



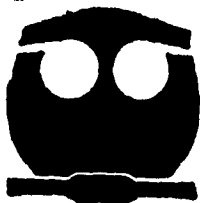
16  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES SUPLENATORIALES  
FAC. DE QUIMICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO  
(NORMA ASTM G97-89 E IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA)  
Y TRATAMIENTOS TERMICOS DE ANODOS DE SACRIFICIO**

**T E S I S**  
Que para obtener el Título de  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
P r e s e n t a  
**LEONARDO ANTONIO NUÑEZ CAYEROS**



México, D. F.

1995

**FALLA DE ORIGEN**

**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Prof. Joan Genescá Llongueras.  
**VOCAL:** Prof. Sergio García Galán.  
**SECRETARIO:** Prof. Carlos Rodríguez Rivera.  
**1er. SUPLENTE:** Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.  
**2o. SUPLENTE:** Prof. Tezozomoc Pérez López.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

*Laboratorio de corrosión, Departamento de Metalurgia, Facultad de Química, Edificio "D", Ciudad Universitaria.*

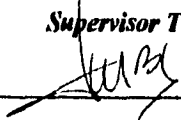
*Asesor del tema:*



---

*I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera.*

*Supervisor Técnico:*



---

*M en C. Bernardo Fabián Campillo Illanes.*

*Sustentante:*



---

*Leonardo Antonio Nuñez Cayeros.*

**AGRADECIMIENTOS:**

*Agradezco a Dios por permitirme llegar a una de las metas que me fijé.*

**A la memoria de mi tía:**

*Graciela Calleros Madrigal, quien con singular paciencia y amor me enseñó las cosas más importantes y sencillas de la vida.*

**A mis padres:**

*Armida Calleros Madrigal y Antonio Nuñez Manrique, les agradezco que me hayan dado ese regalo tan maravilloso que es la vida.*

*En especial a mi madre, con gran admiración, porque con su amor, su entrega siempre incondicional y su apoyo en todo momento, me ha guiado en el arduo camino de la vida.*

*A todos mis amigos de esta Facultad con los cuales conviví y pasé agradables momentos y a todos aquellos que a lo largo de mi vida me han enseñado lo valioso que es la amistad y me han honrado con ella.*

**En especial a:**

*Patricia Mayo Miranda  
Hugo A. Hernández Alvarez  
David Vázquez Vázquez  
Rafael Su Ramos  
Héctor Castillo Espinoza*

**A Rosa Icela Ramírez Vázquez:**

*Por los bellos momentos y el tiempo que me ha dedicado.*

*Le agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, el privilegio que da el ser parte de ellas, ya que son el crisol de donde surge gran parte de los profesionistas de ésta Nación.*

*Nunca olvidaré que en mi corazón va grabado:*

*¡Por mi raza hablará el Espíritu!*

*Mi agradecimiento sincero a todos los maestros que ayudaron para formarme profesionalmente a lo largo de la carrera.*

*En especial a:*

*Dr. Joan Genescá Llongueras  
I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera  
M en C. Bernardo Campillo Illanés  
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez*

*Por su valioso apoyo y colaboración en la realización de este trabajo y sobre todo por brindarme su amistad.*

*¡Gracias a todos los del grupo de corrosión!*

*"Nunca te enorgullezcas de los frutos de tu inteligencia. Sólo eres dueño del esfuerzo que pusiste en su cultivo; de lo que logra, nada más eres un espectador. La inteligencia es como una flecha: una vez que se aleja del arco, ya no la gobierna nadie. Su vuelo depende de tu fuerza, pero también del viento y, ¿por qué no decirlo?, del destino que camina detrás de ella".*

*"Todos los seres, por el hecho mismo de serlo, tienen atributos, expresiones de su esencia, voces que revelan su origen y condición. El atributo de los seres no es un adorno ni una cualidad que viene de fuera, al acaso. Su atributo es como la emanación del agua que hierve; es agua y no es agua. Así el atributo del mar es el orgullo, el atributo del sol, la autoridad; el atributo del hombre, la dignidad".*

# I N D I C E

## RESUMEN

### CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

|                    |   |
|--------------------|---|
| Introducción ..... | 3 |
| Objetivos .....    | 5 |

### CAPITULO II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Acerca de la Corrosión .....  | 7  |
| 2.2 Protección Catódica .....   | 9  |
| 2.3 Protección Catódica con Ánodos Galvánicos....                                       | 14 |
| 2.4 Intensidad de la Corriente Anódica .....  | 19 |
| 2.5 Tratamientos Térmicos .....   | 23 |
| 2.5.1 Tratamiento Térmico de Recocido .....   | 25 |
| 2.5.2 Tratamiento Térmico de Normalizado .....  | 27 |
| 2.5.3 Tratamiento Térmico de Envejecido .....   | 27 |
| 2.6 Impedancia Electroquímica .....   | 32 |
| 2.6.1 Circuitos Eléctricos Equivalentes,<br>Capacitancia, Inductancia, Reactancia ..... | 40 |
| 2.7 Norma ASTM G97-89 .....   | 53 |

### CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Obtención de los Ánodos de Prueba a partir<br>de un lote de Ánodos Colados .....   | 55 |
| 3.2 Preparación del Electrolito ("Backfill") y de<br>la Solución Coulombimétrica ..... | 56 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3 Tratamientos Térmicos de Normalizado, Recocido<br>y Envejecido ..... | 57 |
| 3.4 Metalografía de los Ánodos Galvánicos .....                          | 59 |
| 3.5 Prueba de Impedancia Electroquímica<br>bajo Norma ASTM G97-89 .....  | 60 |

**CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN:**

|  |     |
|--|-----|
| 4.1 Reporte del Análisis Químico y Eficiencias ..... | 66  |
| 4.2 Ánodo de Llegada .....                           | 71  |
| 4.3 Ánodo E5400 .....                                | 80  |
| 4.4 Ánodo E5300 .....                                | 88  |
| 4.5 Ánodo E5H400 .....                               | 92  |
| 4.6 Ánodo E5H300 .....                               | 99  |
| 4.7 Ánodo E8300 .....                                | 104 |
| 4.8 Ánodo R8400 .....                                | 109 |
| 4.9 Ánodo N8400 .....                                | 114 |
| 4.10 Ánodo de Llegada Corroído .....                 | 120 |
| 4.11 Ánodo E8300 Corroído .....                      | 121 |
| 4.12 Análisis General de Resultados .....            | 123 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| <b>CAPITULO V. CONCLUSIONES</b> ..... | 126 |
|---------------------------------------|-----|

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| <b>BIBLIOGRAFIA</b> ..... | 128 |
|---------------------------|-----|

**APÉNDICE**

## R E S U M E N

El uso de aleaciones de magnesio coladas para ser usadas --- como ánodos de sacrificio se ha hecho más frecuente en la última década. La historia del procesado de éstas aleaciones determina - su pureza, composición química final, así como sus parámetros microestructurales tales como tamaño de grano, distribución de fa - ses presentes, etc. Estos factores juegan un papel clave en el -- entendimiento y predicción del comportamiento ante la corrosión - que se espera de estas aleaciones durante su servicio.

Se ha encontrado, en el caso de México, que aleaciones comer - ciales como la GALVOMAG, no tienen la eficiencia electroquímica - necesaria para cumplir adecuadamente su labor de protección cató - dica. Por lo cual, en el presente trabajo, se ha tratado térmica - mente a estos ánodos de magnesio, para modificar los parámetros - antes mencionados; e intentar de esta manera incrementar su efi - ciencia electroquímica. También se estudia el comportamiento elec - troquímico de los ánodos mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S.), para entender mejor el compor - tamiento de dichos ánodos ante la corrosión. Al mismo tiempo se - evaluó la eficiencia electroquímica de los ánodos mediante la Nor - ma ASTM G97-89. Se intenta relacionar la microestructura, antes y después de los tratamientos térmicos, con la eficiencia electro - química.



---

---

C A P I T U L O I

---

---

---

---

INTRODUCCIÓN

Y

OBJETIVOS

---

---

## INTRODUCCIÓN

Una de las formas de proteger a las estructuras metálicas; -  
trátase de tuberías enterradas o expuestas al aire, plataformas -  
marinas, gasoductos, torres petroleras, cascos de embarcaciones, -  
tanques de almacenamiento y toda clase de materiales metálicos, -  
principalmente de acero, que son susceptibles a la corrosión, es -  
mediante "protección catódica".

La protección catódica se puede realizar de dos formas:

- 1) Mediante ánodos galvánicos.
- 2) Mediante corriente impresa.

En éste estudio se enfoca la atención a la protección catódica con ánodos galvánicos (ánodos de magnesio); aunque se dará una breve explicación acerca de la protección catódica por corriente impresa.

Una, de varias propiedades, que deben tener los ánodos galvánicos es un elevado rendimiento eléctrico, es decir, una alta capacidad de suministrar corriente eléctrica (C.D.C), para asegurar una buena protección de la estructura metálica que no queremos -- que sufra corrosión, estructura que generalmente es acero. Cuando un ánodo proporciona la suficiente corriente eléctrica, para ésto el ánodo se oxida y cede electrones a la estructura a proteger, - entonces se dice que tiene una buena eficiencia electroquímica.

La eficiencia electroquímica puede ser calculada a partir de las Leyes de Faraday (ver apéndice).

Debido a las impurezas presentes en el ánodo y que probablemente durante el proceso de colada de los ánodos no se tiene el suficiente cuidado y quedan gases, escoria, atrapados en el ánodo al momento de que éste solidifica; es por esto que los ánodos no cuentan con la composición química adecuada ni con las características microestructurales requeridas para cumplir eficientemente su función de protección de la estructura metálica.

Por lo anterior, en éste trabajo se buscó modificar la microestructura de los ánodos de magnesio, mediante tratamientos térmicos de: normalizado, recocido y envejecido.

El objetivo de los tratamientos térmicos es modificar la microestructura de los ánodos de magnesio, con el propósito de eliminar efectos nocivos de ciertos componentes de aleación (entre los principales está el hierro (Fe)); ésto se logró específicamente con el tratamiento de envejecido; así como también se busca obtener mejores propiedades en los ánodos que les permitan elevar su eficiencia electroquímica.

Para estudiar el comportamiento electroquímico y para la evaluación de la eficiencia se empleó la técnica de impedancia electroquímica bajo Norma ASTM G97, tanto antes como después de los tratamientos térmicos. La prueba de impedancia se llevó a cabo sin interrumpir la corriente eléctrica, con el fin de comparar los resultados obtenidos con otros trabajos realizados anteriormente; en donde se desconectaba la celda para hacer la prueba de impedan

-cia. El que un ánodo galvánico (GALVOMAG en éste caso) tenga una elevada eficiencia electroquímica, le permite además de proteger-  
adecuada y eficientemente a las estructuras de acero; ser un pro-  
ducto que compita con mayores ventajas y con mejor calidad, fren-  
te a otros fabricantes, captando así un mayor número de consumi-  
dores que requieran éste tipo de ánodos.

### OBJETIVOS

- \* Incrementar la eficiencia electroquímica de los ánodos galvá-  
nicos de magnesio, tanto como sea posible (por arriba del 55%), me-  
diante tratamientos térmicos.
- \* Relacionar la microestructura del ánodo de magnesio (GALVOMAG)  
antes y después de los tratamientos térmicos, con la eficiencia -  
electroquímica, el tiempo y temperatura de tratamiento térmico.
- \* Observar la sensibilidad de la técnica de impedancia electroquí-  
mica, junto con la NORMA ASTM G97-89, en el estudio de ánodos de  
magnesio.
- \* Explicar el comportamiento electroquímico de la intercara metal  
-solución, mediante la técnica de impedancia electroquímica.

---

---

C A P I T U L O II

---

---

---

---

FUNDAMENTACIÓN

TEÓRICA

---

---

## FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

### 2.1 ACERCA DE LA CORROSIÓN:

La palabra corrosión nos trae la imagen tan conocida de la "herrumbre", propia de los metales ferrosos, como si sólo el hierro fuera susceptible a éste fenómeno.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre [5].

Existe una tendencia de los metales a regresar a su estado natural (al de óxidos principalmente). Para alcanzar un estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a otro. Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata [5].

De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial es la reducción. Las transformaciones sufridas por el metal para retornar a su estado original, pueden denominarse como: oxidación.

Una primera aproximación a lo que es corrosión, sería describirla como una reacción de oxidación, regida por las leyes de la física y la química.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Este es un proceso espontáneo en donde debe -- existir una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, es imprescindible la presencia de estos -- tres elementos para que la "corrosión electroquímica" exista (también debe haber un contacto eléctrico entre la zona anódica y catódica).

La corrosión de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, en caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita una humedad relativa del aire del orden de 70% o superior [5].

¿Es entonces inevitable la corrosión?. ¿Podemos proteger a los metales de ella?. La corrosión es inevitable, ya que no podemos impedir a un metal que regrese a su estado natural, ya sea como óxido u otro compuesto químico, pero al menos tenemos una alternativa que parece bastante aceptable; la cual es la protección contra la corrosión; esto no significa que no habrá corrosión, -- sino que mediante nuestros conocimientos de corrosión, electroquímica y de conocimientos termodinámicos y eléctricos podemos "contra-atacar" a la corrosión y retrasar su aparición en el metal de interés para nosotros.

## 2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA:

Como se mencionó al principio de esta fundamentación teórica para que exista corrosión electroquímica es necesario la existencia y funcionamiento de una pila galvánica compuesta por un ánodo, un cátodo y un electrolito; además de una unión eléctrica entre los electrodos. Si uno de éstos elementos básicos falla, la pila dejará de funcionar y se detendrá la corrosión.

Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en la eliminación de alguno de estos elementos o en hacerlos inoperantes.

El eliminar todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, es lo que conocemos como "protección catódica".

Para volver catódica una superficie existen 2 procedimientos que se fundamentan en lo mismo, pero su aplicación en la práctica es de forma diferente:

1) Conectando el metal a proteger a otro metal menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica (CUADRO 1).

Este sistema se conoce como "protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio" y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en la cual el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", esto es que se disuelve (FIGURA 1).



Debido a su precio relativamente bajo y a su alta resistencia mecánica, el acero es el metal que comúnmente se utiliza en la práctica, por lo cual los metales que se pueden conectar a él, que deben tener un potencial más negativo quedan restringidos en la práctica al uso de zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y a sus aleaciones. En el presente estudio se enfoca la atención a los ánodos de magnesio; por lo que la información aquí presentada se referirá únicamente al magnesio y sus aleaciones.

2) 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 estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de "protección catódica con corriente impresa". Este tipo de sistema se representa en la FIGURA 2.

Desde el punto de vista termodinámico, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama de Pourbaix (FIGURA 3). En dicho diagrama se delimitan perfectamente las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad.

Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que bajar su potencial a un valor de  $-0.62$  V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a  $-0.80$  V con respecto al de Ag/AgCl. Ésta será otra definición de protección catódica:

La densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir rebajar el potencial de la estructura a proteger (-0.80V) al valor señalado [6].

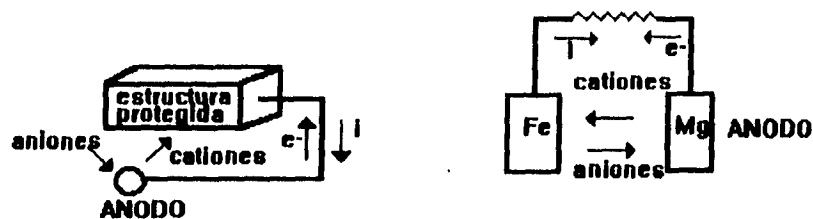


FIGURA 1. PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS

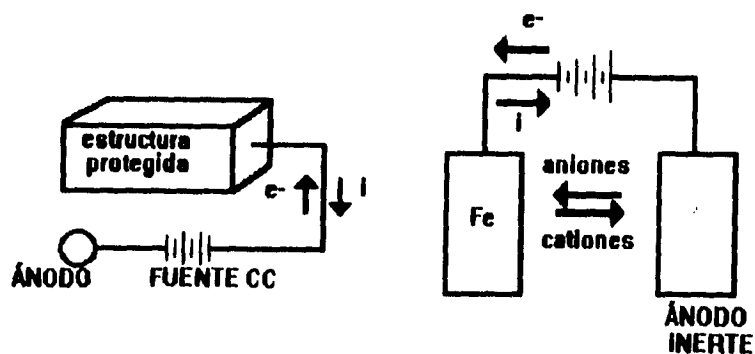


FIGURA 2. PROTECCIÓN CATÓDICA CON CORRIENTE IMPRESA.

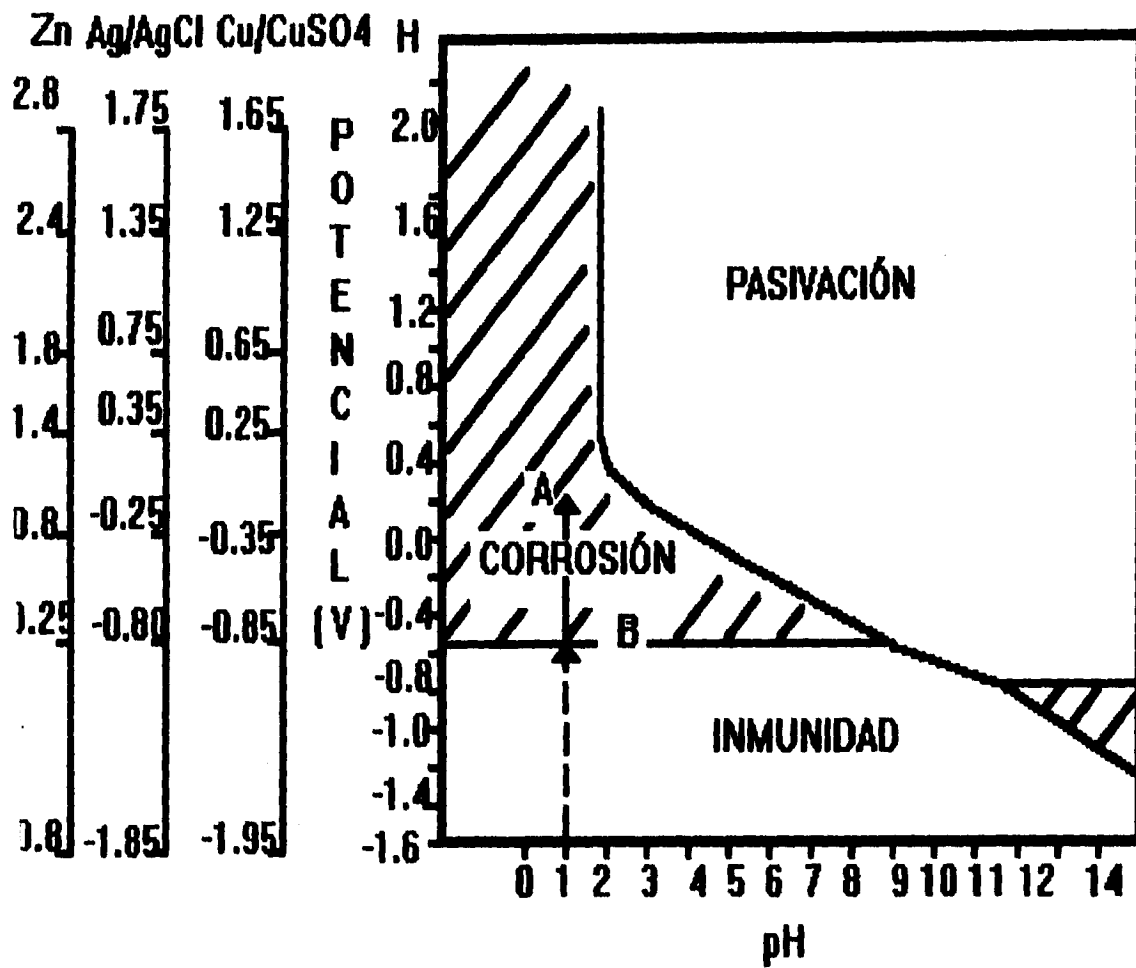


FIGURA 3. DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL HIERRO (Fe).

**CUADRO 1. SERIE ELECTROQUIMICA DE LOS METALES.**

| SISTEMA        | SEMIREACCION                           | POTENCIAL ( $E^{\circ}$ ), V a 25° C |
|----------------|--|--------------------------------------|
| $Li^+ / Li$    | $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$     | -3.045                               |
| $K^+ / K$      | $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$       | -2.925                               |
| $Cs^+ / Cs$    | $Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$     | -2.923                               |
| $Ba^{2+} / Ba$ | $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$ | -2.90                                |
| $Sr^{2+} / Sr$ | $Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$ | -2.89                                |
| $Ca^{2+} / Ca$ | $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$ | -2.87                                |
| $Na^+ / Na$    | $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$     | -2.714                               |
| $Mg^{2+} / Mg$ | $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | -2.37                                |
| $Al^{3+} / Al$ | $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | -1.66                                |
| $Mn^{2+} / Mn$ | $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ | -1.18                                |
| $V^{3+} / V$   | $V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$   | -0.876                               |
| $Cr^{2+} / Cr$ | $Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$ | -0.913                               |
| $Zn^{2+} / Zn$ | $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | -0.762                               |
| $Cr^{3+} / Cr$ | $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$ | -0.74                                |
| $Fe^{2+} / Fe$ | $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0.44                                |
| $Cd^{2+} / Cd$ | $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ | -0.402                               |
| $In^{3+} / In$ | $In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$ | -0.342                               |
| $Co^{2+} / Co$ | $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ | -0.277                               |
| $Ni^{2+} / Ni$ | $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | -0.250                               |
| $Sn^{2+} / Sn$ | $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | -0.136                               |
| $Pb^{2+} / Pb$ | $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | -0.126                               |
| $Fe^{3+} / Fe$ | $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0.036                               |
| $H^+ / H_2$    | $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$   | 0.000                                |
| $Cu^{2+} / Cu$ | $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0.337                                |
| $Hg^{2+} / Hg$ | $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$ | 0.857                                |
| $Ag^{2+} / Ag$ | $Ag^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0.799                                |
| $Pd^{2+} / Pd$ | $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$ | 0.987                                |
| $Pt^{2+} / Pt$ | $Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$ | 1.19                                 |
| $Au^{3+} / Au$ | $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$ | 1.50                                 |

### 2.3 PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS:

La protección catódica con ánodos de sacrificio se realiza normalmente con tres metales característicos: zinc, magnesio, aluminio y sus aleaciones. Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido utilizados con éxito; principalmente se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida, o en medios agresivos de resistividad elevada, como suelos [6].

#### PROPIEDADES DE UN MATERIAL ANÓDICO

Si nos basamos en la serie electroquímica (CUADRO 1), un metal tiene carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. El metal que actúa como ánodo, se sacrifica (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo; de aquí el nombre de "protección catódica con ánodos de sacrificio". Una representación esquemática de éste sistema se ilustra en la FIGURA 4.

Un material que va a ser usado como ánodo de sacrificio debe reunir propiedades como:

- 1) Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (metal generalmente a proteger) a  $-0.80$  V. Pero el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente.

- 2) Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras sobre su superficie y debe tener un elevado sobre potencial para la formación de hidrógeno.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (A-h/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente (C.D.C.).
- 4) En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- 5) El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.
- 6) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poder fundirse en diferentes formas y tamaños.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser -- consideradas como materiales para ser utilizados prácticamente -- como ánodos de sacrificio [6].

#### **CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DEL MAGNESIO (Mg)**

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de --- acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que el paso de una cantidad de corriente de 96500 coulombs (número de Faraday) - disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico.

Por tanto, si una cantidad de electricidad de Q coulombs pasa, la cantidad de metal disuelto será:

$$\frac{Q \times 1 \text{ equivalente} \times 1 \text{ mol} \times \text{P.A.}}{96500 \text{ C} \quad n \text{ equiv} \quad 1 \text{ mol}} = p$$

Además,

$$Q = I \times t$$

(coulomb = ampere multiplicado por un segundo).

Por tanto,

$$p = \frac{I \times t \times \text{P.A.}}{n \times 96500}$$

en donde:

p - gramos de metal disuelto (g).

I - intensidad de la corriente, en amperes (A).

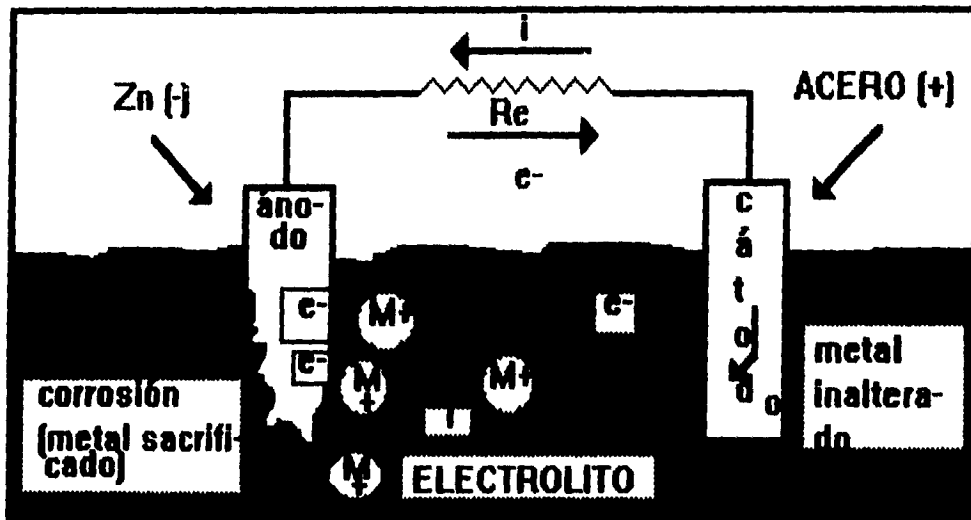
t - tiempo, en segundos (s).

P.A. - peso atómico del metal, en gramos (g).

n - valencia del elemento (número de electrones que pierde el metal al disolverse).

El cociente  $\frac{\text{P.A.}}{n \times 96500}$  es el equivalente electroquímico.

De esta manera la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente, se puede calcular [6].



**FIGURA 4. MECANISMO DE PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODO DE SACRIFICIO.**



Estos datos se presentan en el CUADRO 2.

**CUADRO 2. PROPIEDADES FÍSICAS Y ELECTROQUÍMICAS DEL Mg, Zn y Al.**

| PROPIEDADES   | Mg            | Zn           | Al            |
|---|---------------|--------------|---------------|
| PESO ATÓMICO (g)  | 24.32         | 65.38        | 26.97         |
| PESO ESPECÍFICO A 20° C, g/cm <sup>3</sup>              | 1.74          | 7.14         | 2.70          |
| RESISTIVIDAD ELÉCTRICA (Ω - cm)                         | 4.46 X 10 - ● | 6.0 X 10 - ● | 2.62 X 10 - ● |
| PUNTO DE FUSIÓN (° C)                                   | 651           | 419.4        | 660.1         |
| 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 PRÁCTICA (A - h/ kg)                | 1322          | 738          | 1491          |
| RENDIMIENTO DE CORRIENTE (%)                            | 60            | 90           | 50            |
| CONSUMO TEÓRICO (kg / A - año)                          | 3.98          | 10.69        | 2.94          |
| POTENCIAL DE DISOLUCIÓN EN AGUA DE MAR ( V vs. Ag/AgCl) | - 1.55        | - 1.05       | - 1.85        |
| POTENCIAL NORMAL A 25° C ( V vs. Ag/AgCl)               | - 2.63        | - 1.05       | - 1.93        |

Los valores del cuadro 2 suponen que el metal no se autocorroee, es decir, que se consume íntegramente para producir corriente. En la práctica el rendimiento de corriente para el magnesio aproximadamente es del 74%.

Sin embargo, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que en la práctica industrial no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros, porque resultan incosteables. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teóricamente considerado [6].

#### 2.4 INTENSIDAD DE LA CORRIENTE ANÓDICA:

La intensidad de corriente que es capaz de suministrar 1 kg de metal al actuar como ánodo, puede calcularse mediante las leyes de Faraday. Pero este valor no es muy significativo, debido a que no toma en consideración que:

a) La intensidad que es capaz de dar un metal en su actuación anódica es función de su forma geométrica; es decir, 1 kg de metal en forma cilíndrica suministrará una intensidad de corriente menor que si tiene forma de estrella. Por otra parte, hay que considerar que cualquiera que sea su superficie, ésta va disminuyendo a medida que el ánodo se va disolviendo, lo cual es un factor que habrá que tener en cuenta en el cálculo real de la intensidad.

b) El valor obtenido a partir de las leyes de Faraday equivale a un rendimiento electroquímico del 100%, que como ya se ha indicado, nunca se puede alcanzar en la práctica. La pila formada por el ánodo galvánico y la estructura a proteger darán un valor máximo de corriente en el instante de iniciar su funcionamiento, el cual decrecerá después por los procesos de polarización que tienen lugar en los electrodos. También la tendencia a autocorroerse por parte del magnesio hará siempre que su rendimiento sea inferior al 100%.

#### ALEACIONES DE MAGNESIO

En los cuadros 3 y 4 se presentan las composiciones de aleaciones de magnesio que son utilizadas como ánodos de sacrificio.

El rendimiento en corriente de estas aleaciones crece con la densidad de corriente [6].

La mayoría de los metales son catódicos en relación con el Mg; así pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea, si se desea obtener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados. El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña en tanto no exceda el 0.014%, pero si sube hasta el 0.03%, la corrosión espontánea -- del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El cobre (Cu) es otro elemento que ejerce una acción nociva en el Mg. Si el contenido de éste es menor a 0.5%, no hay cambios notables en el potencial de disolución del ánodo.

Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de la corriente proporcionada por el ánodo para proteger a una cierta estructura. Cuando el contenido de Cu alcanza 4%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión de la polaridad del magnesio.

El aluminio (Al) como elemento de aleación del magnesio, elimina gran parte del Fe durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg-Al tienen buena resistencia a la corrosión espontánea [6].

El manganeso (Mn) ejerce, en general, una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos nocivos del Fe y compensa -- los del cobre; es por eso que con el tratamiento térmico de envejecido se busca disolver los precipitados de Fe presentes en la aleación y posteriormente su extracción con ayuda del Mn, distribuyéndolo homogéneamente en toda la matriz del grano.

El manganeso en los ánodos de magnesio tiene los efectos siguientes:

- 1.- Es muy catódico para el Mg, menos que el hierro.
- 2.- Tiene solubilidad limitada en Mg, dando una aleación rica en segunda fase de Mn con bajos niveles de éste.
- 3.- El hierro es más soluble en Mn que en el Mg.

Por los tres puntos anteriores el manganeso puede combatir los efectos del hierro, mediante alguno de los siguientes mecanismos:

1) Precipitación y desarrollo de partículas insolubles de hierro - alrededor del manganeso durante el enfriamiento y proceso de colada. Con esto se eliminan las celdas galvánicas locales alrededor de un revestimiento fuertemente catódico del Fe con el Mn débilmente catódico.

2) La extracción del Fe desde la fase rica en Mg por solución en una segunda fase de Mn. La gran solubilidad de Fe en Mn presenta una disolución preferencial en la fase rica de Mn lo cual reduce el daño por corrosión. Mediante experimentación se ha demostrado que el Fe en solución sólida tiene poco o no es desfavorable el efecto en la eficiencia electroquímica [2].

**CUADRO 3. COMPOSICIONES DE MAGNESIO Y SUS ALEACIONES UTILIZADAS COMO ANODOS DE SACRIFICIO.**

| DENOMINACIÓN     | Al           | Cu    | Fe    | Ni    | Mn        | Zn    |
|------------------|--------------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| GALVOMAG         | 0.10<br>máx. | 0.02  | 0.03  | 0.001 | 0.5 - 1.3 | ----- |
| MAGNESIO<br>CELL | 0.01         | 0.01  | 0.027 | 0.001 | 0.10      | 0.001 |
| DOWMETAL<br>Fs-1 | 2.6          | 0.003 | 0.005 | 0.001 | 0.4       | 1.1   |
| DOWMETAL<br>H    | 6.0          | 0.01  | 0.009 | 0.001 | 0.26      | 2.5   |
| DOWMETAL<br>H-1  | 6.5          | 0.01  | 0.001 | 0.001 | 0.24      | 3.4   |
| DOWMETAL<br>J-1  | 6.5          | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.23      | 0.78  |

**CUADRO 4. COMPOSICIÓN COMERCIAL TÍPICA DE LOS  
ÁNODOS DE MAGNESIO.**

| ELEMENTO        | 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              | 0.3 máx.            | 0.10 máx.           | -----               |
| Fe              | 0.003 máx.          | 0.003 máx.          | 0.003 máx.          |
| Mn              | 0.15 mín.           | 0.15 mín..          | 0.5 - 1.3           |
| 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 |
| A - h / kg      | 1100                | 1230                | 1230                |

#### 2.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS:

Los tratamientos térmicos son operaciones de calentamiento y enfriamiento mediante las cuales se modifica la microestructura, se mejoran las propiedades mecánicas de los metales y aleaciones.

Se basan en transformaciones en estado sólido, para que éstas puedan realizarse completamente se necesita un tiempo suficiente. Un enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente permitirá la total transformación de los constituyentes, obteniéndose con ello una estructura y propiedades determinadas [7].

En todo tratamiento térmico hay que considerar tres etapas, - a saber: calentamiento hasta una temperatura determinada, tiempo de permanencia en ella y enfriamiento hasta la temperatura ambiente, siendo los siguientes factores los que intervienen en el resultado final:

- \* Velocidad de calentamiento.
- \* Temperatura alcanzada y tiempo de permanencia.
- \* Velocidad de enfriamiento y medio de enfriamiento.
- \* Efecto de la masa (espesor o diámetro de las piezas).

Los tratamientos térmicos permiten que el material adquiera características determinadas para que posteriormente, en su aplicación, pueda efectuar su trabajo en las mejores condiciones de resistencia al desgaste, dureza, etc. [7].

Los tratamientos térmicos realizados en éste trabajo se hacen con el propósito de mejorar las propiedades microestructurales de los ánodos de magnesio, para que puedan mejorar su eficiencia electroquímica.

Los tratamientos térmicos aplicados a los ánodos GALVOMAG -- fueron los siguientes:

- 1) Recocido
- 2) Normalizado
- 3) Envejecido

A continuación se explica brevemente cada uno de ellos.

### 2.5.1. TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO:

Durante la fabricación de piezas, se desarrollan tensiones - internas que deben eliminarse antes de templar la pieza, pues de otro modo darían origen a la formación de grietas. También con el trabajado en frío de las piezas se acumulan dislocaciones, y ciertos planos en la estructura cristalina se distorsionan. El recocido total es el proceso mediante el cual la estructura distorsionada de la red trabajada en frío retorna a un estado que se halle - libre de tensiones. Este proceso se efectúa totalmente en el estado sólido y generalmente le sigue un enfriamiento lento en el horno desde la temperatura deseada [4]. El proceso de recristalización se divide en tres etapas: recuperación, recristalización y crecimiento de grano.

#### **RECUPERACIÓN:**

Es un proceso a baja temperatura, y los cambios producidos - en las propiedades no dan lugar a un cambio apreciable en la microestructura. El principal efecto de la recuperación es el alivio de esfuerzos internos debidos al trabajado en frío. Con esto se evitan agrietamientos por corrosión bajo tensión.

#### **RECRISTALIZACIÓN:**

Una vez alcanzada la temperatura de recuperación, aparecen - nuevos cristales en la microestructura, los cuales tienen la misma composición y estructura reticular que los granos originales -



no deformados y no alargados, sino que son aproximadamente uniformes en sus dimensiones (equiaxiales). Los nuevos cristales suelen aparecer en las porciones donde los granos se encuentran más deformados, por lo general en los límites de grano y los planos de deslizamiento. El agrupamiento de átomos del que se forman los nuevos granos se llama "núcleo". La recristalización tiene lugar mediante una combinación de nucleación de granos libres de deformación y el crecimiento de estos núcleos para abarcar todo el material trabajado en frío [4].

#### **CRECIMIENTO DE GRANO:**

Los granos grandes tienen menor energía libre que los pequeños. Esto se asocia con la menor cantidad de área de frontera de grano; por lo tanto, el menor estado de energía para un metal sería aquél que tendría si fuera un monocristal, claro esto en condiciones ideales. Ésta es la fuerza que impulsa el crecimiento de grano.

#### **TAMAÑO DE GRANO:**

Como el recocido comprende la nucleación y el crecimiento de grano, los factores que favorecen la nucleación rápida y el lento crecimiento darán como resultado material de grano fino, y aquellos que favorecen la nucleación lenta y el crecimiento rápido darán como resultado material de grano grueso. Los factores que determinan el tamaño final de los granos recristalizados son:

\* Grado de deformación previa: Este es el factor más importante. - Si la cantidad de deformación previa se aumenta, se favorece la nucleación y disminuirá el tamaño final de grano.

\* Tiempo a la temperatura de recocido: Si se aumenta el tiempo -- a cualquier temperatura superior a la de recristalización se favorece el crecimiento de grano y se incrementa el tamaño final del grano [4].

Se desea que los ánodos de magnesio recocidos tengan un tamaño de grano pequeño así habrá una corrosión más homogénea.

#### 2.5.2. TRATAMIENTO TÉRMICO DE NORMALIZADO:

El tratamiento de normalización, a parte de eliminar las tensiones producidas por un trabajado mecánico; sirve para afinar la microestructura. La pieza se calienta en el horno y luego de permanecer un tiempo determinado ahí, se enfría en aire quieto hasta la temperatura ambiente. Tal enfriamiento proporciona mayores velocidades de enfriamiento y un grano más fino [8].

El incremento en la rapidez de enfriamiento por aire cuando se compara con el enfriamiento por horno afecta en varias formas las transformaciones y la microestructura resultante.

#### 2.5.3. TRATAMIENTO TÉRMICO DE ENVEJECIDO:

El aumento en la resistencia y dureza de cualquier aleación se puede lograr mediante un trabajado en frío o por un tratamiento térmico. Para las aleaciones no ferrosas el tratamiento más impor

tante es el de endurecido por envejecimiento o por precipitación.

Para poder llevar a cabo el proceso de envejecido es necesario que el diagrama de equilibrio de la aleación tratada muestre solubilidad sólida parcial, y la pendiente de la línea de solvus debe ser tal que haya mayor solubilidad a una temperatura mayor que a una menor [4]. En lo que respecta a este punto la aleación GALVOMAG cumple con éste requisito. Se muestra el diagrama Mg-Mn, ya que nos interesa la precipitación del Mn para eliminar el Fe, además se observa la solubilidad limitada del Mn en Mg.

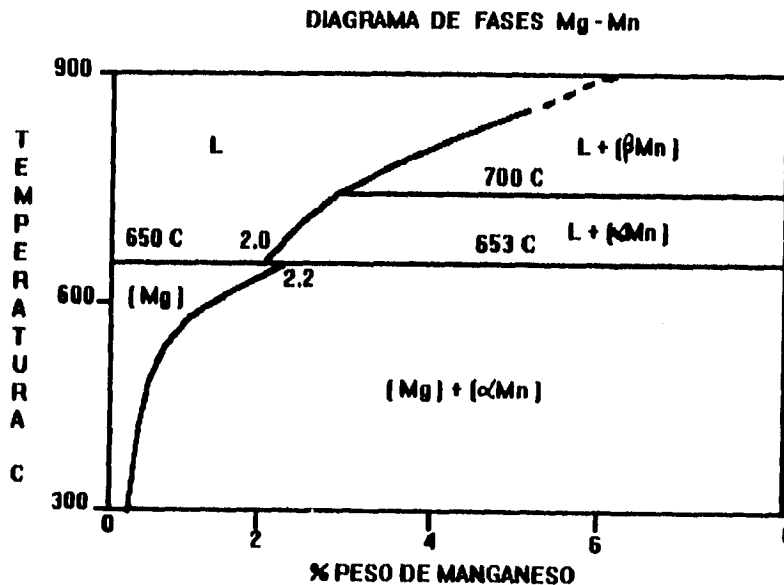


FIG. 5A. DIAGRAMA DE FASES Mg-Mn.

Para realizar el proceso de envejecido se necesitan dos etapas: tratamiento de solución y envejecido.

#### TRATAMIENTO DE SOLUCIÓN:

Si a nuestra aleación la sometemos al proceso mostrado en la FIGURA 5, y la recalentamos hasta el punto M, todo el exceso de  $\beta$

se disolverá y la estructura será una solución sólida  $\alpha$  homogénea. Entonces la aleación se enfría con rapidez hasta temperatura ambiente. Con el exceso de  $\beta$  atrapado en la solución, resulta una solución sobresaturada. El templado se lleva a cabo generalmente en un baño de agua fría o por medio de un rocío de agua, en el caso de los ánodos de magnesio de este estudio se templó en baño de agua fría. Si  $\alpha$  es una fase dúctil, la aleación será dúctil inmediatamente después del templado, lo cual permite que las partes arqueadas (encorvadas) o distorsionadas se enderecen con facilidad [4].

#### PROCESO DE ENVEJECIDO:

El envejecido está diseñado para producir una dispersión uniforme de un precipitado fino y duro en una matriz más blanda y dúctil. La aleación como se encuentra después de templarse, se encuentra en un estado inestable. Como hay un exceso de soluto, éste saldrá de la solución, y la velocidad de precipitación variará con la temperatura. Si la temperatura es baja la difusión es muy lenta y no hay precipitación apreciable. La fase  $\alpha$  sobresaturada se calienta a una temperatura menor que la de máxima solubilidad. A esta temperatura de envejecimiento los átomos son capaces de difundirse a distancias cortas. Debido a la inestabilidad de esta fase, los átomos adicionales de Mn se difunden hacia numerosos sitios de nucleación y se forma y crece un precipitado. Si se mantiene la aleación por un tiempo suficiente a la temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio entre la estructura  $\alpha$  y  $\beta$ .

La primera teoría del proceso de envejecimiento establecía - que la fase en exceso sale de la solución como finas partículas - submicroscópicas, muchas de las cuales se ubican en los planos de deslizamiento. 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. Estudios posteriores nos han permitido comprender mejor el proceso de endurecimiento 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 antes de que alcancen un tamaño visible [4].

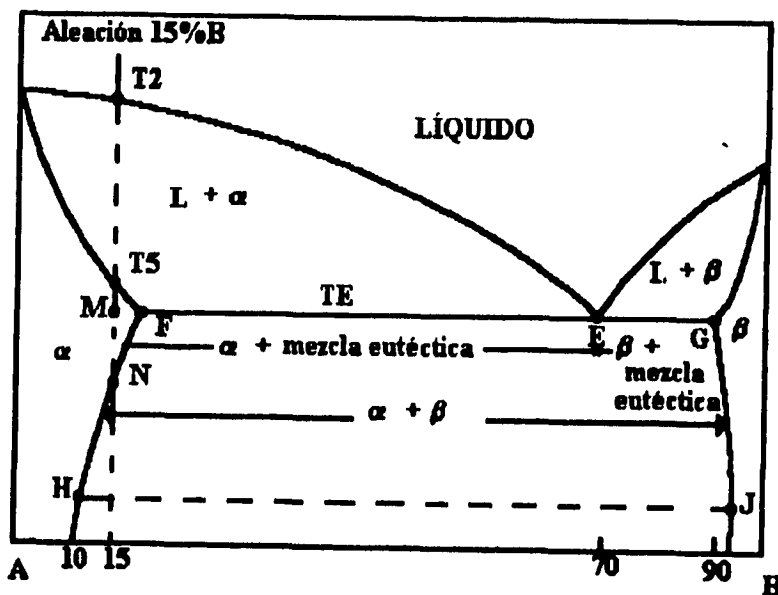
La solubilidad de los elementos de aleación en el magnesio - es escasa, por lo tanto su grado de endurecimiento por solución - sólida es limitado [8].

#### PRECIPITADOS FUERA DE EQUILIBRIO DURANTE EL ENVEJECIMIENTO:

Durante el envejecimiento se forma una serie de precipitados antes de que se produzca la fase  $\beta$  de equilibrio. Al iniciar el envejecimiento los átomos de cobre (este fenómeno se observa en aleaciones Al-Cu) se concentran en los planos [100] de la matriz  $\alpha$  y producen aglomeraciones muy delgadas de átomos de cobre llamados "zonas de Guinier-Preston", o bien GP-I. Conforme continúa el envejecimiento, se difunden más átomos de cobre al precipitado y las zonas GP-I se disuelven y se forma la fase  $\theta'$ , que es similar a la fase estable  $\theta$  (en la figura 5 es  $\theta$ ). Finalmente,  $\theta'$  se di --

suelve y se precipita la fase estable  $\theta$  ( $\beta$  en la FIGURA 5).

Los precipitados que no están en equilibrio GP-I, GP-II y  $\theta$  son precipitados coherentes. La resistencia de la aleación se incrementa con el tiempo de envejecimiento conforme estas fases coherentes crecen en tamaño durante las etapas iniciales del tratamiento térmico. Cuando se encuentran presentes estos precipitados coherentes, la aleación se encuentra envejecida [8].



**FIG 5. DIAGRAMA DE FASES DE UNA ALEACION (15%B), REPRESENTATIVO DE LA SOLUBILIDAD SOLIDA PARCIAL DE B EN A.**

#### NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA:

La nucleación de una partícula precipitada se hace de dos formas: formando defectos reticulares internos: dislocaciones, discontinuidades en límites de grano, etc.; esto es por "nucleación heterogénea", en donde la partícula de segunda fase se forma gracias a los defectos reticulares. (Ver figuras del apéndice).

La "nucleación homogénea" 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 la partícula de segunda fase.

La nucleación heterogénea se da en los límites de grano y en planos de deslizamiento. Esto trae como consecuencia un retardo en el envejecimiento de la aleación en áreas donde hay nucleación heterogénea [3].

Se ha tocado este punto de la nucleación debido a que el presente estudio se nuclea un precipitado de Mn por lo que es importante tomar en cuenta los tipos de nucleación y los sitios preferenciales de ésta.

## 2.6 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA:

Cuando se manejan circuitos eléctricos, no se puede dejar de hablar del voltaje y la corriente. La relación matemática empleada para relacionar a ambos, en un circuito eléctrico con corriente alterna, recibe el nombre de impedancia del circuito; la cual es equivalente al concepto de resistencia en circuitos con corriente continua.

Hablando en términos de fasores y si se hace una analogía con la ley de Ohm, se puede definir a la impedancia como la razón del fasor de voltaje y el fasor de corriente; se representa como  $Z$  y sus unidades son ohms. Esta relación de fasores nos da un número complejo; por lo que  $Z$  no es un fasor sino, precisamente, un número complejo; no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionaria.

El ángulo de fase  $\phi$  ( $\phi$ ) y la relación antes mencionada son los elementos que definen al vector impedancia.

$$\frac{V_o \text{ fasor de voltaje}}{I_o \text{ fasor de corriente}} = (\text{módulo de } Z, \text{áng}(\phi))$$

Para cada par de valores del módulo de  $Z$  y del ángulo de fase  $\phi$ , se determina el valor de la impedancia en coordenadas polares. En el plano complejo la representación de  $Z$  se da mediante el número complejo:

$$Z = Z' + jZ''$$

en donde:

$$Z' = |Z| \cos \phi \text{ (parte real)}$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \text{ (parte imaginaria)}$$

Al utilizar el concepto de impedancia para analizar un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, las componentes horizontal y vertical de  $Z$  se llaman: resistencia ( $R$ ), y reactancia ( $X$ ), respectivamente [11].



Por lo anterior el número complejo se transforma a:

$$Z = R + jX$$

Existen dos elementos que determinan el signo de la reactancia, uno de ellos es el "capacitor"; el cual dará lugar a una --- reactancia negativa; por otro lado tenemos al "inductor" que dará lugar a una reactancia positiva. Los conceptos de capacitor, inductor, reactancia, se explican más adelante en forma breve. El concepto de resistencia es el mismo que se utiliza en corriente continua.

#### DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

En el estudio realizado a los ánodos de magnesio, se utilizó la técnica de impedancia electroquímica, para conocer acerca del comportamiento de la intercara metal-solución y posteriormente modelar este sistema con el circuito eléctrico equivalente.

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese rango de frecuencias.

Las representaciones más usuales de las respuestas de frecuencia para un sistema físico lineal son: "DIAGRAMAS DE NYQUIST" y los "DIAGRAMAS DE BODE".

### 1.- DIAGRAMAS DE NYQUIST:

Generalmente son semicírculos o fusiones de varios de éstos, mediante los cuales se representa la variación de las partes real e imaginaria de la impedancia con respecto al cambio de frecuencia que se aplica al circuito. En la gran mayoría de casos, se ha visto que el semicírculo completo sólo se observa a altas frecuencias.

### 2.- DIAGRAMAS DE BODE:

Con éstos diagramas se representa la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia, todo graficado en un plano log-log.

Este tipo de diagramas nos proporciona información acerca -- del comportamiento del sistema bajo estudio y su analogía con un circuito eléctrico, ya que una pendiente negativa en la gráfica -- será un indicativo de que hay un capacitor; y una pendiente positiva nos dirá que hay presentes inductores. Por otra parte la --- existencia de una meseta horizontal en el diagrama de Bode indi -- cará que hay una o varias resistencias en el sistema. La forma tí -- pica de éstos diagramas es en forma de "S" invertida, siempre y - cuando no se presenten inductancias en el sistema.

### 3.- DIAGRAMA DE FASE:

Representa la variación el ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada.

En base a los diagramas de ángulo de fase se puede saber si en el sistema hay capacitores; representados por un mínimo en la gráfica; o si hay una inductancia; en éste caso se verá un máximo en el diagrama.

Para poder caracterizar y estudiar una intercara "in situ" la técnica de impedancia electroquímica nos es muy útil, ya que - mediante ésta podemos saber que mecanismo electroquímico controla al sistema, si se forman o no capas pasivantes; las cuales serán una resistencia que impedirá al material anódico (en éste caso el ánodo de magnesio) seguir su disolución con el fin de proteger al acero o estructura a proteger.

De una forma muy básica la técnica de impedancia electroquímica consiste en medir la respuesta de corriente de un electrodo al cual se le está aplicando una diferencia de potencial senoidal de una amplitud pequeña, aproximadamente de 5 a 10 mV. Si se maneja una amplitud de señal de entrada lo suficientemente pequeña -- como para estar dentro de una zona o intervalo lineal sobre la -- curva de polarización, se obtendrá una respuesta de corriente con una forma senoidal y de la misma frecuencia que el voltaje aplicado.

La impedancia electroquímica se basa en el análisis de la -- respuesta de frecuencia de una intercara, utilizando para esto -- los ya mencionados diagramas de impedancia.

### TÉCNICAS BASADAS EN EL CONCEPTO DE IMPEDANCIA.

El trabajo de la técnica de impedancia es interpretar los valores de la resistencia y la capacitancia equivalentes en términos de un fenómeno interfacial. El potencial medido en el electrodo de trabajo (ánodo de Mg en éste caso) es simplemente el potencial de equilibrio determinado por la relación de iones oxidados y reducidos. Este método es de muy alta precisión y es frecuentemente usado para la evaluación de los parámetros de transferencia de carga heterogéneos y para estudios de estructuras con doble capa.

La corrosión es un proceso no estacionario, y no estacionario es también el comportamiento asociado con la corrosión y que frecuentemente influye en los datos de impedancia.

El carácter electroquímico de los sistemas de corrosión mediante el cual una película de óxido o sal crece, puede cambiar durante el tiempo requerido para coleccionar los datos de impedancia, ya que el espesor de éstas películas depende del tiempo de inmersión. Por lo que los modelos que comúnmente se usan para interpretar el espectro de impedancia asumen un estado pseudo-estable.

Aunque en el presente trabajo no se manejan modelos matemáticos, al realizar la investigación bibliográfica se encontró que éstos son una buena alternativa, para interpretar los datos de impedancia en vez de los circuitos eléctricos equivalentes; por lo que se consideró importante tocar éste punto aunque sea muy brevemente.

El uso de modelos matemáticos (modelos de proceso, modelos de medición) nos sirven para analizar los datos de impedancia.

Los modelos de proceso son usados para predecir la respuesta de un sistema basado en un fenómeno físico hipotético. La regresión de éstos modelos aplicada a los datos permite identificar los parámetros físicos basados en la hipótesis original. En contraste, los modelos de medición son construidos por una regresión secuencial de los datos. Estos modelos tienen que ser consistentes, para probar su consistencia se usan las relaciones de integración de Kramers-Kronig, pero los rangos de frecuencia medidos son muchas veces insuficientes para permitir la integración desde límites de frecuencia de cero a  $\infty$ , por esta razón se busca otra alternativa para verificar la consistencia de los modelos, ésta puede ser usando circuitos eléctricos análogos o equivalentes debido a que los elementos del circuito pasivo inherentemente satisfacen las relaciones de integración.

El principal problema con el uso de circuitos eléctricos para determinar la consistencia es que la interpretación es pobre - en ajuste de los datos y ambigua. Un mal ajuste podría ser atribuido a el uso de un modelo inadecuado, así como la inconsistencia de los datos con las relaciones de Kramers-Kronig.

La regresión de los modelos de medición como una medida para determinar la consistencia con las relaciones de Kramers-Kronig - es una extensión al uso de circuitos eléctricos equivalentes. Debido a que el modelo por sí mismo es consistente con dichas relaciones, la regresión sucesiva del modelo para un espectro de impedancia dado, demuestra la consistencia de los datos sin la integración requerida de cero a  $\infty$  en frecuencia.

La ambigüedad asociada con un pobre ajuste de un modelo de circuito eléctrico a los datos es eliminada usando los modelos de medición.

### 2.6.1 CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES, CAPACITANCIA, INDUCTANCIA, REACTANCIA:

Una vez obtenidos los diagramas de impedancia, el siguiente paso es la interpretación de la información proporcionada por éstos. A simple observación de éstos diagramas y por su forma podremos saber si hay una inductancia, una capacitancia, una resistencia, o bien, una mezcla de todos éstos elementos en el sistema. Pero dicha información sólo es cualitativa, por lo que para obtener una información cuantitativa, es decir, los valores de las -- resistencias, capacitancias, inductancias presentes en el sistema, es necesario "simular" los diagramas de impedancia mediante la -- utilización de circuitos eléctricos equivalentes.

Esta simulación se hizo mediante un programa de cómputo, que se explicará en la parte experimental.

#### CONCEPTO DE CAPACITANCIA:

La capacitancia es un elemento de un circuito eléctrico, que se utiliza para acumular carga, son compuestos laminares construi dos con capas alternadas de un conductor y un aislante; posterior mente se identificará ésta en el sistema real de estudio.

Se acumula carga para evitar daños al resto del circuito, la carga almacenada se distribuye posteriormente, o incluso puede -- cambiar la frecuencia de la señal eléctrica. Los capacitores se - diseñan de manera que la carga queda en un material polarizado entre dos conductores. El material entre dichos conductores debe polarizarse fácilmente, y tener una alta resistividad para impe - dir que la carga pase de una placa a la siguiente [8].

La capacitancia se usa como una constante de proporcionali - dad, cuando se requiere una corriente proporcional a la derivada del voltaje con respecto al tiempo, matemáticamente:

Corriente:

$$i = C \frac{dv}{dt}$$

Voltaje:

$$v = \frac{1}{C} \int i dt$$

o bien:

$$v = \frac{q}{C} ; q = Cv$$

donde:

C = Es la constante de proporcionalidad que expresa la propiedad de almacenamiento de carga del elemento y se llama capacitancia, se mide en faradios.

q = Es la carga, medida en coulombs.

La capacitancia se asocia al campo eléctrico del circuito.



**CONCEPTO DE INDUCTANCIA:**

Otro elemento que puede haber en un circuito eléctrico es la inductancia, ésta se utiliza cuando se requiere un voltaje directamente proporcional a la rapidez de cambio de la corriente, es - decir, algebraicamente:

$$v = L \frac{di}{dt}$$

donde:

L = constante de proporcionalidad ó inductancia del elemento. Se mide en Henrys (H).

v = voltaje (volts).

i = corriente (Amperes).

t = tiempo (seg).

**CONCEPTO DE REACTANCIA:**

La reactancia es la característica de las inductancias y las capacitancias por medio de la cual los fasores corriente y voltaje están separados 90°.

La reactancia inductiva (XL) es positiva y la reactancia capacitiva (Xc) es negativa.[12]

### CIRCUITO EQUIVALENTE DE UNA CELDA

En general una celda electroquímica es simplemente una impedancia con una excitación senoidal pequeña, como se ha mencionado, en la parte de diagramas de impedancia; por lo que puede ser representada mediante un circuito equivalente de resistores y capacitores por el cual pasa una corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que la celda real, bajo una dada excitación.

En la FIGURA 6(a) se muestra un circuito típico, aunque no necesariamente es el que se utilizó en éste trabajo. Se introducen elementos en forma paralela porque la corriente total a través de la intercara de trabajo es la suma de las diferentes contribuciones del proceso faradaico (if) y de la carga de la doble capa (ic).

La capacitancia de la doble capa se parece estrechamente a una capacitancia pura; por lo tanto ésto se representa en el circuito equivalente por el elemento Cd. El proceso faradaico puede ser -- considerado como una impedancia general (Zf). Por supuesto, toda la corriente debe pasar a través de la resistencia no compensada de la solución, y por lo tanto  $R_{\Omega}$  es insertada como un elemento -- en serie para representar este efecto en el circuito equivalente.

La técnica de impedancia ha sido considerada en la literatura de varias formas. La FIGURA 6(b) muestra 2 equivalencias que -- se han hecho.[13]

La representación más simple es tomar una combinación en serie de resistencia-capacitancia que comprenda la resistencia en serie  $R_s$  y la pseudocapacitancia  $C_s$ . Una alternativa es separar una resistencia pura  $R_{ct}$ , que es la resistencia a la transferencia de carga, y por otro lado una impedancia general,  $Z_w$ , que es la impedancia Warburg, la cual representa una especie de resistencia a la transferencia de masa. En contraste para  $R_{ct}$  y  $C_d$ , las cuales están muy cercanas a ser elementos ideales del circuito, los componentes de la impedancia no son ideales, porque cambian con la frecuencia  $\omega$ . Un circuito equivalente dado representa una celda a una frecuencia dada, pero no a otras frecuencias. De hecho, un objetivo principal de un experimento de impedancia es descubrir las dependencias de  $R_s$  y  $C_s$  con respecto de la frecuencia. La teoría es entonces aplicada para transformar éstas funciones en información química.

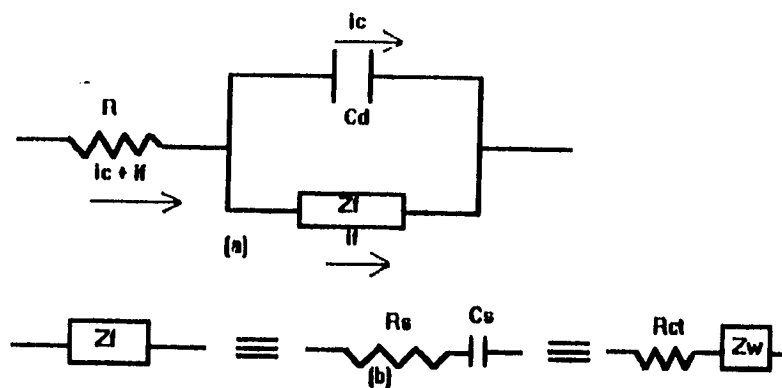


FIGURA 6. (a) CIRCUITO DE UNA CELDA ELECTROQUIMICA.  
(b) SUBDIVISION DE  $Z_i$  EN  $R_s$  Y  $C_s$  O EN  $R_{ct}$  Y  $Z_w$ .

Las intercaras electroquímicas, tales como la superficie del electrodo de magnesio corroyéndose, pueden verse como una combinación de elementos de un circuito eléctrico, es decir, una resistencia, una capacitancia y una inductancia. Si se aplica un voltaje, la corriente resultante puede ser determinada usando la Ley de Ohm, como ya se mencionó anteriormente:

$$V = IR$$

a condición de que la resistencia R sea reemplazada por la reactancia X, del elemento pasivo en cuestión:

$$V_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} * X$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor se puede expresar de varias formas, como se expresó anteriormente, o bien usando el número complejo,  $j = \sqrt{-1}$ :

$$X_r = R$$

$$X_c = 1/j\omega C$$

$$X_l = j\omega L$$

donde  $\omega$  = frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ), R = resistencia, C = capacitancia, L = inductancia.

Con ésta notación es posible representar cualquier reactancia, o la impedancia de una combinación de reactancias, como un vector en el plano real-imaginario.

La impedancia,  $Z$ , puede ser completamente definida especificando su magnitud,  $|z|$ , y el ángulo,  $\varphi$ , dicho ángulo será el que haga el vector con el eje real positivo, alternatively la impedancia puede definirse mediante la especificación de las magnitudes de sus componentes real,  $Z'$ , e imaginaria,  $Z''$ .

Expresando algebraicamente éstas componentes:

$$Z' = Z \cos \varphi \quad \text{y} \quad Z'' = Z \sin \varphi$$

En la FIGURA 8 se representa el vector impedancia y su ángulo  $\varphi$ .

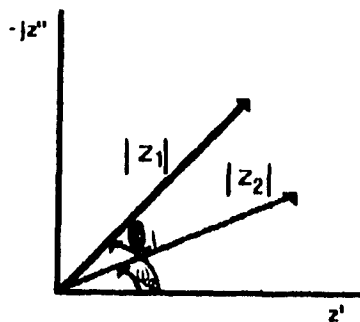


FIGURA 8. DIAGRAMA QUE MUESTRA LOS VECTORES IMPEDANCIA  $Z_1$  Y  $Z_2$ .

Así las expresiones de reactancia que contienen a  $w$ , que es la frecuencia angular de la onda aplicada, la magnitud y ángulo de fase del vector impedancia representan la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos que variarán conforme varíe  $w$ .

Los diagramas de Nyquist nos ayudan a representar ésta variación con la frecuencia. En éstos diagramas, consistentes en una serie de puntos, cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular.

Para poder apreciar la variación de la impedancia con la frecuencia en la celda electroquímica es conveniente considerar un circuito equivalente hipotético; una combinación de elementos de circuito que se comporten de manera similar al electrodo de trabajo. El circuito equivalente propuesto por Randles (FIG.9) ha encontrado una amplia aplicación en muchos sistemas electroquímicos.

La resistencia,  $R_{\Omega}$ , representa la solución y la película de producto de corrosión: por ésto la combinación en paralelo del circuito resistivo. La resistencia  $R_t$  y el capacitor  $C_{dl}$  representan la intercara de corrosión.  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica para absorber iones y moléculas de agua.

$R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última determina la rapidez de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie metálica.

En la práctica los valores de  $R_t$  y  $C_{dl}$  dependen de la magnitud del voltaje aplicado.

El comportamiento del circuito equivalente, en términos de un diagrama de Nyquist, se ilustra en la FIGURA 10. El eje de -- las abscisas representa la parte real de la impedancia de la celda, es decir al componente resistivo; el eje de las ordenadas -- representa a la componente imaginaria que es la reactancia capacitiva.

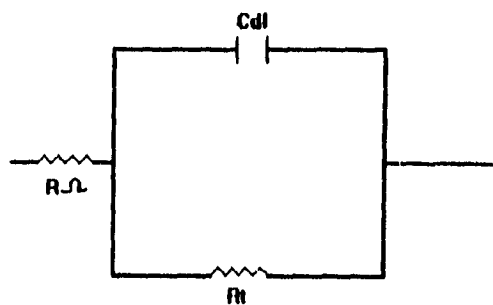
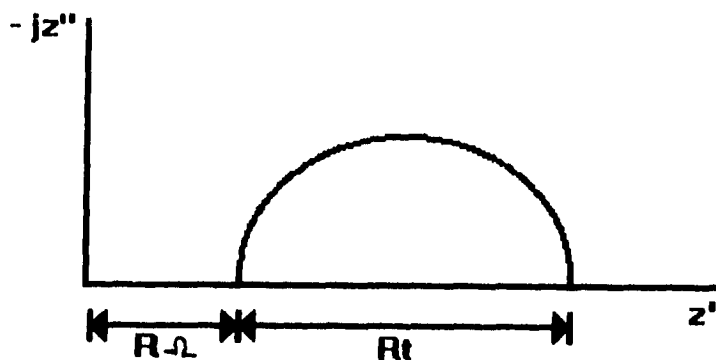


FIGURA 9. CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLE TIPO RANDES.



**FIGURA 10. EL PLANO COMPLEJO CORRESPONDIENTE A LA FIGURA 9.**

A altas frecuencias, aproximadamente mayores que 10 kHz, el capacitor  $C_{dl}$  conduce fácilmente y se desprecia  $R_t$ ; sólo el efecto de la solución y la resistencia de la película de óxido,  $R_{\Omega}$ , se toman en cuenta. Este punto está marcada a mano izquierda interceptando al semicírculo (FIG.10); éste punto es obtenido usando un puente conductivo. Conforme la frecuencia decrece,  $C_{dl}$  conduce cada vez menos, y se sigue obteniendo el semicírculo. A bajas frecuencias, es decir, cuando la frecuencia es cero o casi -cero, el capacitor cesa su conducción y la impedancia de la celda empieza a ser la suma de  $R_{\Omega}$  y  $R_t$ .



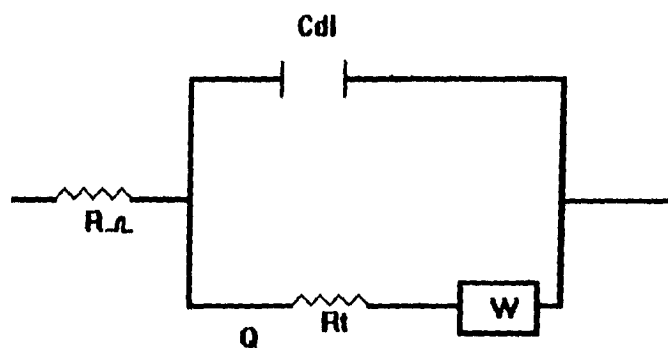
Esta suma corresponde a lado derecho en el diagrama (FIG.10).

En la práctica, donde la rapidez de corrosión es controlada puramente por activación, raramente ocurre lo anteriormente explicado, debido a los efectos de concentración (difusión) que usualmente están presentes. Para tomar en cuenta éste efecto es necesario incluir un elemento adicional en el circuito eléctrico que este en serie con  $R_t$ , dicho elemento es la impedancia Warburg,  $W$ . La FIGURA 11 representa ésto.

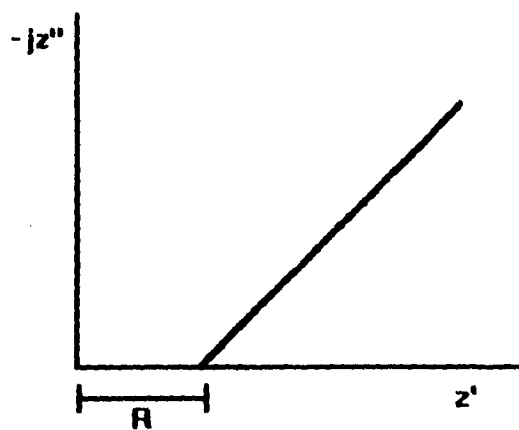
La impedancia Warburg describe la impedancia debida a la concentración y al proceso de difusión; la impedancia Warburg es un número complejo:

$$W = (\frac{\theta}{\sqrt{w}}) - j(\frac{\theta}{\sqrt{w}})$$

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia,  $w$ , las partes real e imaginaria de la impedancia Warburg son igual y proporcionales a  $1/\sqrt{w}$ ,  $\theta$  es el coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist ésta impedancia es representada por una línea recta a  $45^\circ$  de los ejes tal como se ve en la FIGURA 12.



**FIGURA 11. CIRCUITO EQUIVALENTE TIPO RANDES QUE INCLUYE UNA COMPONENTE DE IMPEDANCIA WARBURG.**



**FIGURA 12. PLANO COMPLEJO QUE REPRESENTA LA RESPUESTA DE LA IMPEDANCIA DE WARBURG.**

La técnica de impedancia electroquímica es usada comúnmente en los campos de la ciencia y la ingeniería, y es adaptada para realizar mediciones de impedancia en celdas de corrosión, como es en éste caso, que nos ayudó a estudiar la corrosión de los ánodos galvánicos de manganeso. La experiencia indica que las mediciones tienen que ser hechas por encima de un rango de frecuencia de unas 7 décadas, normalmente, 10 kHz a 1mHz, dependiendo del sistema de corrosión particular que se investigue, y en algunos casos el rango está limitado por el equipo e instrumentos usados.

En resumen, la impedancia puede ser considerada como la resistencia de un circuito al paso de una onda alternante.

## 2.7 NORMA ASTM G 97 :

Esta norma corresponde a un Método Estandar de Prueba para la Evaluación en el Laboratorio de Ánodos de Sacrificio (ánodos de Magnesio).

Con éste método se miden 2 propiedades fundamentales de los ánodos de magnesio, inmersos en un electrolito compuesto por:

- a) Sulfato de Calcio saturado.
- b) Hidróxido de Magnesio saturado.

Las propiedades mencionadas son:

- 1.- Potencial de oxidación del electrodo de trabajo (ánodo de Mg).
- 2.- Los ampere-hora (A-h) obtenidos por unidad de masa de ánodo consumido.

Los ánodos de magnesio, generalmente, se encuentran rodeados de un material llamado "backfill" que consiste de: 75%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20% Bentonita y 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El Sulfato de Calcio saturado y el Hidróxido de magnesio simulan el electrolito que está en el entorno y el ánodo está instalado en el backfill.

Por medio de ésta norma se intenta asegurar una buena calidad de los ánodos. Sin embargo, en el campo industrial las propiedades pueden variar con respecto a las medidas en el laboratorio mediante ésta prueba.

---

---

C A P I T U L O I I I

---

---

---

---

DESARROLLO

---

---

EXPERIMENTAL

---

---

### 3.1 OBTENCIÓN DE LOS ÁNODOS DE PRUEBA A PARTIR DE UN LOTE DE --- ÁNODOS GALVOMAG COLADOS:

El procedimiento que a continuación se describe es el recomendado por la Norma ASTM G 97 y con el cual se hicieron los ánodos de Mg para éste estudio:

Las probetas se obtienen del ancho del ánodo colado a unos 13 mm aprox. del borde inferior. Las probetas son maquinadas del lingote, teniendo éstas las siguientes dimensiones: 180 mm de longitud y 16 mm de sección cuadrada (ésto se ilustra en la FIG. 7). La sección cuadrada se maquina en seco hasta obtener un diámetro de 12.7 mm en las probetas, el maquinado se hace con una velocidad de 800 rpm, una rapidez de alimentación de 0.5 mm/rev, y una profundidad de corte de 1.9 mm o menos. Por último, las probetas son maquinadas hasta 152 mm de longitud y se la da un acabado fino. Durante el maquinado se puede presentar un calentamiento de las piezas, lo cual afecta la microestructura del ánodo; por lo cual se puede uno basar en la norma ANSI/NFPA 480 para un mejor manejo de los ánodos de Mg.

Cada probeta maquinada se enjuaga con agua, luego con acetona y se seca en el horno a 105°C por 30 min, se deja enfriar y se pesa con una exactitud de 0.001g.

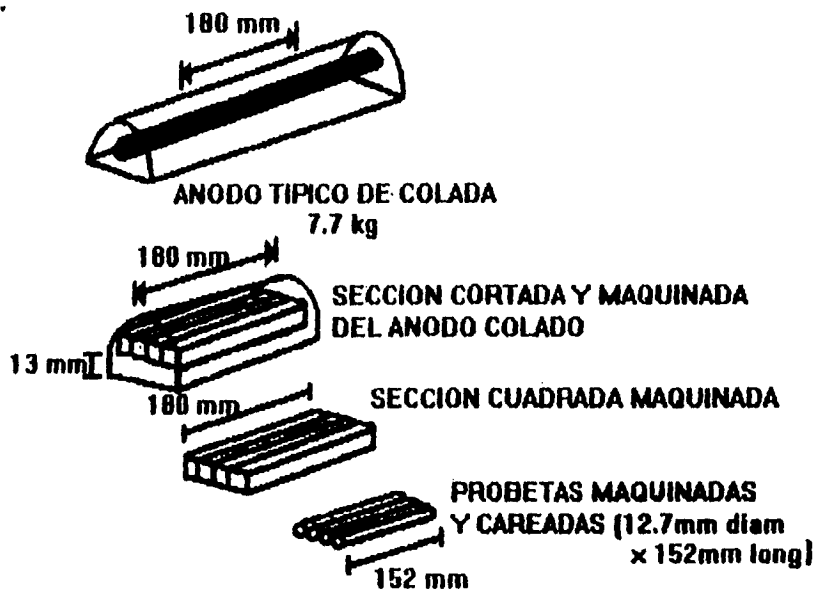


FIGURA 7. PREPARACION DE LAS PROBETAS A PARTIR DEL ANODO COLADO.

### 3.2 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO ("BACKFILL") Y DE LA SOLUCIÓN COULOMBIMÉTRICA:

#### ELECTROLITO ("BACKFILL"):

Se prepararon 20 l de electrolito, ya que se utilizaron 15 -- ánodos de magnesio para la prueba; para los 20 l se utilizaron -- 100 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 20 g de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en 20 l de agua destilada.

#### SOLUCIÓN COULOMBIMÉTRICA:

Se utilizaron 2 coulombímetros con una solución consistente - en: 235 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 27 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%, 50 ml de alcohol etílico y 900 ml de agua destilada.

3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE NORMALIZADO, RECOCIDO Y ENVEJECIDO-  
APLICADOS A LOS ÁNODOS GALVÁNICOS DE MAGNESIO:

Se prepararon 15 probetas de magnesio obtenidas a partir de un ánodo de magnesio comercial, cuya composición química se reporta en la TABLA B de la parte de resultados experimentales, este ánodo utilizado proviene de un lote de ánodos comerciales GALVOMAG de los cuales también se presenta su composición química (ver TABLA A en resultados experimentales). Una de las probetas no fué tratada térmicamente (probeta de LLEGADA), y las 14 probetas restantes fueron sometidas a tratamientos térmicos, bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura. En la TABLA C se especifican estas condiciones y la identificación que se le dió a cada probeta:

**TABLA C: TRATAMIENTOS TERMICOS APLICADOS A LOS ANODOS DE MAGNESIO.**

| ANODO  | TRATAMIENTO | TEMPERATURA (° C) | TIEMPO (hr) |
|--------|-------------|-------------------|-------------|
| N5400  | NORMALIZADO | 400               | 0.5         |
| N8400  | NORMALIZADO | 400               | 8.0         |
| N16400 | NORMALIZADO | 400               | 16.0        |
| R5400  | RECOCIDO    | 400               | 0.5         |
| R8400  | RECOCIDO    | 400               | 8.0         |
| R16400 | RECOCIDO    | 400               | 16.0        |
| E5400  | ENVEJECIDO  | 400               | 0.5 *       |
| ESH400 | ENVEJECIDO  | 400               | 5.0 *       |
| E8400  | ENVEJECIDO  | 400               | 8.0 *       |
| E16400 | ENVEJECIDO  | 400               | 16.0 *      |
| ESH300 | ENVEJECIDO  | 300               | 5.0 **      |
| E5300  | ENVEJECIDO  | 300               | 0.5 **      |
| E8300  | ENVEJECIDO  | 300               | 8.0 **      |
| E16300 | ENVEJECIDO  | 300               | 16.0 **     |



NOTA:

\* La temperatura de 400°C se refiere a la temperatura de solubilización, posteriormente se envejecieron a una temperatura de 250°C.

\*\* La temperatura de 300°C es la temperatura de solubilización, - la temperatura de envejecido fué de 150°C.

Los ánodos normalizados fueron enfriados en aire quieto, te - niendo una velocidad de enfriamiento mayor que la del tratamiento de recocido, debido a que en éste último se enfria dentro del horno.

Los ánodos recocidos se enfriaron dentro del horno, permitiendo un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

Los ánodos envejecidos primero se solubilizaron, posterior - mente se templaron y se envejecieron bajo las condiciones ya des - critas. El temple fué hecho en agua a 27°C aproximadamente, te -- niendo una alta velocidad de enfriamiento (mayor que en los otros dos tratamientos).

En el APÉNDICE se presentan las curvas de enfriamiento para - cada uno de los tratamientos térmicos aquí realizados. Estas ayu - darán al lector a entender mejor como se realizaron los tratamientos térmicos ya mencionados en este trabajo.

### 3.4 METALOGRAFÍA DE LOS ÁNODOS GALVÁNICOS DE MAGNESIO:

Para realizar la metalografía se cortaron pequeños cilindros (1 cm de altura) transversalmente de los ánodos tratados térmicamente y también del ánodo sin tratamiento (de llegada); de esta forma se procedió al desbaste de cada cilindro utilizando una serie de lijas con la siguiente secuencia: 240, 320, 400 y 600 - granos/in<sup>2</sup>. Posteriormente se pulieron hasta un acabado "espejo" utilizando discos rotatorios con paño de terciopelo y abrasivos de alúmina con tamaños de partícula que van de 1  $\mu$ m a 0.05  $\mu$ m.

Una vez pulidos a espejo, se procedió al ataque químico de las muestras, encontrándose, de acuerdo a la bibliografía, que el Nital 2 era el más adecuado para el propósito de revelar la microestructura, el ataque se hizo por inmersión de la muestra en el reactivo por un tiempo aproximado de 20 a 30 segs, enjuagando con agua y secando rápidamente con acetona para evitar oxidación del magnesio. Las muestras se observaron en un microscopio óptico modelo Olympus PMG3, se observó a 400X la microestructura.

Debido a que en el presente estudio se busca determinar la distribución, cantidad y tamaño de los precipitados de Fe-Mn, se realizó un estudio de microanálisis.

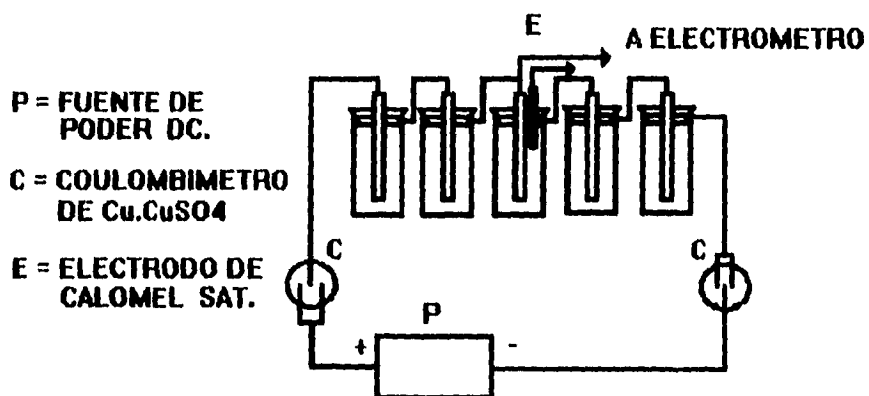
### 3.5 PRUEBA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA BAJO NORMA ASTM G97 :

Para la determinación de la eficiencia electroquímica, tanto antes como después de los tratamientos térmicos, así como para estudiar la intercara metal-solución; se utilizó la técnica de impedancia electroquímica.

Los ánodos tratados térmicamente y el ánodo de llegada (sin tratamiento térmico alguno), se colocaron dentro de un recipiente de acero al carbono, el cual fué la estructura a proteger, y éste fué llenado con el "backfill". Se perforó un tapón de hule del número 14 para poder insertar el ánodo de magnesio, el electrodo de referencia (electrodo de calomelanos saturado) y el contraelectrodo (electrodo de grafito); con dicho tapón se cubrió el recipiente de acero (D = 3" ó 7.62 cm). Los ánodos fueron sumergidos 10 cm de su longitud y con un diámetro del ánodo de magnesio de 1.27 cm se tiene un área expuesta del ánodo de 42.43 cm<sup>2</sup>. Los recipientes de acero fueron conectados en serie entre sí y se conectan a una fuente de poder de corriente directa, también en serie con éstos, la cual proporciona una corriente constante igual a 1.6 mA, dando como resultado una densidad de corriente de 0.0377 mA/cm<sup>2</sup>.

Los ánodos fueron lijados y desengrasados antes de ser sometidos a la evaluación electroquímica, con el fin de eliminar el óxido formado en la superficie debido a los tratamientos térmicos.

Se utilizaron 2 coulombímetros de cobre con la solución ya mencionada, utilizando alambre delgado de cobre colocado en medio de dos placas de cobre de las siguientes dimensiones: 7.6 cm de longitud y 2.1 cm de ancho y con un espesor de 0.1 cm (1 mm). El alambre de cobre se corta de la misma longitud que las placas, es decir, de 7.6 cm aproximadamente. Los 2 coulombímetros son conectados a las celdas electroquímicas, de acuerdo al diagrama --- mostrado a continuación:



**FIGURA 13. ARREGLO DE CELDAS ELECTROQUIMICAS UTILIZADAS EN LA PRUEBA DE IMPEDANCIA DE ANODOS GALVANICOS DE MAGNESIO.**

Los ánodos y los alambres de cobre fueron limpiados y desengrasados y pesados antes de iniciar la prueba de impedancia.

La prueba, de acuerdo con la Norma ASTM G97, duró 14 días, - durante los cuales la fuente de poder no se desconectó. Al inicio de la prueba se midieron potenciales a circuito abierto y a circuito cerrado. Durante los 14 días se midió el potencial tanto de los ánodos de magnesio como de los recipientes de acero. La prueba de impedancia electroquímica fué llevada a cabo en un analizador de respuesta de frecuencia CV 2001 controlado por una computadora PC marca Mitsuba, modelo Ninja 86;, con un software de nombre comercial SHEILA.

Las condiciones de trabajo se establecieron previamente y -- con apoyo de trabajos realizados anteriormente, encontrándose que las condiciones más óptimas son las siguientes:

1.- Intervalo de frecuencias de barrido:

La frecuencia mínima fué de 100 mHz y la máxima de 10 kHz. - Mayores a 10 kHz mostraban una tendencia inductiva debida a las - limitaciones del equipo. A bajas frecuencias (menores a 100 mHz)- había distorsiones y era difícil de interpretar los diagramas.

2.- Resistencia externa de referencia: La resistencia ideal se encontró que era de 1 Kohm. Resistencias menores provocaban largos tiempos de barrido; resistencias de magnitudes mayores daban una distorsión en los diagramas.

3.- Amplitud de la señal excitadora: La amplitud adecuada fué del orden de 8 mV, valores menores distorsionaban los diagramas y amplitudes mayores no daban una respuesta aceptable.

Durante los 14 días se graficaron los diagramas de impedancia.

Al término de los 14 días se apagó la fuente de poder y se espera 1 hora y se miden potenciales a circuito abierto.

Los ánodos son limpiados de los productos de corrosión formados en su superficie, mediante la siguiente solución limpiadora:

- a) 250 g de  $\text{CrO}_3$
- b) 1000 ml de agua destilada

La solución se calienta entre 60 y 80°C; los ánodos se dejaron en dicha solución por un tiempo de 10 minutos, posteriormente se sacan y se enjuagan con agua destilada y se secan en una estufa a 105°C por 30 minutos.

Los alambres de cobre son enjuagados y secados con acetona - para ser pesados y determinar la eficiencia de los coulombímetros y junto con la pérdida de peso del ánodo, calcular la eficiencia electroquímica de cada uno de los ánodos de magnesio (ver APÉNDICE para mayores detalles).

La siguiente etapa consistió en simular los resultados obtenidos por los diagramas de impedancia; utilizando el paquete de cómputo "EQUIVALENT CIRCUIT" del Profesor B. Boukamp [21]; el cual - permitió obtener el modelo de circuito eléctrico que más se ajustaba a los resultados experimentales.

Una vez obtenido el circuito eléctrico equivalente del sistema de estudio y los correspondientes valores de resistencias y capacitancias, se procedió al análisis e interpretación de los diagramas de impedancia y de toda la información que se obtuvo experimentalmente.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos, los diagramas de impedancia junto con su simulación y una -- discusión de los mismos.

C A P I T U L O I V

R E S U L T A D O S  
E X P E R I M E N T A L E S  
Y  
D I S C U S I O N



En la siguiente tabla se presenta los resultados del análisis químico elemental del lote de ánodos de magnesio, el cual se realizó en el Departamento de Química Analítica, Lab. 113, de la Facultad de Química, a partir de muestras de viruta obtenidas durante el maquinado de los ánodos. Se empleó la técnica de Espectrometría de Plasma Inductivamente Acoplado, ICP, en un equipo --- marca Jobin Yvon modelo JY 24.

TABLA A:

| <b>ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL DE LOS ÁNODOS DE MAGNESIO</b> |                        |                  |                   |                   |                    |
|---|------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| <b>%Fe</b>  | <b>%Mn</b>             | <b>%Cu</b>       | <b>%Ni</b>        | <b>%Al</b>        | <b>Fe / Mn</b>     |
| 0.010   | 0.610                  | 0.010            | 0.001             | 0.005             | 0.0164             |
| 0.029   | <b>0.386</b>           | 0.005            | < 0.0001          | 0.004             | <b>0.0751</b>      |
| 0.013   | <b>0.416</b>           | 0.005            | < 0.0001          | 0.006             | 0.0312             |
| 0.015   | <b>0.278</b>           | 0.002            | <b>0.003</b>      | 0.007             | <b>0.0539</b>      |
| 0.018   | <b>0.259</b>           | 0.001            | <b>0.010</b>      | 0.007             | <b>0.0694</b>      |
| 0.019   | <b>0.299</b>           | 0.002            | <b>0.013</b>      | <b>0.106</b>      | <b>0.0635</b>      |
| 0.018   | 1.017                  | 0.019            | < 0.0001          | 0.005             | 0.0176             |
| <b>0.891</b>  | <b>0.297</b>           | 0.004            | <b>0.016</b>      | 0.008             | <b>3.0000</b>      |
| 0.013   | <b>0.199</b>           | < 0.0002         | <b>0.005</b>      | 0.004             | <b>0.0653</b>      |
| 0.014   | <b>0.216</b>           | < 0.0002         | <b>0.005</b>      | 0.004             | <b>0.0648</b>      |
| <b>0.304</b>  | <b>0.212</b>           | < 0.0002         | <b>0.005</b>      | 0.005             | <b>1.4340</b>      |
| <b>0.235</b>  | <b>0.205</b>           | < 0.0002         | <b>0.006</b>      | 0.004             | <b>1.1460</b>      |
| 0.012   | <b>0.483</b>           | 0.006            | < 0.0001          | 0.004             | 0.0248             |
| 0.012   | <b>0.465</b>           | 0.006            | < 0.0001          | 0.004             | 0.0258             |
| <b>0.03 máx.</b>  | <b>0.50 a 1.3 máx.</b> | <b>0.02 máx.</b> | <b>0.001 máx.</b> | <b>0.010 máx.</b> | <b>0.0320 máx.</b> |

El análisis químico presentado en la TABLA A es sólo para -- mostrar la heterogeneidad de composición de un ánodo de colada -- con respecto a otros. El análisis químico correspondiente al ánodo utilizado en este estudio y del cual se maquinaron las 15 probetas se reporta en la TABLA B.

**TABLA B: ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DEL ANODO UTILIZADO EN ESTE ESTUDIO.**

| % Cu      | % Fe      |                |            | % Al       | Fe / Mn    |
|-----------|-----------|----------------|------------|------------|------------|
| 0.012     | 0.056     | 1.260          | 0.007      | 0.004      | 0.044      |
| 0.02 máx. | 0.03 máx. | 0.5 a 1.3 máx. | 0.001 máx. | 0.010 máx. | 0.032 máx. |

De acuerdo a los análisis químicos realizados en el laboratorio de corrosión se ha observado que la gran mayoría de los ánodos están por encima del valor de la relación Fe/Mn especificada por la norma ASTM; así como también hay ánodos fuera de norma en lo que respecta a contenidos de hierro, llegando a 0.891 de Fe, - lo cual es excesivo y hace que la eficiencia caiga drásticamente. También en contenido de Mn están fuera de Norma, y éste ayuda a - contrarestar los efectos nocivos del Fe. En general, los ánodos - tienen problemas de composición química y esto hace que su rendimiento eléctrico sea deficiente.

**TABLA D: PARAMETROS MICROESTRUCTURALES RELACIONADOS CON LOS ANODOS DE Mg.**

| TRATAMIENTO TERMICO | TAMAÑO DE GRANO COLUMNAR |            | TAMAÑO PROMEDIO DE PARTICULAS PRESENTES (µm) | MORFOLOGIA            | COMPOSICION DE LA PARTICULA |
|---------------------|--------------------------|------------|--|-----------------------|-----------------------------|
|                     | LARGO (cm)               | ANCHO (mm) |  |                       |                             |
| NINGUNO             | 0.9 a 1.1                | 1          | 12   | ESFERICA<br>IRREGULAR | Fe - Mn<br>(rica en Fe)     |
| NORMALIZADO         | 0.8                      | 2          | 8 a 9  | ESFERICA<br>IRREGULAR | Fe - Mn                     |
| RECOCIDO            | 0.85                     | 2          | 8 a 10                                       | ESFERICA              | Fe - Mn                     |
| ENVEJECIDO          | 0.7                      | 2.5 a 3    | 1 a 3  | ESFERICA              | Mg-Al, Fe - Mn              |

En la TABLA 1 se reportan las eficiencias electroquímicas de los ánodos ensayados, así como los respectivos tratamientos térmicos a los que fueron sometidos (ver Curvas de Enfriamiento en el APÉNDICE para más detalles). Los tratamientos de envejecido, fueron los que dieron mejores resultados.

Al inicio del estudio se tiene un ánodo con un tamaño de grano aproximadamente entre 0.9 y 1.1 cm de largo, con un ancho de aproximadamente 1mm, es un grano columnar, este se donominó TAMAÑO 1. Este tamaño 1 se tiene el ánodo sin tratamiento térmico alguno. - Por medio del recocido y el normalizado se intentó afinar el tamaño de grano, es decir, obtener un grano más pequeño que el inicial. Esto con el objetivo de que con un menor tamaño de grano la corrosión es más homogénea; obteniéndose así un aumento en la eficiencia electroquímica. La otra opción para aumentar la eficiencia es solubilizar los precipitados de Fe-Mn ubicados en el límite de grano y distribuirlos en toda la matriz del grano provocando una corrosión más homogénea y un aumento en la eficiencia electroquímica.

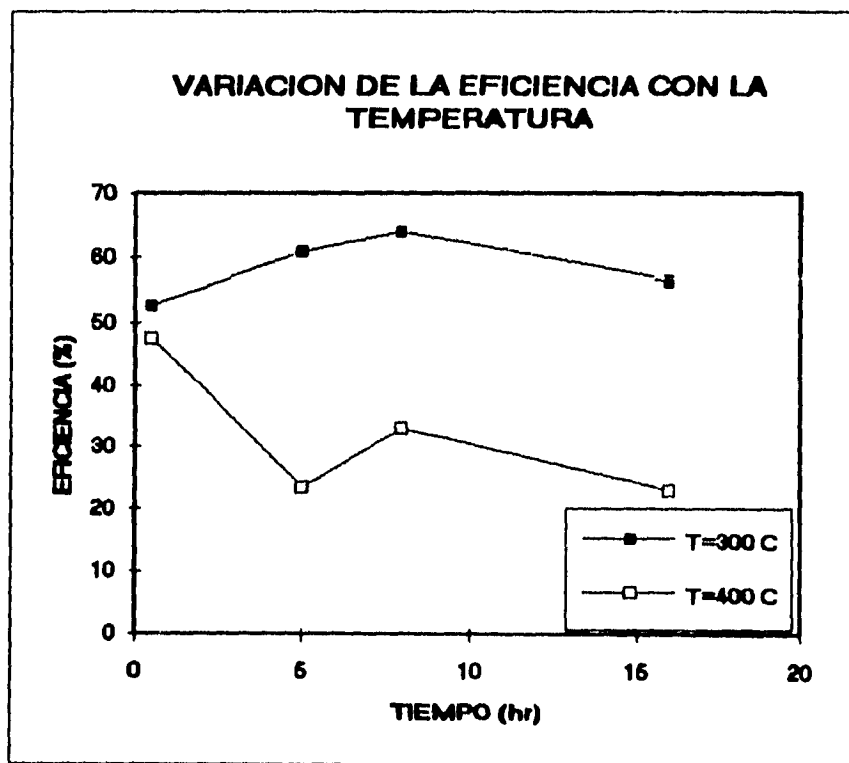
Los ánodos envejecidos, en general, disminuyeron un poco su tamaño de grano a 0.7 cm, y aumentaron en su ancho a 2.5 a 3 mm, y su eficiencia, en general, aumentó; a éste tamaño se le denominó-TAMAÑO 2. En los ánodos recocidos y normalizados, en general, el tamaño de grano fué de 0.85 cm de largo y 2 mm de ancho en promedio. La eficiencia con estos tratamientos bajo considerablemente.

**TABLA 1: EFICIENCIAS ELECTROQUIMICAS OBTENIDAS PARA CADA ANODO CON DIFERENTE TRATAMIENTO TERMICO.**

| <b>ANODO</b> | <b>TRATAMIENTO TERMICO</b>         | <b>EFICIENCIA (%)</b> |
|--------------|------------------------------------|-----------------------|
| LLEGADA      | NINGUNO                            | 45.73                 |
| E5300        | ENVEJECIDO POR 0.5 hr<br>A 300° C  | 52.77                 |
| E5400        | ENVEJECIDO POR 0.5 hr<br>A 400° C  | 47.50                 |
| E5H300       | ENVEJECIDO POR 5 hr<br>A 300° C    | 60.77                 |
| E5H400       | ENVEJECIDO POR 5 hr<br>A 400° C    | 23.50                 |
| E8300        | ENVEJECIDO POR 8 hr<br>300° C      | 63.85                 |
| E8400        | ENVEJECIDO POR 8 hr<br>A 400° C    | 33.05                 |
| E16300       | ENVEJECIDO POR 16 hr<br>A 300° C   | 56.43                 |
| E16400       | ENVEJECIDO POR 16 hr<br>A 400° C   | 22.98                 |
| N5400        | NORMALIZADO POR 0.5 hr<br>A 400° C | 42.03                 |
| N8400        | NORMALIZADO POR 8 hr<br>A 400° C   | 10.42                 |
| N16400       | NORMALIZADO POR 16 hr<br>A 400° C  | 8.99                  |
| R5400        | RECOCIDO POR 0.5 hr<br>A 400° C    | 30.42                 |
| R8400        | RECOCIDO POR 8 hr<br>A 400° C      | 26.53                 |
| R16400       | RECOCIDO POR 16 hr<br>A 400° C     | 25.78                 |

En la siguiente gráfica se puede apreciar la influencia de la temperatura sobre la eficiencia electroquímica, ósto para el tratamiento térmico de envejecido a diferentes tiempos de tratamiento.

GRÁFICA 1



En ésta gráfica se observa que después de 8 horas de tratamiento de envejecido a una temperatura de 300°C la eficiencia empieza a disminuir, probablemente se deba a que haya una sobrepre-

cipitación de partículas Fe-Mn en los límites de grano, formando micropilas que disminuyen la eficiencia electroquímica.

El análisis de los productos de corrosión mostró que éstos eran, casi en su totalidad, hidróxido de magnesio. Los ánodos presentaron una película poco adherente y porosa de hidróxido de magnesio sobre su superficie, ésta no cubría toda la superficie del ánodo, sino que era discontinua. Este análisis fué visual y químico.

Se presentan a continuación los resultados de impedancia electroquímica, los análisis de microsonda y la microestructura asociada a 8 ánodos seleccionados por ser los más representativos del estudio realizado.

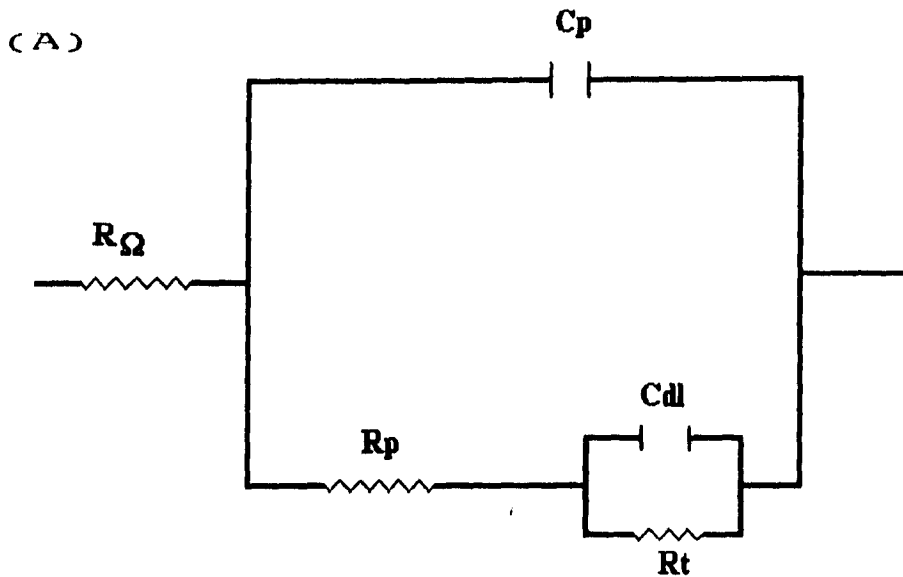
En la figura 4.4 se presenta el circuito eléctrico equivalente, el cual corresponde al Modelo de la Doble Capa ("Two Layer Model"), el cual se ajustó a los resultados experimentales en forma satisfactoria. En la Fig.4.4(b) se representa lo que pasa en el sistema de acuerdo al circuito eléctrico obtenido. La  $R_t$  (resistencia a la transferencia de carga) y  $C_{dl}$  (capacitancia de la doble capa) en paralelo con  $R_p$  y  $C_p$  (resistencia de la película y capacitancia de la misma, respectivamente); se debe a que ambos procesos, probablemente se estén llevando a cabo al mismo tiempo.

La  $R_e$  se debe a la resistencia inherente al electrolito, es una caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

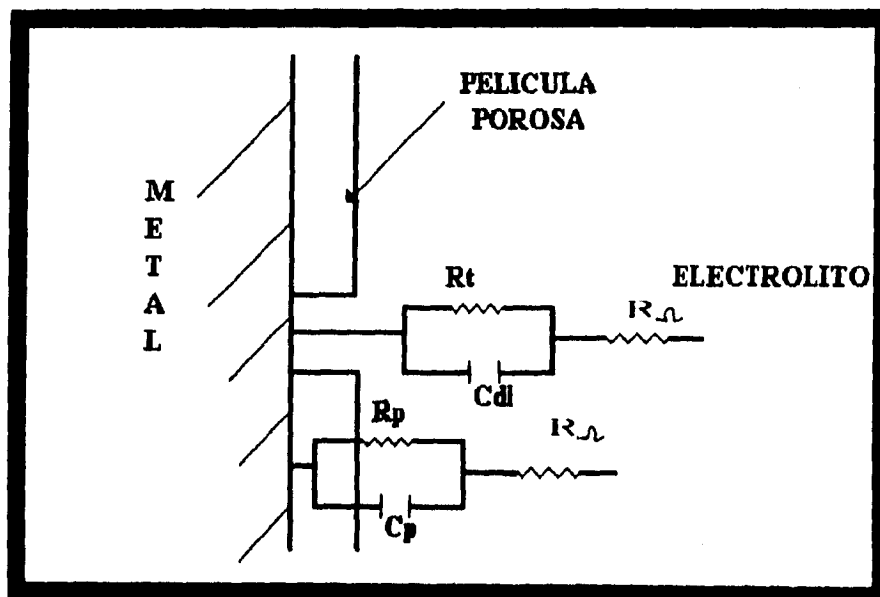
Algunos iones llegarán a la intercara película porosa-electrolito, en este caso se tendrá una  $R_p$  y una  $C_p$  debidas a la película; pero otros iones pueden llegar directamente a la intercara metal-electrolito directamente a través de un poro de la película, - teniendo ahora el circuito  $R_t$  y  $C_{dl}$ , que representan la intercara donde se está llevando a cabo la corrosión.

En las figuras 4.5 y 4.6 se pueden ver los efectos de las velocidades de enfriamiento sobre la microestructura. Los precipitados de Fe-Mn debido a la diferencia de potencial entre el Fe y el Mn (ver serie electromotriz, pág.13) hay una corrosión espontánea, es decir, se forma una microcelda de corrosión que al estar localizada en el límite de grano provocan que éste se corroa más rápidamente que la matriz del grano y se tiene una corrosión heterogénea (de baja eficiencia electroquímica). Por otra parte, se menciona más adelante que se encontraron precipitados de Mg-Al en el límite de grano o muy cerca de él, éstos precipitados debido a -- que su diferencia de potencial entre el Mg y el Al es menor que -- la de Fe-Mn, hacen que el límite de grano se vuelva catódico con respecto a la matriz del grano y entonces ésta se disolverá más -- homogéneamente, además con el envejecido los precipitados de --- Fe-Mn se encuentran distribuidos como partículas submicroscópicas (figura 4.6) en todo el grano de Mg y provocarán una corrosión -- uniforme del ánodo y esto se reflejará en el aumento de eficiencia.

FIG. 4.4. CIRCUITO ELÉCTRICO T.M.L.



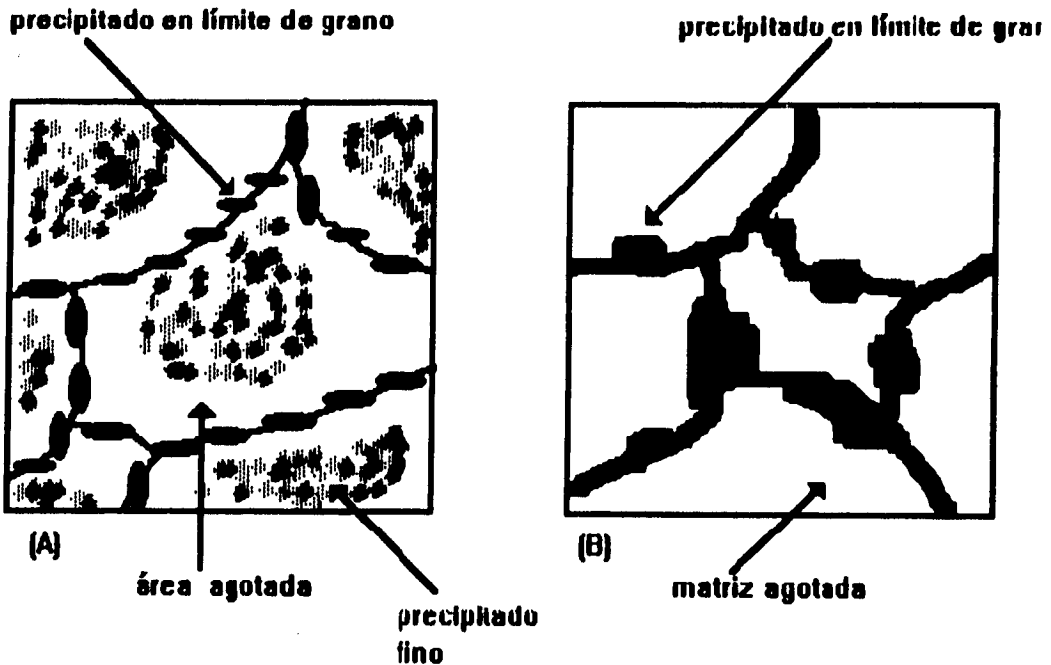
**CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE QUE REPRESENTA EL SISTEMA BAJO ESTUDIO.**



**ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL SISTEMA ESTUDIADO Y SU ASOCIACION CON EL CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE**

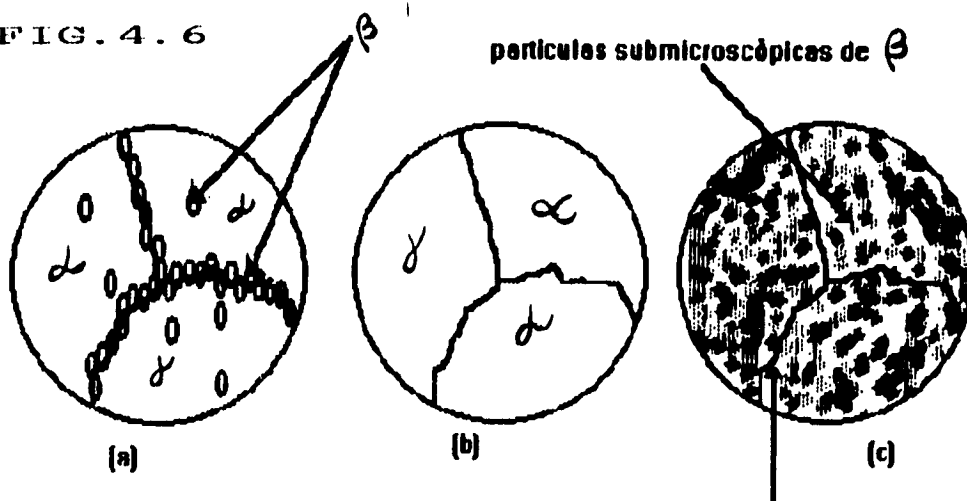


FIG. 4.5 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA EN LÍMITES DE GRANO



(A). VEL. ENFRIAMIENTO MODERADA RESULTA EN NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA EN LÍMITE DE GRANO Y HOMOGÉNEA EN EL CENTRO DE LOS GRANOS.  
 (B) VEL. ENFRIAMIENTO MUY LENTA PUEDE DAR UN PPT. EN LÍMITE DE GRANO

FIG. 4.6



granos de  $\alpha$   
 MICROESTRUCTURA DE UNA ALEACION 05A-15B. (a) después de enfriar lentamente, (b) después de recalentar y enfriar rápidamente a temperatura ambiente. (c) después de envejecimiento.

## ÁNODO DE LLEGADA

Este ánodo presenta granos columnares con partículas insolubles de Fe-Mn como lo demostró el análisis de microsonda realizados en un SCANNING Microscope JEOL JSM-6400. Estos precipitados se encuentran principalmente localizados en los límites de grano o muy cerca de ellos, provocando la formación de micropilas (foto 2,3 y 4). Dichos precipitados causan que el límite de grano se vuelva anódico y por lo tanto la eficiencia electroquímica del ánodo de Mg será baja.

Este ánodo tuvo una eficiencia electroquímica de 45.73% (por debajo del valor permitido: 50% mínimo).

Dentro de cada grano columnar se puede observar diferentes "subestructuras" formadas por brazos dendríticos muy largo y entre cruzados (foto 1A).

Analizando los valores de Cdl (capacitancia de la doble capa electroquímica), TABLA 2, podemos ver que éstos se encuentran del orden de milifaradios, es decir, son valores altos, ya que se esperarían valores del orden de microfaradios ( $10^{-6}$ ) para una doble capa electroquímica. Estos valores se deben probablemente a que en éste ánodo la corrosión fué localizada (picaduras).

Como la técnica de impedancia electroquímica no funciona bien cuando hay corrosión localizada, es por ésto que hay valores de  $-Cdl$  tan altos. Además éstos valores prácticamente no varían considerablemente, desde el primer día hasta el último día de prueba, por lo que se puede decir que la capa de hidróxido de magnesio formada no se modifica durante toda la prueba, aunque bien pudiera estarse rompiendo y formándose continuamente. Por otra parte, los valores de  $R_t$  (resistencia a la transferencia de carga) aumentan al igual que los valores de  $R_p$  (resistencia de la capa porosa), lo que indicaría que dicha capa se consolida con el tiempo. En los diagramas de impedancia, a bajas frecuencias no se aprecia claramente si hay o no difusión a través de la capa porosa, pero ésto no significa que no pudiera haberla. Los valores de  $n_2$  indican que la  $C_p$  es una capacitancia pura, los valores de  $n_1$  (cercaños a 0.5) indican que probablemente hay difusión, pero no se puede asegurar ésto debido a que la interpretación de éstos resultados se basan exclusivamente en una simulación del proceso a través de un software desarrollado por el profesor Boukamp.

Los valores de  $C_p$  aumentan del día 1 al día 14 lo que indica que la capa es pobremente aislante, debido a que  $C = dQ/dV$ , para que  $C$  aumente; si  $V = cte.$ , la capa debe permitir el paso de gran cantidad de carga, por lo cual se afirma lo anteriormente mencionado.

DIA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

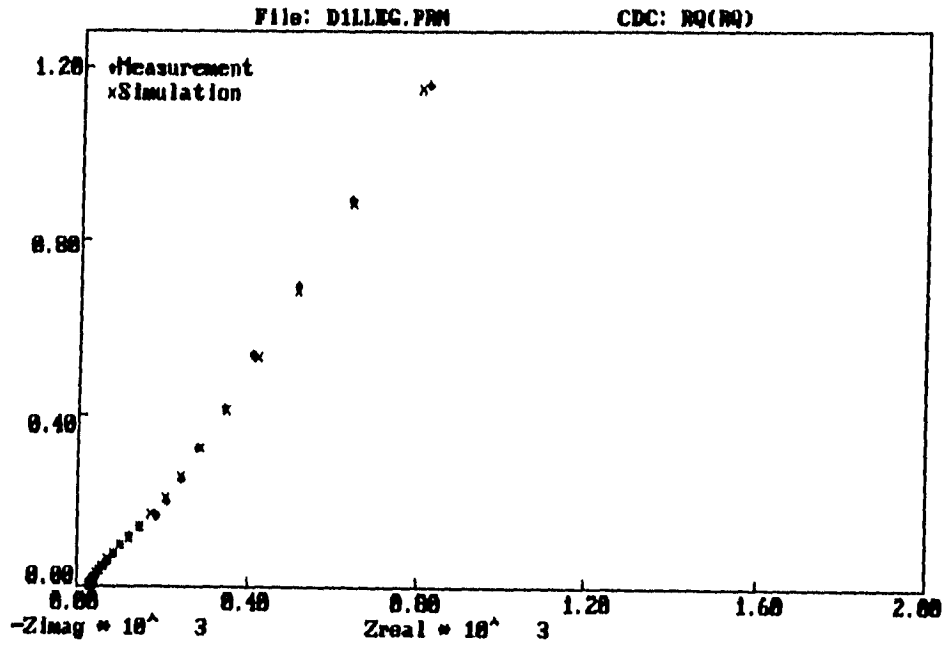
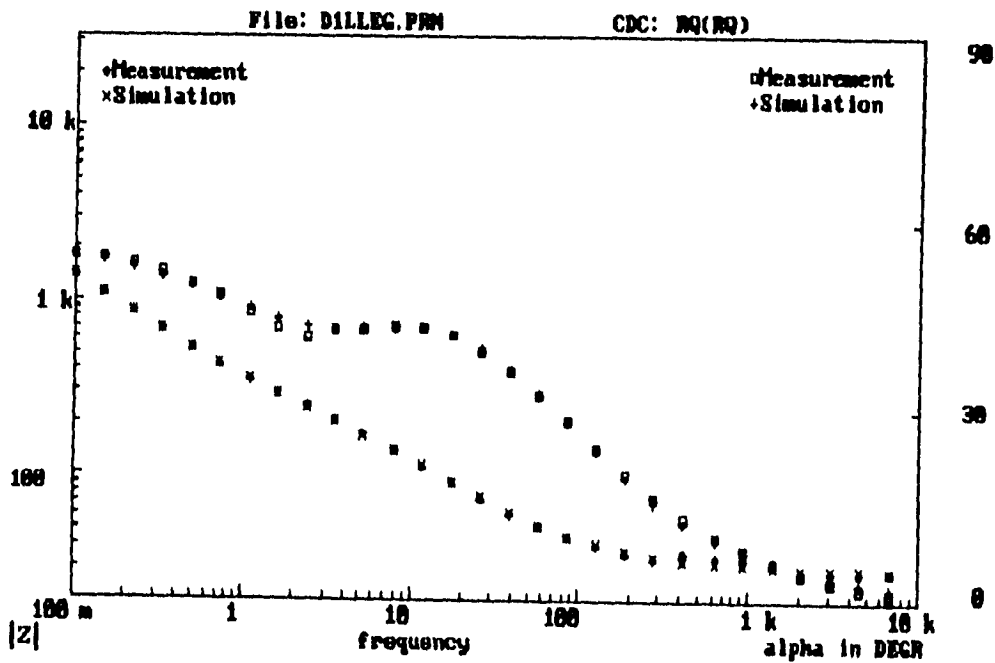


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA PARA LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 7:

DIAGRAMA DE NYQUIST

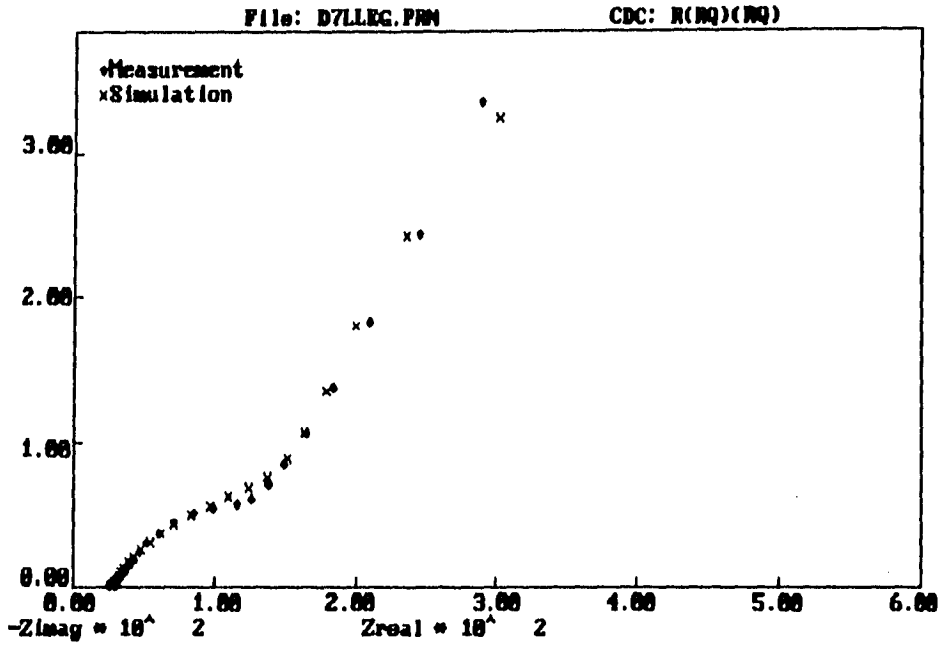
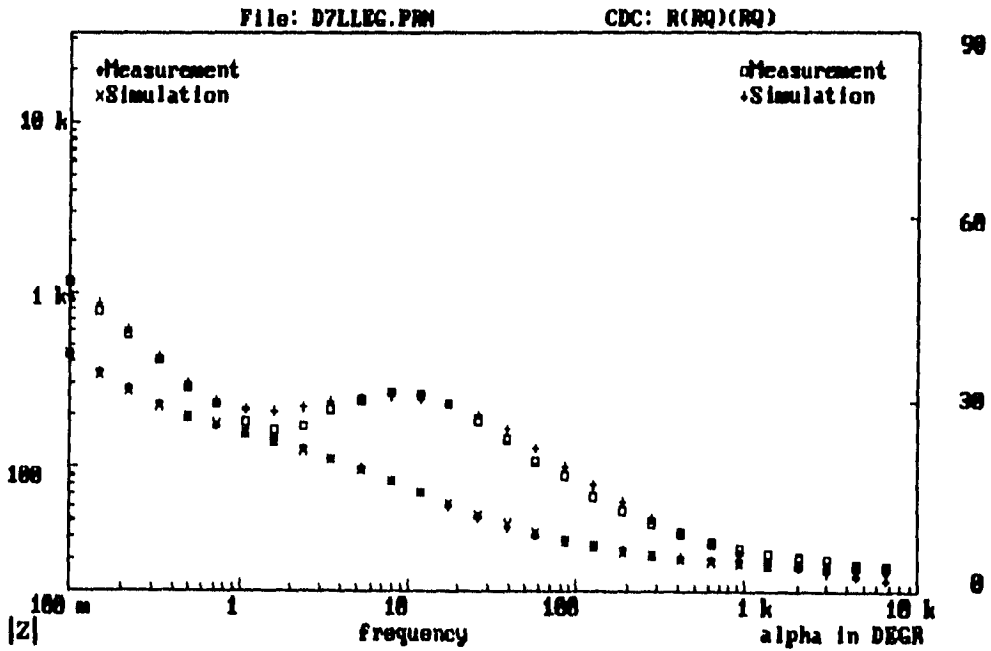


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

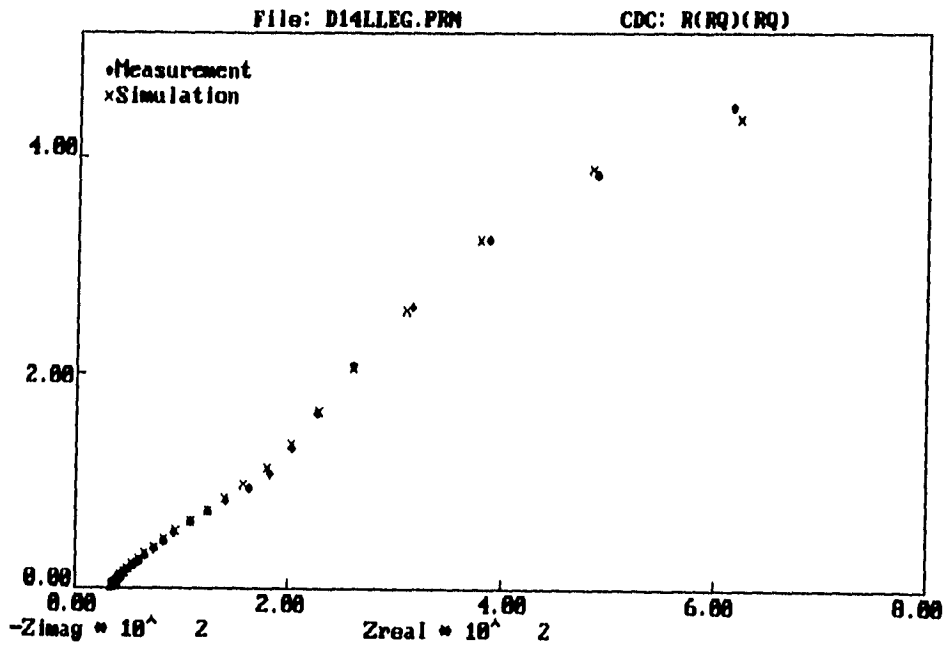
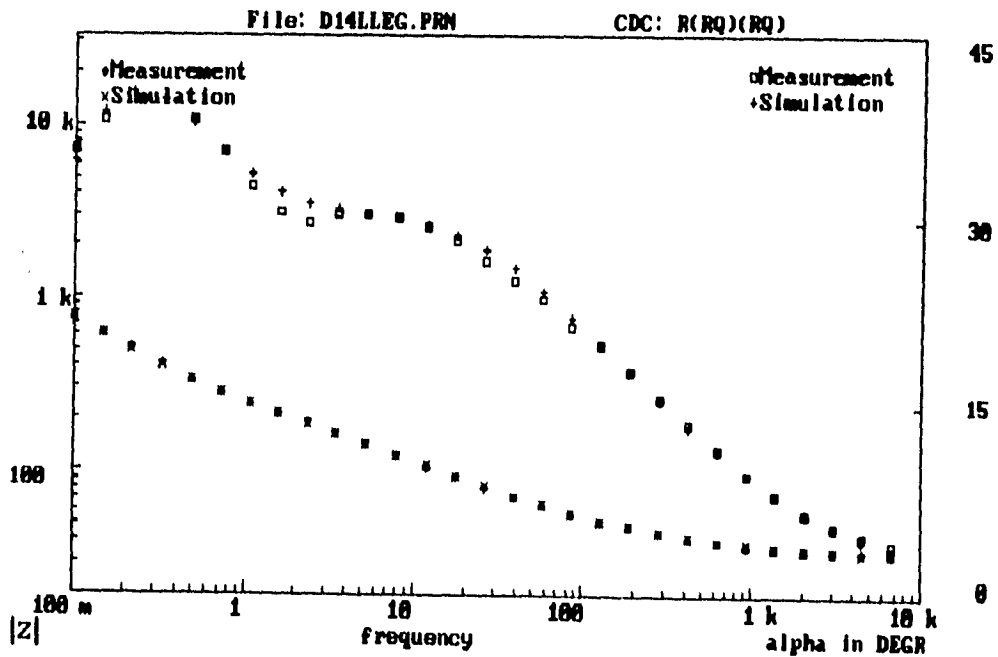
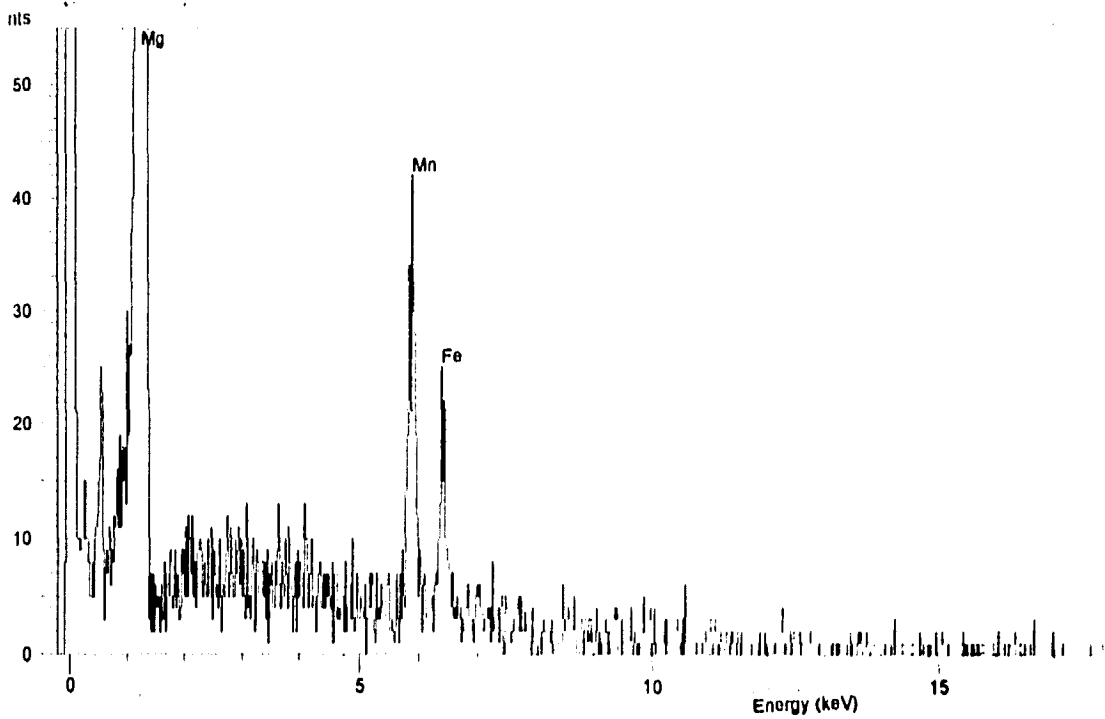


DIAGRAMA DE BODE Y ANGULO DE FASE



ÁNODO DE LLEGADA

FOTO 1. VISTA  
GENERAL DE LA  
PROBETA DE  
LLEGADA. (MACRO)  
0.4X



ÁNODO DE LLEGADA

FOTO 1A. REGIÓN CENTRAL. GRANOS COLUMNARES CON DIFERENTE MICROESTRUCTURA DENTRO DE ELLOS. 50X.



FOTO 2. VISTA GENERAL DEL EXTREMO DE LA PROBETA. SE APRECIAN PRECIPITADOS. 50X



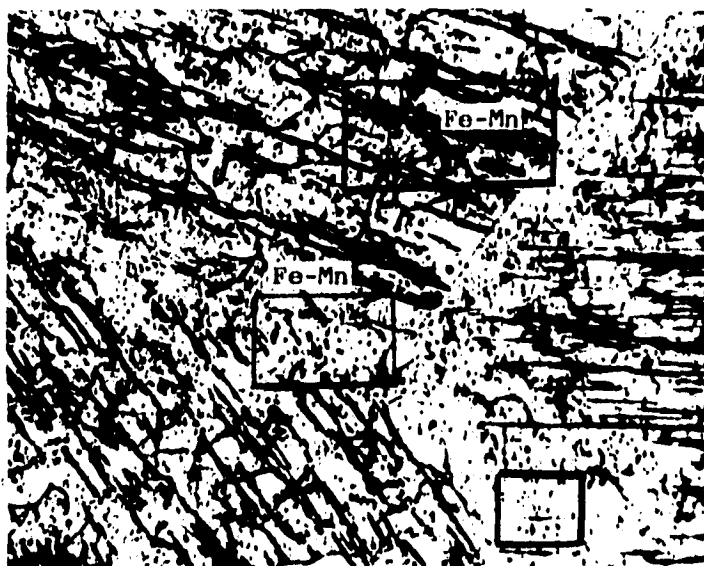
ÁNODO DE LLEGADA

FOTO 3. REGIÓN DONDE SE APRECIA LÍMITE DE GRANO .HAY PRECIPITADOS GRANDES Y FINAS PARTÍCULAS DENTRO DEL GRANO COLUMNAR. 100X

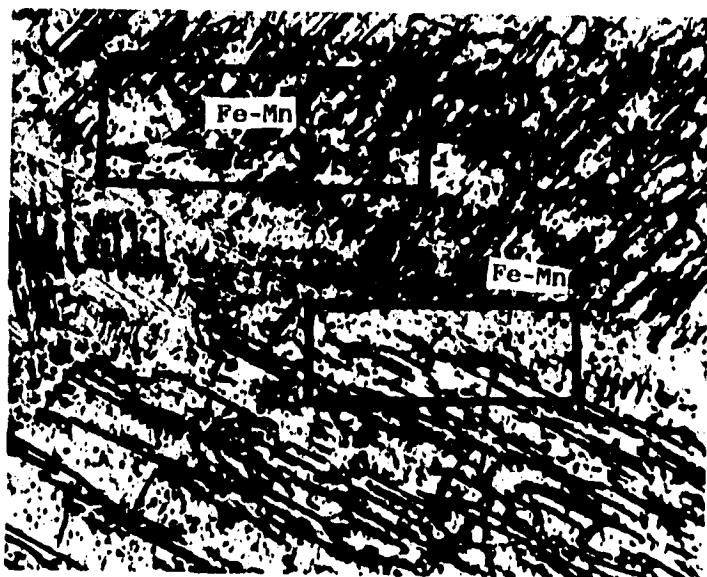


FOTO 4. PRESENCIA DE UNA GRAN CANTIDAD DE PRECIPITADOS Fe-Mn. 100X

ÁNODO DE LLEGADA

FOTO 5. SE MUESTRA UN PRECIPITADO DE TAMAÑO CONSIDERABLE DENTRO DEL GRANO COLUMNAR 250X.

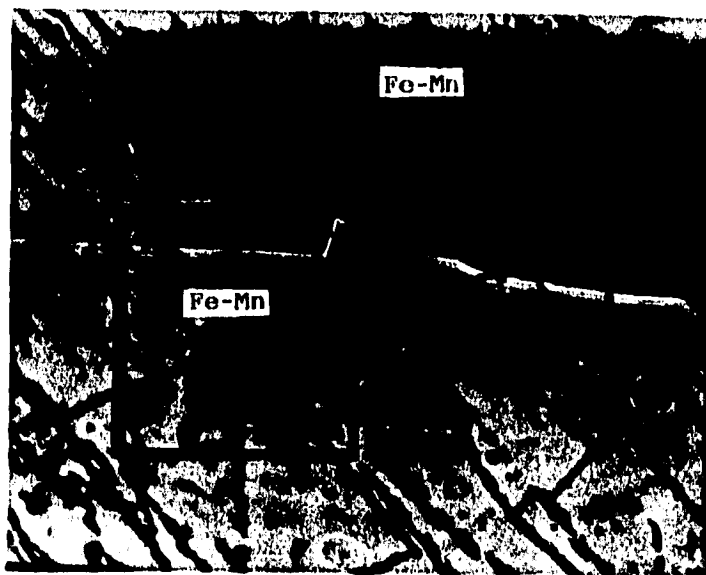


FOTO 6. ES NOTORIA LA PRESENCIA DE PRECIPITADOS Fe-Mn en el ánodo de llegada 300X

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

### ÁNODO B5400

Se tiene una microestructura más afinada que la de llegada. La "subestructura" dentro del grano columnar en ésta muestra se aprecia más afinada, se observan precipitados con un tamaño menor que los observados en la muestra de llegada y distribuidos más homogéneamente dentro del grano columnar (fotos 8,9,10). Aunque se siguen encontrando precipitados relativamente grandes. Al analizar éstos precipitados en la microsonda se encontró que en su mayoría estaban compuestos de Mg, Mn, Si con impurezas de C, O y Fe. Estas impurezas, como el carbono y el oxígeno, probablemente provengan de los moldes de colada (caso del carbono), ya que generalmente se vacían en moldes de grafito.

Los precipitados observados tienen una forma más esférica -- comparados con los precipitados observados en el ánodo sin tratamiento térmico (de llegada).

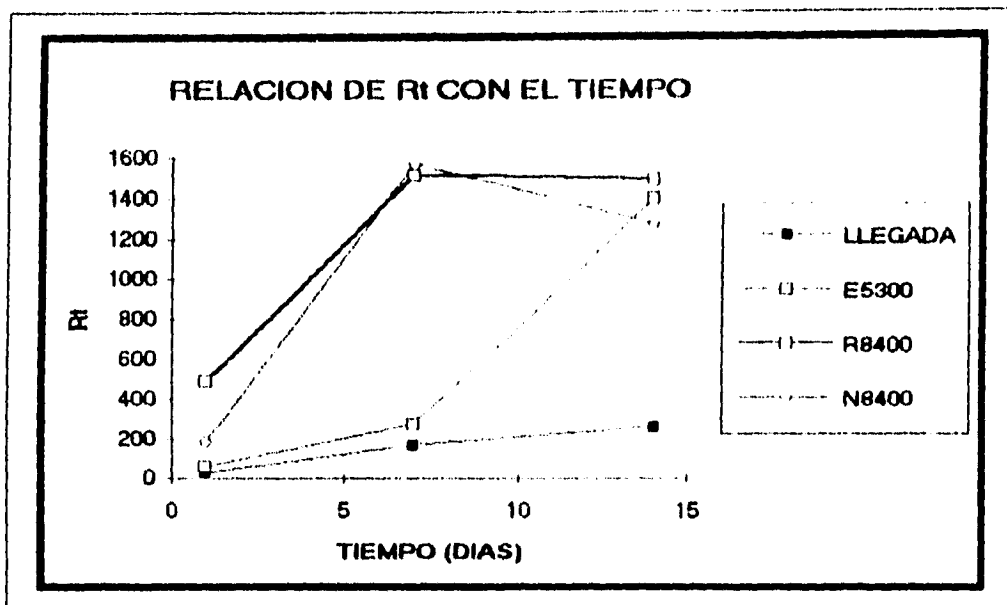
Al analizar uno de éstos precipitados, en forma radial, desde el centro hacia afuera; se observó que el Mn y el Si disminuían. Entonces la partícula no es homogénea en composición a lo largo de su diámetro. Éste ánodo tuvo una eficiencia de 47.50% -- después de ser sometido a un tratamiento térmico de envejecido -- por 0.5 h a una temperatura de solubilización de 400°C y una temperatura de envejecido de 250°C. Su eficiencia aumentó 1.77% con relación al ánodo de llegada. Hay presencia de óxidos de Mg, Al, y Si; formados durante el proceso de colada probablemente.

De acuerdo al ángulo de fase en el diagrama de Bode, probablemente a bajas frecuencias, en el diagrama de Nyquist se forma un semicírculo, que nos indica la formación de productos de corrosión, pero no podemos descartar, sobre todo en el día 7 y 14 que a bajas frecuencias haya una línea recta que nos indique que hay difusión, el diagrama de Bode no es claro, aunque indica aparentemente que a bajas frecuencias hay una capacitancia debida a la doble capa electroquímica.

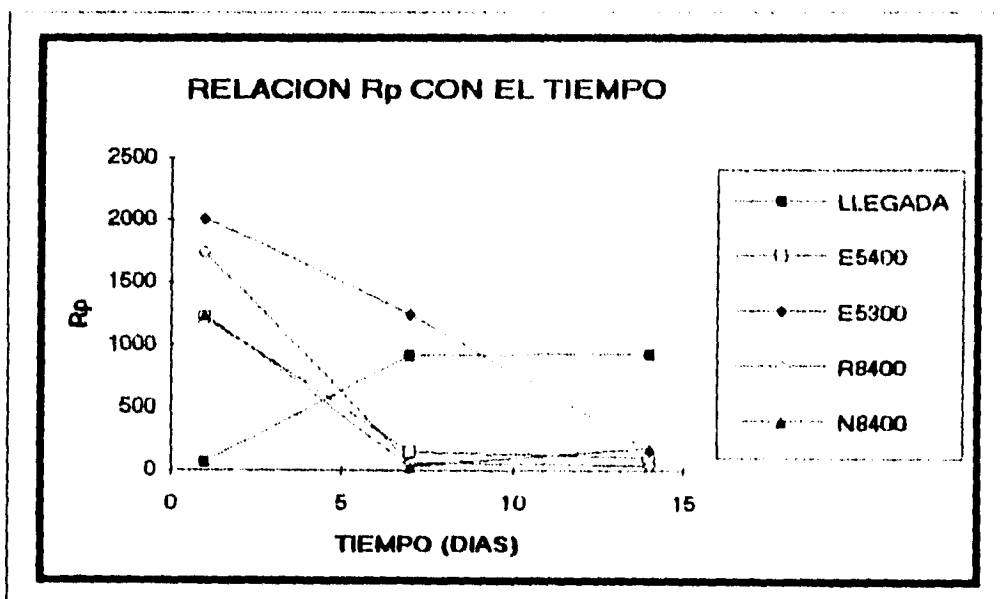
Los valores de  $C_{dl}$  aumentan conforme pasa la prueba (TABLA 2) y son valores altos, como ya se ha mencionado, lo que indica corrosión localizada, esto se corroboró visualmente al terminar la prueba, y por lo tanto el ánodo presentó baja eficiencia (47.50%).

Los valores de  $R_p$  y  $C_p$  disminuyen, lo que probablemente se pudiera deber a que la capa de producto de corrosión se desprende o se disuelve.

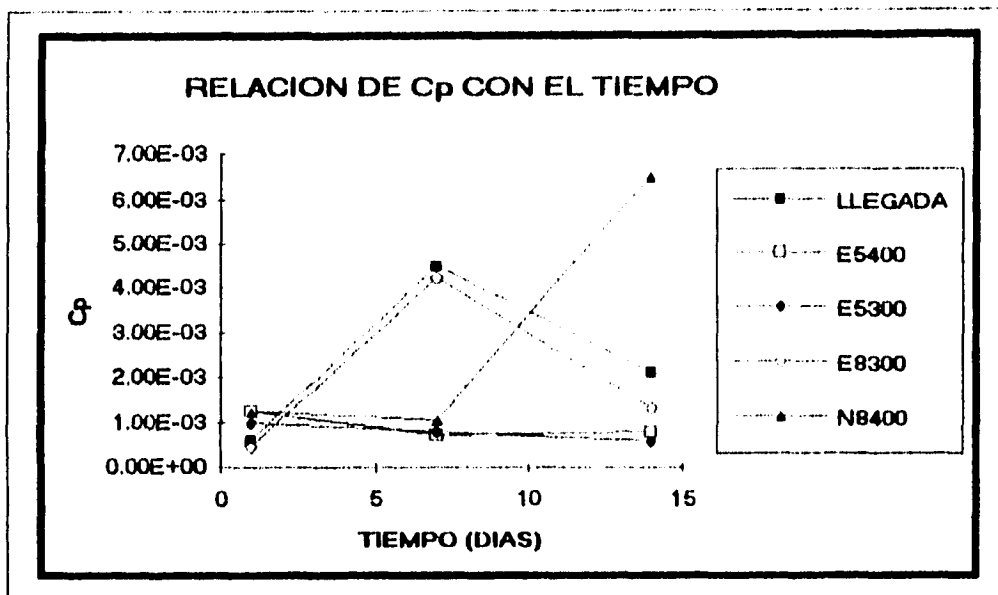
En las siguientes gráficas se aprecia la variación de los parámetros electroquímicos a los cuales se hace referencia.



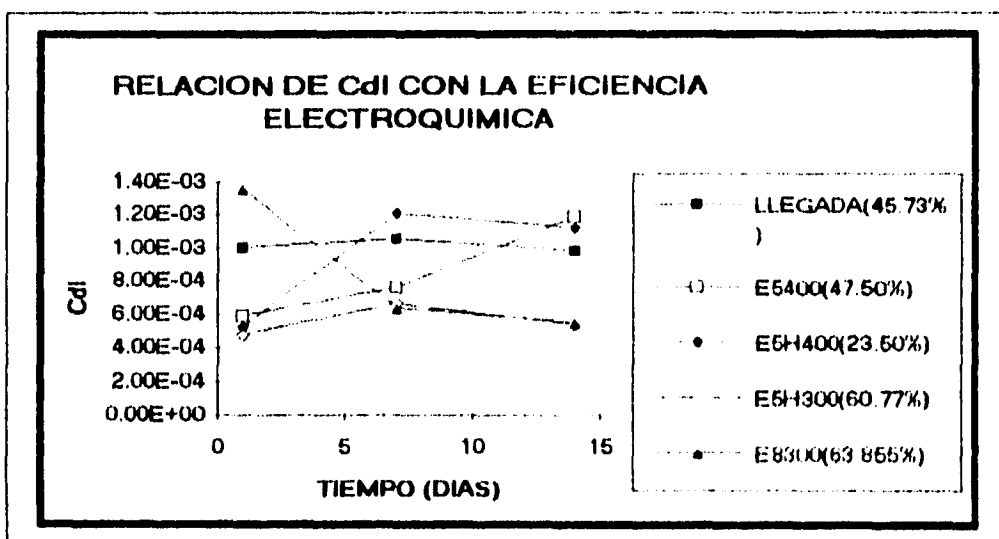
GRAFICA 4.4. VARIACION DE  $R_i$  CON RESPECTO AL TIEMPO DE PRUEBA



GRAFICA 4.5. VARIACION DE  $R_p$  CON RESPECTO AL TIEMPO DE PRUEBA.



GRAFICA 4.6. VARIACION DE Cp CON RESPECTO AL TIEMPO DE PRUEBA.



GRAFICA 4.7. VARIACION DE Cdi CON EL TIEMPO DE PRUEBA Y SU RELACION CON LA EFICIENCIA.

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

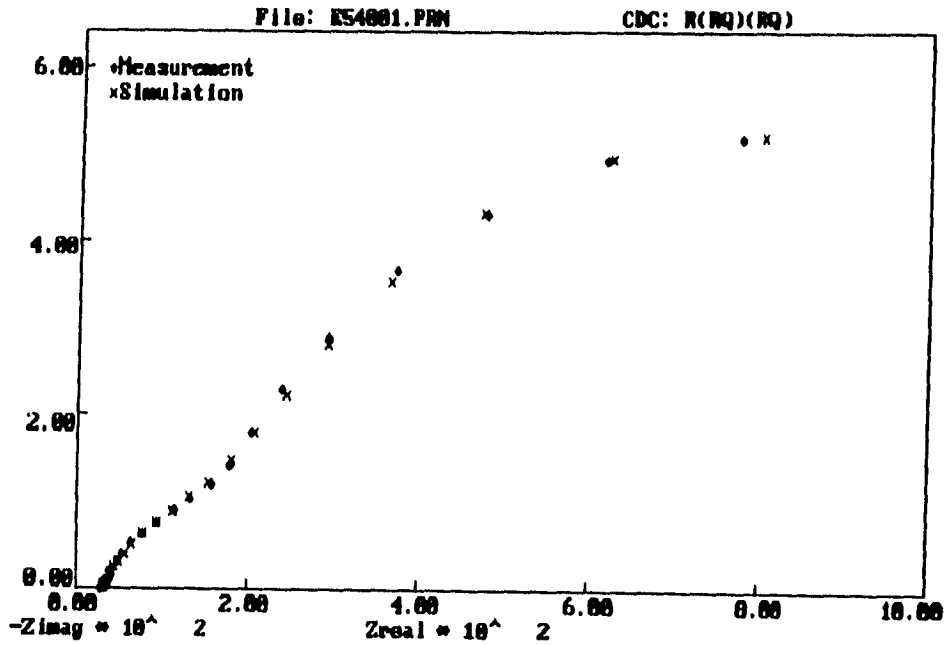
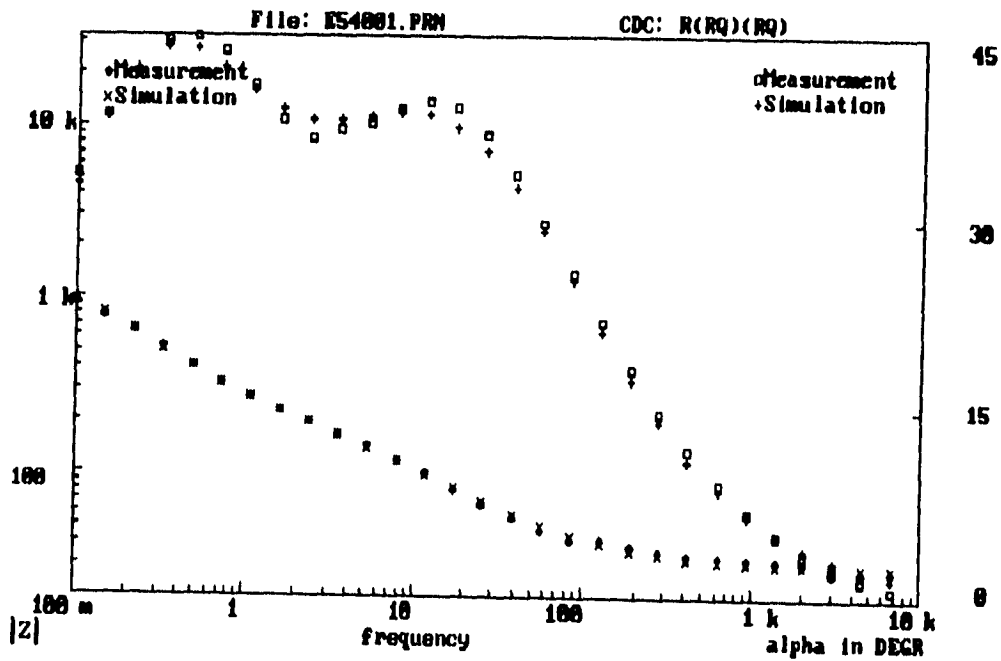


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ÁNODOS DE MAGNESIO

DIAGRAMA DE NYQUIST

DÍA 7:

File: E54007.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)

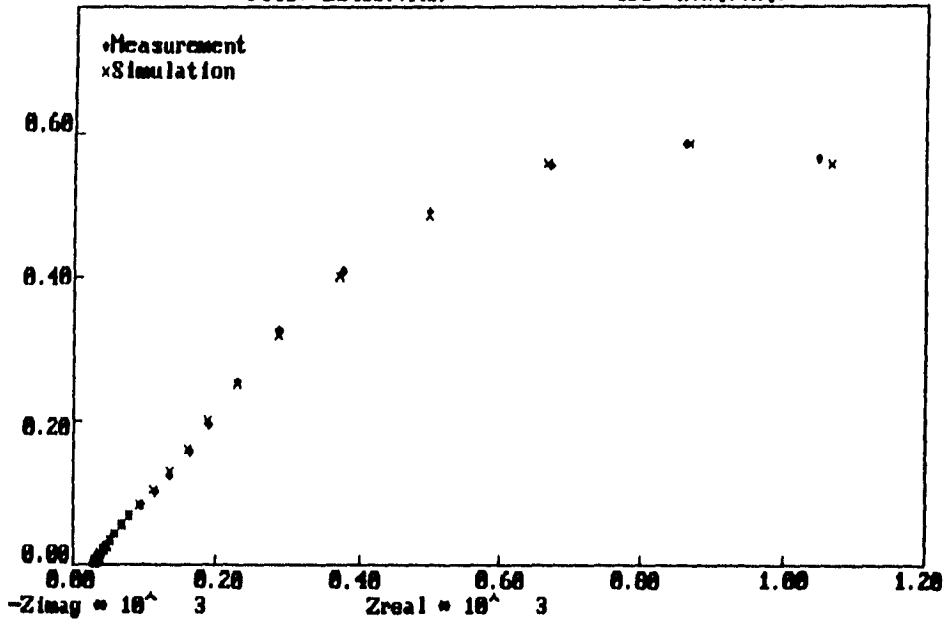
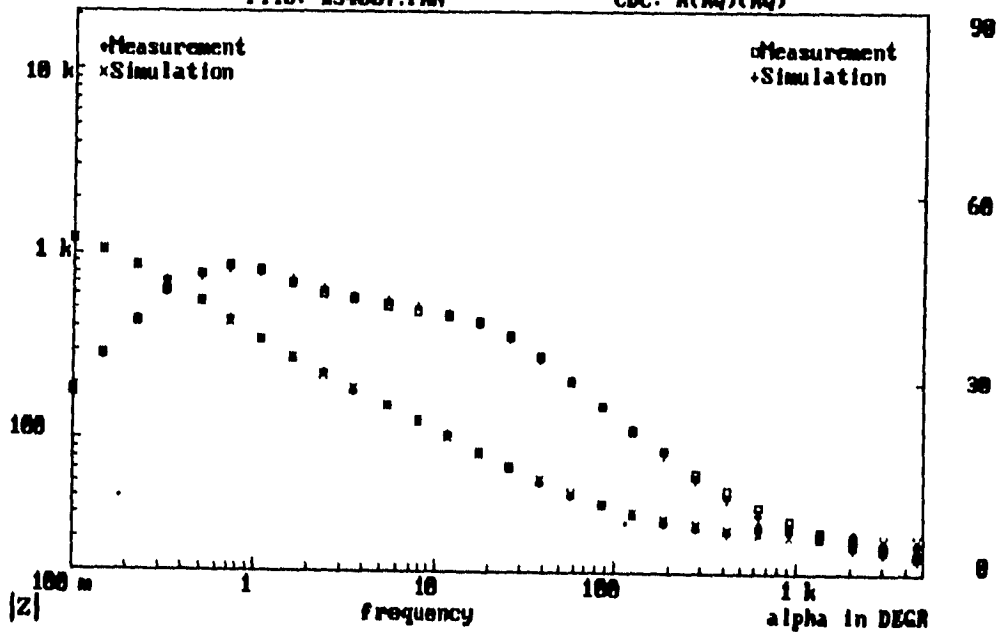


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE

File: E54007.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)





DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

PLA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

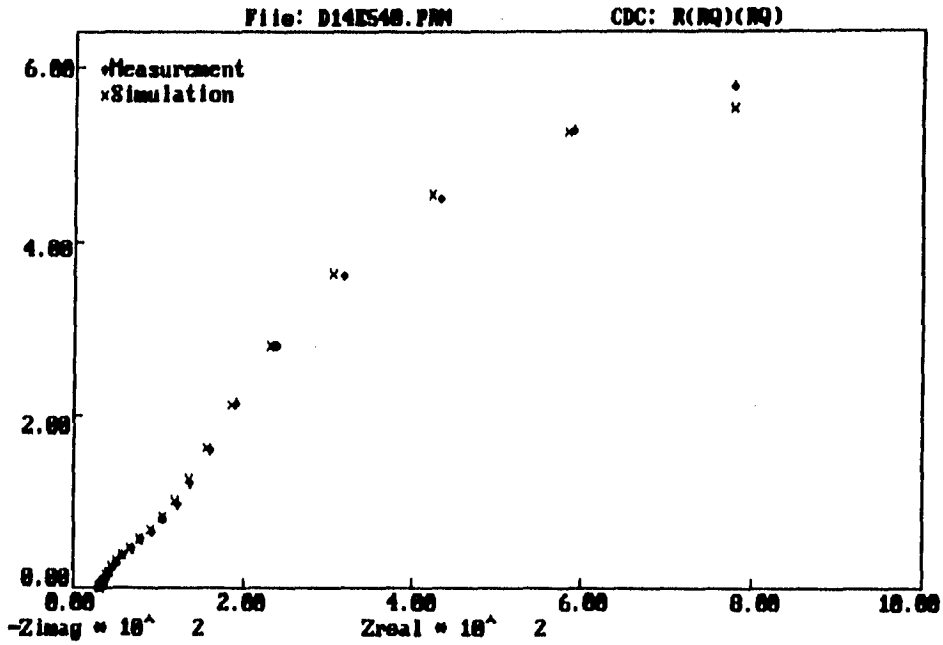
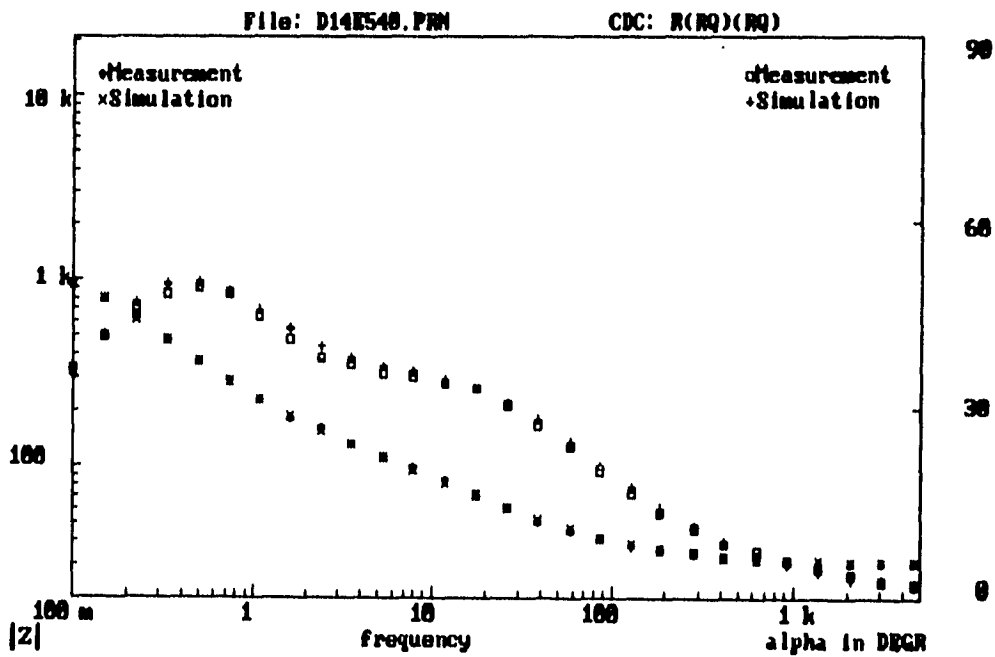


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



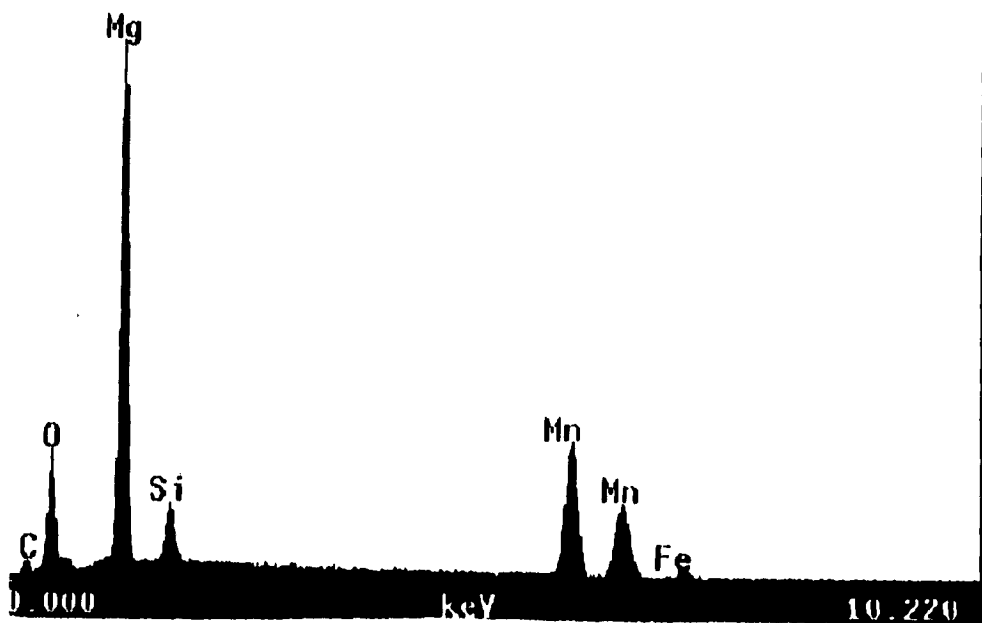
ANODO B5400



FOTO 7. MACRO-  
ESTRUCTURA. GRAN  
COLUMNAR.  
0.4X

VFS: 1700

Livetime: 191  
Deadtime: 13%



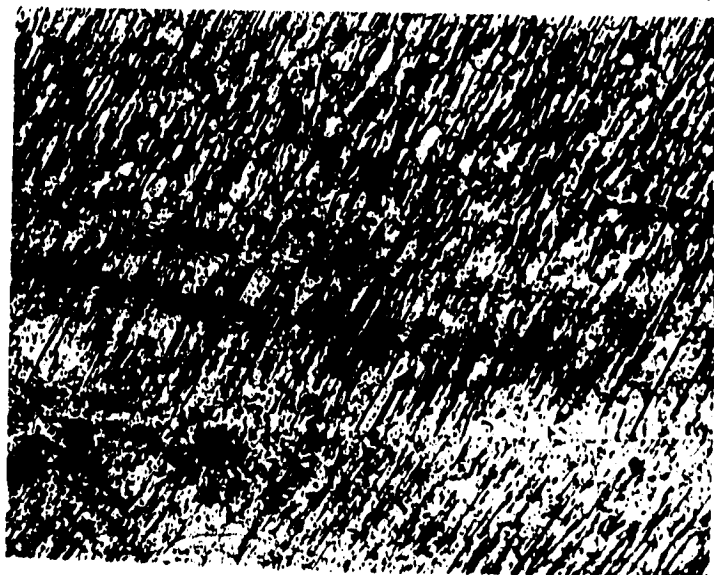
ANODO 135400

FOTO 8. MICRO  
STRUCTURA ASOC  
DA A UN ANO-  
DO ENVEJECIDO  
POR 0.5 h, A  
250°C. 100X

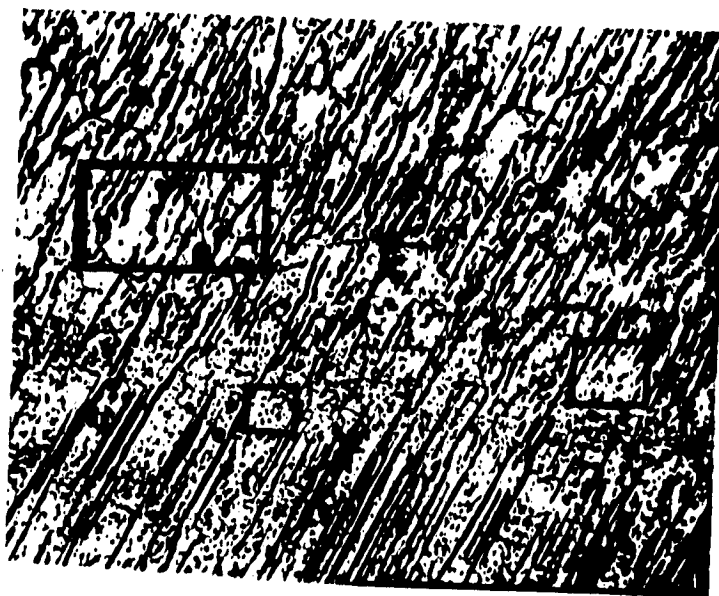


FOTO 9. SE  
OBSERVAN PREC  
PITADOS GRAN  
Y OTROS MAS  
PEQUEÑOS DISTR  
BUIDOS EN LA  
MATRIZ DEL  
GRANO COLUMNA  
200X.

ANODO E5400

FOTO 10. PREC  
TADOS MICROSC  
PICOS EN LA  
MATRIZ DEL  
GRANO COLUMNA  
250X.

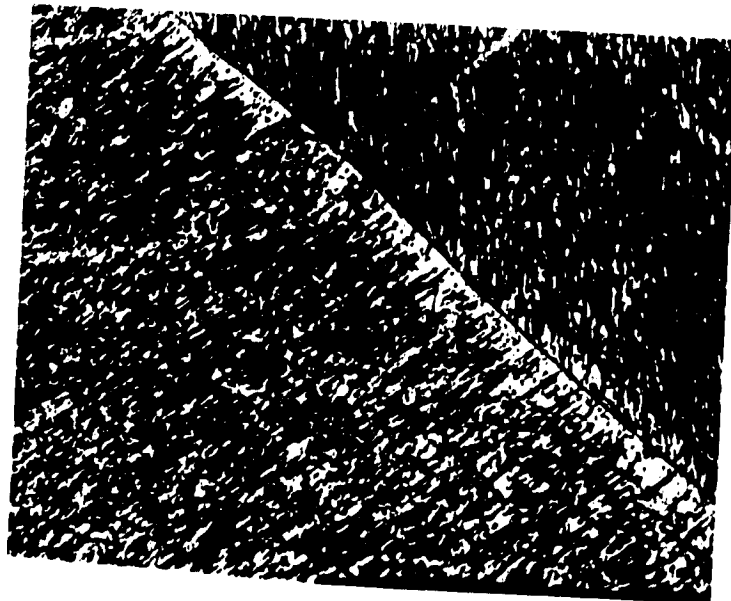


FOTO 11. LÍMI  
DE GRANO Y  
MICROSTRUCTU  
ASOCIADA AL  
ANODO E5400.  
50X.

### ANODO E5300

Se observan precipitados compuestos de Mn,Si y algunos contienen Fe, éstos precipitados, como se observa en la foto 12, son muy finos y se distribuyen en toda la matriz del grano columnar, el microanálisis reportó una segunda fase de Mn segregado alrededor de éstos precipitados; por lo que se podría decir que el Mn al segregarse en toda la matriz provoca que el Fe al ser más soluble en Mn que en Mg, pase a solución sólida y de ésta forma su efecto nocivo disminuye notoriamente y aumenta la eficiencia electroquímica. La eficiencia para éste ánodo fué de 52.77% (TABLA 1).

El valor de  $n_1$  (igual o cercano al valor de 1) nos indica -- que hay una capacitancia que corresponde a la doble capa electroquímica la cual tiene una resistencia a la transferencia de carga que va en aumento conforme pasan los días (ver TABLA 2), por lo que se podría pensar que la capa de hidróxido de magnesio sigue formándose y consolidándose día con día, aunque por otra parte los valores de  $R_p$  y  $C_p$  disminuyen, indicando que posiblemente la capa no está bien formada y no es muy adherente, lo cual se comprobó visualmente, por lo que habría que especular en que es lo que pasa con la película formada.

Tampoco se puede afirmar o negar que haya difusión a través de la capa porosa ya que los diagramas de impedancia no son muy claros en lo que a esto respecta.

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

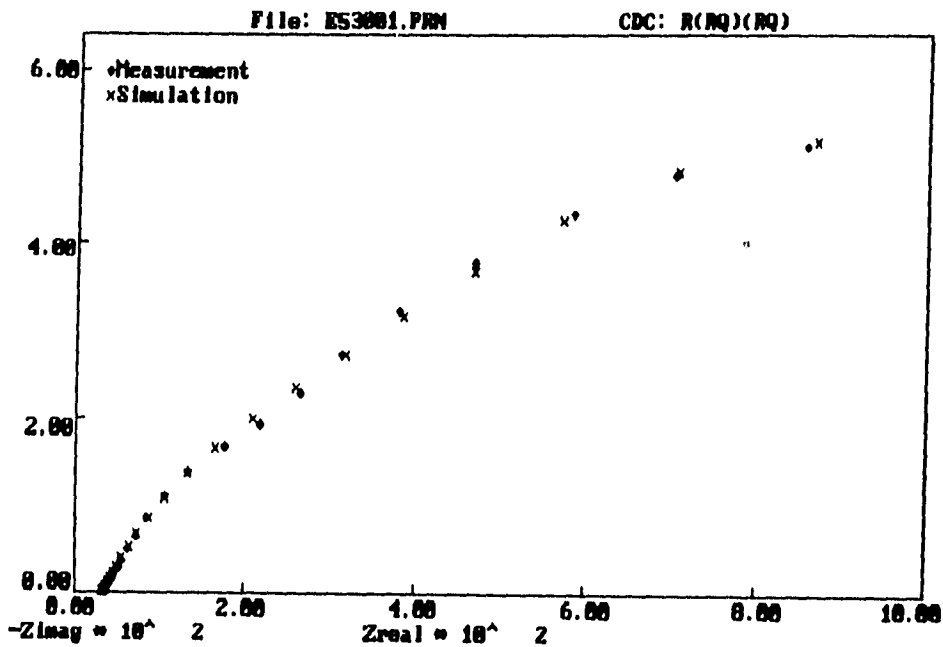
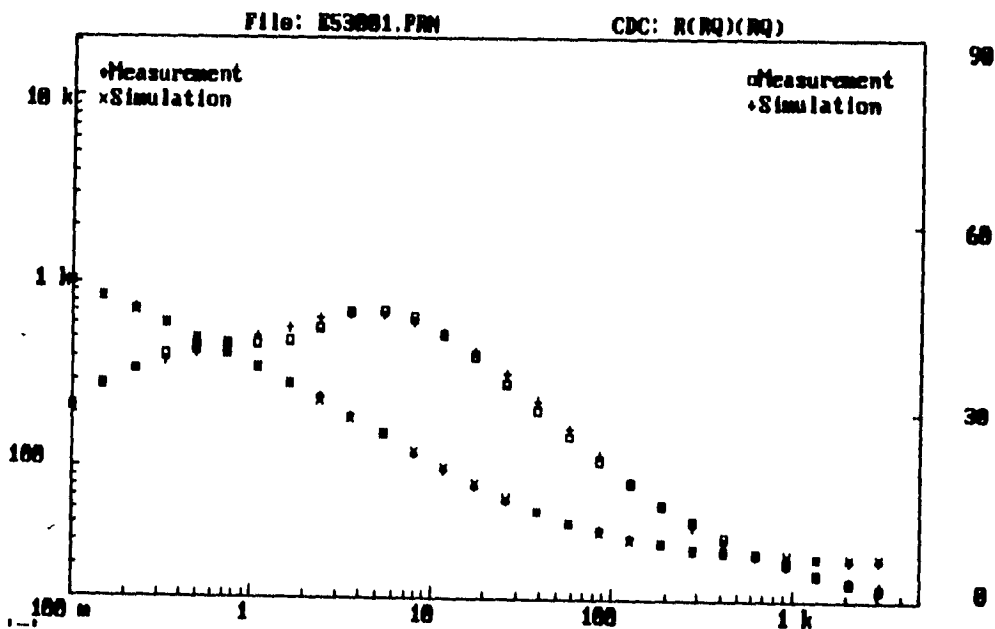


DIAGRAMA DE BODE Y ANGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIAGRAMA DE NYQUIST

DÍA 7:

File: E53007.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)

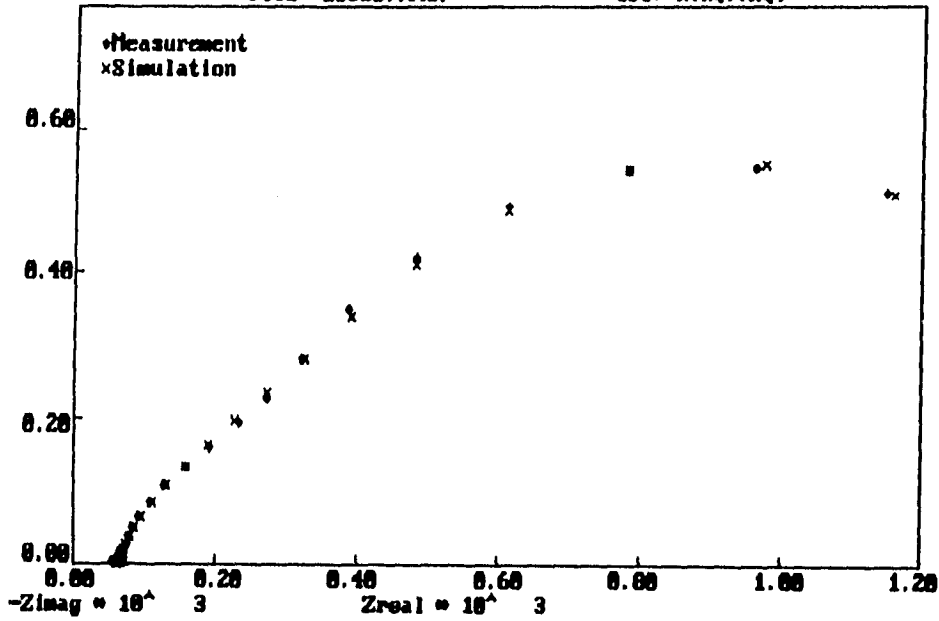
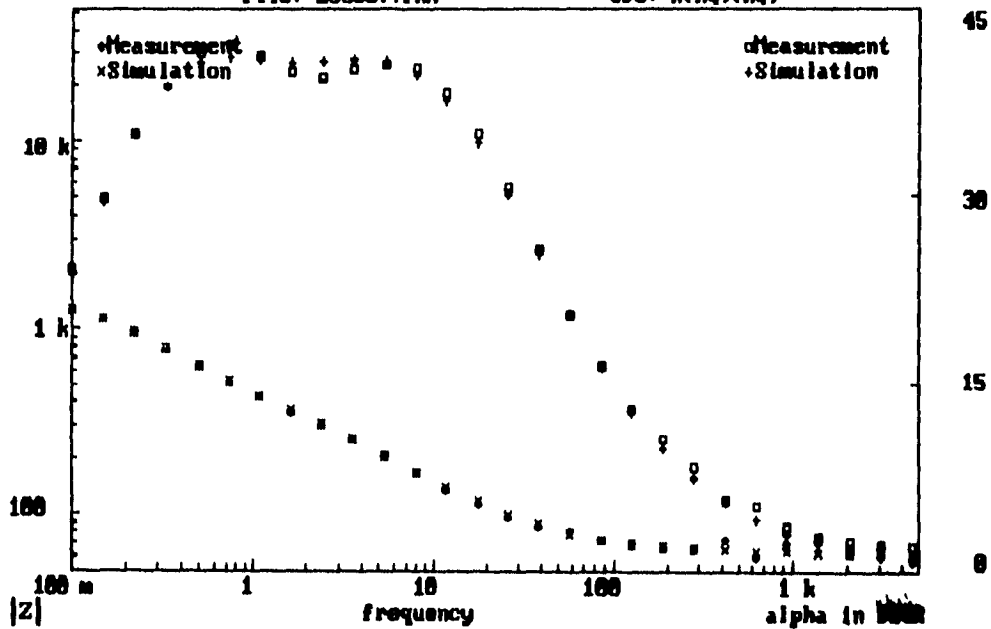


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE

File: E53007.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

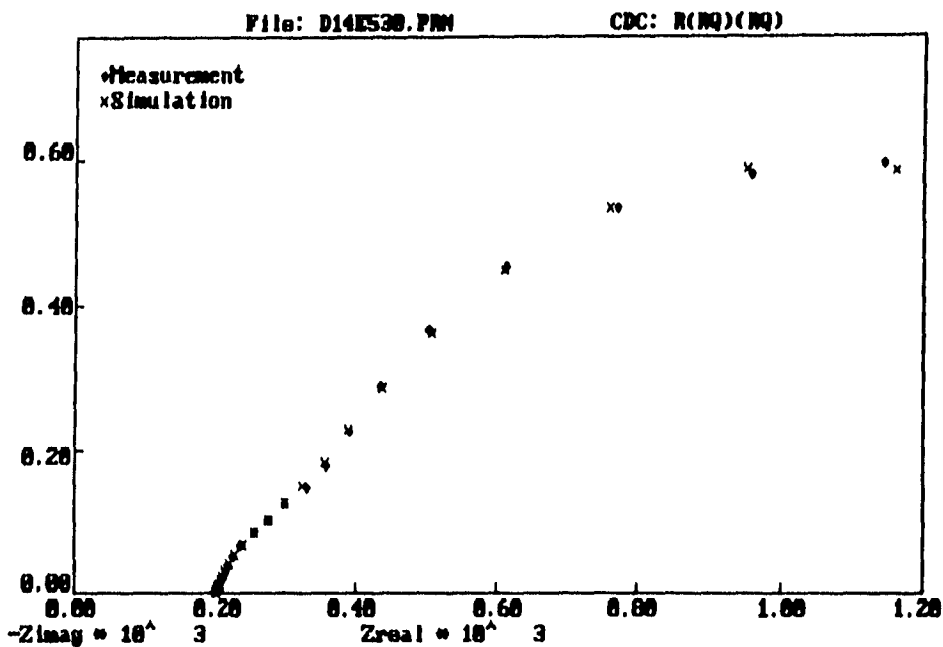
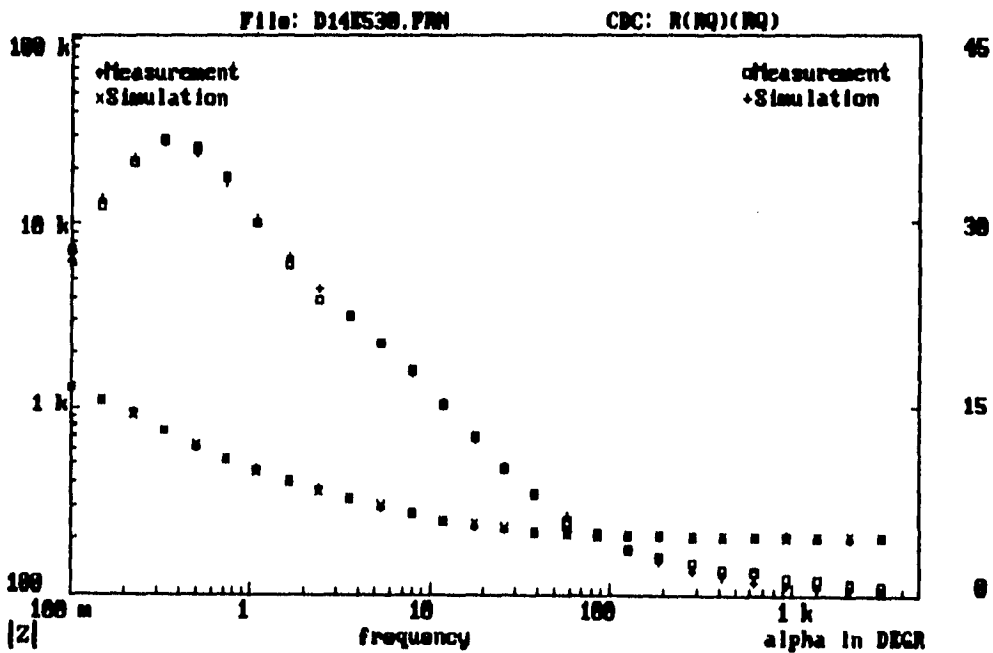


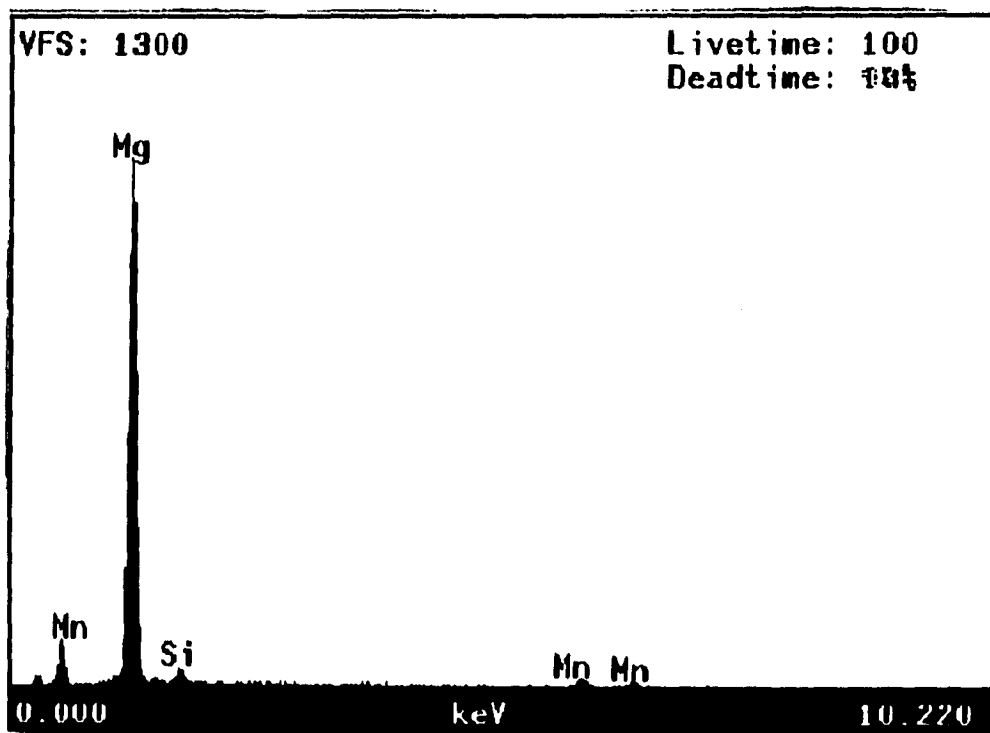
DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE





ANODO E5300

FOTO 12. MICRO-  
ESTRUCTURA ASOCI  
AL ANODO ENVEJEC  
DO POR 0.5 h y  
150°C. SE OBSERV  
PEQUEÑOS PRECIP  
DOS FINAMENTE  
DISTRIBUIDOS EN  
MATRIZ DENTRO DE  
GRANO COLUMNAR.  
100X.



### ANODO H5H400

Los granos columnares se observan, a simple vista, más anchos que los de llegada (foto 13).

Dentro de los granos columnares se observan muchos precipitados esféricos de tamaños variables, aunque predominan los más finos. El microanálisis reportó que se componían de Al, Mn y Fe.

Los precipitados se encuentran localizados tanto en la matriz como cerca de los límites de grano (fotos 14 y 15).

El diagrama de Nyquist nos indica un probable semicírculo en su primera parte (día 1 y 7) que sería debido a los productos de corrosión formados, posteriormente se aprecia una recta, que sería difusión a través de la capa porosa, más sin embargo, no se puede afirmar tajantemente que haya difusión, por lo que se sugeriría comprobarlo mediante un barrido a más bajas frecuencias, lo cual está limitado por el equipo empleado en éste estudio, o bien, mediante un modelo de Randles, graficando  $Z_f$  en las ordenadas contra  $\omega^{-1/2}$  en las abscisas, y si se obtiene una línea recta significa que hay difusión; ésto último no se encuentra contemplado en el presente estudio. Los valores de  $C_{dl}$  para éste ánodo son del orden de  $10^{-3}$  (milifaradios), es decir, valores altos; indicando que hay corrosión localizada y baja eficiencia electroquímica por consiguiente. Esto se corroboró al calcular la eficiencia que fué baja 23.50% (TABLA 1).

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

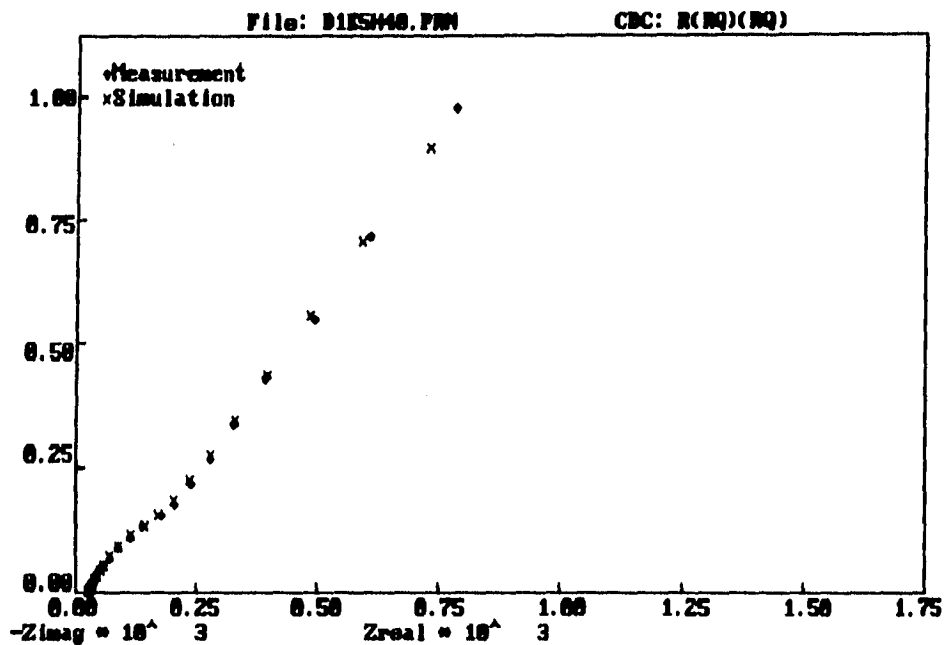
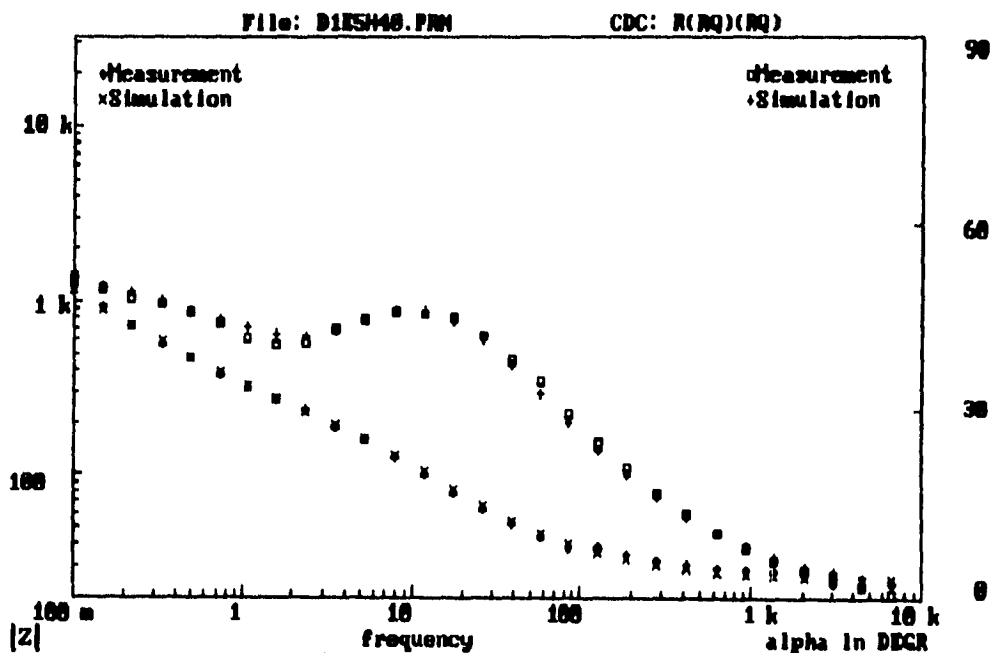


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

Fig. 7:

DIAGRAMA DE NYQUIST  
File: D7ESH40.PRN CDC: R(RQ)(RQ)

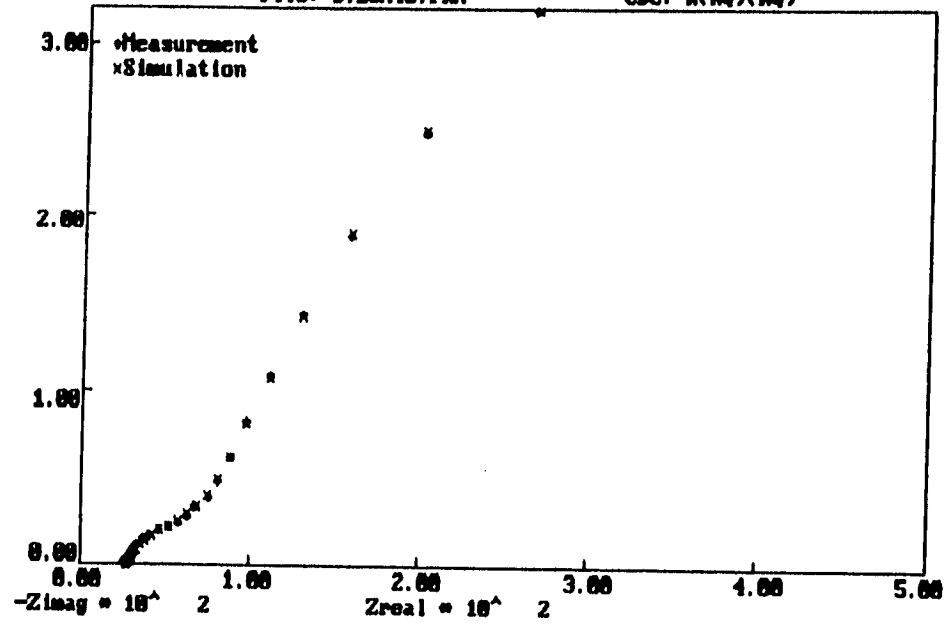
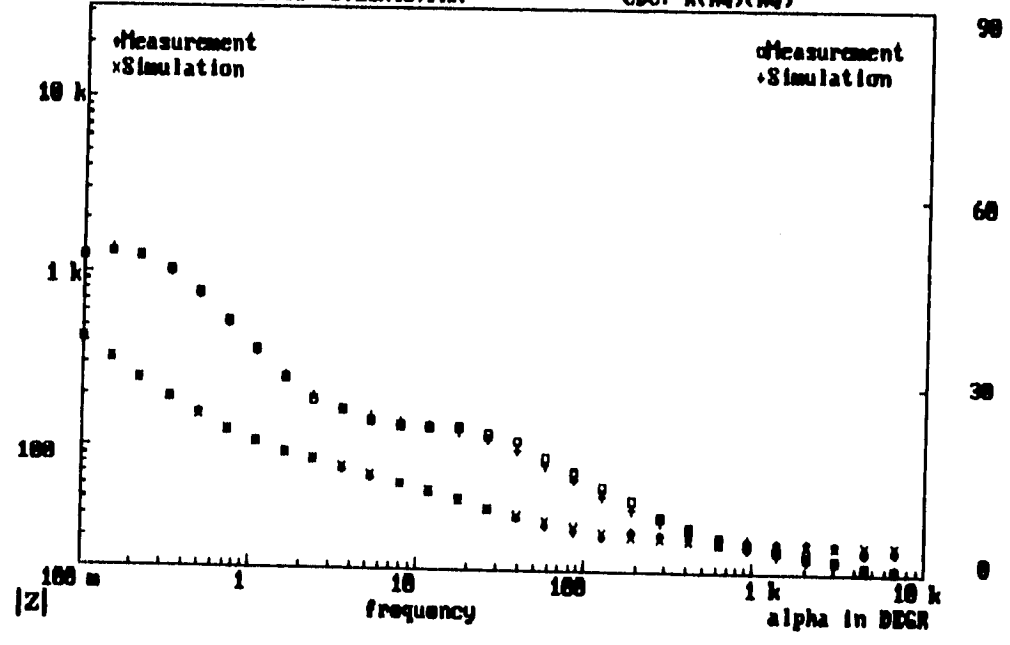


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE

File: D7ESH40.PRN CDC: R(RQ)(RQ)



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

FIG 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

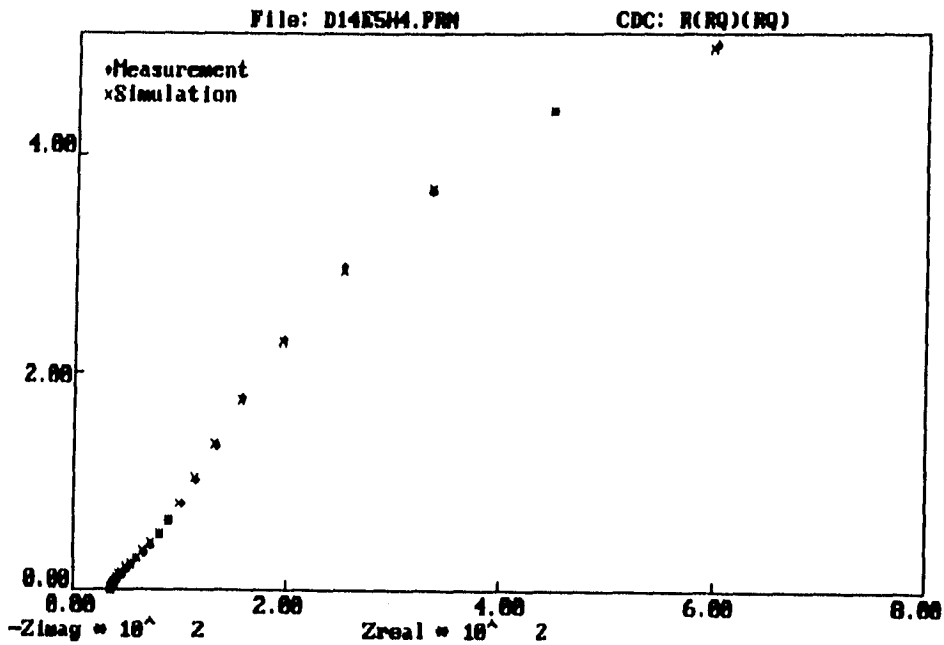
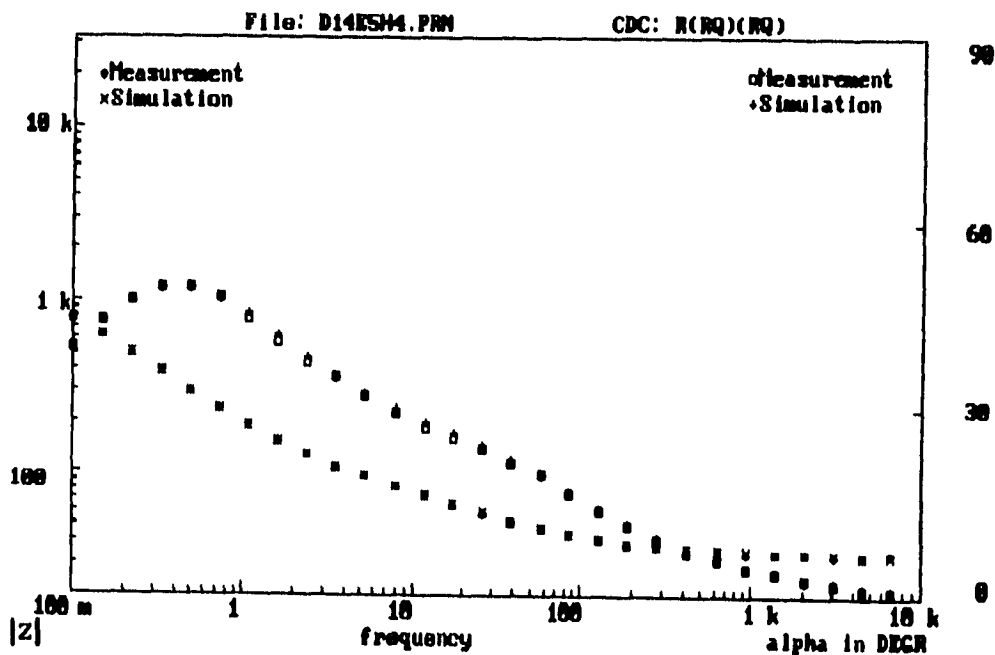


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



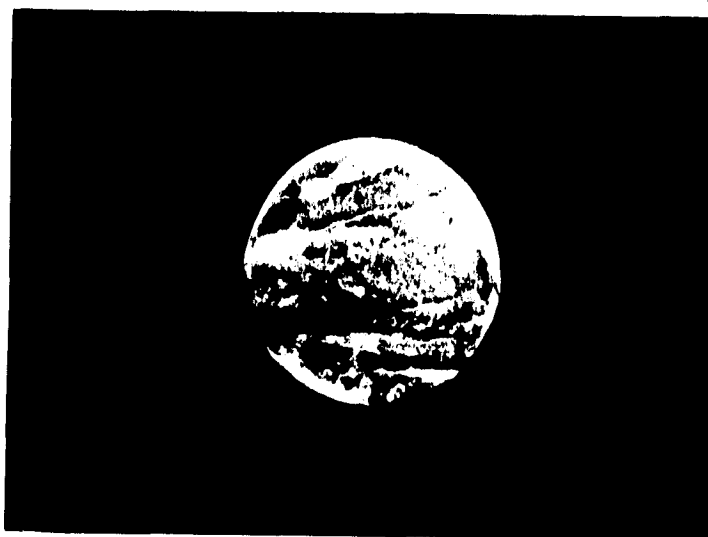
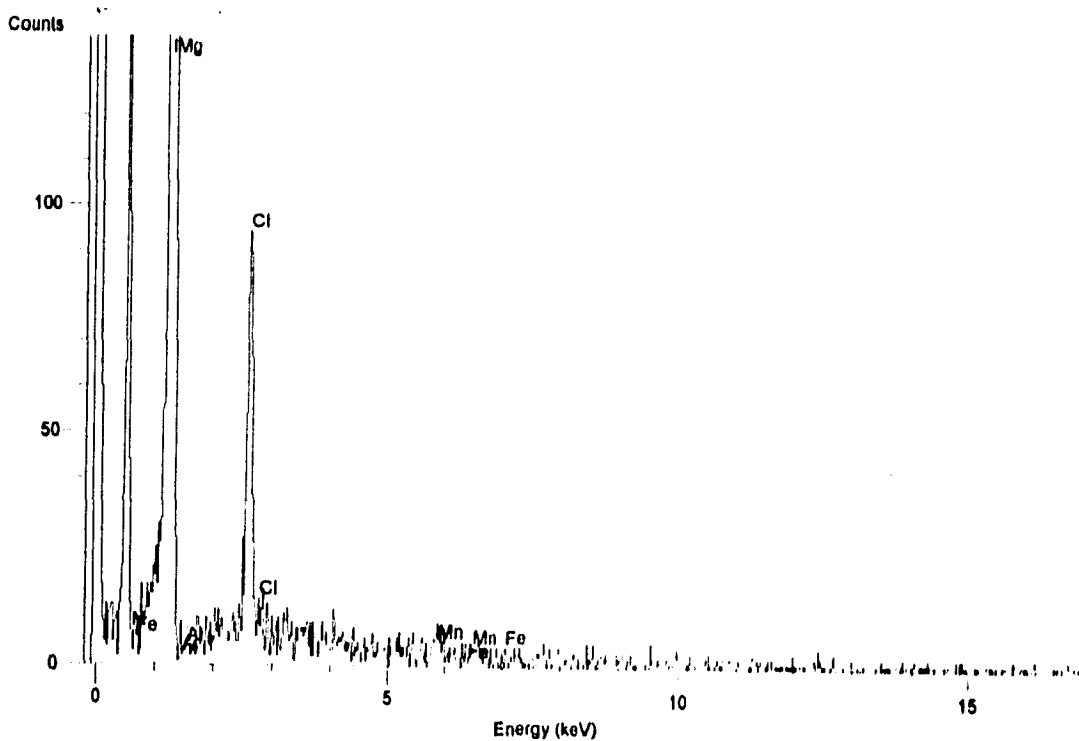
ANODO E5H400

FOTO 13. MACRO-ESTRUCTURA. SE APRECIA UN GRANO COLUMNAR MÁS ANCHO QUE EN LAS OTRAS PROBETAS (LLEGADA Y E5400). 0.4X



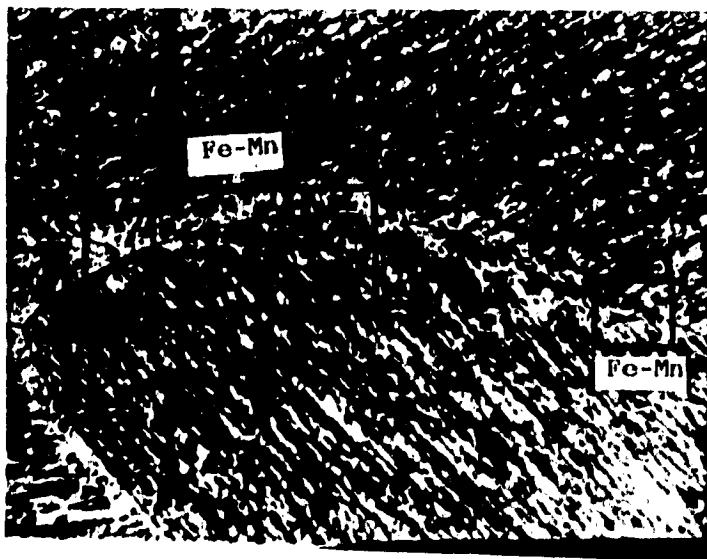
ANODO E511400

FOTO 14. GRANOS COLUMNARES CON PRESENCIA DE PRECIPITADOS DE Fe-Mn. 50X.

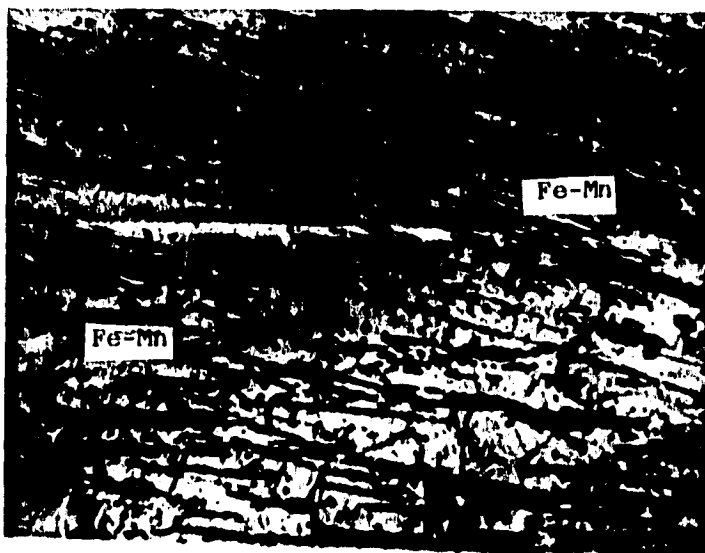


FOTO 15. DISTRIBUCIÓN DE LOS PRECIPITADOS EN EL GRANO COLUMNAR. 100X.

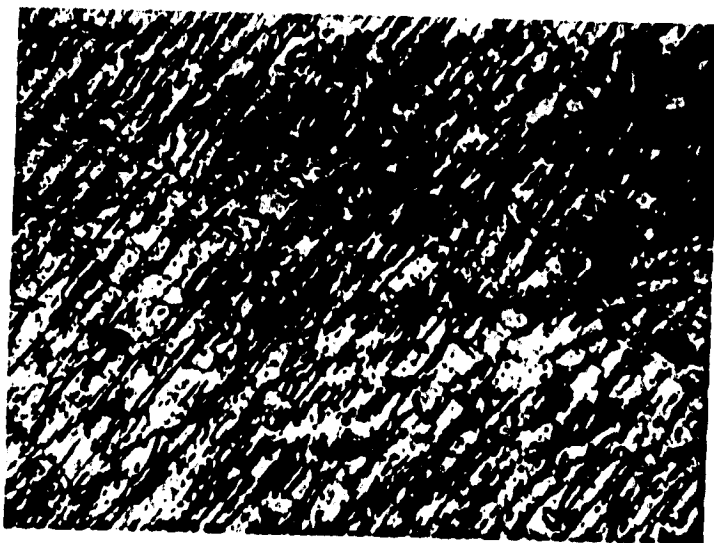
ÁNODO E511400

FOTO 16. MICRO-  
ESTRUCTURA  
CORRESPONDIENTE  
AL ÁNODO ENVEJE-  
CIDO POR 5h a  
250°C.  
100X.

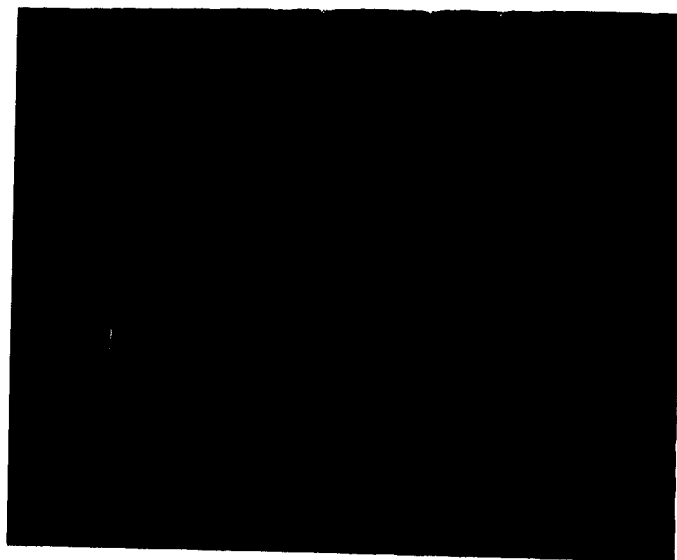
ÁNODO E511300

FOTO 17. ASPECTO  
DE LA MICROESTRUC-  
TURA DEL ÁNODO  
ENVEJECIDO POR 5h  
a 150°C.  
100X.



### ÁNODO H5H300

La microestructura de éste ánodo es parecida a las otras probetas envejecidas, en ésta probeta se observa una segregación dendrítica. El análisis de microsonda reportó presencia de precipitados compuestos de Mg, Al, Fe y Mn, éste último también se encontró segregado en segunda fase en la matriz del grano columnar y alrededor de los precipitados. Los precipitados de Mg-Al (específicamente  $Mg_{17}Al_{12}$ ) ubicados en el límite de grano favorecen al aumento de la eficiencia electroquímica, ya que contrario a los precipitados de Fe-Mn, éste compuesto le da al límite de grano -- carácter catódico y entonces la matriz se corroe (disuelve) más homogéneamente. Además el aluminio ayuda a incrementar la resistencia a la corrosión.

De acuerdo al diagrama de Nyquist (día 1 y día 7) parece haber una línea recta que sería indicativo de una difusión, en el día 14 se forma un semicírculo en lugar de la recta, por lo que se podría pensar en otro proceso distinto al de difusión, más sin embargo, y basándose en la interpretación de éstos diagramas, no es claro que haya difusión, habría que analizar mediante el modelo de Randles posiblemente para ver si se forma o no la línea recta. El valor de  $Cdl$  disminuye en un orden su valor con respecto al ánodo de llegada (ver TABLA 2), indicio de que la corrosión es más homogénea, lo cual es corroborado visualmente y con el aumento en la eficiencia electroquímica.

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

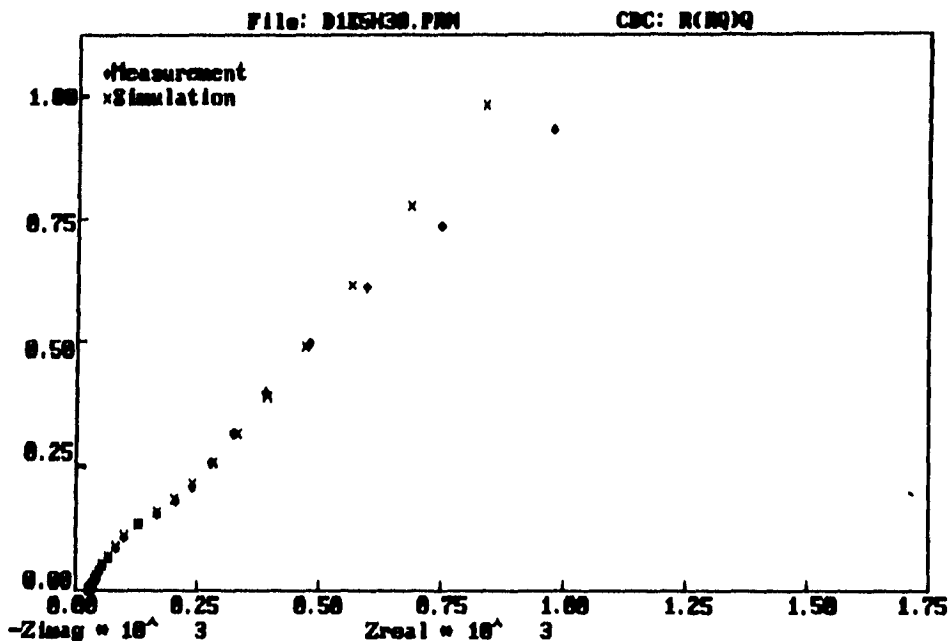
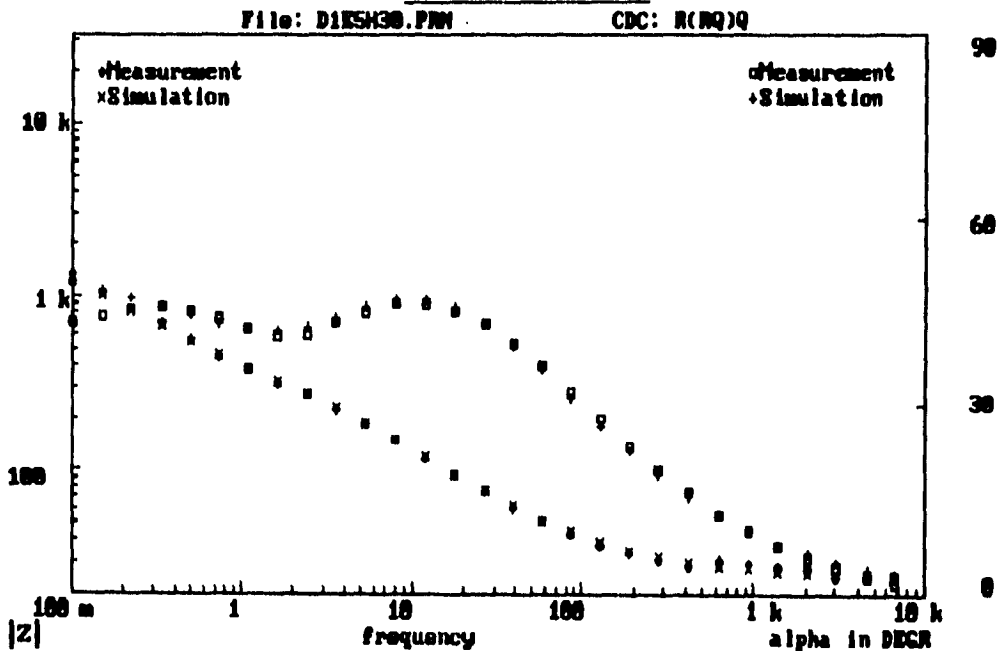


DIAGRAMA DE BODE

Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 7:

DIAGRAMA DE NYQUIST

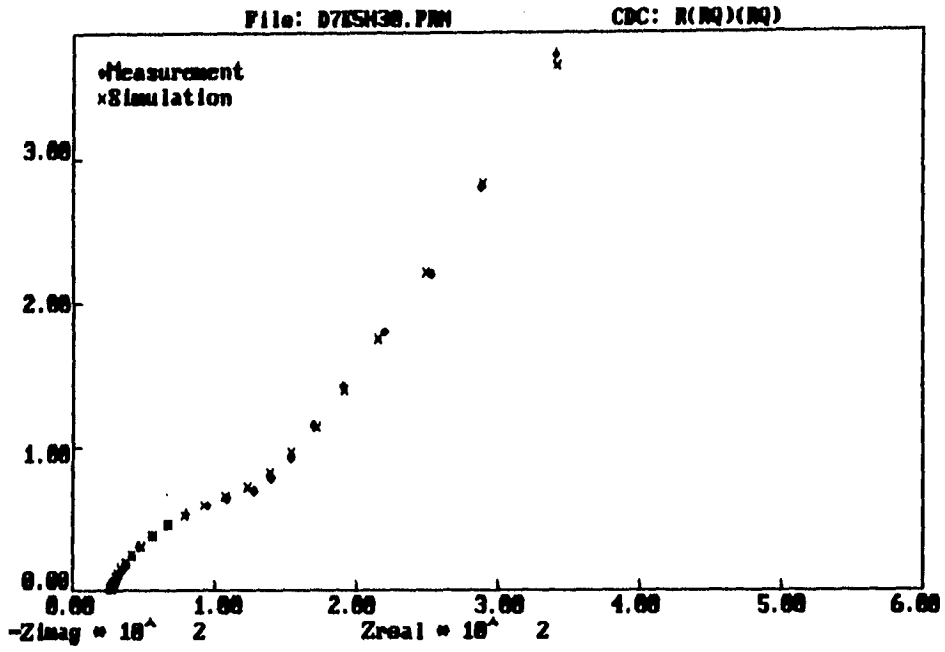
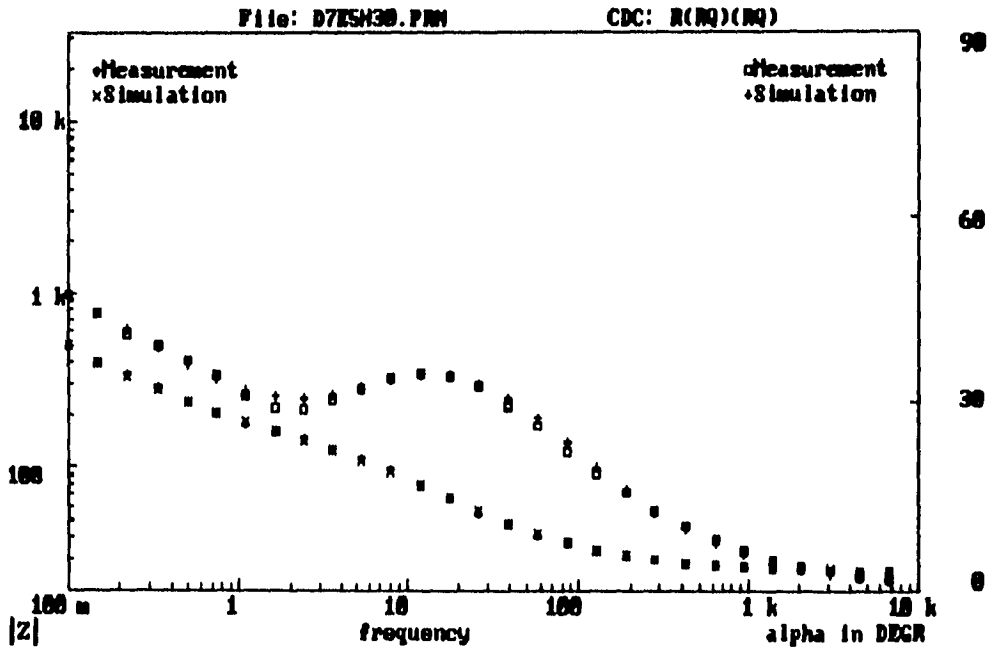


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

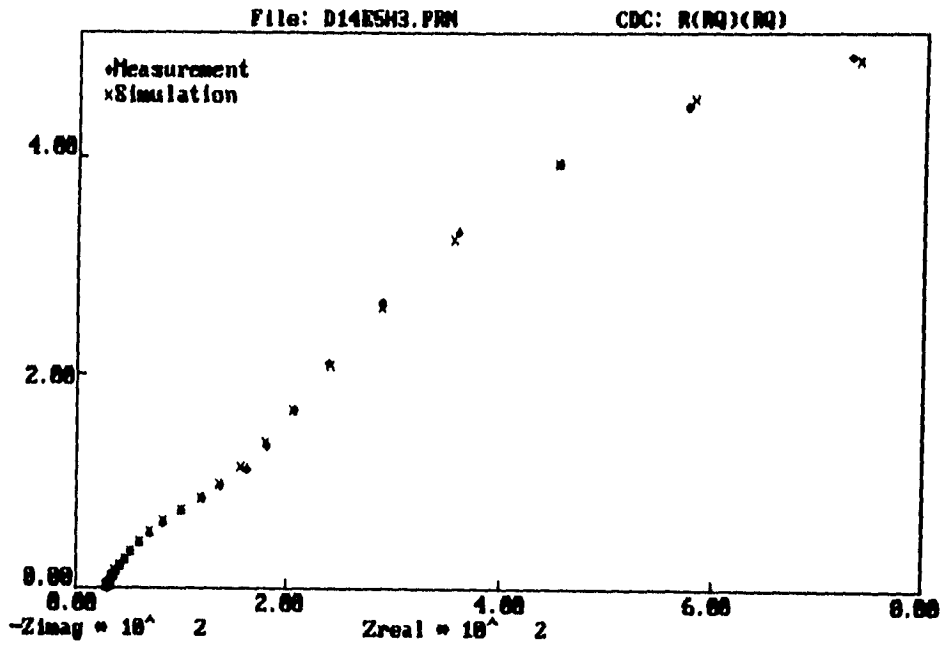
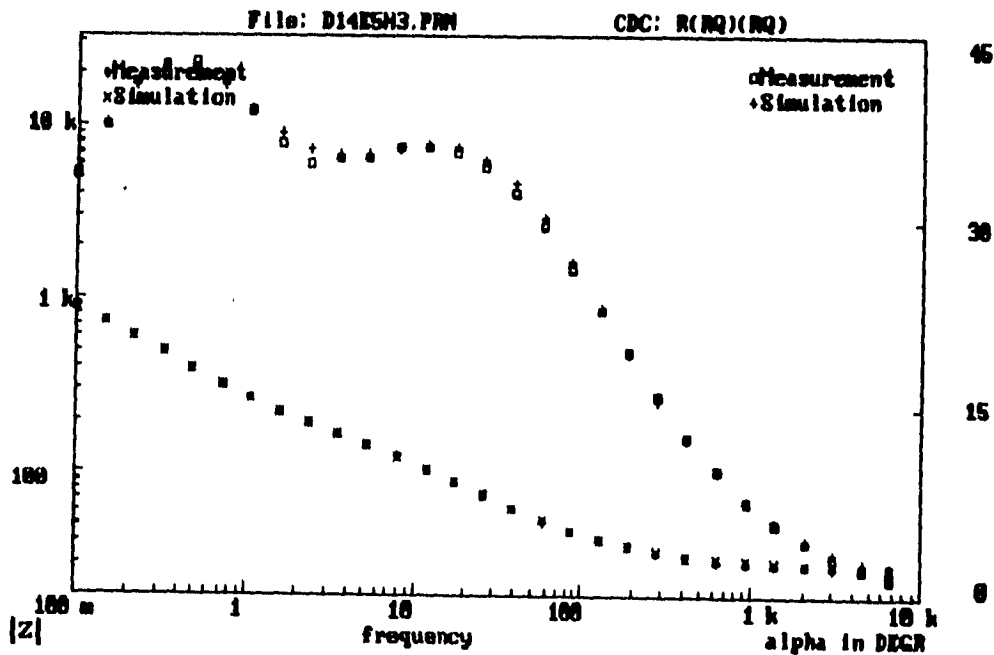


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



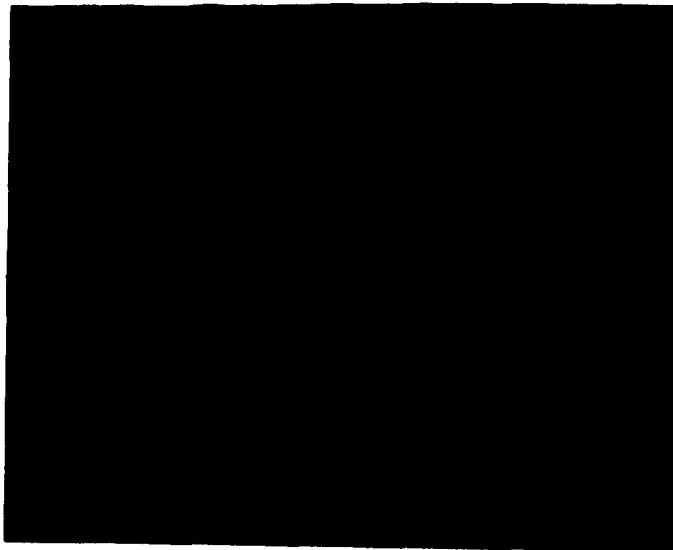
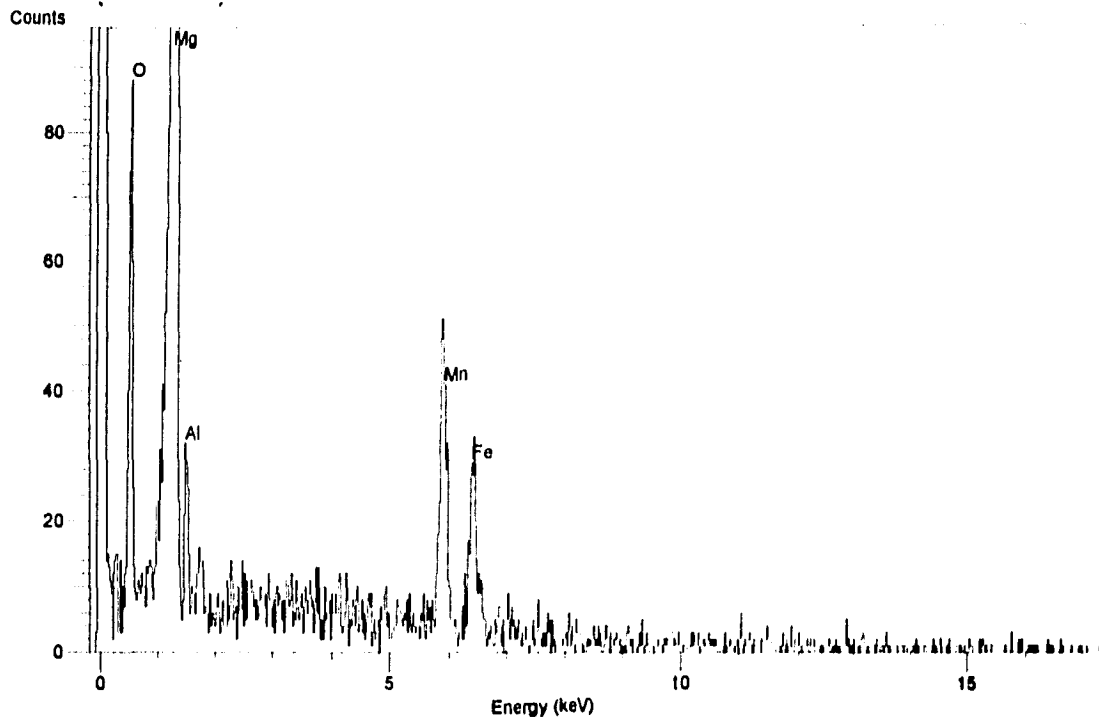
ANODO E511300

FOTO 18.  
SEGREGACIÓN  
DENDRITICA.  
PRESENCIA DE  
PRECIPITADOS  
400X.

### ÁNODO EB300

La microestructura correspondiente a éste ánodo mostró una serie de agujas con precipitados de Fe-Mn distribuidos en la matriz del grano columnar, éstos precipitados son muy pequeños --- (foto 19) en comparación con los precipitados de las probetas de llegada y algunas otras envejecidas.

El microanálisis realizado a éste ánodo nos indica la presencia de precipitados de  $Mg_{17}Al_{12}$  y Mn en segunda fase segregado en la matriz y la combinación de éstos elementos y compuestos ayuda al aumento en la eficiencia electroquímica. Este ánodo reportó la más alta eficiencia (TABLA 1) de 63.85%, comparándola con el ánodo de llegada el aumento en eficiencia fué de 18.12%.

Al igual que en los otros ánodos no se puede afirmar que haya un proceso de difusión a través de la capa porosa, pero tampoco se descarta, debido a que no es muy claro esto en los diagramas de impedancia. Los valores de Cdl disminuyen relativamente, lo -- que indica un ataque más homogéneo del ánodo y un aumento y por -- consiguiente influirá esto en la eficiencia electroquímica, la -- cual efectivamente aumenta. El valor de Cp aumenta también relativamente conforme pasa el tiempo, lo cual nos dice que las propiedades aislantes de la película formada no son tan buenas.

DIA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

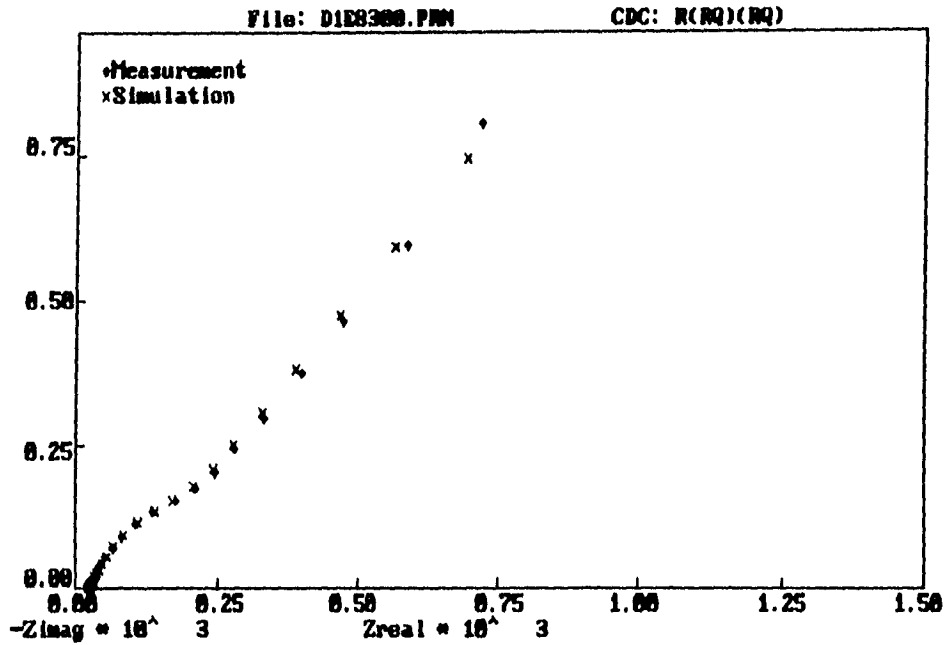
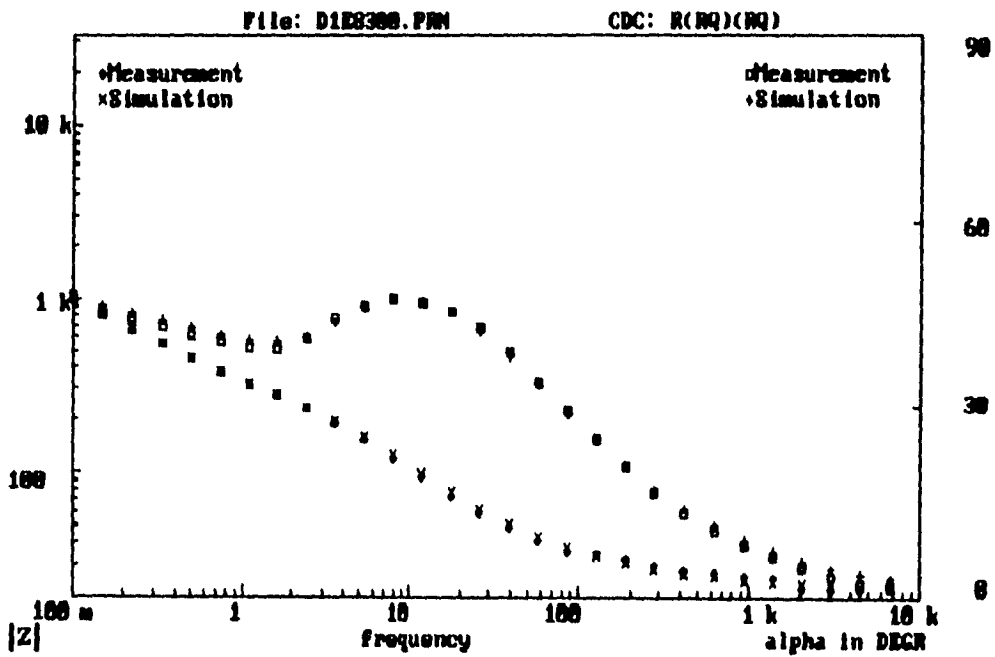


DIAGRAMA DE BODE Y ANGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 7:

DIAGRAMA DE NYQUIST

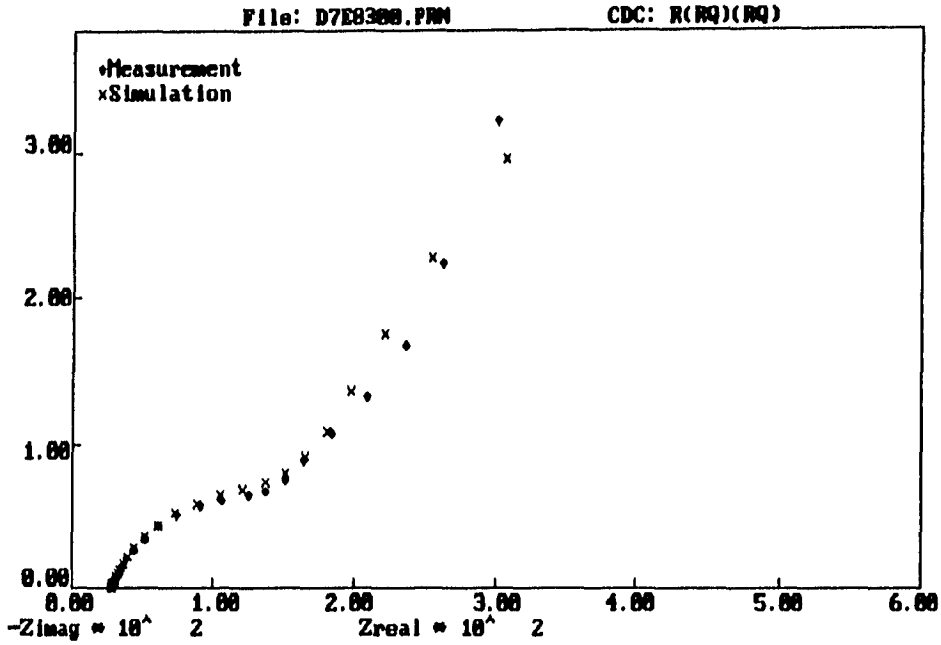
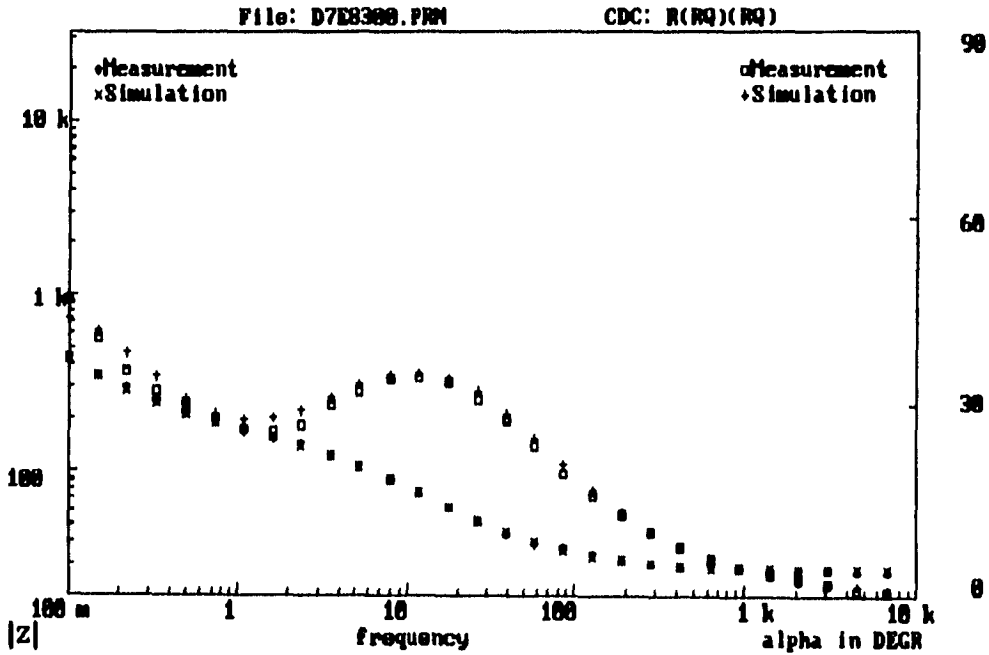


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE





DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

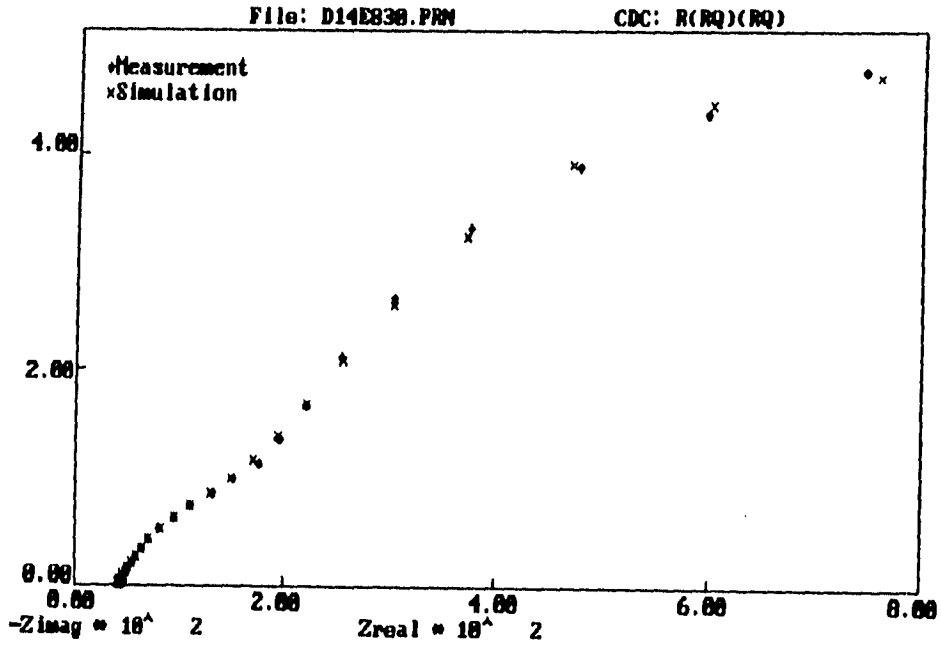
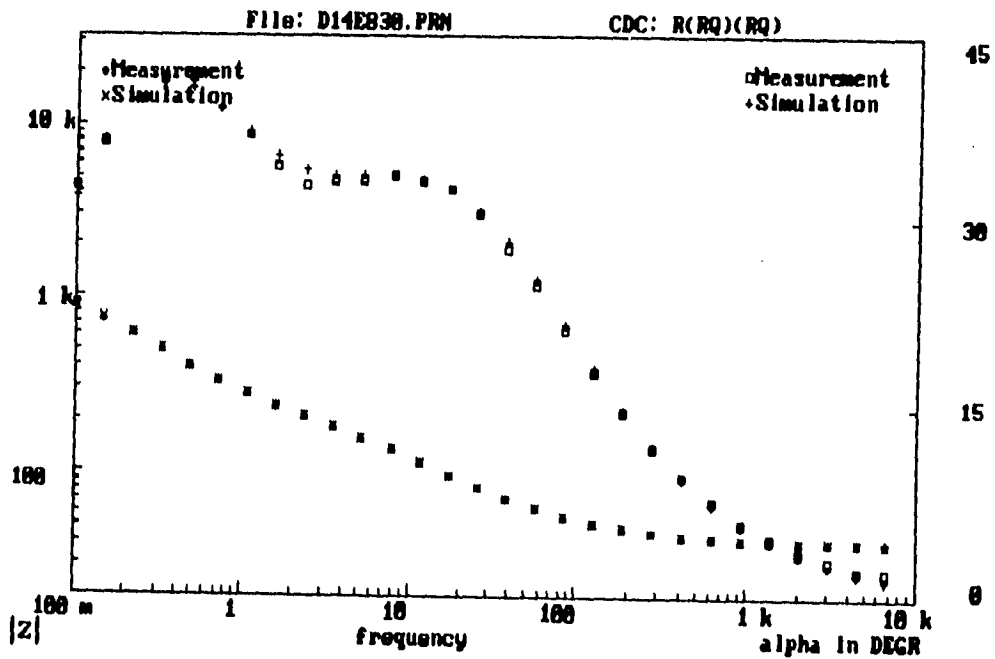


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



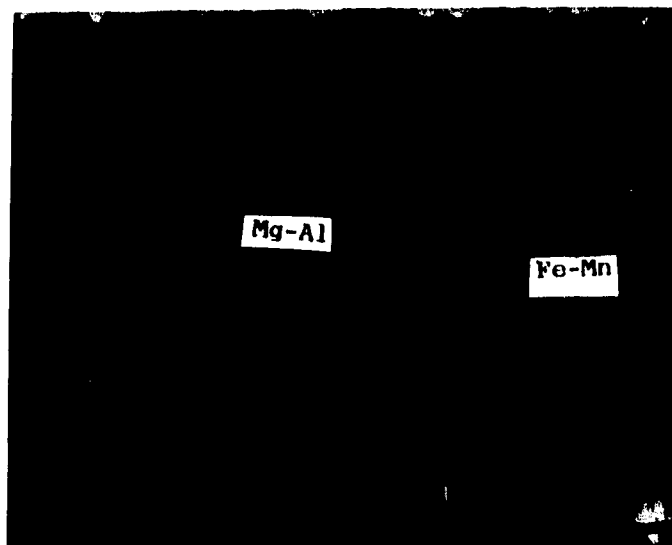
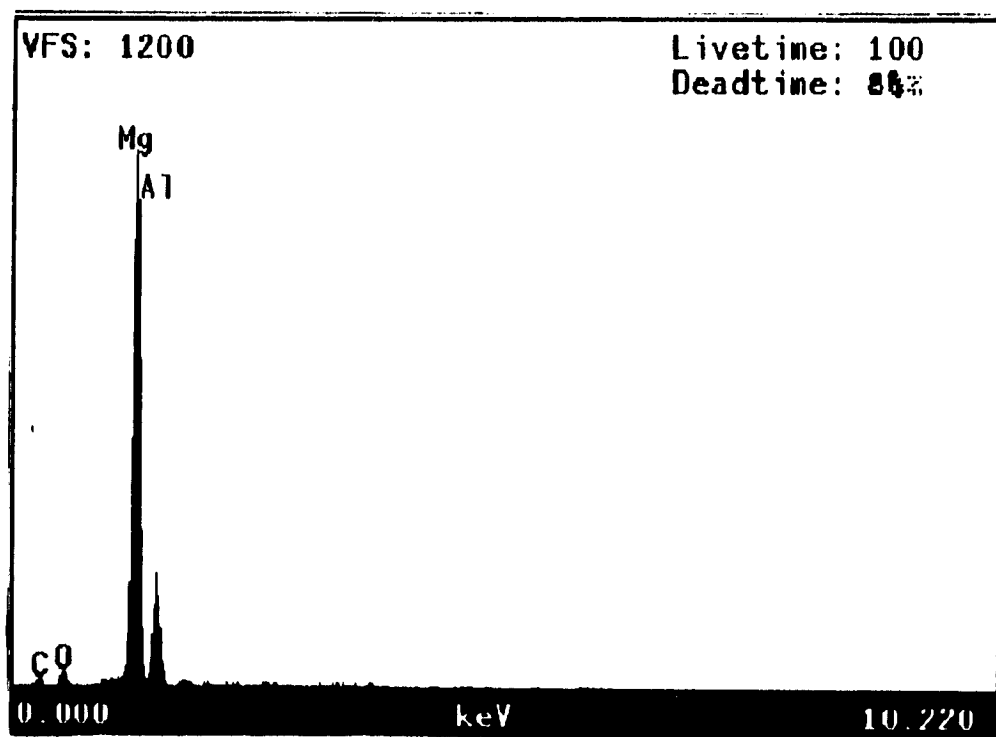
ANODO E8300

FOTO 19. MICRO-  
ESTRUCTURA  
ASOCIADA AL  
ÁNODO ENVEJECIDO  
POR 8h a 150°C.  
50X.



### ANODO R8400

Se presentaron maclas en éste ánodo y partículas insolubles de Fe-Mn. El microanálisis también reportó presencia de Ni y Cr, el primero es un elemento de aleación usado en éstos ánodos y el segundo proviene probablemente de la solución crómica que se usó para limpiar a los ánodos de los productos de corrosión.

Su eficiencia electroquímica fué muy baja 26.53%.

En los diagramas de Nyquist se aprecia lo que pudiera ser -- una recta, pero no se distingue bien, por lo que no se explica si hay o no difusión. El diagrama de Bode indica primero la resistencia al electrolito y posteriormente una capacitancia. La  $R_t$  para éste ánodo aumenta considerablemente del día 1 al día 14 y la --  $C_{dl}$  asociada a ésta aumenta ligeramente debido a una corrosión heterogénea la cual contribuye a que el ánodo presente una baja eficiencia electroquímica, y así resultó ser; reportando una eficiencia de 26.53% (TABLA 1).

La resistencia de la capa porosa disminuye notoriamente del día 1 al día 14 (ver TABLA 2), lo cual indica la falta de compactabilidad de la misma.

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

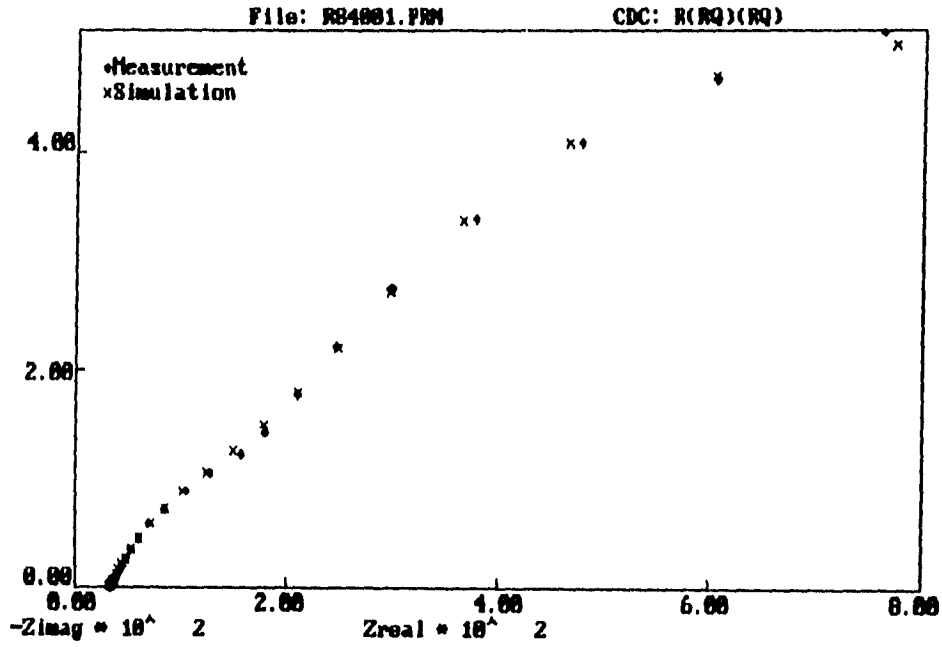
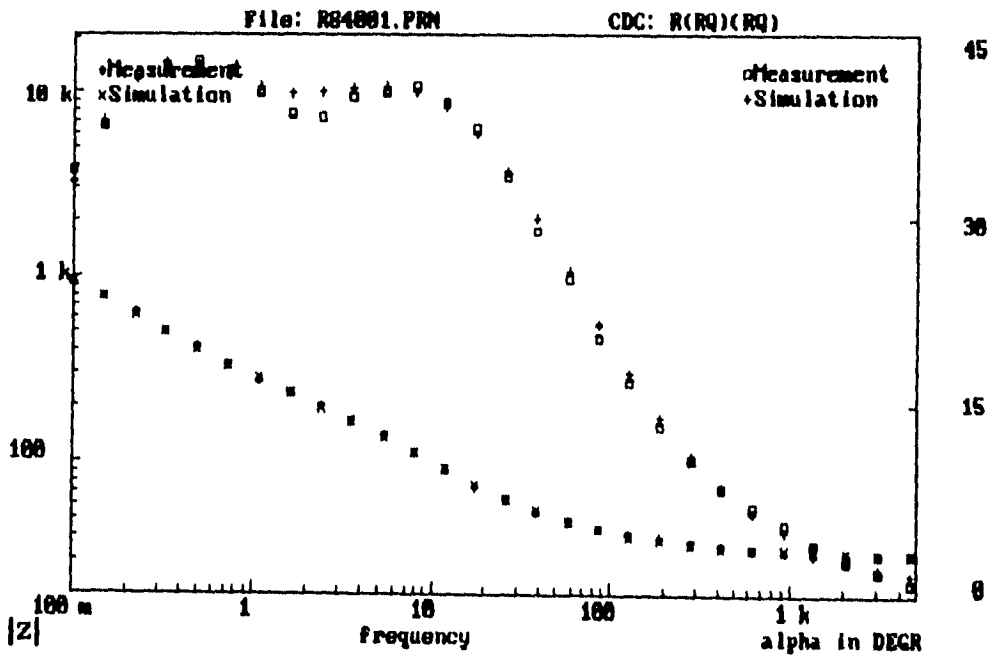


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DÍA 7:

DIAGRAMA DE NYQUIST

File: RB4887.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)

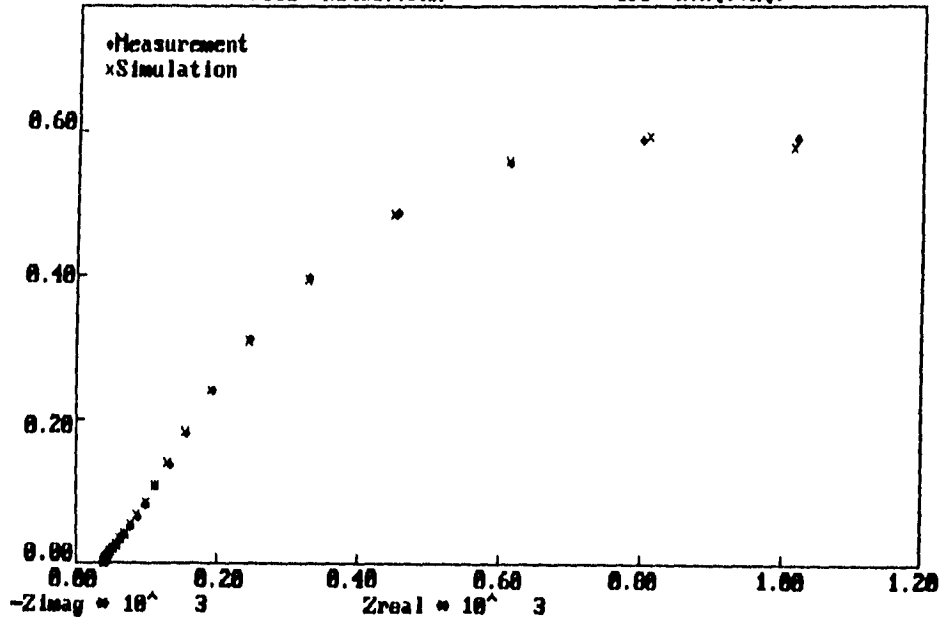
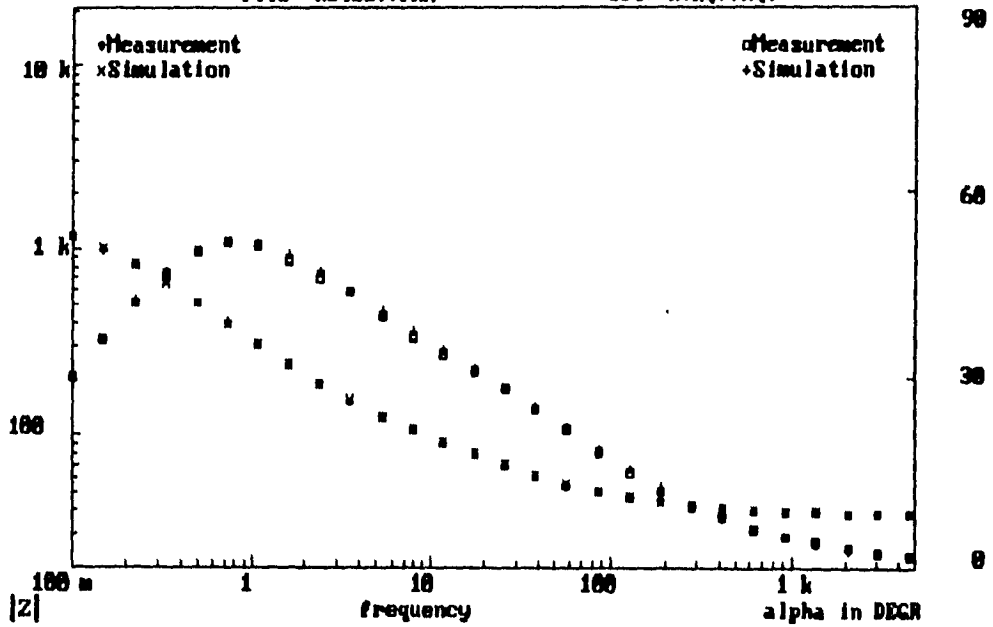


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE

File: RB4887.PRM

CDC: R(RQ)(RQ)



DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA DE LOS ANODOS DE MAGNESIO

DIA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

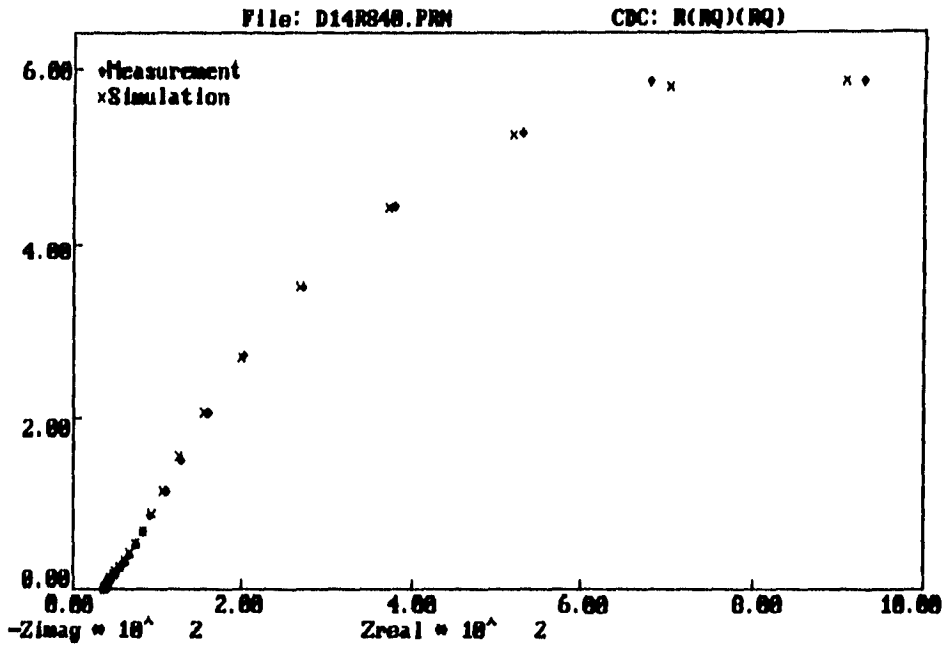
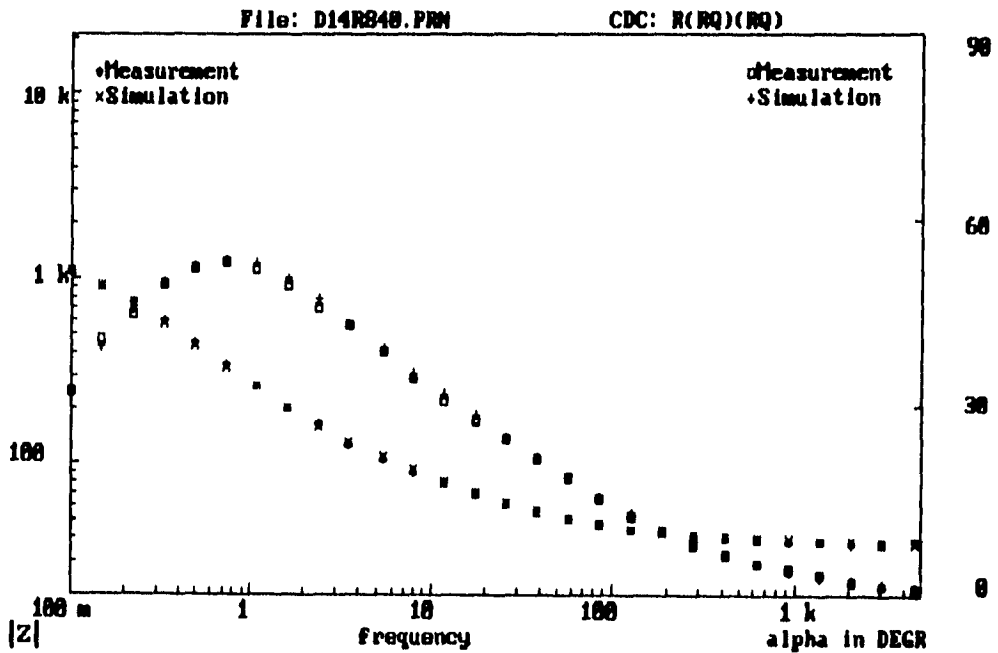


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



ANODO R8400

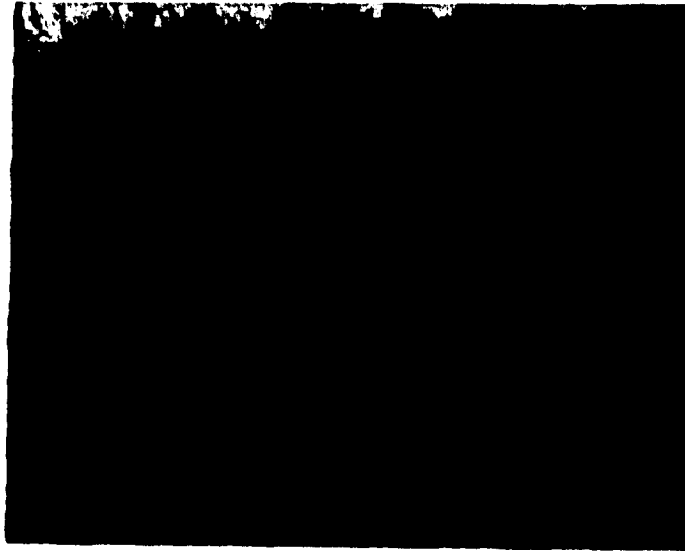
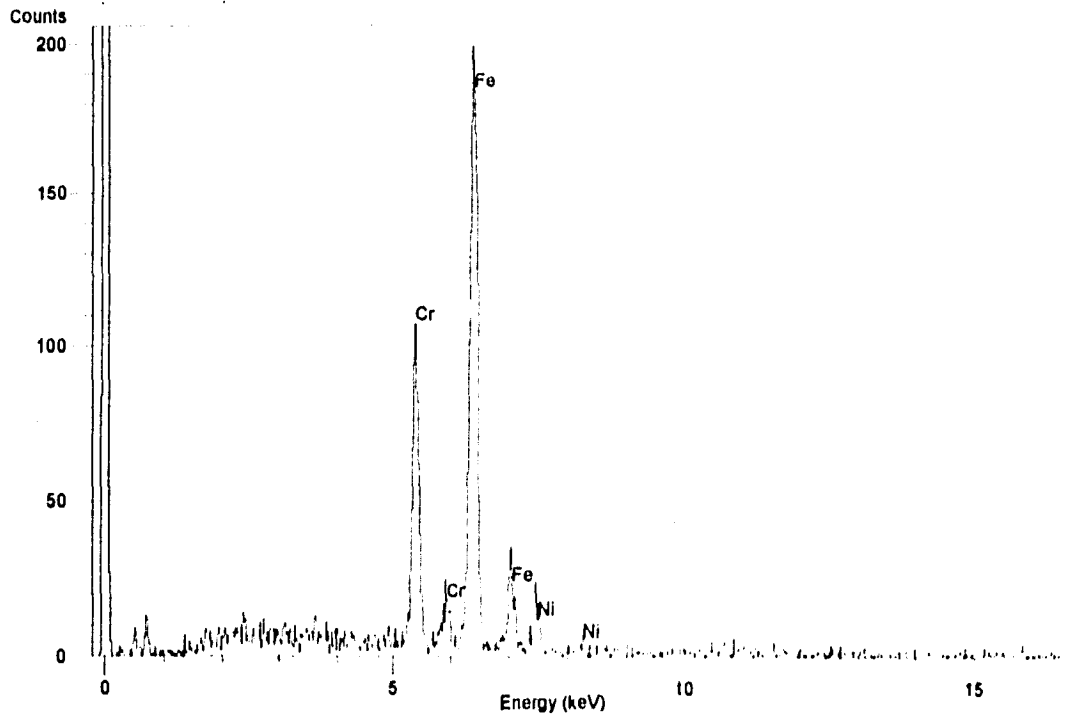


FOTO 20. SE APRECIAN  
ALGUNAS MACLAS. Y  
PARTICULAS INSOLUBLES.  
100X.



### ANODO N8400

Se observan granos columnares y dentro de ellos hay presentes gran cantidad de partículas pequeñas y otras de un tamaño mayor. La "subestructura" dentro del grano columnar es parecida a las otras muestras. En la foto 21 se puede ver como cambia la microestructura de un grano a otro. Este cambio de microestructura pudiera tal vez afectar a la eficiencia electroquímica del ánodo, la cual fué muy baja (10.42%).

La microsonda reportó precipitados de Fe-Mn en gran cantidad principalmente cerca de los límites de grano, por lo cual la eficiencia es muy baja. También hubo presencia de partículas de .Mg-Al

Lo mismo que en los ánodos anteriores: no se puede afirmar -- que se presente el proceso de difusión a través de la capa porosa el diagrama de Bode indica una capacitancia, pero a bajas frecuencias parece haber un cambio de pendiente. El diagrama de Nyquist indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga -- del día 1 al 14. La  $C_{dl}$  baja un orden de magnitud su valor en el día 14 (ver TABLA 2) lo cual se puede deber al tipo de corrosión presente en éste ánodo, la cual fué heterogénea (localizada). La  $R_p$  (resistencia de la capa porosa) disminuye su valor del día 1 -- al día 14, probablemente se deba a que se disuelve la capa de productos formada sobre la superficie del ánodo. El valor de  $C_p$  es -- alto (orden de milifaradios), por lo que la capa formada no tiene buenas propiedades aislantes.



DÍA 1:

DIAGRAMA DE NYQUIST

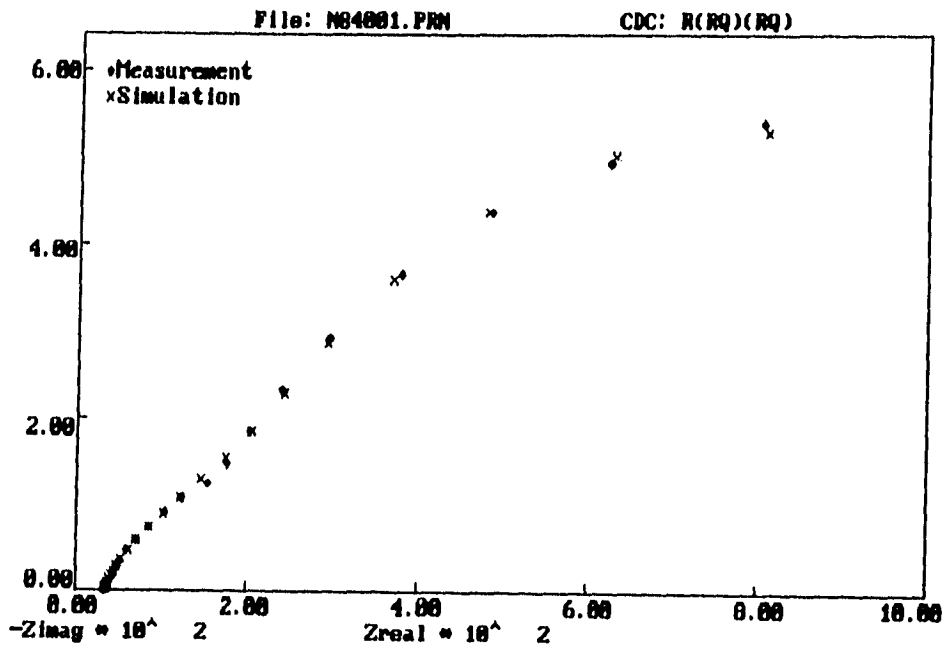


DIAGRAMA DE BODE Y ANGULO DE FASE

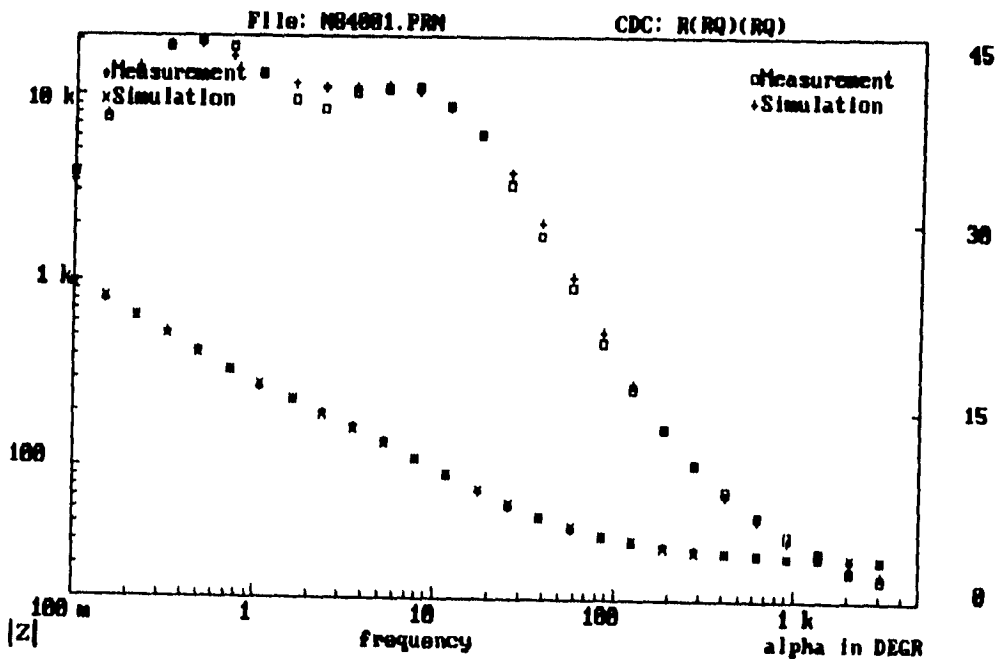


DIAGRAMA DE NYQUIST

DÍA 7:

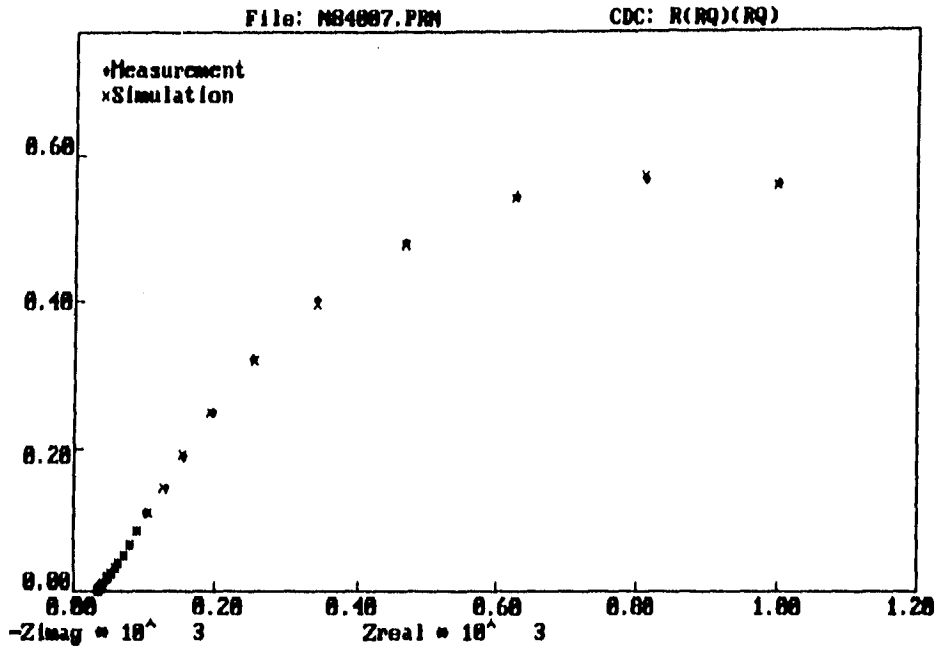
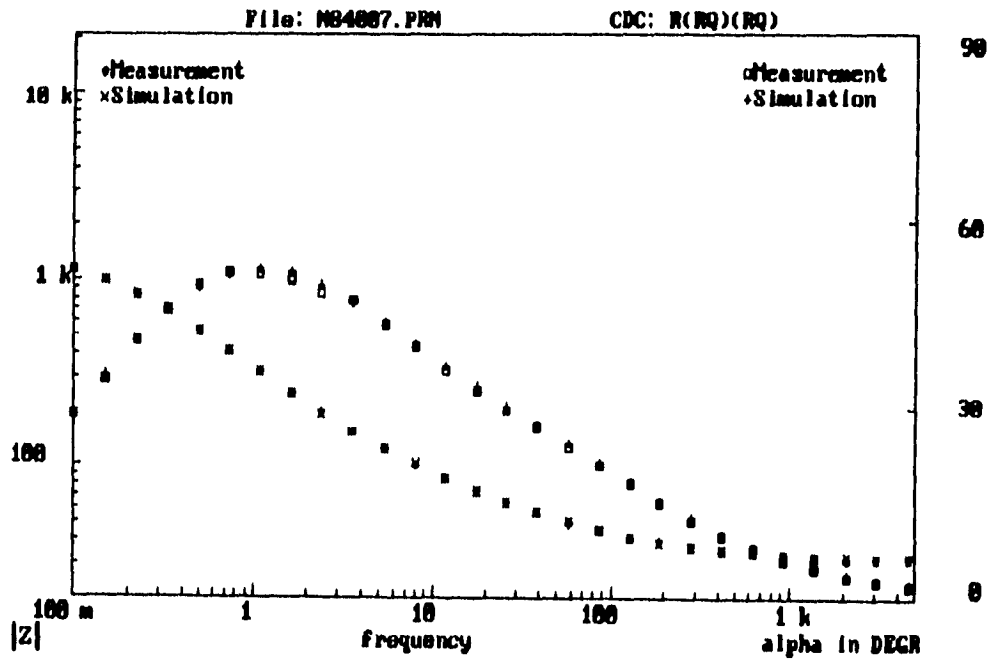


DIAGRAMA DE BODE Y ÁNGULO DE FASE



DIA 14:

DIAGRAMA DE NYQUIST

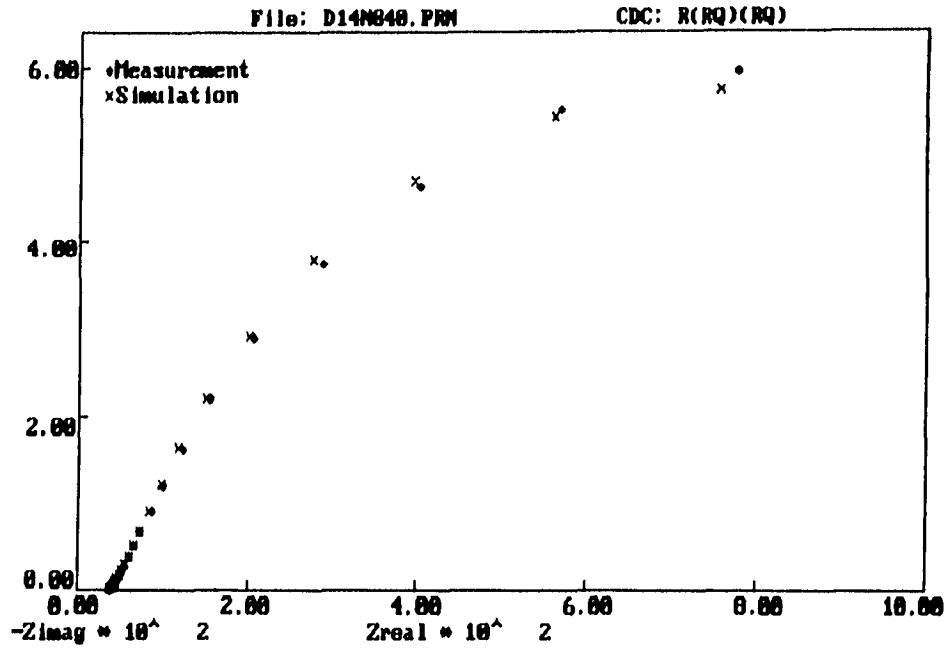
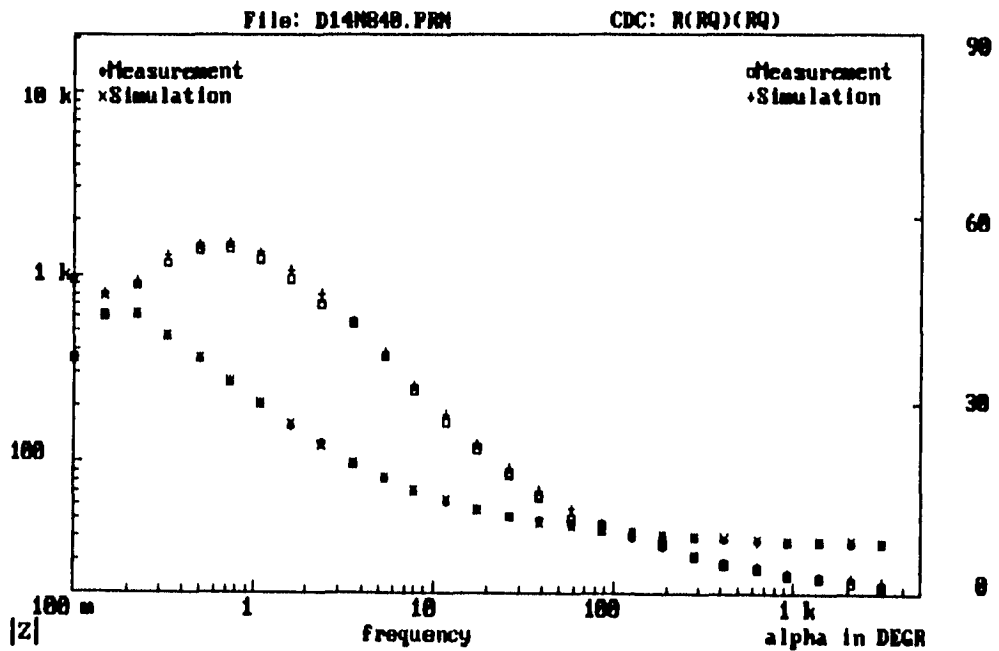


DIAGRAMA DE BODE Y ANGULO DE FASE



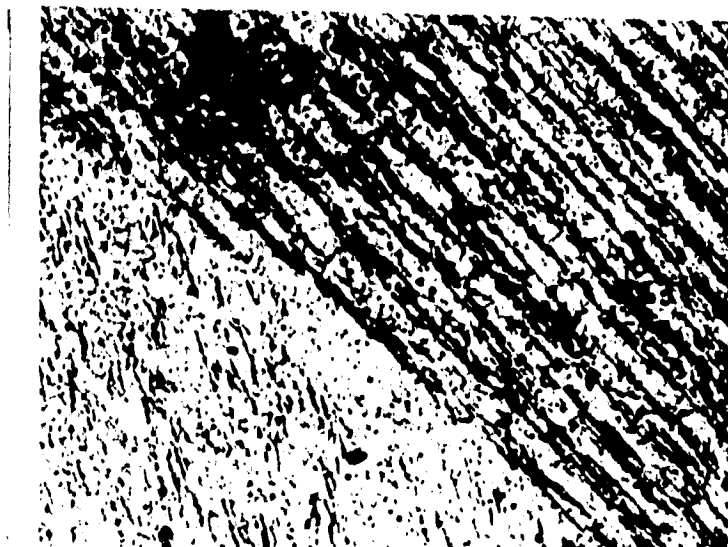
ANODO N8400

FOTO 21. VISTA GENERAL QUE MUESTRA UN LÍMITE DE GRANO COLUMNAR. 50X.

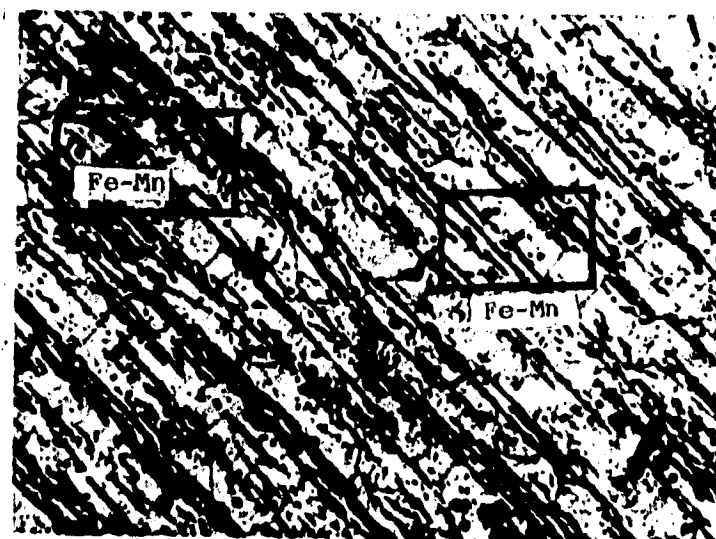


FOTO 22. DETALLE DENTRO DE UN GRANO COLUMNAR. SE APRECIAN FINOS PRECIPITADOS DISPERSOS. 100X.

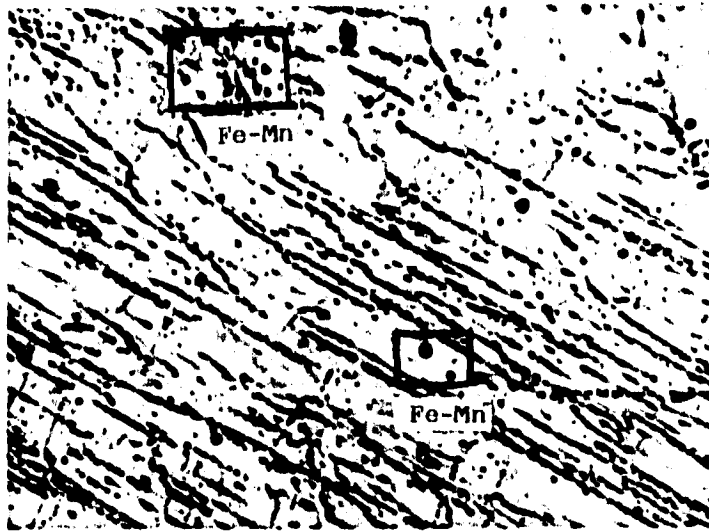
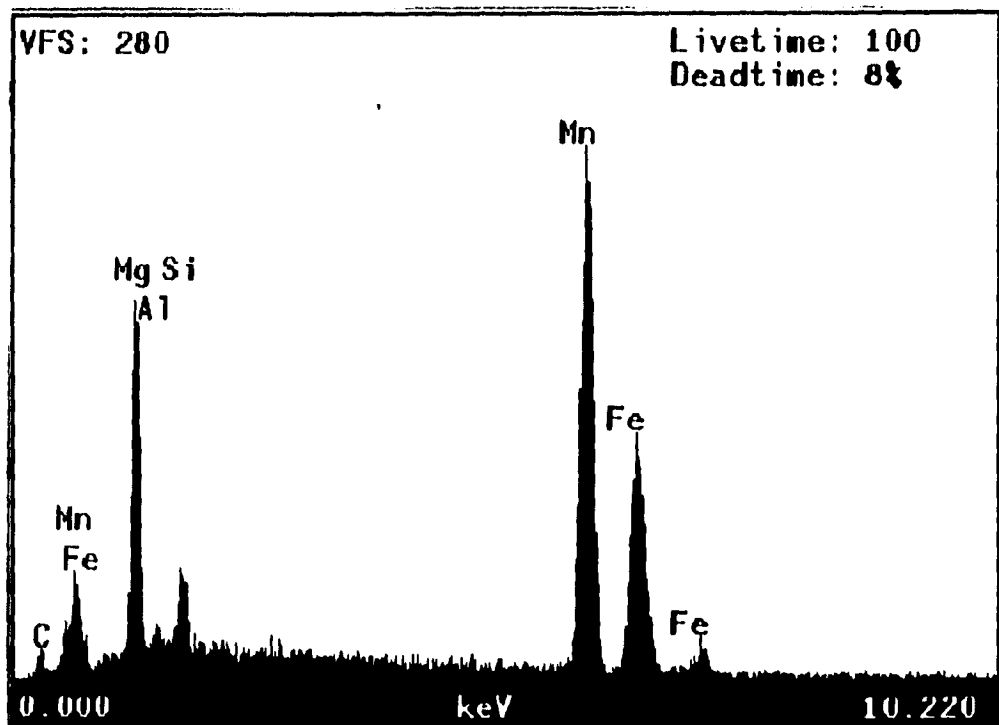
ANODO N8400

FOTO 23.  
DISTRIBUCIÓN  
DE FINOS PRECI-  
PITADOS DENTRO  
DEL GRANO  
COLUMNAR.  
100X.



ÁNODO DE LLEGADA CORROÍDA  
(DESPUÉS DE HACER IMPEDANCIA)



FOTO 24. PATRÓN  
DE CORROSIÓN  
HETERÓGENEO. SE  
APRECIA CORROSIÓN  
POR PICADURAS  
(LOCALIZADA).  
400X.

ÁNODO EB300 CORROÍDO  
(DESPUÉS DE HACER IMPEDANCIA)



FOTO 25. PATRÓN  
DE CORROSIÓN  
HOMOGÉNEO.  
CARACTERÍSTICO  
DE UNA ALTA  
EFICIENCIA.  
400X.

ÁNODO E8300 CORROÍDO  
(DESPUÉS DE HACER IMPEDANCIA)

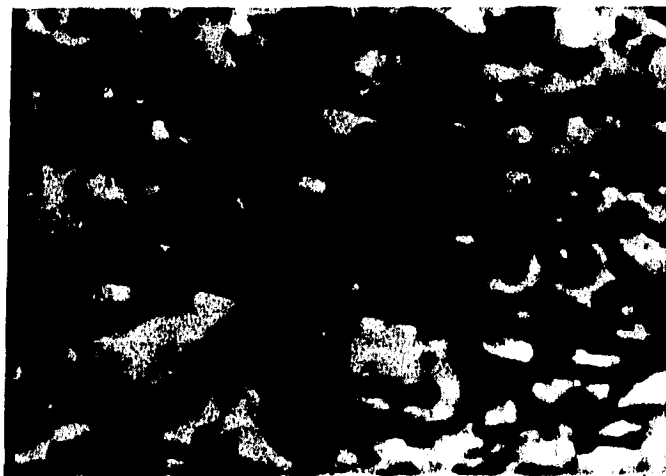


FOTO 26.  
CORROSIÓN  
HOMOGÉNEA.  
TODA LA MATRIZ  
SE CORROE. ESTE  
ÁNODO FUÉ EL  
QUE MAYOR  
EFICIENCIA  
REPORTÓ (63.85%)  
100X.

**TABLA 2. VALORES DE LOS PARÁMETROS CORRESPONDIENTES AL CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE: R (RQ) (RQ).**

| ANODO   | DIA | E (mV) | R $\Omega$ | Rt     | Cdl       | n1      | Rp        | C         | n2      |
|---------|-----|--------|------------|--------|-----------|---------|-----------|-----------|---------|
| LLEGADA | 1   | -1558  | ---        | 29.116 | 1.0088E-3 | 0.65225 | 75.254    | 6.0276E-4 | 0.84429 |
| LLEGADA | 7   | -1480  | 26.656     | 169.42 | 1.0602E-3 | 0.64268 | 920.72    | 4.4908E-3 | 1.00000 |
| LLEGADA | 14  | -1504  | 32.707     | 261.83 | 9.8907E-4 | 0.54894 | 926.80    | 2.1186E-3 | 0.93113 |
| N8400   | 1   | -1501  | 32.724     | 185.49 | 7.0333E-4 | 0.72016 | 1243.8    | 1.2623E-3 | 0.88429 |
| N8400   | 7   | -1518  | 31.471     | 1573.4 | 7.1885E-4 | 0.80035 | 36.049    | 1.0593E-3 | 0.66795 |
| N8400   | 14  | -1509  | 35.831     | 1280   | 1.2068E-3 | 0.89392 | 184.35    | 6.5125E-3 | 0.45839 |
| R8400   | 1   | -1509  | 32.402     | 492.30 | 6.4870E-4 | 0.70382 | 1734.9    | 1.1473E-3 | 0.70579 |
| R8400   | 7   | -1533  | 37.833     | 1517   | 7.5155E-4 | 0.84492 | 64.751    | 1.1002E-3 | 0.65363 |
| R8400   | 14  | -1524  | 37.470     | 1497.9 | 8.7504E-4 | 0.84985 | 47.093    | 1.4787E-3 | 0.64521 |
| E5400   | 1   | -1510  | 29.514     | 179.25 | 5.9652E-4 | 0.70589 | 1223.2    | 1.2559E-3 | 0.88634 |
| E5400   | 7   | -1516  | 29.311     | 1410.7 | 7.6651E-4 | 0.86914 | 151.34    | 7.2443E-4 | 0.67917 |
| E5400   | 14  | -1521  | 30.112     | 1271.3 | 1.1879E-3 | 0.90550 | 110.89    | 7.9705E-4 | 0.69667 |
| E5300   | 1   | -1348  | 31.936     | 62.237 | 8.9637E-4 | 1.00000 | 2008.6    | 9.9451E-4 | 0.63332 |
| E5300   | 7   | -1447  | 62.372     | 271.44 | 4.5464E-4 | 0.75776 | 1241.9    | 7.9983E-4 | 0.89827 |
| E5300   | 14  | -1333  | 200.99     | 1406.8 | 9.0560E-4 | 0.88260 | 161.53    | 5.7177E-4 | 0.75896 |
| E5H300  | 1   | -1420  | 24.181     | 95.977 | 4.7991E-4 | 0.93519 | ---       | 1.0876E-3 | 0.59668 |
| E5H300  | 7   | -1463  | 25.835     | 89.344 | 6.6346E-4 | 0.76845 | 1.1480E19 | 3.1647E-3 | 0.64058 |
| E5H300  | 14  | -1494  | 29.041     | 141.78 | 5.3872E-4 | 0.70563 | 1292.1    | 1.3164E-3 | 0.82105 |
| E5H400  | 1   | -1491  | 25.142     | 635.88 | 5.2624E-4 | 0.70859 | 95.727    | 1.1687E-3 | 0.62214 |
| E5H400  | 7   | -1540  | 28.174     | 48.661 | 1.2093E-3 | 0.69516 | 1341.9    | 3.5140E-3 | 0.82773 |
| E5H400  | 14  | -1543  | 33.861     | 53.158 | 1.1261E-3 | 0.66902 | 1416.3    | 1.4882E-3 | 0.81183 |
| E8300   | 1   | -1408  | 22.078     | 26903  | 1.3581E-3 | 0.59137 | 81.223    | 4.6544E-4 | 1.00000 |
| E8300   | 7   | -1437  | 27.701     | 139.19 | 6.3806E-4 | 0.75678 | 1488.5    | 4.2214E-3 | 0.83909 |
| E8300   | 14  | -1531  | 40.190     | 162.55 | 5.5712E-4 | 0.69549 | 1184.7    | 1.3361E-3 | 0.84549 |



De acuerdo a los resultados obtenidos se aprecia que hay una relación, hasta cierto punto, entre el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) con la eficiencia obtenida, ya que generalmente, se observa que cuando Cdl disminuye su valor la eficiencia del ánodo aumentó con respecto al de llegada (ver gráfica 4.7 pág.81-B).

Por otra parte, no se pudo explicar muy a fondo los resultados de impedancia, partiendo de la interpretación de los diagramas de impedancia, debido a que mecanismos como el de difusión no está muy claro. Además la técnica de impedancia electroquímica no es adecuada cuando se presenta corrosión localizada, y en la mayoría de los ánodos fué localizada en ciertos puntos de la superficie del ánodo, lo cual no se esperaba que ocurriera; por lo que se recomienda para estudios posteriores utilizar otra técnica de estudio, como por ejemplo, ruido electroquímico; tomando en cuenta que éste no es ampliamente usado y no hay mucha experiencia en su uso.

La película de hidróxido de magnesio formada en la superficie de todos los ánodos ejerce control sobre la rapidez de corrosión, ya que puede llegar a pasivar al ánodo y ésto no nos conviene. Dicha película puede sufrir rupturas debido a la formación de sales de magnesio solubles en la intercara ánodo-solución.

Robinson [17] apunta qu ésto incrementa la acidez y por lo tanto incrementa la solubilidad de la película de hidróxido de magnesio.

Podría llegarse a pensar que valores bajos de  $n_1$  a bajas frecuencias nos indican un proceso difusional, ya que estos se dan precisamente a bajas frecuencias.

El semicírculo en todos los casos no se define muy bien, parece ser sólo un arco que en ocasiones podría simularse como una línea recta, es por esto los valores bajos de  $n_1$ .

Los tratamientos de envejecido, fueron los que mejores resultados dieron, debido a que el Fe pudo ser extraído por el Mn en una segunda fase, ya que al disolver primero los precipitados de Fe-Mn (tratamiento de solubilización) y posteriormente templar el ánodo se tiene una solución sólida de granos de Mg ( $\alpha$  en la figura 4.6 de la página 70-C) con Fe y Mn disueltos en la matriz de Mg, posteriormente al envejecer; como el Fe es más soluble en Mn que en el Mg, se precipita el Fe junto con el Mn pero ahora en toda la matriz del grano, como partículas submicroscópicas ( $\beta$  en la figura 4.6; página 70-C). Con esto se corroe más homogéneamente el grano y por consiguiente todo el ánodo ayudando esto al aumento en la eficiencia electroquímica. Los ánodos normalizados bajaron su eficiencia drásticamente, con respecto al de llegada, esto probablemente a que aunque el tamaño de grano se reduce los precipitados Fe-Mn causantes de la baja eficiencia, no se solubilizan ni tampoco se logra distribuir al Mn en la matriz de Mg para así combatir al hierro en exceso. Con el envejecido pasó lo mismo.

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

## C O N C L U S I O N E S

A partir de los resultados experimentales se puede concluir:

- \* Se consiguió aumentar la eficiencia electroquímica de los ánodos de magnesio hasta un 63.85%, mediante el tratamiento térmico de envejecido a una temperatura de solubilización de 300°C, una temperatura de envejecido de 150°C y un tiempo de tratamiento de 8 h.
- \* El aumento en eficiencia electroquímica se debe principalmente a que mediante el tratamiento de envejecido se pudieron redisolver las partículas de Fe-Mn, que se tienen en un inicio en los límites de grano, junto con Mn segregado en segunda fase, el cual se encuentra, debido probablemente también al tratamiento térmico, uniformemente distribuido en la matriz de Mg.
- \* El compuesto de Al-Mg encontrado en los límites de grano de los ánodos envejecidos a condiciones de temperatura y tiempo ya mencionadas, quizá sea benéfico para la eficiencia, ya que vuelve catódico al límite de grano con respecto a la matriz, y ésta se disuelve uniformemente.
- \* El ánodo envejecido por 5 h a una temperatura de solubilización de 300°C y envejecido a 150°C dió una eficiencia de 60.77%, por lo cual se recomiendan éstas condiciones de tratamiento térmico: ya que el ánodo envejecido por 8 h a las mismas temperaturas dió una eficiencia mayor (63.85%), pero no se considera conveniente gastar energía y tiempo, incrementándose así el costo de producción de los ánodos de Mg, para sólo aumentar un 3.08% la eficiencia

\* La temperatura (tanto de solubilidad como de envejecido) es muy importante para obtener un buen resultado en la eficiencia electroquímica, ya que una diferencia de  $100^{\circ}\text{C}$  hace que la eficiencia caiga de un 63.85% ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ) a un 33.05% ( $T = 400^{\circ}\text{C}$ ); (gráfica 1 Capítulo 4).

\* El tiempo de envejecido es otro factor importante que influye en la eficiencia electroquímica. (gráfica 1, Capítulo 4).

\* Los resultados de impedancia de todos los ánodos se ajustaron al modelo de la doble capa electroquímica ( $R[RQ][RQ]$ ).

\* Mediante el parámetro  $Cdl$ , y de acuerdo a los resultados aquí presentados, se puede obtener información del tipo de ataque corrosivo que sufre el ánodo (homogéneo o heterogéneo).

\* Se presentó corrosión localizada en gran parte de los ánodos -- por lo que la técnica de impedancia electroquímica no resulta muy adecuada, por lo que se recomienda usar otra técnica más apropiada si se desea seguir investigando el comportamiento de los ánodos de magnesio, ruido electroquímico; por ejemplo.

\* La película de hidróxido de magnesio formada en la superficie de los ánodos no fué continua ni muy adherente, además en algunos casos mostró que no era un buen aislante.

\* Se deben controlar rigurosamente los contenidos de impurezas en el proceso de colada de los ánodos de magnesio, ya que éstas influyen drásticamente en la eficiencia electroquímica del ánodo.

**BIBLIOGRAFÍA**

- 1.- Juan Carlos Lee Troncoso. "Estudio del Comportamiento Electroquímico del Magnesio como Ánodo Galvánico"; Tesis de Licenciatura UNAM, Facultad de Química, 1992.
- 2.- Raúl Navarrete Gómez. "Efecto del Contenido de Magnesio en el Tratamiento Térmico de Envejecimiento de una Aleación A356"; Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1994.
- 3.- Gabriel García Rodríguez. "Influencia de la Microestructura en una Aleación de Magnesio usada como Ánodo de Sacrificio"; Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1994.
- 4.- Sydney H. Avner. "Introducción a la Metalurgia Física". 2ª Edición, McGraw-Hill, 1981, pág.138,140-145,257.
- 5.- J. Ávila y J. Genescá. "Más Allá de la herrumbre I". Fondo de Cultura Económica, Colección "La Ciencia desde México", No.9, México, 1986, pág.17,25-30.
- 6.- J. Ávila y J. Genescá. "Más Allá de la herrumbre II". Fondo de Cultura Económica, Colección "La Ciencia desde México", No.79, México, 1989, pág.40-43,48-54,61-62.
- 7.- Mecánica del Taller. "Materiales Metrología I". Organización Cultural LP,S.A. de C.V.; 1988, pág.73

- 8.- Donald R. Askeland. "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales" Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V.; 1987, pág.210,256.
- 9.- A.G. Guy. "Fundamentos de Ciencia de Materiales"; 1ª Edición - en Español, McGraw-Hill, 1981, pág.337-339.
- 10.- ASM HANDBOOK. "Alloy Phase Diagrams"; Vol.3, 1990, pág.2.280
- 11.- Luis Fernando Sánchez Betancourt. "Impedancia Electroquímica de Ánodos Galvánicos de Magnesio"; Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1992.
- 12.- A.E. Fitzgerald. "Basic Electrical Engineering". 4ª Edición, 1975, pág.14-20, 140-141.
- 13.- J. Allen Bard. "Electrochemical Methods". Fundamentals and -- Applications. John Wiley & Son, 1980, pág.316.
- 14.- P. Agarwal, O.C. Moghissi, M.E. Orazem and L.H. García-Rubio, "Application of Measurement Models for Analysis of Impedance Spectra"; Corrosion Science, Vol.49, No.4, pág.278-289; April 1993.
- 15.- ASTM G97-89. "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications". 1989; Annual Book of ASTM Standards. Vol. 03.02, Wear & Erosion; Metal - Corrosion: Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures. Pág.377-380.

- 16.- K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson. "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction"; Br. Corrosion Journal, - Vol.15, No.1, pág.20-25, 1980.
- 17.- J.L. Robinson and P.F. King. "Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode"; Journal of the Electrochemical Society, Vol.108, No.1, Enero de 1961.
- 18.- H.A. Robinson and P.F. George. "Effect of Alloying and Impurity Elements In Magnesium Alloy Cast Anodes"; NACE, Vo.7, No.9, --- pág.2-8, October 1953.
- 19.- D.L. Albright. "Relation of Microstructure and Corrosion --- Behavior in Magnesium Alloy Ingots and Castings"; The Minerals, Metals & Materials Society, pág.57-74, 1988.
- 20.- Digby D. Macdonald. "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science"; Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes, - pág.515-569, 1991.



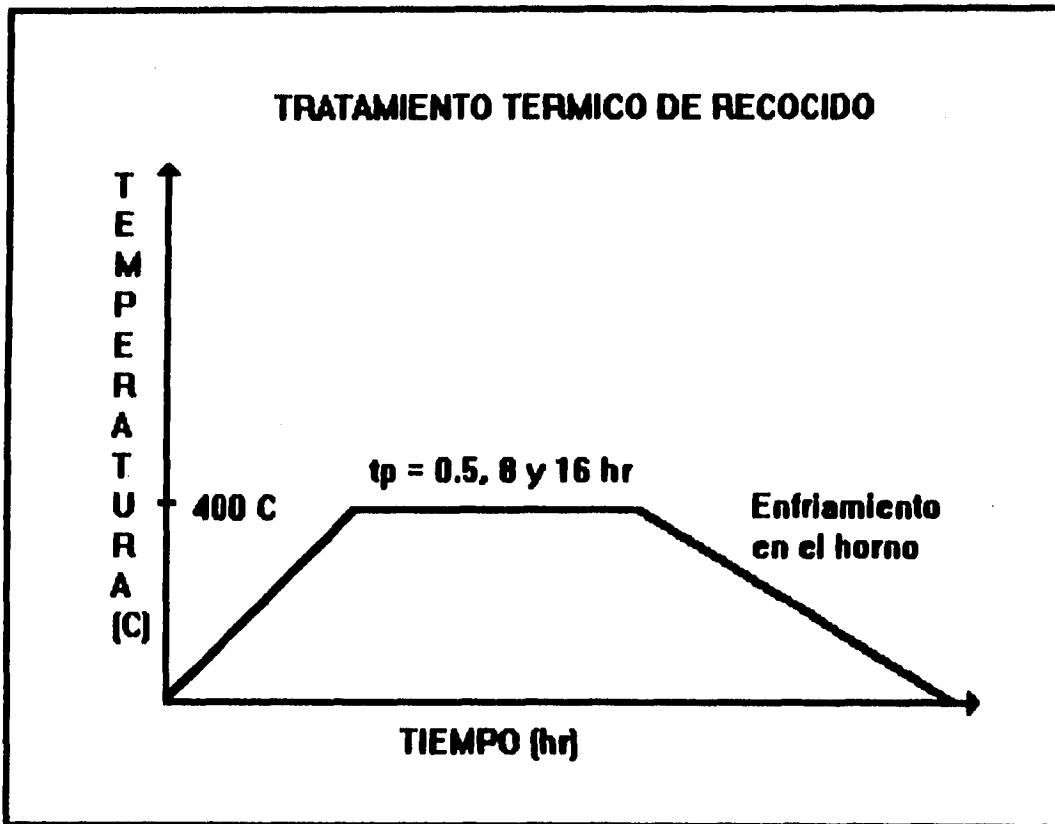
---

---

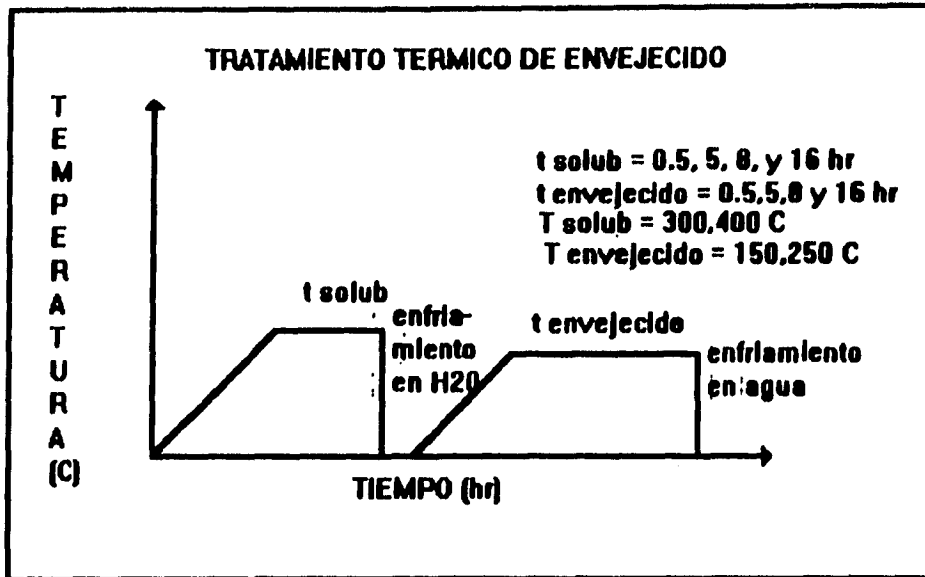
A P P E N D I C E

---

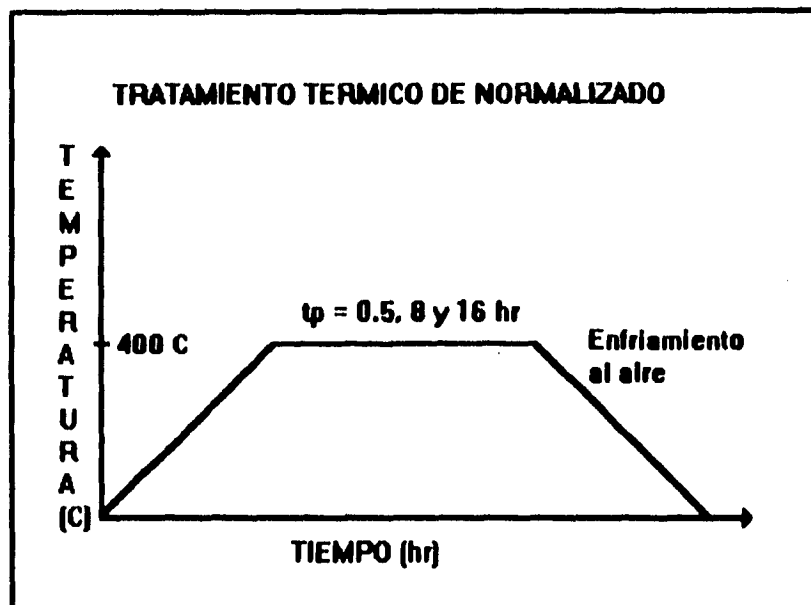
---



**FIGURA 4.1: CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA EL RECOCIDO.**



**FIGURA 4.3 : CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA EL ENVEJECIDO.**



**FIGURA 4.2 : CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA EL NORMALIZADO.**

### CÁLCULO DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

A continuación se calcula la eficiencia electroquímica para el ánodo de llegada y el ánodo E8300, el cual reportó la más alta eficiencia, esto para ejemplificar el cálculo, para los de más ánodos el cálculo es igual.

#### EFICIENCIA TEÓRICA:

Capacidad de Drenaje de Corriente Teórica:

$$\frac{96500 \text{ C} \times 2 \text{ eq} \times 1 \text{ mol Mg} \times 1 \text{ A-s} \times 1 \text{ h} \times 1000 \text{ g Mg}}{1 \text{ eq} \quad 1 \text{ mol Mg} \quad 24.3 \text{ g Mg} \quad 1 \text{ C} \quad 3600 \text{ s} \quad 1 \text{ kg Mg}} = 2205.7 \frac{\text{A-h}}{\text{Kg Mg}}$$

#### EFICIENCIA REAL:

Ánodo de Llegada:

Peso Inicial del Ánodo = 31.3033 g

Peso Final del Ánodo = 30.8085 g

Pérdida de Peso del Ánodo = Peso Inicial - Peso Final

$$= 31.3033 \text{ g} - 30.8085 \text{ g}$$

$$= 0.4948 \text{ g}$$

$$\frac{1.6 \text{ mA} \times 1 \text{ A} \times 13 \text{ días} \times 24 \text{ h}}{1000 \text{ mA} \quad 1 \text{ día}} = 0.4992 \text{ A-h}$$

$$\frac{0.4992 \text{ A-h}}{0.4948 \text{ g Mg}} \times \frac{1000 \text{ g Mg}}{1 \text{ kg Mg}} = 1008.9 \frac{\text{A-h}}{\text{kg Mg}}$$

$$\frac{1008.9 \text{ A-h/kg Mg}}{2205.7 \text{ A-h/kg Mg}} \times 100 = 45.74\%$$

Ánodo E8300:

Peso Inicial = 32.7455 g    Peso Final = 32.3638 g

Pérdida de Peso del Ánodo = 0.3817 g

$$\frac{1.6 \text{ mA} \times 1 \text{ A} \times 14 \text{ días} \times 24 \text{ h}}{1000 \text{ mA} \quad 1 \text{ día}} = 0.5376 \text{ A-h} , \quad \frac{0.5376 \text{ A-h}}{0.3817 \text{ g Mg}} = 1408.4 \frac{\text{A-h}}{\text{kg Mg}}$$

$$(1408.4 \text{ A-h/kg Mg}) / (2205.7 \text{ A-h/kg Mg}) * 100 = 63.85\%$$