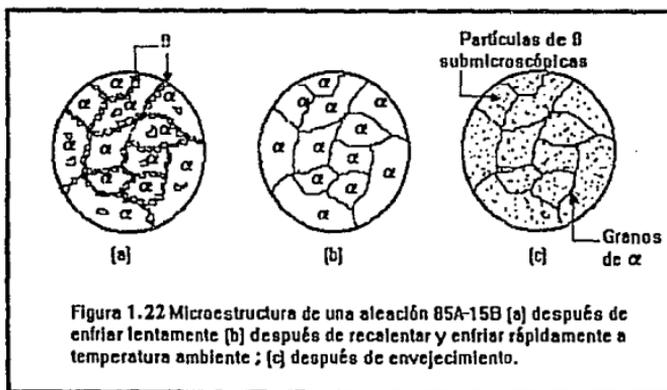
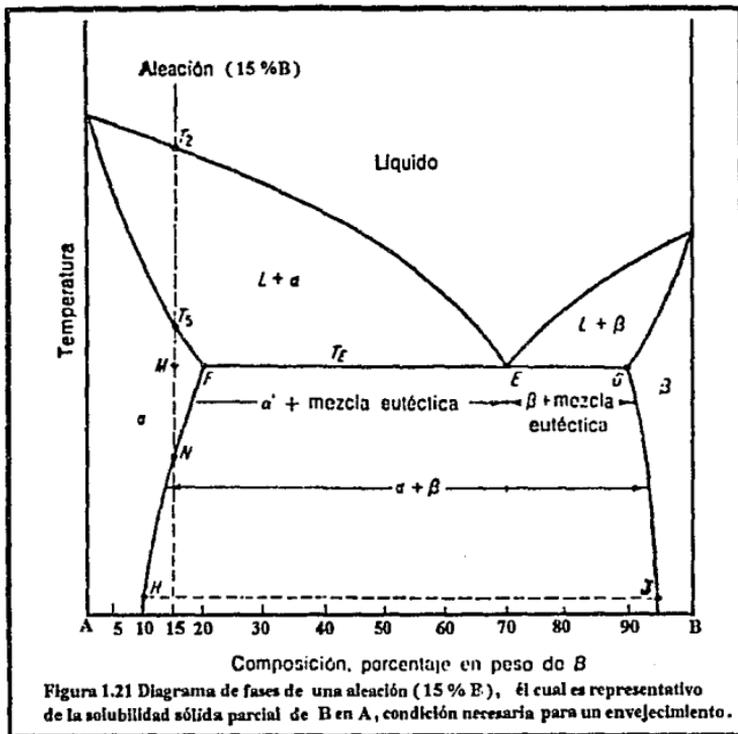
18.- J.Juarez-Islas,L.Martinez and J.Genesca,solidification techniques and electrochemical properties of magnesium base anodes, the NACE annual conference and corrosion show,Paper No.536. NACE 93.

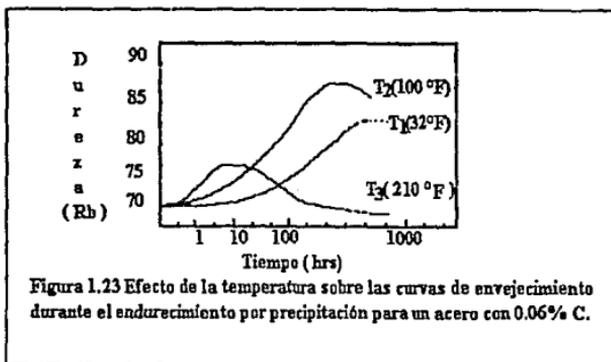
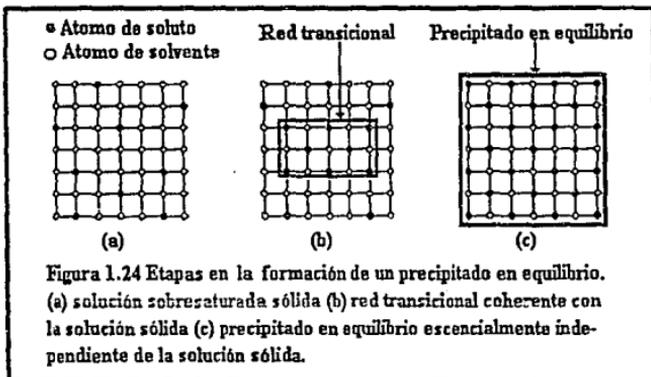
19.-Belancouri Sanchez L.Fernando,Impedancia electroquímica de ánodos de Mg,Tesis,UNAM Fac.Química,1992.

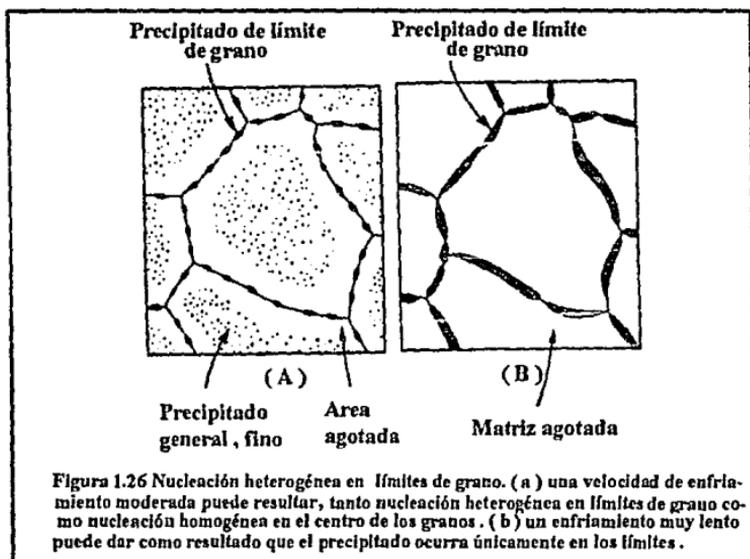
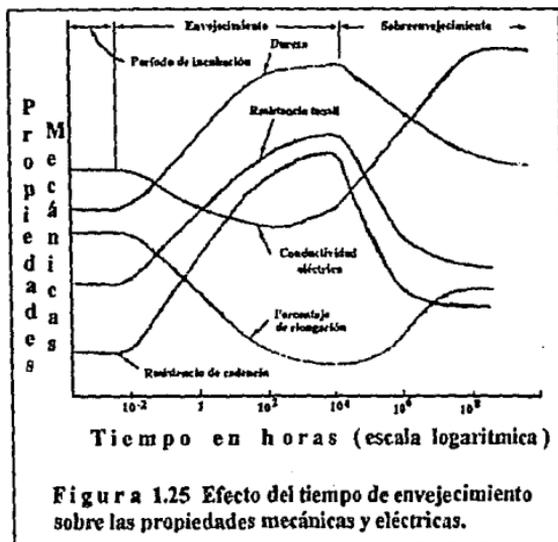
20.-Rodríguez Rivera Carlos,Evaluación electroquímica de ánodos de Mg,Tesis,UNAM Facultad de Química,1990.

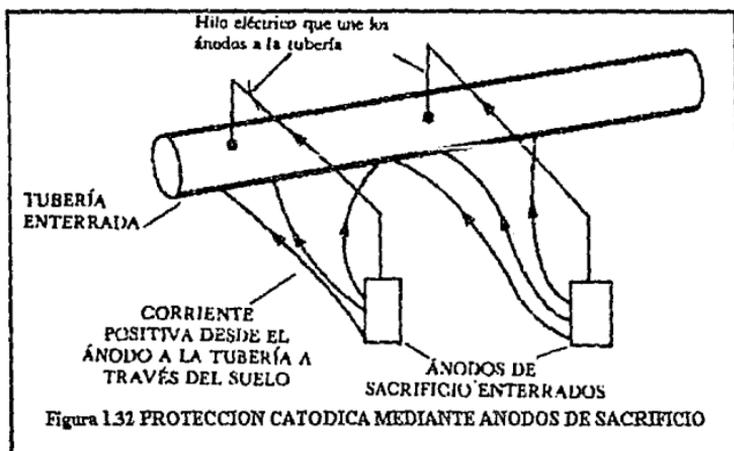
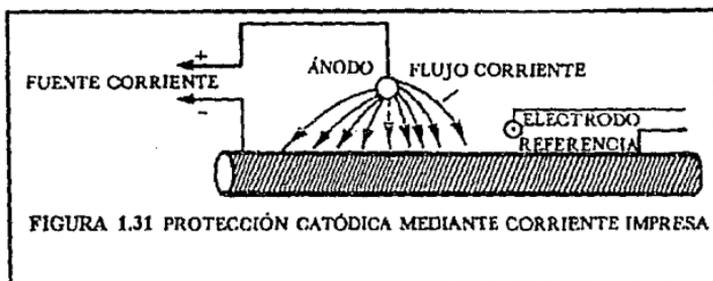
APENDICE A











Propiedades	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
punto fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46 10 ⁻⁶	6.0 10 ⁻⁶	2.62 10 ⁻⁶
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm ³)	3896	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A-año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (V vs. Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.98
potencial disolución en agua de mar (V vs. Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

La tabla 1.33 muestra las propiedades físicas y electroquímicas los principales materiales usados como ánodos de sacrificio (Al, Mg y Zn)

Denominación	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
Galvomag	0.10 máx.	0.02	0.03	0.001	0.5-1.3	—
Magnesio cell	0.01	0.01	0.027	0.001	0.10	0.01
Dowmetal Fs-1	2.6	0.003	0.005	0.001	0.4	1.1
Dowmetal H	6.0	0.01	0.009	0.001	0.26	2.5
Dowmetal H-1	6.5	0.01	0.001	0.001	0.24	3.4
Dowmetal J-1	6.5	0.005	0.001	0.001	0.23	0.78

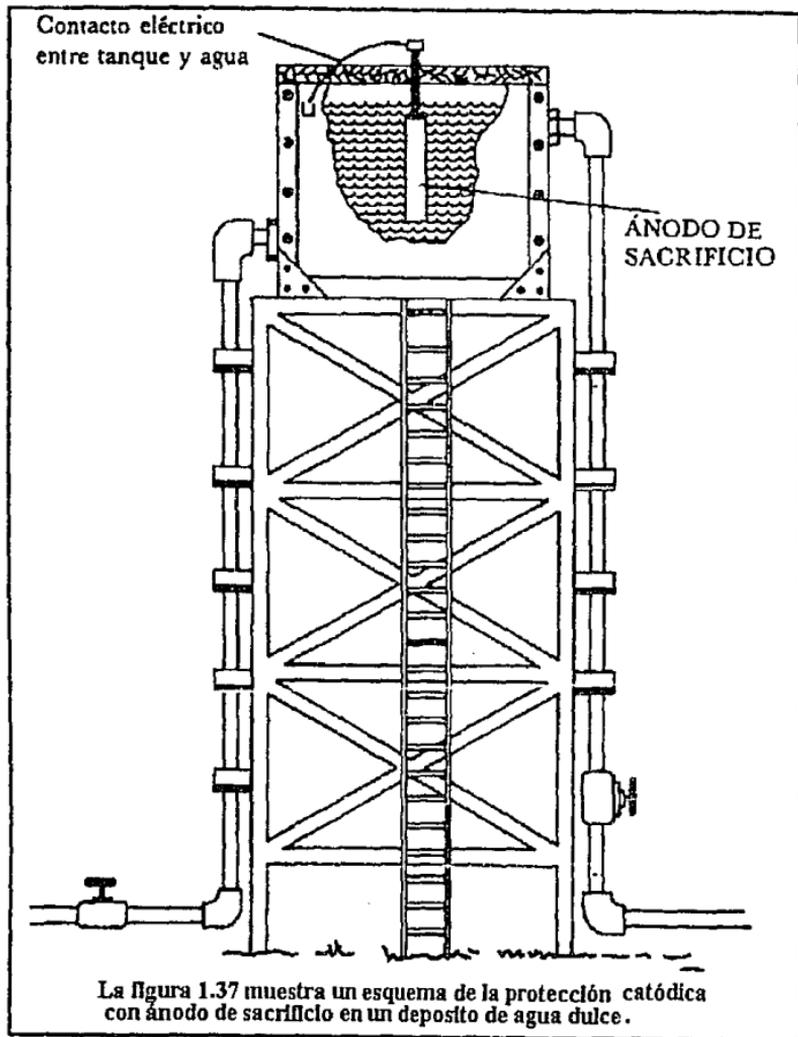
La tabla 1.34 muestra algunas composiciones de aleaciones de Mg usadas como ánodos

	MIL-A-21412	Comercial	Comercial
Cu	0.1 máx.	0.02 máx.	0.02 máx.
Al	5-7	5.3 - 6.7	0.01 máx.
Si	0.8 máx.	0.10 máx.	—
Fe	0.003 máx.	0.003 máx.	0.003 máx.
Mn	0.15 mín.	0.15 mín.	0.5 - 1.9
Ni	0.003 máx.	0.002 máx.	0.001
Zn	2-4	2.5 - 3.5	—
Otros	0.3 máx. (c/u)	0.3 máx. (c/u)	Pb, Sn 0.01 máx.
Rendimiento	50%	50%	50%
Potencial (V)	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.70 vs Ag/AgCl
Capacidad (A-h/kg)	1100	1230	1230

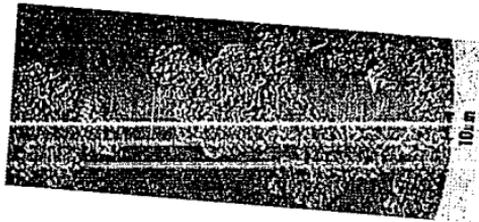
La tabla 1.35 muestra la composición química comercial típica de ánodos de Mg

Material	Medio	Resistividad $\Omega\text{-cm}$
	Agua	
Al		hasta 150
Zn		hasta 500
Mg (-1.5V)		mayor de 500
	Suelo	
Zn con backfill		hasta 1 500
Mg (-1.5V) con backfill		hasta 4 000
Mg (-1.7V) con backfill		4 000-6 000

La tabla 1.36 muestra los ánodos de sacrificio en función del medio resistivo



APENDICE B



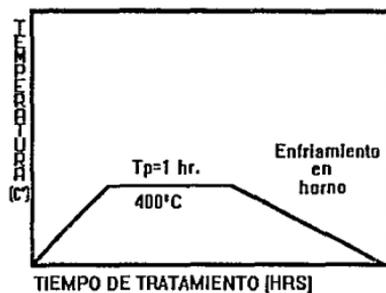


Figura 2.11^a Recocido 400 °C con tp desde 1-12 hrs

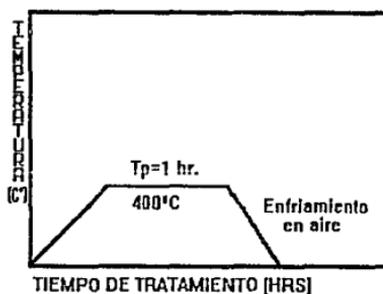
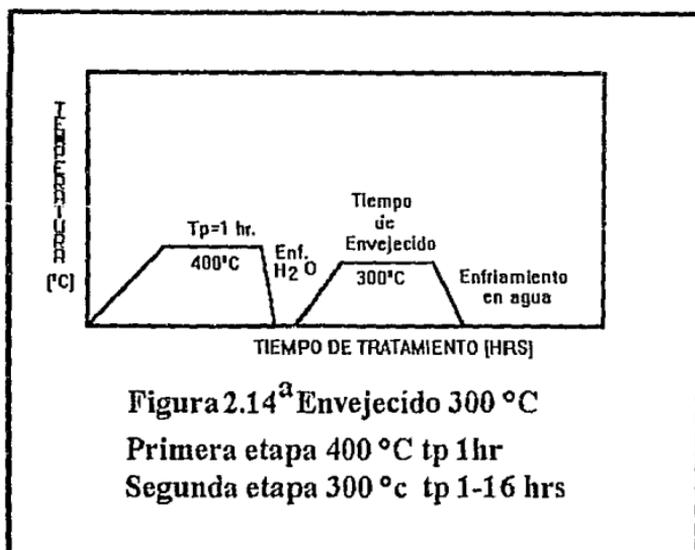
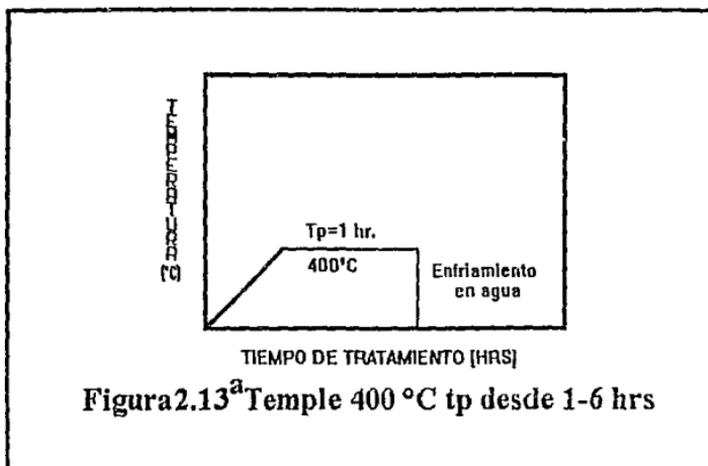
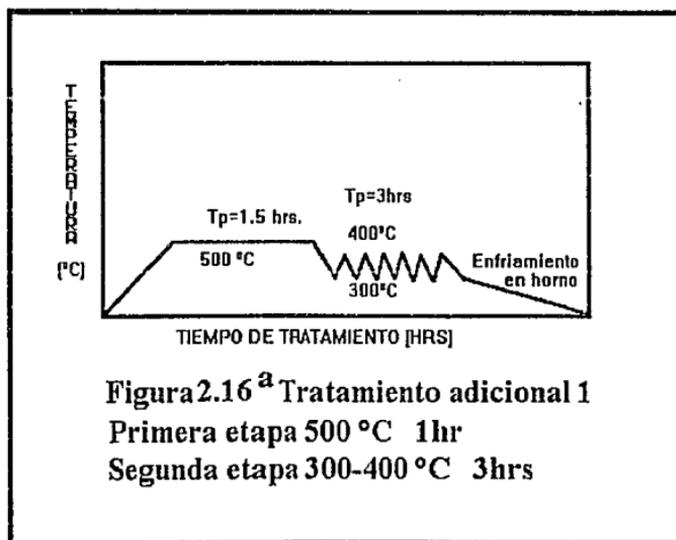
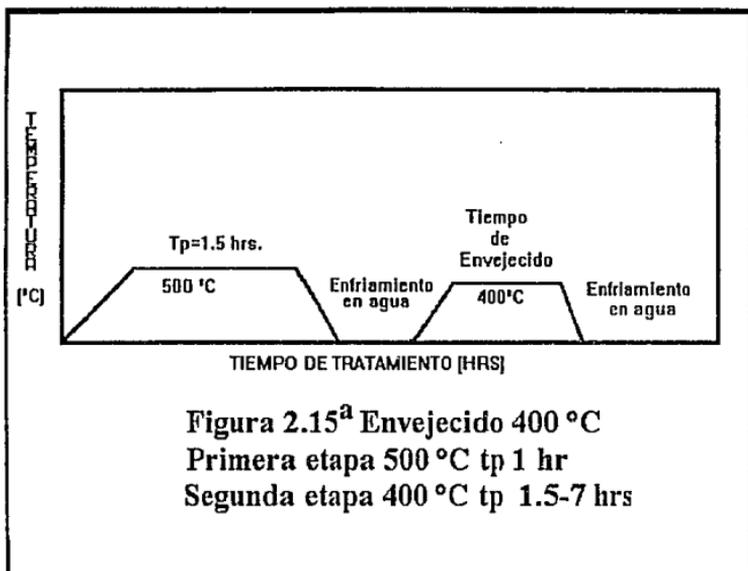


Figura 2.12^a Normalizado 400 °C tp desde 0.5-6hrs





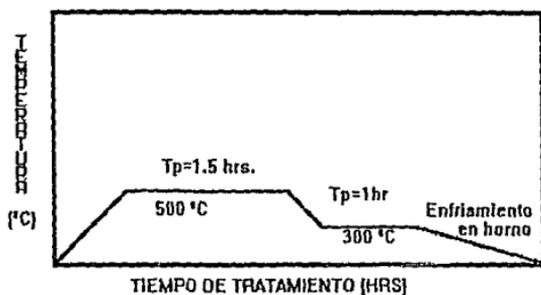


Figura 2.17^a tratamiento adicional 2
Primera etapa 500 °C tp 1.5hrs
Segunda etapa 300 °C tp 1 hr

TABLA 2.11

Solución Coulombimétrica

Condiciones: Tiempo = 14 días Temperatura = 25°C

Reactivo	Cantidad
CuSO₄.5H₂O	250 gr.
H₂SO₄ (98%)	27 ml.
Alcohol Etílico	50 ml.

TABLA 2.12

Solución de electrolito Backfill

Condiciones: Tiempo = 14 días Temperatura = 25°C

Reactivo	Cantidad
CaSO₄.H₂O	5 gr.
Mg(OH)₂	0.1 gr.
H₂O	1000 ml.

TABLA 2.13

Solución limpiadora de ánodos

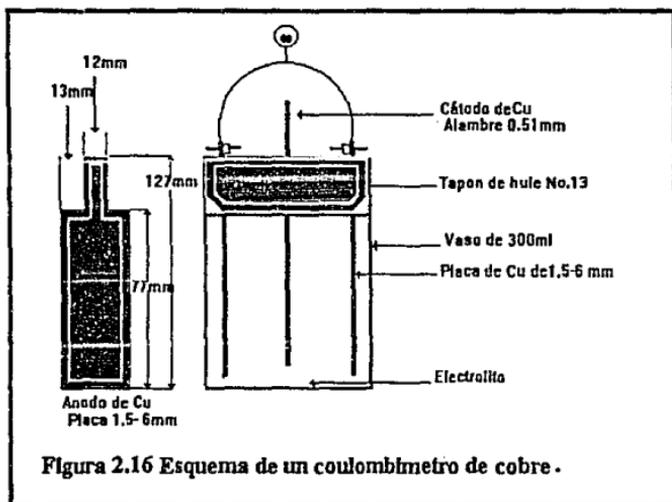
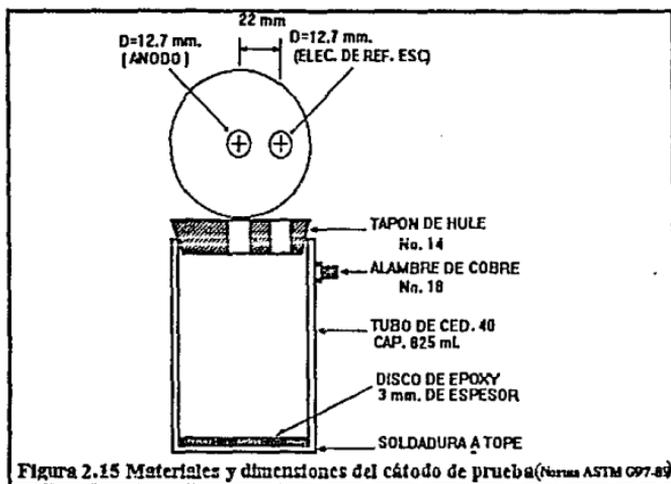
Condiciones: Tiempo = 15 minutos Temperatura = 105°C

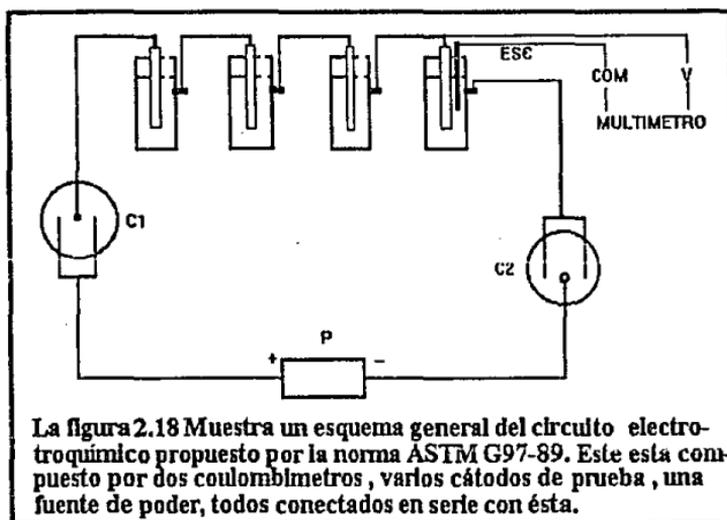
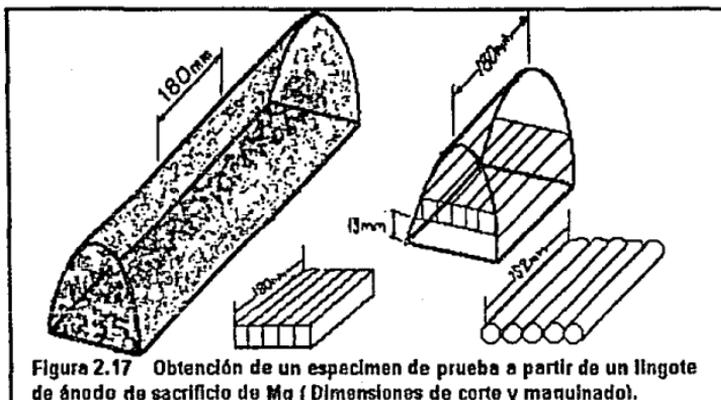
Reactivo	Cantidad
Cr₂O₃	250 gr.
H₂O	1000 ml.

REACTIVOS DE ATAQUE PARA ALEACIONES DE MG

TABLA 2.14

REACTIVO	COMPOSICIÓN	PROCEDIMIENTO DE ATAQUE	CARACTERÍSTICAS
1) Nital	1 a 5 ml de HNO ₃ conc., 100 ml de etanol	sumergir la muestra unos segundos. lavar en agua, después en alcohol y secar	revela la estructura general
2) Glicol	1ml de HNO ₃ conc. 24 ml de agua , 75ml de etilenglicol	sumergir la muestra y frotar la superficie con un algodón por 3 o 5 s y hasta 1min. para piezas con L term. Lavar y secar.	muestra la estructura general y revela constituyentes en Mg de barras raras y de aleaciones con Th
3) Acético-Glicol	20ml HAC, 1ml de HNO ₃ conc., 80ml de etilenglicol, 20ml de agua.	sumergir la pieza y agitar suavemente por 1 o 3 s para piezas de colada o envejecidas y 1 min. para piezas con L term. lavar y s.	muestra la estructura gral. y fronteras de grano en pzas. con L term. muestra front. de grano en aleaciones de Mg-L raras y Mg-Th
4) HF	10ml de HF al 48% , 90ml de agua.	sumergir la muestra 1o 2 s, lavar en agua, después en alcohol y secar	oscurece las fases de Mg ₁₇ Al ₁₂ , dejando sin atacar al Mg(Al,Zn) ₄₉
5) Pícal-Acético	5ml de ácido acético, 6 g de ácido pícico, 10ml de agua y 100ml de etanol	sumergir la muestra con agitación suave hasta que la superficie se oscurezca. Lavar en alcohol y secar.	es un reactivo universal. Define fronteras de grano en casi todas las aleaciones revela defectos de trabajado en frío
6) Acido pícico	0,6 g de ácido pícico, 10ml de etanol al 90% y 90ml de agua.	se sumerge la pza. 15 o 30 segundos, se lava en alcohol y se seca.	se usa antes del HF para oscurecer la matriz y tener mejor contraste.





La capacidad de drenaje de corriente y su relación con la eficiencia(C.D.C.)

Condiciones experimentales para el cálculo de la prueba a circuito cerrado en Backfill son :

Densidad de corriente : 0.039 mA/cm^2

Corriente impresa : 1.6 mA

Peso inicial del ánodo : 23.9012 g

Peso final del ánodo : 23.3220 g

Pérdida de peso en el ánodo (ppa): 0.57925 g

Area anódica expuesta : 41.2 cm^2

Area cátodica protegida : 786.89 cm^2

Relacion de áreas : $1 : 30$ (ánodo-cátodo)

En el Coulombimetro :

Peso inicial del alambre de cobre : 0.3277 g

Peso final del alambre de cobre : 0.9025 g

Ganancia de peso(gpc) : 0.57955

Calculos :

Constante para cobre de C.D.C :

$$(96500 \text{ Cb/1Eq})(2\text{Eq/1molCu})(1\text{molCu}/63.54\text{g})(1\text{Amp.seg}/1\text{Cb})(1\text{hr}/3600\text{seg}) = 0.8433 \text{ Amp.hr/ g Cu}$$

$$(0.8433 \text{ Amp.hr/ g Cu})(\text{gpc}=0.57955 \text{ g Cu}) = 0.4887 \text{ Amp.hr}$$

$$(0.4887 \text{ Amp.hr / ppa}) = ((0.4887 \text{ Amp.hr}) / (0.57925 \text{ g Mg})) * (1000 \text{ g / 1 Kg}) =$$

$$843.6 \text{ Amp.hr / Kg Mg}$$

Capacidad de drenaje de corriente teórica (C.D.C.T)

$$1000 \text{ g Mg} (1 \text{ mol} / 24.30 \text{ g Mg})(2 \text{ eq} / 1 \text{ mol Mg})(96500 \text{ Cb} / 1 \text{ Eq}) = 2205.76 \text{ Amp.hr / Kg Mg}$$

Cálculo Eficiencia electroquímica :

$$E = (\text{C.D.C} / \text{C.D.C.T}) * 100 = (843.6 / 2205.76) * 100 = 38.2 \%$$