



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Química

**Evaluación de la eficiencia y el comportamiento
electroquímico de ánodos de magnesio de
alto potencial.**

Tesis

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Brenda Carolina Galicia Amaro.



MÉXICO, D.F. 2006.



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: Miguel Saloma Terrazas

Vocal: Juan Genescá Llongueras

Secretario: Ana Isabel Carranco Pérez

1er sup.: Francisco Javier Rodríguez Gómez

2do sup.: José Luis García Villalobos

Sitios donde se desarrolló el tema:

Instituto Mexicano del Petróleo – Área de Corrosión

UNAM – Facultad de Química – Edif. “D” -Laboratorio de Corrosión

Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras

Supervisor Técnico: M. en C. Rubén Durán Romero

Sustentante: Brenda Carolina Galicia Amaro

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de existir y por su, a veces incomprensible, bondad.

A mis padres por su amor y amistad; por su comprensión y confianza; por su esfuerzo y su lucha.

A mi hermana Sandra por su ayuda y cariño incondicionales.

A Jovita (finada), por su gran fortaleza.

A Rita y Mónica por todo su apoyo.

A la UNAM y la Facultad de Química, por su invaluable riqueza de conocimiento y diversidad.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por compartir sus conocimientos, por su apoyo y motivación.

Al M.en C. Rubén Durán por proporcionar sus conocimientos y apoyo para desarrollar esta tesis.

A mis amigos Toñito, Ginori, Adriana y Erasmo, por su ayuda, comprensión, motivación y confianza.

A mis amigos de la Facultad por su apoyo y las experiencias que hemos compartido: Melissa, Sandra, Nayeli, Fabiola, Oswaldo, Gabriel, Quetzal, Raúl, Zaida, Yebel, Juvenal, Alvin, Luis, Trino, Valter, Chepo.

RESUMEN

El presente trabajo se basa en el estudio electroquímico y químico de ánodos de sacrificio de magnesio para protección catódica.

El estudio electroquímico se realizó, de manera general, siguiendo las indicaciones de la norma ASTM G97 y el químico se fundamenta en la norma ASTM E35 (método de espectrofotometría de absorción atómica para metales).

El trabajo se divide en dos partes. En la primera, se estudia un total de 10 ánodos a una densidad de corriente de 0.39 mA/cm^2 . De cada ánodo se obtuvieron 10 probetas; de ellas, cinco fueron evaluadas en el IMP y, las otras cinco, en la UNAM. A cada probeta se le determinó potencial de solución y eficiencia. De cada ánodo se analizó su composición química, y obtuvo la eficiencia y potencial de solución promedio por laboratorio. También se registró la localización de las probetas en el ánodo original.

Se determinó si hay relación entre:

- La eficiencia y la localización de la probeta.
- El potencial de solución y la ubicación de la probeta.
- La eficiencia promedio y el potencial de solución del ánodo
- La eficiencia y el porcentaje en peso de cada elemento de acuerdo a la composición química del ánodo.

En la segunda parte se estudia la variación de la eficiencia y el potencial de solución de dos ánodos (uno de eficiencia baja y el otro de eficiencia alta) en función de la densidad de corriente aplicada en la prueba electroquímica basada en la norma ASTM G97. De igual manera, se determinó si hay relación entre la eficiencia y el potencial de solución.

De lo anterior se concluye lo siguiente:

- La eficiencia de la probeta varía dependiendo de su ubicación en el ánodo original
- El potencial de solución es independiente de la localización de la probeta en el ánodo.
- El potencial de solución no es una medida determinante de la eficiencia de los ánodos.
- Si un ánodo cumple con las especificaciones de composición química no se garantiza que su eficiencia sea buena.
- La eficiencia aumenta al incrementarse la densidad de corriente. Un ánodo de alta eficiencia mantiene un potencial a circuito cerrado constante, mientras que el potencial de un ánodo de baja eficiencia se torna positivo conforme transcurre la prueba.

ÍNDICE

Índice

	Página
Introducción	1
Objetivos	4
1 Capítulo 1: Antecedentes	6
1.1 Conceptos Teóricos	7
1.1.1 Corrosión: Importancia y definición.	7
1.1.2 Clasificación de los procesos de corrosión.	7
1.1.3 Termodinámica de las reacciones de corrosión.	7
1.1.4 Cinética.	19
1.1.5 El control de la corrosión.	32
1.1.6 Fundamentos, tipos de sistemas y criterios de protección catódica.	32
1.1.7 Aspectos fisicoquímicos y metalúrgicos de los materiales anódicos.	41
1.2 Métodos electroquímicos de ensayo para ánodos.	44
1.2.1 Medición de la corrosión	44
1.2.2 Método de la evaluación de la velocidad de corrosión	44
1.2.3 Pruebas para evaluación de ánodos de sacrificio	44
1.3 Parámetros electroquímicos característicos de los ánodos.	55
1.3.1 Potencial de corrosión respecto al tiempo	55
1.3.2 Capacidad de drenaje de corriente	55
1.3.3 Eficiencia electroquímica de ánodos	56
1.4 Ánodos de Magnesio	57
1.4.1 Características generales	57
1.4.2 Consumo	57
1.4.3 Aplicación	58
1.4.4 Desventajas	58
1.4.5 Factores que influyen en su funcionamiento	58
1.4.6 Especificaciones de composición	66
2 Capítulo 2: Técnica experimental	67
2.1 Norma ASTM G97	68
2.1.1 Introducción	68
2.1.2 Resumen del procedimiento	68
2.1.3 Equipos empleados	68
2.1.4 Reactivos	68
2.1.5 Preparación de las muestras	69
2.1.6 Procedimiento	71
2.1.7 Cálculos y reporte	74
2.1.8 Precisión y tendencias	74
2.2 Variante de la Norma ASTM G97: Aplicación de otras densidades de corriente	76
2.2.1 Descripción general de la prueba	76
2.2.2 Selección de las densidades de corriente aplicadas	76
2.3 Análisis de la composición química de los ánodos de Magnesio	79
2.3.1 Introducción	79
2.3.2 Resumen del procedimiento	79
3 Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión	80
3.1 Resultados experimentales para cada ánodo estudiado (Instituto Mexicano del Petróleo)	81
3.1.1 Ánodo 100	81
3.1.2 Ánodo 99	84
3.1.3 Ánodo 98	87

3.1.4	Ánodo 97	90
3.1.5	Ánodo 96	93
3.1.6	Ánodo 95	96
3.1.7	Ánodo 82	99
3.1.8	Ánodo 81	102
3.1.9	Ánodo 80	105
3.1.10	Ánodo 79	108
3.2	Resultados experimentales para cada ánodo estudiado (UNAM)	111
3.2.1	Ánodo 100	111
3.2.2	Ánodo 99	114
3.2.3	Ánodo 98	117
3.2.4	Ánodo 97	120
3.2.5	Ánodo 96	123
3.2.6	Ánodo 95	126
3.2.7	Ánodo 82	129
3.2.8	Ánodo 81	132
3.2.9	Ánodo 80	135
3.2.10	Ánodo 79	138
3.3	Resultados experimentales de eficiencia para cada ánodo	141
3.3.1	Ánodo 100	141
3.3.2	Ánodo 99	142
3.3.3	Ánodo 98	142
3.3.4	Ánodo 97	143
3.3.5	Ánodo 96	143
3.3.6	Ánodo 95	144
3.3.7	Ánodo 82	144
3.3.8	Ánodo 81	145
3.3.9	Ánodo 80	145
3.3.10	Ánodo 79	146
3.4	Resultados experimentales de composición química y eficiencia de los ánodos estudiados.	147
3.4.1	Aluminio	148
3.4.2	Cobre	150
3.4.3	Hierro	152
3.4.4	Manganeso	154
3.4.5	Níquel	156
3.4.6	Silicio	158
3.4.7	Zinc	159
3.5	Resultados experimentales de eficiencia para dos ánodos estudiados a diferentes densidades de corriente	161
3.5.1	Ánodo 100	164
3.5.2	Ánodo 98	164
3.6	Discusión de resultados	166
3.6.1	Efecto de la composición química del ánodo en el comportamiento electroquímico	166
3.6.2	Heterogeneidades: Relación entre la ubicación de la probeta en el ánodo y, le eficiencia y potencial obtenidos.	168
3.6.3	Relación entre las densidades de corriente aplicadas , el potencial y eficiencia obtenidos	170
4	Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones	171
4.1	Conclusiones	172
4.1.1	Del potencial	172
4.1.2	De la eficiencia	172
4.1.3	De la composición química	173
4.1.4	De la variación de la densidad de corriente	173
4.2	Recomendaciones	174
5	Capítulo 5: Bibliografía.	175

INTRODUCCIÓN

La protección catódica tiene un amplio campo de aplicación en el control del proceso de corrosión que enfrentan distintas industrias.

La protección catódica como mecanismo de control de la corrosión tiene una gran importancia debido a las ventajas económicas, ambientales, operativas y de seguridad que representa en especial en la industria petrolera.

El uso cada vez más amplio de protección catódica con ánodos de sacrificio exige que la calidad de los mismos sea cada vez mejor con la finalidad de tener una mayor seguridad en su funcionamiento. Para tal fin se han sido desarrolladas pruebas a las que se someten los ánodos para controlar su calidad y obtener información acerca de su comportamiento.

Actualmente existen varias pruebas electroquímicas que pueden ser desarrolladas en campo y a nivel laboratorio. En todas ellas, la constante es tratar de reproducir las condiciones reales a las que son sometidos los ánodos durante su funcionamiento.

Las pruebas están diseñadas de tal manera que se puedan cuantificar las propiedades deseadas en los ánodos galvánicos.

Las propiedades electroquímicas principales de un ánodo galvánico son:

1. Eficiencia o Capacidad de drenaje de corriente.
2. Potencial de solución.
3. Distribución del ataque de corrosión.

La propiedad más importante de todas es la eficiencia o capacidad de drenaje de corriente, que es una medida directa de la cantidad de energía almacenada por unidad de peso del material, lo cual se traduce en inversión económica.

El método de prueba más empleado para la evaluación electroquímica de la eficiencia y el potencial de solución de ánodos de sacrificio de magnesio, se basa en imprimir una corriente determinada a las muestras del material (comúnmente llamadas probetas) de área conocida que hacen la función de ánodo, cuando son colocadas en celdas de acero, las cuales están conectadas en serie funcionando como cátodo.

El análisis químico se efectúa para tratar de relacionar la influencia de los distintos constituyentes del ánodo, aleantes o impurezas, en la eficiencia electroquímica.

El estudio metalográfico se emplea para conocer la microestructura del ánodo a fin de determinar su efecto en la eficiencia del ánodo.

El presente trabajo se basa en los primeros dos tipos de análisis: el electroquímico y el químico.

Las propiedades que se consideran para determinar su relación con la eficiencia del ánodo son:

1. Potencial de solución
2. Localización de las probetas en el ánodo original.
3. Porcentaje en peso de aleantes e impurezas.
4. Densidad de corriente aplicada en la prueba electroquímica.

El trabajo en su primera parte define el proceso de corrosión, la clasificación de los procesos de corrosión, los fundamentos termodinámicos y cinéticos de la corrosión. Posteriormente, hace referencia a los fundamentos, criterios y tipos de sistemas de protección catódica. Continúa con una descripción de las características generales y electroquímicas de los ánodos de sacrificio, enfocándose a los ánodos de magnesio. Por último, describe el efecto de los aleantes e impurezas en los ánodos galvánicos de magnesio.

En la segunda parte describe las técnicas experimentales empleadas para el estudio electroquímico y químico de los ánodos de magnesio.

En la tercera parte presenta los resultados obtenidos de las pruebas experimentales al igual que un análisis y discusión de los mismos.

En la última parte se presentan las conclusiones y recomendaciones obtenidas del análisis realizado.

Se espera que este trabajo sirva para desarrollar un método más apropiado de evaluación electroquímica, mejorar la eficiencia y el control de calidad de los ánodos de magnesio (que actualmente está enfocado al análisis químico), así como para considerar otras propiedades que ayuden a determinar la eficiencia con mayor exactitud y confiabilidad de los ánodos de magnesio de alto potencial empleados para la protección catódica.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente estudio se basa en la necesidad de generar una nueva propuesta a PEMEX, por parte del departamento de Corrosión en el Instituto Mexicano del Petróleo, para la evaluación de ánodos de sacrificio de Magnesio.

Los objetivos particulares del trabajo desarrollado son:

- Comprobar si la ubicación de la probeta afecta los resultados de eficiencia y potencial de solución en la evaluación de ánodos de magnesio.
- Verificar si el potencial de solución del ánodo sirve como parámetro para determinar la eficiencia del ánodo.
- Demostrar que la buena eficiencia de un ánodo no se garantiza únicamente con el cumplimiento de las especificaciones en composición química.
- Verificar si existe un cambio en la eficiencia y el potencial de solución del ánodo en función de la densidad de corriente aplicada, manteniendo las demás condiciones de la prueba constantes.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Conceptos teóricos.

1.1.1 Corrosión: Importancia y definición

La mayoría de los metales en la naturaleza se hallan químicamente combinados y se debe aplicar energía para extraerlos en forma pura. Estos metales purificados, al estar en contacto con el ambiente, tienden a regresar a su estado combinado, puesto que es el de menor energía. Por lo que solamente mediante el suministro de energía es que esta degradación espontánea puede evitarse. La corrosión es un fenómeno que provoca grandes pérdidas económicas y, en ocasiones, por desgracia, humanas.

Desde el punto de vista económico, la corrosión representa un costo promedio del 2 al 4% del Producto Nacional Bruto (P.N.B.) en los países desarrollados de occidente (Ref.1).

Para obtener un metal puro necesitamos partir de sus compuestos más estables, esto es, de minerales que se encuentran en forma de sulfuros, óxidos, etc. Para tal fin, es necesario proporcionar al sistema una gran cantidad de energía (de 55 a 70 x 10⁶ Julios/ Kg de acero); por lo tanto, los metales mediante la corrosión tratan de volver a su estado más estable.

Una de las definiciones más aceptadas para corrosión es aquella proporcionada por el "Corrosión education Manual" de la Federación Europea de Corrosión:

Corrosión es el ataque de un material por reacción con el medio ambiente, con el consecuente deterioro de sus propiedades, es decir, es el paso espontáneo del metal al estado combinado químico (Ref.2).

1.1.2 Clasificación de los Procesos de Corrosión.

De manera general la corrosión se clasifica tomando en cuenta los siguientes factores:

1. Medio que la produce
 - i. Química o Seca
 - ii. Electroquímica o húmeda.
2. Morfología de ataque
 - i. Corrosión uniforme
 - ii. Corrosión localizada: picaduras, grietas, selectiva, etc.
3. Ataque químico acompañado de una acción mecánica: cavitación, erosión, frotamiento, etc.

1.1.3 Termodinámica de las Reacciones de Corrosión.

Para seleccionar un sistema de protección catódica, específicamente en ánodos galvánicos, es necesario tener en cuenta los principios termodinámicos para poder comprender la información cinética.

La termodinámica es el estudio de los cambios energéticos producidos en las reacciones y la cinética proporciona la información relacionada con la rapidez de dichos cambios.

1.1.3.1 LA REACCIÓN DE CORROSIÓN

La energía de un átomo surge de la energía de interacción entre los campos electrostáticos originados por las cargas eléctricas de los electrones. Las energías involucradas están directamente relacionadas con la reactividad química o con las tendencias para cambiar de un estado libre a un estado iónico, para el caso de un metal, en donde el átomo ha cedido o ganado uno o más electrones.

La corrosión en soluciones acuosas está involucrada con la transferencia de cargas o electrones. Un cambio en el potencial electroquímico o actividad del electrón en la superficie del metal tiene un gran efecto en las velocidades de las reacciones de corrosión. La termodinámica nos proporciona una comprensión general de los cambios energéticos involucrados en las reacciones electroquímicas de corrosión. Estos cambios energéticos proveen la fuerza motriz y el control de la dirección espontánea para una reacción química. De esta manera, la termodinámica muestra cómo deben ajustarse las condiciones para impedir que se manifieste la corrosión. Cuando la corrosión es posible, la termodinámica no puede predecir la velocidad; la cual puede ser rápida o lenta.

Un metal conductor que contiene electrones móviles al estar en contacto con una solución acuosa forma una interfase compleja. Las moléculas del agua son atraídas a la superficie conductora, formando una capa orientada del solvente, que impide el acercamiento de especies cargadas (iones) desde el seno de la solución. Los iones también atraen a su propia capa polarizada de moléculas de agua, mismas que la aíslan de la superficie conductora. El plano de cationes más cercano a la superficie del metal (cargada negativamente) es comúnmente denominado como el plano externo de Helmholtz. El resultado es una estructura interfacial de cargas separadas conocida como la doble capa eléctrica, que se comporta de manera muy similar a un capacitor.

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal., es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positiva (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad carga constituye un ión positivo o un catión.

Así pues:



Siendo M un metal de valencia n, M^{n+} su forma iónica y e el número de electrones cedidos.

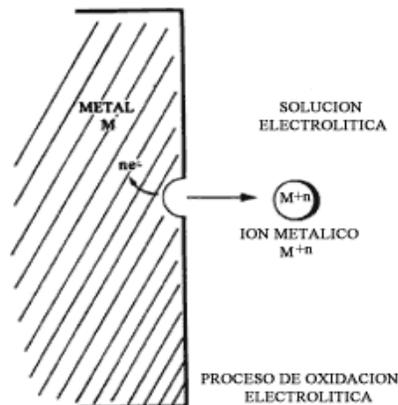


Figura 1.1.3.1 Proceso de oxidación electroquímica (Ref. 3)

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, tendremos forzosamente que estudiar los cambios energéticos asociados a la reacción.

La magnitud y signo de la diferencia de energía del estado inicial y al estado final de una reacción, nos indicarán la mayor o menor tendencia de que el proceso ocurra.

El cambio de energía para cualquier proceso se calcula de acuerdo a (Ref. 3):

$$\text{Diferencia de energía} = \text{Energía final} - \text{Energía inicial}.$$

Y para un proceso químico:

Cambio de energía Libre de la reacción = Energía libre de los productos - Energía libre de los reactivos

1.1.3.2 CELDAS GALVÁNICAS

Cuando dos metales tienen reactividades diferentes y son sumergidos en un electrolito, conectados eléctricamente entre sí, se tiene un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el más noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones. En consecuencia, el metal más activo o ánodo se disuelve, es decir, se corroe.

Al sistema anteriormente mencionado se le denomina pila de corrosión, caracterizada por los siguientes componentes básicos que son:

- 1) Dos fases eléctricamente conductoras (ánodo y cátodo)
- 2) Diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.
- 3) Un medio acuoso donde existan iones conductores de la corriente eléctrica y,
- 4) Para cerrar el circuito, un conductor eléctrico que une las dos fases conductoras.

Si cualquiera de los componentes falla, la corrosión no tendrá lugar.

El proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica. Si alguna de ellas falla el proceso de corrosión se detiene: se requiere la disolución del oxígeno en el medio electrolítico, ya que este es un excelente aceptor de electrones.

A la actividad electroquímica de esta naturaleza se le conoce como acción galvánica, base de cualquier reacción de corrosión. En un sistema de corrosión se establece la formación de un par galvánico, es decir, una diferencia de potencial producida por la presencia de dos fases diferentes y un electrolito entre ambas fases. Un par galvánico es capaz de generar una cierta cantidad de energía. Sin embargo, la energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada.

Esto se debe a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive el conductor eléctrico externo, necesario en la constitución de una pila de corrosión es la misma estructura metálica que se corroe.

En conclusión, basta la presencia de heterogeneidades en una superficie metálica, que pueden deberse a las diferentes fases de una aleación, a la presencia de impurezas, una distribución no uniforme de esfuerzos en el metal, arreglos diferentes en la red cristalina, etc.

1.1.3.3 ENERGÍA LIBRE Y POTENCIAL DE ELECTRODO

El cambio en la energía libre ΔG es una medida directa de la capacidad de trabajo o la máxima energía eléctrica disponible de un sistema. Si el cambio en energía libre que acompaña la transición de un sistema de un estado a otro, indica que hay una pérdida de energía libre y, además, la espontaneidad de la reacción del sistema en dicha dirección. Esto es, si no hay fuerzas externas actuando sobre el sistema, el sistema tiende a transformarse a su estado de menor energía.

El cambio en energía libre es una función de estado y es independiente del trayecto a seguirse para lograr dicho cambio.

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, a lo que se le denomina energía libre de reacción y se representa como ΔG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, esto es:

$$-\Delta G = W \quad (2)$$

en donde ΔG es el cambio de energía libre en una reacción espontánea y W es cualquier tipo de trabajo, por ejemplo: eléctrico, de expansión, etc. (Ref.3).

En una reacción de corrosión, por el lado anódico el hierro se disuelve a través de cantidades equivalentes a las generadas en el cátodo. En este último, los protones toman los electrones dejados por el hierro para transformarse en una molécula de gas hidrógeno. La reacción global es:



Generándose un cambio en la energía libre debido a la reacción. Pero también se presenta el transporte de dos cargas eléctricas debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases diferentes que constituyen el sistema de corrosión. A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda. El trabajo que se desarrolló para este transporte de cargas se le llama trabajo eléctrico y se le define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las dos fases, es decir ΔE . Se tiene que:

$$\text{Trabajo eléctrico} = n F \Delta E \quad (4)$$

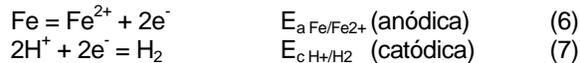
Como no se tiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, resulta que la máxima cantidad de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química es su transformación en energía eléctrica:

$$-\Delta G = n F \Delta E \quad (5)$$

donde n es el número de electrones (o equivalentes) intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday (96500 coulombs por equivalente) y E es el cambio de potencial.

En una reacción donde un elemento incrementa su número de oxidación es definida como reacción anódica. Cuando el número de oxidación disminuye se denomina reacción catódica.

La reacción total se divide en dos reacciones, cada una de las cuales se presenta en uno de los electrodos que componen la celda (Ref.4):



Estas reacciones de media celda tienen cambios de energía libre análogas a ΔG y sus potenciales correspondientes E_a y E_c .

La suma algebraica de estos potenciales es igual a E :

$$E = E_a + E_c \quad (8)$$

A los potenciales E_a y E_c se les denomina potenciales de media celda, electrodo o redox para las correspondientes reacciones de media celda.

1.1.3.4 DIRECCIÓN DE LA REACCIÓN DETERMINADA POR ENERGÍA LIBRE.

Siendo que:

$$E = E_a + E_c$$

Un E positivo que corresponde a un ΔG negativo, en consecuencia la reacción es espontánea en la dirección escrita. Debe enfatizarse que el que una reacción sea espontánea no implica que ésta sea rápida.

Dirección de la reacción por inspección.

La reacción de media celda con potencial más activo (negativo) siempre procede en el sentido de la oxidación, y el más noble (positivo) siempre procede en el sentido de la reducción.

Cuando los reactantes y productos se encuentran en un estado estándar definido, los potenciales de media celda tienen valores designados E_a° y E_c° . La actividad de cada reactante y cada producto está definida como unitaria para el estado estándar.

A la lista de equilibrios y sus potenciales estándar de electrodo (25°C y 1atm) con respecto al EEH se le llama serie electromotriz.

Para la obtención de esta serie los diversos metales se colocan en soluciones de sus mismas sales. Las condiciones de medida son muy rígidas y en las que debe especificarse los valores de temperatura, presión y concentración de los electrolitos. Al conjunto de estas condiciones se les llama estándar. En la práctica, las concentraciones son de un gramo ión por litro de solución, a una temperatura estándar de 25°C y una atmósfera de presión.

El cambio de electrolito, y en consecuencia, de actividades, da lugar a diferentes secuencias conocidas como series galvánicas.

Se debe de tener cuidado cuando se formulan predicciones ya que los potenciales de media celda dependen de las actividades (concentraciones) de los reactantes disueltos y los productos.

La utilidad de las series galvánicas es que permiten predecir la diferencia de potencial que se establecerá entre los dos metales, sumergidos en el mismo o en diferentes electrolitos, con diversas actividades. Estos pares galvánicos, como se les llama, dan origen a las pilas y micropilas responsables de la corrosión electroquímica.

1.1.3.5 SERIE DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR

Los metales más nobles, son los menos activos, por lo que presentan mayor resistencia a la corrosión. A estos metales se les refiere como catódicos. Los metales menos nobles son más activos y tienen una resistencia menor a la corrosión y se les conoce como metales relativamente anódicos.

Los metales cuyos potenciales son más negativos tienen mayor facilidad de corroerse y se denominan activos, mientras que a los metales con mayor valor de potencial se les denomina nobles. Por esta razón los ánodos de sacrificio están constituidos de Zn, Al y Mg, ya sea como metales puros o como aleaciones (Ref.3).

	Reacción	Potencial Estándar, e° (volts VS. EEH)
Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+ 1.498
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (pH = 0)	+ 1.229
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH = 7)	+ 0.820
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0.771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH = 14)	+ 0.401
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH = 7)	- 0.413
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	- 0.447
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	- 0.762
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH = 14)	- 0.828
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	- 1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	- 2.372
Activo	$K^+ + e^- = K$	- 2.931

Tabla 1.1.3.1 Serie de Potenciales de Reducción Estándar o de Fuerza Electromotriz (Ref.4)

Al usar estas series galvánicas, deben tenerse siempre presente sus limitaciones, las cuales son (Ref.5):

- 1) Las diferentes series han sido establecidas para condiciones en que la corriente es nula; sólo así es válido el razonamiento termodinámico que conduce a la ecuación de Nernst. Cuando hay corriente neta, aparece el fenómeno de polarización (irreversible) y el potencial que se mide es función de la intensidad.
La medición del potencial de electrodo debe hacerse en ausencia de corriente y con un instrumento de muy alta impedancia (medición potenciométrica).
- 2) Otra limitación surge del electrodo de referencia. La medición del potencial de electrodo implica introducir un electrodo adicional, con su propio potencial. Esto hace imposible la medición de potenciales de electrodo absolutos. Por lo tanto, el potencial de electrodo depende del electrodo de referencia empleado. Los electrodos de referencia más empleados son: el de hidrógeno, el de calomel saturado, el de cobre /sulfato de cobre saturado, y el de plata /cloruro de plata. Los dos primeros son casi exclusivamente instrumentos de laboratorio; generalmente las series electroquímicas vienen tabuladas por la escala del electrodo de hidrógeno (SHE). El de cobre/sulfato de cobre saturado se usa preferentemente en suelos; y el de plata / cloruro de plata, en agua de mar. Es posible pasar de la escala de un electrodo a la escala de otro electrodo mediante fórmulas adecuadas; en particular, la norma ASTM G-3 establece la metodología de conversión.
- 3) El potencial, como puede verse en la ecuación de Nernst, depende de la temperatura. Sin embargo, su efecto no es fácilmente predecible, ya que afecta también a las actividades.
El efecto de temperatura puede ser muy fuerte y a veces tiene consecuencias graves. Por ejemplo, el zinc en agua dulce a la temperatura ambiente es más anódico que Como no se tiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, resulta que la máxima cantidad de trabajo útil que se puede el acero, y puede protegerlo; pero por encima de los 70°C, El potencial del zinc se hace más noble y el acero resulta atacado.
- 4) La limitación principal de las series galvánicas es su dependencia con el electrolito. Difícilmente podrá encontrarse una serie que sea apropiado para las necesidades del cálculo de un caso determinado.
- 5) La dependencia de la serie con el metal ofrece más dificultades de las que generalmente se tienen en cuenta. El potencial de electrodo depende de las siguientes características del metal:
 - a. Aleantes
 - b. Impurezas
 - c. Estructura (monofásico, bifásico, etc.; segregación)
 - d. Estabilidad y metaestabilidad de las diferentes fases
 - e. Defectos superficiales (dislocaciones, límites de grano, rugosidad, etc.)
 - f. Películas superficiales (óxidos, oxicloruros, carbonatos, sulfatos, etc.)No tiene el mismo potencial un acero templado, que el mismo acero sin templar; ni un lingote de aluminio, que el mismo aluminio laminado; ni un cobre de grano fino, comparado con un cobre de grano grueso; ni las fibras en compresión respecto de las fibras en tracción, en una viga de acero flexionada; etc.

La existencia de una película superficial influye fuertemente sobre el potencial de electrodo, como ya se mencionó. Por ejemplo, no tiene el mismo potencial una tubería de acero nueva que otra tubería del mismo acero vieja y oxidada. Las películas no sólo dependen del metal y del electrolito, sino de la forma en que se han desarrollado. Por ejemplo, según la velocidad con que se ha formado una capa de hidróxido sobre el hierro, puede ser compacta y protectora o bien porosa y no protectora; en cada caso el potencial es diferente.

1.1.3.6 EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN EN EL POTENCIAL DE ELECTRODO.

Cuando se sumerge un metal en un electrolito, aparece una diferencia de potencial metal/electrolito que es perfectamente medible con un voltímetro.

La diferencia de potencial depende del metal, del electrolito, de la reacción química y de la temperatura, según la ecuación de Nernst.

Reacción



Ecuación de Nernst

$$E = E^\circ + 2.3 RT/nF \log [\text{Mn}^+_{\text{aq}}]/\text{Mn}^+ \quad (10)$$

E = potencial de electrodo (V)

E° = potencial estándar (V)

[Mn⁺_{aq}] = concentración del manganeso en solución

Mn⁺ = actividad del manganeso en el sólido

Al aumentar la actividad del catión en el electrolito y/o disminuye en el sólido, el potencial se hace más noble (positivo).

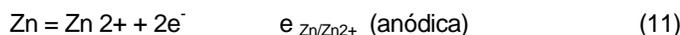
La actividad del catión en el electrolito puede variarse modificando la concentración, empleando complejantes, cambiando la temperatura, etc.

La actividad del catión en el metal puede variarse mediante aleantes, incluyendo la amalgamación; o bien, mediante la formación de una película superficial en la interfase.

1.1.3.7 EL POTENCIAL DE CORROSIÓN

El potencial de superficie de un metal, M, se mide con un voltímetro, con respecto a un electrodo de referencia secundario.

Usando el zinc como ejemplo de M en una solución ácida, las dos reacciones que se dan son:



El potencial de celda medido es llamado potencial de corrosión o potencial mixto, E_{corr}; y cuyo valor se encuentra entre el potencial de media celda del zinc y del hidrógeno. El valor de E_{corr} engloba dos o más reacciones de media celda que se polarizan para dejar su potencial de equilibrio y alcanzar este nuevo potencial. El valor de E_{corr} depende de la cinética de las distintas reacciones de media celda que se presentan.

1.1.3.8 ELECTRODOS DE REFERENCIA

Al sumergir un metal en un electrolito se origina un campo eléctrico, el cual provoca una serie de reacciones en la interfase metal-electrolito; dicho campo no puede medirse pero sí su potencial.

Un voltímetro mide la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, esto es, entre un metal (1)/electrolito y un metal (2)/electrolito, conectados en una celda de corrosión.

La media celda de referencia es comúnmente conocida como electrodo de referencia, y el potencial de la otra media celda es llamada potencial de electrodo, medido con respecto al de referencia.

Una definición de electrodo de referencia es “un electrodo reversible empleado para medir los potenciales de otros electrodos”. Un electrodo reversible debe estar en equilibrio, lo que significa que no existe cambio neto en el electrodo a lo largo del tiempo.

Potencial reversible de una celda

El potencial medido experimentalmente de una celda está dado por:

$$E_{\text{celda}} = e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + e^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} + e_{\text{Zn}/\text{Cu}} + e_{\text{Cu}/\text{Pt}} + e_j \quad (13)$$

Se genera un potencial de unión líquida, e_j , a través de la interfase de dos soluciones de distintas composiciones y/o concentraciones. La fuente de e_j es la movilidad iónica, que cambia a través de la interfase de la solución dependiendo del tipo de ión y la concentración.

En las mediciones de polarización, el potencial de referencia sólo provee una línea de referencia para los cambios de potencial (polarización).

Las propiedades deseables de un electrodo de referencia son las siguientes:

- Fácil de usar y mantener
- Potencial constante
- El potencial varía con una mínima cantidad de corriente (y no se polariza). Es decir, su resistencia interna debe ser muy alta (1014ohm) para que el paso de corriente sea mínimo y el sistema no sea alterado.
- No se contamina con facilidad
- No contamina lo que está siendo medido.

Electrodo estándar de hidrógeno

Por convención el potencial de la reacción electroquímica (de media celda) del hidrógeno



Tiene un valor de cero volts cuando la fugacidad del hidrógeno y la actividad de los protones son unitarias. Esto es lo que constituye el llamado electrodo estándar de hidrógeno (EEH). Se emplea como referencia primaria porque establece el punto cero en la escala electroquímica.

Existen otros electrodos de referencia:

Nombre	Reacción de media celda	Potencial V (vs. EEH)
Mercurio - Sulfato mercurioso	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0.615
Cobre - Sulfato de Cobre	$\text{CuSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0.318
Calomel saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.241
Plata - Cloruro de Plata	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.222
Estándar de Hidrógeno	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	+ 0.000

Tabla 1.1.3.2 Electrodo de Referencia y sus Potenciales con respecto al EEH (Ref.5)

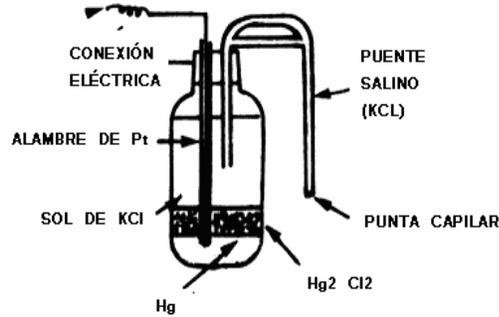


Figura 1.1.3.2 Electrodo de referencia calomelano saturado, ECS (Ref.3)

1.1.3.9 DIAGRAMAS POTENCIAL/PH (DE POURBAIX)

Los diagramas de Pourbaix son una herramienta útil en protección catódica. Una de las ventajas es poder conocer si una estructura se encuentra protegida. Este tipo de diagramas son una especie de mapas que muestran las condiciones del poder oxidante de las soluciones (potencial) y la acidez o alcalinidad (pH) para las distintas fases factibles que son estables en un sistema electroquímico acuoso.

Los diagramas de Pourbaix muestran las reacciones y los productos de éstas que estarán presentes cuando se haya alcanzado el equilibrio, asumiendo que todas las reacciones apropiadas han sido incluidas.

Puede que otras fases se encuentren presentes debido a la presencia de contaminantes en el sistema o a otras fases cuya descomposición es muy lenta (Ref.5).

Para soluciones ácidas, se considera el siguiente equilibrio:



Una reacción equivalente en condiciones neutras o alcalinas es:



Y para ambas la ecuación de Nerst es la siguiente:

$$e_{\text{H}^+/\text{H}_2} = e^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0.059 \text{ pH} \quad (17)$$

representa la dependencia del pH del potencial de media celda. La ecuación anterior demuestra claramente que la evolución del hidrógeno parte de la descomposición del agua. Para un potencial más activo que el de media celda, el hidrógeno evoluciona y el agua se vuelve termodinámicamente inestable.

Cuando se comienza a trabajar en soluciones ácidas, primero se consumen los protones hidrógeno hasta que el pH se incrementa lo suficiente para dar lugar a la descomposición del agua.

Conforme el potencial se vuelve más noble (positivo), hay otras reacciones que se vuelven termodinámicamente posibles:



y



que son equivalentes y se pueden dar en medios ácidos, neutros y alcalinos.

La ecuación de Nerst para ambas es la siguiente:

$$e_{O_2/H_2O} = e^{\circ}_{O_2/H_2O} - 0.059 \text{ pH} \quad (20)$$

A potenciales más nobles (positivo) que e_{O_2/H_2O} a cualquier pH, el agua es inestable y se oxida en O_2 . Debajo del equilibrio e_{O_2/H_2O} el agua es estable, y el oxígeno disuelto se reduce a agua.

El diagrama de Pourbaix del agua, considerando ambos equilibrios (con sus respectivos equivalentes), se divide en tres regiones: la superior, en la que el agua es electrolizada anódicamente para formar oxígeno gaseoso. En la parte inferior, el agua puede ser electrolizada catódicamente para formar hidrógeno gaseoso.

La figura 1.1.3.3 es un diagrama de Pourbaix para el agua (Ref. 6), en el que se encuentran determinadas las zonas de estabilidad para el oxígeno y el hidrógeno.

Metales Corroíbles.

Las áreas en el diagrama de Pourbaix para metales se clasifican en: pasivo, corrosión e inmunidad.

La corrosión es factible, según el diagrama de Pourbaix, en las áreas donde los iones solubles del metal son estables. El metal se pasiva en áreas donde el óxido de éste es estable. En áreas donde sólo la forma reducida del metal es estable, se dice que el metal es termodinámicamente inmune a la corrosión.

Las fronteras entre las regiones de los diagramas dependen de la actividad de las especies disueltas. Entre menor sea su actividad, más limitada es la región de pasividad.

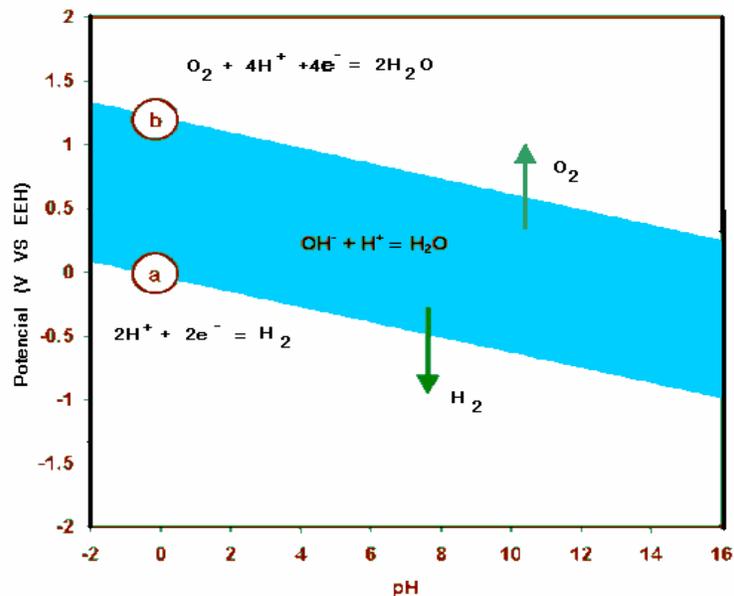


Figura 1.1.3.3 Diagrama de Pourbaix para el agua. (Ref.6)

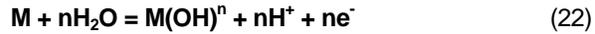
Entre más noble sea el potencial de media celda para las reacciones anódicas de disolución, menor es la fuerza o tendencia a las reacciones de corrosión.

Existen tres tipos de reacciones mediante las que un metal M reacciona anódicamente en presencia del agua:

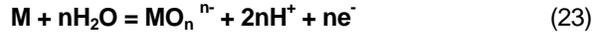
- Cationes en solución



- Hidróxidos u óxidos del metal



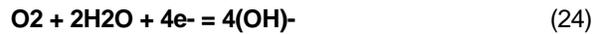
- Aniones en solución



En base a ellas se construyen los diagramas de Pourbaix para distintos metales puros, a una temperatura de 25°C y una presión de una atmósfera.

En las figuras 1.1.3.4 y 1.1.3.5 se presenta el diagrama de Pourbaix para el hierro.

La figura 1.1.3.5 tiene delimitadas las zonas de inmunidad, pasividad y corrosión. Para que la estructura de hierro se encuentre protegida debe hallarse en la zona de "inmunidad". El valor de potencial en esta zona es de 0.617 V o más negativo con respecto al EEH. En esta zona puede darse el deterioro de la estructura debido a la presencia de gas hidrógeno, ya que es estable a estos valores de potencial, y a un pH menor de 4 provoca fragilización de la estructura. Además, cuando el pH es menor de 4, la reacción catódica es la reducción de oxígeno



El aumento en la basicidad provoca deterioro de la pintura que sirve de recubrimiento a dicha estructura.

En cuanto a la región de pasividad, esto es cierto solamente que la capa formada sea adherente, coherente y no porosa. En la zona de corrosión existen los iones metálicos en solución acuosa.

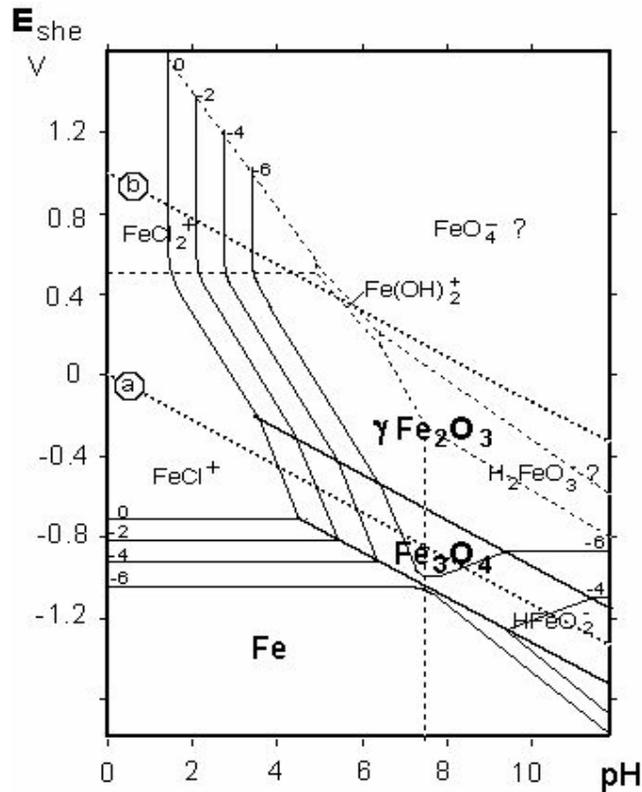


Figura 1.1.3.4 Diagrama de Pourbaix para Fe-H2O (Ref 6)

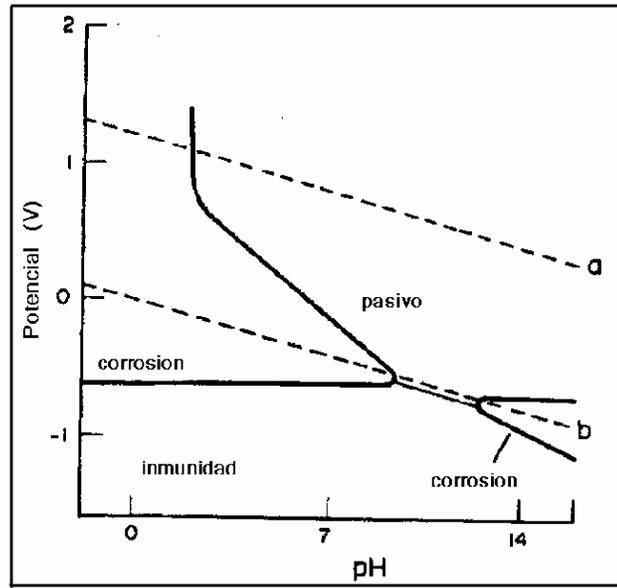


Figura 1.1.3.5 Diagrama de Pourbaix para Fe-H₂O. Zonas de comportamiento electroquímico (Ref.3)

1.1.4 Cinética.

La cinética es una herramienta necesaria para evaluar si un material es adecuado como ánodo galvánico. Con el estudio de los parámetros cinéticos se puede estudiar la velocidad de reacción anódica, catódica y en forma global.

1.1.4.1 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE CORROSIÓN

(Ref.5)

Ley de Faraday

El flujo de electrones es medido como corriente, I, en amperes. Un ampere es igual a 1 coulomb de carga ($6.23 \cdot 10^{18}$ electrones) por segundo. La proporcionalidad entre la corriente, I, y la masa reaccionante, m, en una reacción electroquímica está dada por la Ley de Faraday:

$$m = I t a / n F \quad (25)$$

donde F es la constante de Faraday (96500 C/ equivalente), n es el número de equivalentes intercambiados, a es el peso atómico y t el tiempo.

Dividiendo la ecuación anterior entre el tiempo y la superficie, A, nos da la velocidad de corrosión:

$$v_{\text{corr}} = m / t A = i a / n F \quad (26)$$

donde i se define como densidad de corriente y es igual a I/A. Esta ecuación muestra la proporcionalidad entre la pérdida de peso por unidad de área ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$) y la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). La densidad de corriente es proporcional a la velocidad de corrosión de manera más directa que la corriente, debido a que la misma corriente concentrada en un área menor da una velocidad de corrosión mayor. Los valores de densidad de corriente pueden ir desde $1 \cdot 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ hasta varios A/cm^2 .

Para obtener unidades de penetración por unidad de tiempo, la ecuación (26) se divide entre la densidad del metal. Para expresar la velocidad de corrosión en mils (0.001 in) por año (mpy), la ecuación queda como:

$$v_{\text{corr}} = 0.129 a i / n D \text{ (mpy)} \quad (27)$$

para unidades de i, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y de D, g/cm^3 . La constante de proporcionalidad 0.129, se convierte en 0.0039 y 3.27 para $\text{mm}/\text{año}$ y $\mu\text{m}/\text{año}$, respectivamente.

El cálculo de velocidad de penetración y densidad de corriente para una aleación requiere de peso equivalente de la aleación.

El número equivalente total es:

$$\text{NEQ} = \sum (f_i n_i / a_i) \quad (28)$$

Donde f_i , n_i y a_i son la fracción en peso, los electrones de intercambio y el peso atómico, respectivamente, para cada uno de los elementos que componen la aleación.

El peso equivalente, EW, es el inverso del equivalente total.

En forma general, una reacción de equilibrio puede representarse así:



La velocidad de reacción química

$$v_1 = k_1 a_{\text{O}} \quad (30)$$

$$v_2 = k_2 a_{\text{R}} \quad (31)$$

En donde k_1° y k_2° son las constantes de velocidad en ausencia de potencial, a_O y a_R son las actividades de las especies oxidada y reducida, y z el número de electrones.

Las constantes de velocidad tienen las siguientes expresiones:

$$k_1^\circ = KT/h \exp (\Delta G^{\ddagger 1}/RT) \quad (32)$$

$$k_2^\circ = KT/h \exp (\Delta G^{\ddagger 2}/RT) \quad (33)$$

en donde $\Delta G^{\ddagger 1}$ y $\Delta G^{\ddagger 2}$ son las energías libres estándar de activación de la reacción directa e inversa respectivamente, K es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

En presencia de potencial habrá variación en las velocidades: por un lado la reacción directa se acelera mientras que la inversa se retarda ($v_1 < v_2$).

Así las constantes de velocidad tendrán el siguiente valor:

$$k_1 = KT/h \exp [(\Delta G^{\ddagger 1} - \Delta GE_1)/RT] \quad (34)$$

$$k_2 = KT/h \exp [(\Delta G^{\ddagger 2} - \Delta GE_2)/RT] \quad (35)$$

Una fracción α del potencial E se utiliza para facilitar la reacción directa, mientras que la fracción $(1-\alpha)$ es empleada para retardar la reacción inversa. La velocidad de reacción en presencia de un potencial E se expresa de la siguiente manera:

$$v_{e1} = a_O k_1 \exp [-\alpha zFE/RT] \quad (36)$$

$$v_{e2} = a_R k_2 \exp [(1-\alpha)zFE/RT] \quad (37)$$

donde v_{e1} y v_{e2} son las velocidades de la reacción anódica y catódica respectivamente en presencia del potencial de equilibrio E .

Densidad de corriente de intercambio.

El valor de la densidad de corriente i , se expresa como:

$$i = zFv \quad (38)$$

por lo tanto, el valor de la densidad de corriente catódica será:

$$i_c = zFa_O k_1^\circ \exp[-\alpha zFE/RT] \quad (39)$$

mientras que la anódica:

$$i_a = zFa_R k_2^\circ \exp [(1-\alpha)zFE/RT] \quad (40)$$

En el equilibrio $v_1 = v_2$, entonces i_c debe ser igual a i_a bajo estas condiciones. Es común denotar i_c y i_a como i_o y llamarla **densidad de corriente de intercambio** y, se observa que **es función de las energías de activación**.

La densidad de corriente de intercambio depende en gran medida de la naturaleza y condiciones de la superficie en que esta se da. Hay dos factores que deben enfatizarse: la superficie en que la reacción se presente no tiene efecto sobre el potencial de electrodo, en cambio la densidad de corriente es enormemente afectada.

1.1.4.2 SOBREPOTENCIAL

Polarización electroquímica

Polarización, η , es el cambio de potencial, $E' - E$, del potencial de media celda al equilibrio, e , provocado por una velocidad de reacción neta de la reacción de media celda.

Si aplicamos un potencial $E' \neq E$, éste alterará la velocidad de reacción tanto directa como inversa. Si $E' < E$ la reacción catódica procede más rápido que la anódica y el comportamiento neto del electrodo será catódico, η_c , es decir, los electrones se dirigen a la superficie metálica y se acumulan en ella debido a que la velocidad de reacción es lenta, provocando que el potencial de la superficie se vuelva negativo en relación a E . En caso de que $E' > E$, entonces el comportamiento será anódico, η_a : los electrones son removidos de la superficie metálica, esta deficiencia provoca un cambio positivo en el potencial debido a una liberación lenta de electrones.

Polarización de activación

La existencia de un sobrepotencial sugiere la presencia de barreras energéticas (energía de activación), ΔG_1 y ΔG_2 , correspondientes a las reacciones de avance y retroceso.

$$\Delta G_1 - \Delta G_2 = \Delta G_{Ox/Red} = -n F E_{Ox/Red} \quad (41)$$

La ley de distribución de Maxwell da la distribución de energía de las especies reactantes, y expresa las velocidades de reacción de avance y retroceso como función de las respectivas energías de activación.

Tal como se expresa en las ecuaciones (36) y (37).

Cuando se aplica un sobrepotencial catódico, la velocidad de la reacción de descarga es reducida y la de ionización es incrementada. Esto se debe a que la energía de activación para la reacción de descarga disminuye en $\alpha n F \eta_c$, y la de reacción de ionización se incrementa en $(1-\alpha)n F \eta_c$. Los factores α y $(1-\alpha)$ son las fracciones de η_c tomadas para las reacciones de descarga y de ionización.

En términos de la densidad de corriente:

$$i_c = K_f \exp(-(\Delta G_f^* - \alpha n F \eta_c)/RT) \quad (42)$$

$$i_a = K_r \exp(-(\Delta G_r^* + (1-\alpha)n F \eta_c)/RT) \quad (43)$$

Por lo que la corriente neta aplicada es:

$$i_{app,c} = i_c - i_a = i_o \exp((\alpha n F \eta_c)/RT) - i_o \exp(-((1-\alpha)n F \eta_c)/RT) \quad (44)$$

y para una corriente anódica:

$$i_{app,a} = i_a - i_c = i_o \exp((\alpha n F \eta_a)/RT) - i_o \exp(-((1-\alpha)n F \eta_a)/RT) \quad (45)$$

Al aplicar un potencial E' las constantes de velocidad están dadas las siguientes expresiones:

$$k_1 = k_1^0 \exp[-\alpha z F E_{app}/RT] \quad (46)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp[(1-\alpha)z F E_{app}/RT] \quad (47)$$

Donde el valor de sobrepotencial es:

$$\eta = E' - E \quad (48)$$

Realizando los despejes y sustituciones matemáticas adecuadas que pueden consultarse en la referencia 5, las densidades de corriente tanto anódica como catódica tendrán las siguientes expresiones:

$$i_c = i_o \exp[-\alpha z F \eta/RT] \quad (49)$$

$$i_a = i_o \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (50)$$

Es común expresar la corriente neta por convención de la siguiente forma:

$$i = i_c - i_a \quad (51)$$

así sustituyendo las ecuaciones (39) y (40) en la expresión (41), se obtiene la siguiente ecuación:

$$i = i_o \left(\exp \left[\frac{-zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right) \quad (52)$$

La expresión (52) es conocida como ecuación de Butler-Volmer y es aplicada únicamente cuando el paso que controla la reacción (paso lento), es la transferencia de carga. Cuando un paso en la reacción de media celda controla el flujo de carga, se dice que la reacción está bajo control de la transferencia de carga o activación.

1) Aproximación de Bajo Campo

Cuando se aplica un sobre potencial de ± 10 mV se obtienen las siguientes expresiones:

$$i = i_o \left(\frac{zF\eta}{RT} \right) \quad (53)$$

$$\eta = - \frac{RT}{zF} \frac{i}{i_o} \quad (54)$$

Las ecuaciones indican que el sobre potencial aplicado es directamente proporcional a la densidad de corriente. Con estas relaciones se puede calcular la velocidad de corrosión, bajo una técnica denominada Resistencia a la Polarización.

2) Aproximación de Alto Campo

Si aplicamos un sobre potencial de al menos 120mV, ya sea en dirección anódica o catódica, obtendremos las expresiones que a continuación se presentan:

$$\frac{2.3 RT}{\alpha zF} \log i_o = a \quad (55)$$

$$\frac{2.3 RT}{\alpha zF} = b \quad (56)$$

$$\eta = a - b \log i_o \quad (57)$$

La ecuación (57) relaciona el sobre potencial a la densidad de corriente catódica y es conocida como ecuación de Tafel. Esta ecuación indica que a altos valores de sobre potencial, éste es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

El comportamiento anódico:

$$\frac{-2.3 RT}{\alpha zF} \log i_o = a' \quad (58)$$

$$\frac{2.3 RT}{(1-\alpha) zF} = b' \quad (59)$$

$$\eta = a' - b' \log |i_o| \quad (60)$$

La ecuación (60) es la de Tafel para el comportamiento anódico; a y b se conocen como las constantes de Tafel para las reacciones de media celda. Los valores absolutos de estas constantes van desde 0.03 a 0.2 V, y puede que no sea igual para ambos.

Sobrepotencial por concentración.

Si la reacción catódica es la reducción de oxígeno



las moléculas de oxígeno tienen que ser transportadas del seno de la solución a la interfase electrodo-electrolito.

En el seno de la solución la concentración será constante debido al movimiento convectivo. No importando que tan forzada sea la convección, siempre existirá una capa frontera delgada en el electrodo, en la cual, las condiciones de flujo son tales que el transporte de O₂, que se está consumiendo en el electrodo, será determinado principalmente por difusión. El perfil de concentración que se espera está dado en la figura 1.1.4.1.

La velocidad de reacción es:

$$i_{c,O_2} = -4F D O_2 ((C^\circ - C_e)/\delta) \quad (62)$$

Donde D es el coeficiente de difusión para el oxígeno, C^o es la concentración de oxígeno en el seno de la solución, C_e es la concentración de oxígeno en el electrodo y δ es el espesor de la capa de difusión; la cual puede variar de 10⁻⁵ m (convección forzada) hasta 5*10⁻⁴m (convección natural).

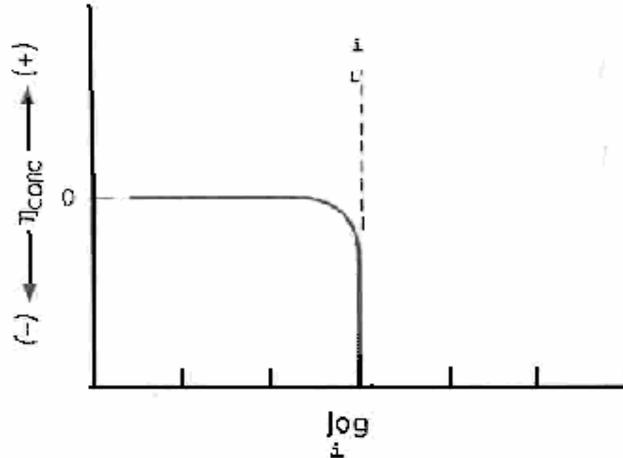


Figura 1.1.4.1 Polarización por concentración (Ref.7)

El potencial del electrodo, e, disminuye conforme la concentración de O₂ se agota en la superficie. Esta disminución (cambio de potencial) se conoce como polarización por concentración η_{conc} que es función de la densidad de corriente.

$$\eta_{conc} = 2.3 RT/n F^* \log (1- i_c/ i_L) \quad (63)$$

La máxima velocidad de reacción no puede exceder la limitada velocidad de difusión.

La densidad de corriente límite se calcula:

$$i_L = Dz nF C_o/\delta \quad (64)$$

donde Dz es la difusividad de las especies reactantes.

Por lo tanto, i_L se incrementa al aumentar la concentración de la solución C_o, o aumentando la temperatura (que incrementa Dz), o aumentando la velocidad de agitación (disminuye δ).

Para un valor pequeño de sobrepotencial negativo, la reacción es controlada por transferencia de carga, pero a un sobrepotencial más negativo, el proceso de transporte no se puede dar abasto en el consumo de oxígeno en el electrodo y la concentración de

oxígeno en la superficie se vuelve cero. La velocidad de la reacción se dice entonces que está completamente limitada por difusión. La densidad de corriente límite i_L , está dada por:

$$i_L = 4F \Delta_{O_2} (C^{\circ}/\delta) \quad (65)$$

El cambio de un control por transferencia de carga a un control por difusión se muestra esquemáticamente en la figura 1.1.4.2, en la gráfica de sobrepotencial contra densidad de corriente.

En corrosión, la polarización por concentración es significativa para los procesos de reducción. En el sentido anódico éstas adquieren importancia cuando las velocidades son limitadas por el transporte de productos de oxidación lejos de la superficie.

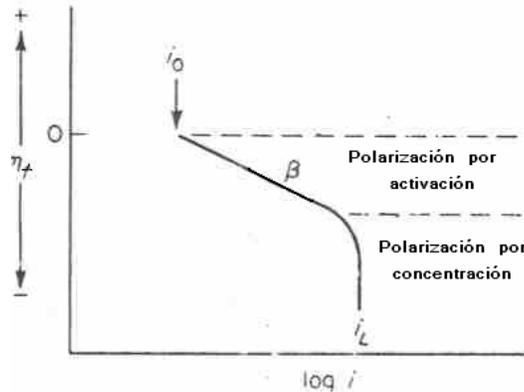


Figura 1.1.4.2 Curva de polarización por activación y concentración. (Ref. 5)

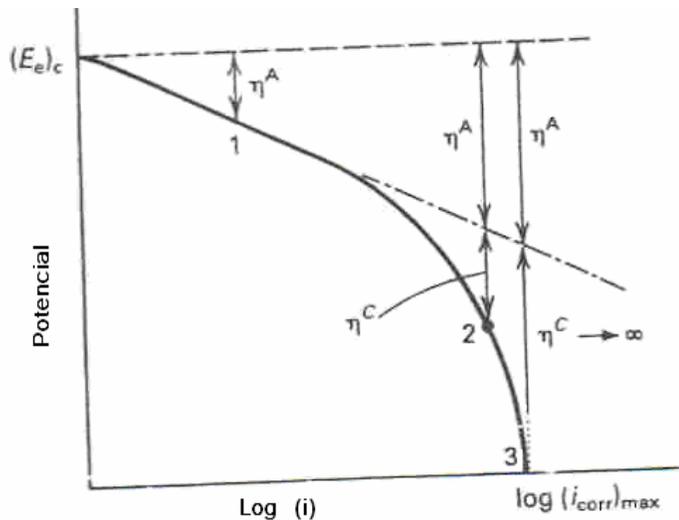


Figura 1.1.4.3 Curva de polarización para el proceso catódico. -Activación por polarización (punto 1), Polarización por activación y concentración (punto 2), Polarización controlada por el transporte (punto 3). (Ref. 7)

Efecto de la polarización por concentración

Cuando la densidad de corriente de reducción se aproxima a i_L , la polarización por concentración se sobrepone a la de activación, y la velocidad de corrosión se limita por la difusión del oxidante en el seno de la solución. A bajos valores de polarización catódica, el proceso de reducción es controlado por activación, a altos valores es controlado por difusión o concentración. Es decir, cuando $i_L > i_0$ la reacción es controlada por activación. Ver figura 1.1.4.2

Polarización combinada.

La polarización catódica total,

$$\eta_{T,c} = \eta_{act,c} + \eta_{conc} \quad (66)$$

y que de forma explícita queda como

$$\eta_{T,c} = \beta_c \log (i_c / i_o) + 2.3 RT/nF \log (1 - i_c/iL) \quad (67)$$

Debido a que la polarización por concentración es casi imperceptible para la polarización anódica, la ecuación queda:

$$\eta_a = \beta_a \log (i_a / i_o) \quad (68)$$

Potencial mixto teórico.

La suma de las corrientes anódicas de oxidación debe igualar la suma de las corrientes catódicas de reducción.

Las reacciones anódicas en general son de la forma:



Las reacciones catódicas que se pueden presentar son las siguientes:

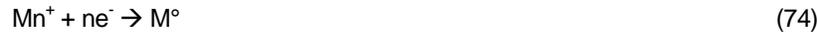
1. Evolución de H₂ en soluciones ácidas o neutras



2. Reducción del oxígeno disuelto en soluciones ácidas o neutras



3. Reducción de un oxidante disuelto en una reacción redox



Potencial y densidad de corriente de corrosión

Cada una de las reacciones de media celda, en un proceso de corrosión, se polariza para alcanzar un valor intermedio, E_{corr}, que es el potencial de corrosión y es considerado como un potencial mixto.

En E_{corr}, las velocidades de reacción anódicas y catódicas son iguales.

Efecto del intercambio de densidad de corriente

La velocidad de corrosión no depende directamente del potencial aplicado. Puede que se tenga un alto potencial, sin embargo, la densidad de corriente sea muy baja tanto para la reducción de hidrógeno como para la disolución del metal. Esto debe tenerse en consideración ya que al no considerar este tipo de situaciones nos puede llevar a conclusiones erróneas.

Efecto de un oxidante agregado (Ref.5)

La fuerza motriz de la corrosión se incrementa al añadir un oxidante más fuerte, esto es, un sistema redox con un potencial de media celda más noble que los otros presentes.

Al agregar un oxidante se observa que:

1. El potencial de corrosión se desplaza hacia valores más nobles (positivos).
2. Se incrementa la velocidad de corrosión.
3. La velocidad de evolución de hidrógeno disminuye.

El análisis de un potencial mixto se complica por la presencia de dos oxidantes actuando de manera simultánea: 2H⁺ + 2e⁻ a H₂ y la reacción redox Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺, que tiene un potencial de media celda de +0.77 V (noble).

Usando el principio de conservación de la carga, las densidades de corriente total de oxidación y reducción están determinadas en función del potencial, y E_{corr} se da donde ambas son iguales. Comenzando por el potencial de media celda más noble y dirigiéndose hacia el más negativo, la densidad de corriente total de reducción es igual a la requerida para la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} hasta que el potencial de media celda de la reducción del hidrógeno es alcanzado y donde la densidad de corriente para la reducción debe ser agregada. Lo mismo sucede con la reducción sólo que en sentido contrario.

El potencial de corrosión, E_{corr} , se define por la intersección de las líneas de densidad de corriente total de oxidación y de reducción. Debido a que $\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$ es la única reacción de oxidación presente, la densidad de corriente total es i_{corr} . Tanto el hierro como el hidrógeno están siendo reducidos en el sistema. Las dos velocidades de reducción están definidas por la intersección de la línea equipotencial a E_{corr} con las curvas de polarización de cada una de las reacciones de reducción.

En general, la velocidad de corrosión del metal aumenta, el potencial de corrosión se hace más noble y la evolución del hidrógeno disminuye por la adición de un agente oxidante a la solución ácida.

La adición de un oxidante fuerte no es garantía de que la velocidad de corrosión aumente. La densidad de corriente de intercambio para el oxidante en la superficie oxidada debe ser lo suficientemente alta para justificar este incremento en la velocidad.

1.1.4.3 PASIVACIÓN Y PASIVIDAD.

Las desviaciones a la conducta de Tafel para las reacciones anódicas son comúnmente causadas por la remoción del producto anódico o por el hecho de que al ir aumentando el sobrepotencial, alguna otra reacción alternativa puede llevarse a efecto fácilmente tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. En el primer caso, un aumento en el valor de sobrepotencial da como resultado un aumento en la velocidad de formación Mn^+ , un enriquecimiento en su valor interfacial, la posibilidad de que el producto de solubilidad del material sea excedido y la probabilidad de que haya una precipitación con un consecuente cubrimiento de la superficie, dando como resultado final una disminución en la velocidad de la reacción anódica. Alternativamente, en el segundo caso, la nueva reacción puede consistir en la producción de un producto sólido de corrosión formado directamente del metal, dando como consecuencia una disminución en la velocidad de reacción anódica.

El diagrama de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente en la figura 1.1.4.4 muestra la conducta que se espera de la cinética del electrodo. La caída de corriente al aumentar el sobrepotencial se le conoce como inicio de la pasividad, E_p , mientras que a la parte superior de la nariz de la curva se le denomina como la transición activo-pasivo. Cambios posteriores en el sobrepotencial arriba de E_p causan cambios pequeños en la velocidad de reacción bajo condiciones de estado estacionario. Arriba de E_p el metal ha sufrido pasivación.

En principio, el diagrama de Evans está relacionado con el diagrama de Pourbaix, es decir, la transición activo pasivo ocurre a un potencial dado por los cálculos termodinámicos cuando hay también una transición de la estabilidad del ión soluble a la estabilidad del compuesto insoluble (pasividad) tal y como se muestra en la figura 1.1.4.5.

En la práctica no existe una concordancia entre los valores termodinámicos y los cinéticos encontrados experimentalmente y puede haber varias razones para ello, por ejemplo, que la reacción se vuelva termodinámicamente posible para potenciales más bajos que aquellos a los cuales sea posible cinéticamente. Sin embargo, la transición casi siempre ocurre si el potencial se eleva lo suficiente.

Por otra parte, la figura 1.1.4.6, presenta una curva de polarización cuando un electrodo es fácilmente polarizable y cuando es ligeramente polarizable.

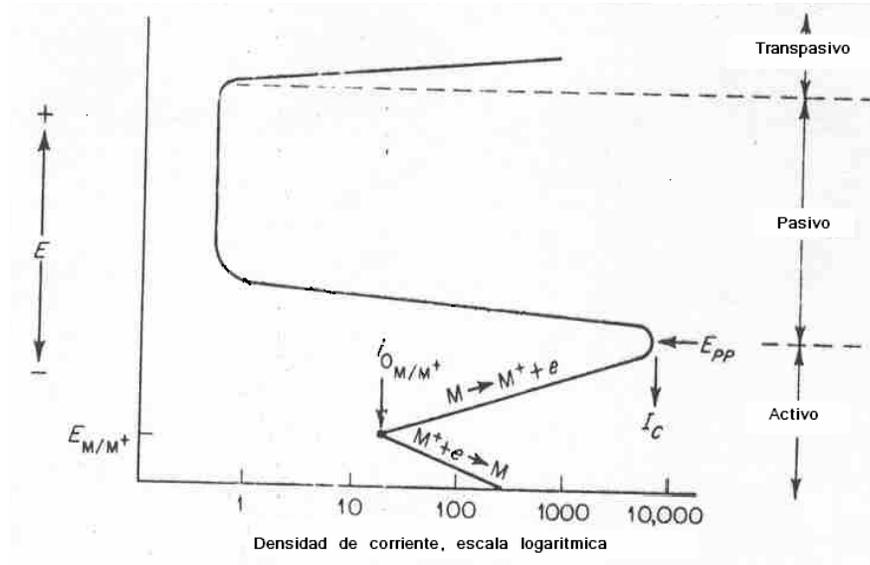


Figura 1.1.4.4 Diagrama de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente de la cinética del electrodo (Ref.5)

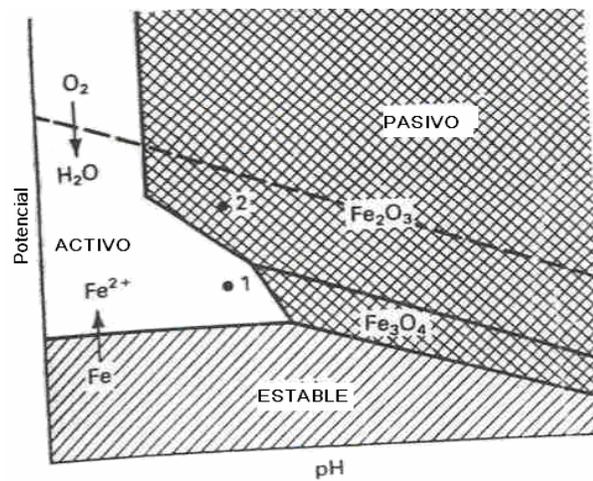


Figura 1.1.4.5 Diagrama de Pourbaix para el Fe, donde se muestra la transición de del estado activo al pasivo. (Ref.7)

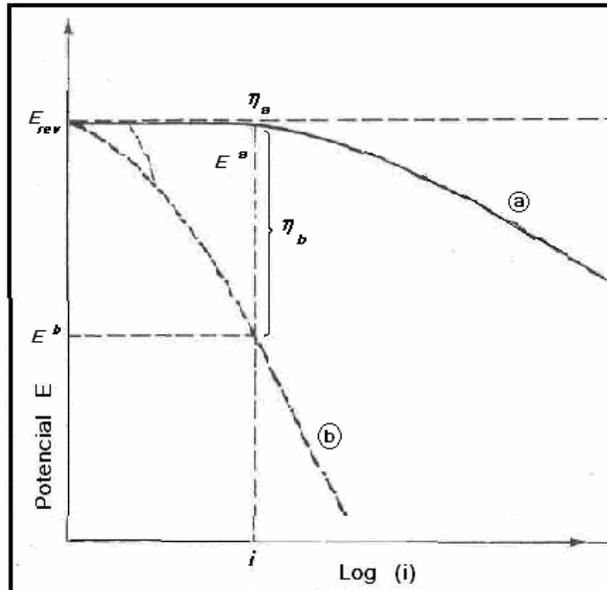


Figura 1.1.4.6 Curvas de polarización para un electrodo fácilmente polarizable (b) y uno no fácilmente polarizable (a). (Ref.7)

Pasividad

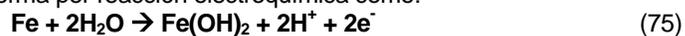
La pasividad resulta cuando ciertos metales y aleaciones forman películas protectoras delgadas en su superficie en soluciones corrosivas. Muchas de las aleaciones comerciales resistentes a la corrosión dependen de la resistencia de las películas que forman.

Películas pasivas.

La pasividad es definida como la condición de resistencia a la corrosión debida a la formación de películas delgadas en la superficie bajo condiciones oxidantes con una alta polarización anódica.

Los diagramas de Pourbaix para la mayoría de los metales muestran estabilidad a uno o más óxidos a potenciales nobles en soluciones corrosivas.

Una película pasiva se forma por reacción electroquímica como:



Los compuestos insolubles formados por la disolución y precipitación no son generalmente protectores como los óxidos formados en la superficie. La velocidad de corrosión es reducida de manera importante conforme la película pasiva comienza a formarse, aunque no haya evidencia visible de que esta se esté formando.

A pesar de que las fases más estables son los óxidos, el diagrama de Pourbaix no puede predecir la formación de fases condensadas previas que contengan agua y aniones disueltos. Algunas teorías sugieren como fuente de la formación de películas pasivas modificaciones alotrópicas, óxidos, oxígeno adsorbido, OH⁻ adsorbido, y aniones adsorbidos.

Las condiciones usuales de corrosión no son lo suficientemente oxidantes para provocar la pasivación de hierro puro.

Comportamiento activo-pasivo de la corrosión.

A bajos potenciales, en soluciones ácidas de-aireadas, las velocidades de corrosión medidas por corriente anódica son altas y se incrementan con el potencial en el estado activo. A potenciales mayores del potencial pasivo primario E_{app} , la película pasiva se vuelve estable y la velocidad de corrosión decae drásticamente en el estado pasivo; ésta puede ser 106 veces menor que la máxima en el estado activo. A potenciales más altos, la

película pasiva puede desintegrarse y la velocidad anódica se incrementa en el estado de transpasivación. Condiciones más severas de alta acidez y temperatura generalmente disminuyen el rango de potencial pasivo e incrementan las densidades de corriente y velocidades de corrosión.

Efectos de la concentración del oxidante.

Al aumentar la concentración del oxidante aumenta el potencial redox de la media celda, de acuerdo a la ecuación de Nerst.

Conforme la concentración aumenta de 1 a 2, la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión aumentan de A a B, considerando un metal o aleación convencional. A la concentración 3, la aleación puede que se encuentre en el estado activo C o el pasivo B. La porción de resistencia negativa" de la curva anódica en la transición del estado activo a pasivo, donde la corriente disminuye con el aumento de potencial, es un artificio de la medición experimental e indicada en líneas punteadas (Figura 1.1.4.7).

Conforme la concentración aumenta de 4 a 5, sólo el estado pasivo es estable, y la velocidad de corrosión cae a valores bajos cerca de D. Mayores incrementos (7 a 8), provocan la transición al estado transpasivo y la velocidad de corrosión aumenta de E a F.

La velocidad de corrosión aumenta en el estado activo inicialmente. En la región BCD, puede que existan tanto el estado activo como el pasivo; pero la película pasiva no puede formarse hasta que se haya alcanzado la concentración D, donde el estado pasivo es estable. La velocidad de corrosión se mantiene baja en el estado pasivo y aumenta en el estado transpasivo con aumentos adicionales de concentración. Cuando el proceso de revierte y la concentración disminuye por dilución, el patrón de la velocidad de corrosión nos indica que el estado pasivo se conserva a concentraciones más bajas, es decir, que el estado pasivo permanece a concentraciones menores que las necesarias para su formación.

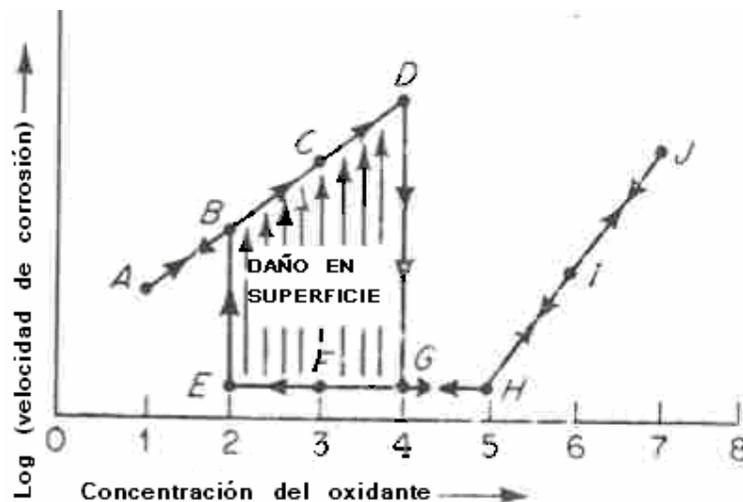


Figura 1.1.4.7 Efecto de la concentración del oxidante en el comportamiento electroquímico de un metal activo-pasivo. (Ref.5)

Efectos de la velocidad de la solución.

En soluciones de-aireadas, la única reacción catódica de reducción es:



y la aleación se corroe en el estado activo. La velocidad de evolución del hidrógeno es lenta para la mayoría de los metales, y la velocidad de corrosión es baja, de manera

similar, en soluciones de-aireadas neutras, aún en el estado activo. Cuando hay aireación parcial, la reducción del oxígeno disuelto



Predomina, originándose la línea fronteriza de la pasividad, ya sea que la aleación se encuentre en el estado pasivo o el activo. El incremento de la velocidad de la solución incrementa la corriente límite por difusión progresivamente de 1 a 6. La velocidad y el potencial de corrosión aumentan progresivamente hasta 4 en el estado activo (ver figura 1.1.4.8).

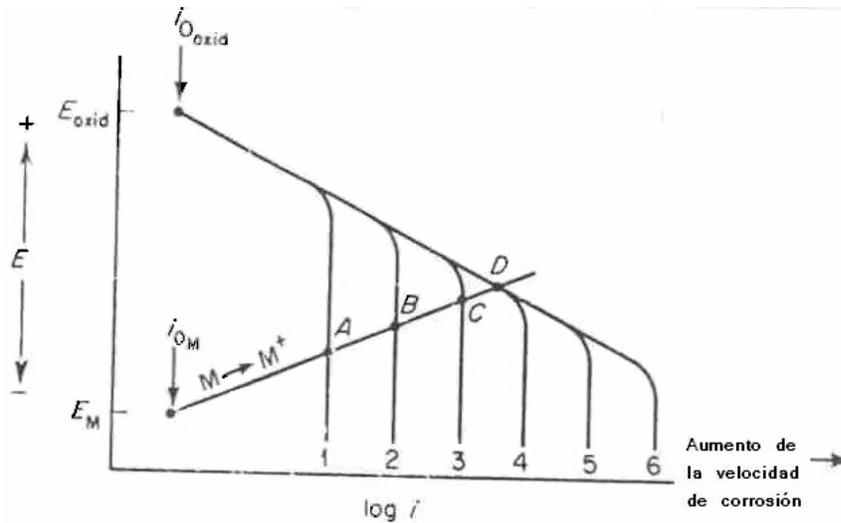


Figura 1.1.4.8 Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un metal normal sometido a un proceso catódico controlado por difusión. (Ref.5).

Cuando existe una transición de activo a pasivo, donde el potencial de corrosión aumenta dramáticamente y la velocidad de corrosión decae del punto C al D (ver figura 1.1.4.9)

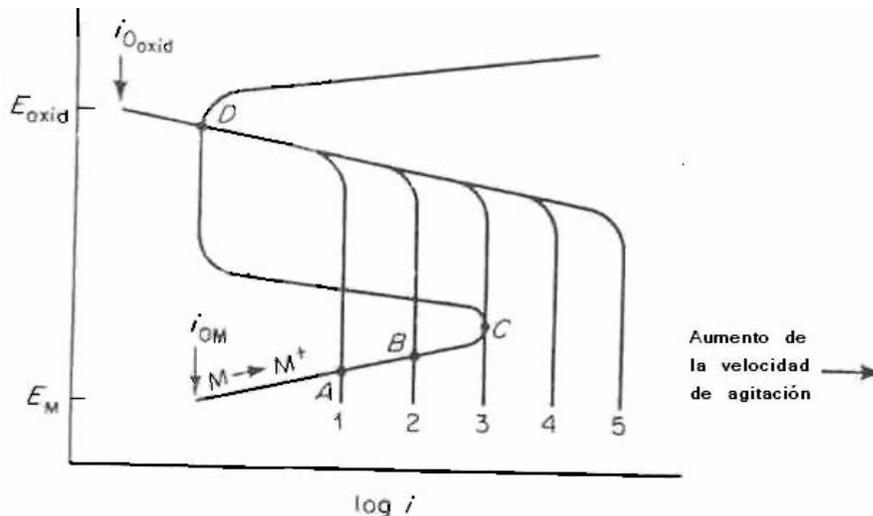


Figura 1.1.4.9 Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un metal activo-pasivo sometido a un proceso controlado por difusión. (Ref.5).

Criterio de pasividad.

Cuando la velocidad de reducción catódica es suficientemente alta, el estado pasivo es estable.

El estado pasivo es estable cuando la velocidad de reducción catódica es mayor que la densidad de corriente crítica anódica, i_{crit} . Aleaciones que tienen baja i_{crit} y un E_{app} más activo se pasivan con mayor facilidad.

1.1.5 El control de la corrosión

La mayoría de los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible.

Dado que, para que exista un proceso de corrosión debe formarse una pila o celda de corrosión, y por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódica y catódica. La eliminación de cualquiera de alguno de los componentes de la pila detiene el proceso.

En la práctica, existen tres maneras de lograrlo para poder evitar la corrosión:

- 1) Aislamiento eléctrico del material. Se logra mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos. De esta manera se evita el contacto directo del material con el medio agresivo (agua, suelo o aire, en general).
- 2) Cambiando el sentido de la pila de corrosión. Se conecta la estructura a proteger a una fuente de electrones para eliminar todos los ánodos de la superficie metálica haciéndolos cátodos. Por ejemplo: se conecta el acero con un metal más activo (zinc, magnesio o aluminio) o al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua. Este es el principio de la protección catódica. Para generar esta contracorriente catódica de protección se requiere una FEM adicional. Una opción es generarla in-situ mediante un electrodo consumible que forme una pila con la estructura a proteger; esta modalidad se conoce como protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos. Otra forma de operar consiste en suplir la FEM desde un equipo auxiliar (generador, batería, grupo transformador-rectificador, etc.), e inyectarla en el electrolito con ayuda de un ánodo inerte; esta es la modalidad que se conoce como protección catódica con corriente impresa.
- 3) Polarización del mecanismo electroquímico. Se logra, ya sea eliminando el oxígeno disuelto o adicionando en el medio agresivo inhibidores, las cuales polarizan uno de los electrodos de la pila de corrosión y, por tanto, eliminan o disminuyen sus efectos. En la práctica, lo anterior conlleva a modificar el entorno o medio ambiente al cual está expuesto el metal. (Ref.3).

1.1.6 Fundamentos, Tipos de Sistemas y Criterios de Protección Catódica.

Los sistemas de protección contra la corrosión se basan en la eliminación o cambio de algún elemento de la pila galvánica.

El procedimiento que cambia los ánodos en la superficie metálica convirtiéndolos en cátodos es protección catódica. (Ref. 8)

Existen dos procedimientos para volver catódica una superficie metálica:

- 1) Corriente impresa. Se logra mediante la aplicación de una corriente externa a partir de un rectificador que suministra corriente continua de bajo voltaje. El terminal positivo de la fuente de corriente se conecta a un ánodo auxiliar (chatarra de hierro, grafito, ferro-silicio, plomo-plata, etc.) localizado a cierta distancia de la estructura a proteger, y el terminal negativo se conecta a la estructura metálica a proteger.
La corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande para ser económicamente rentable, por lo que se tiene que recubrir con un revestimiento para protegerla del medio agresivo, reservándose así la protección catódica para proteger sólo en aquellos puntos en que el revestimiento no esté protegiendo.
- 2) Ánodos galvánicos o de sacrificio. Consiste en crear una pila galvánica, de manera que la estructura a proteger actúe como cátodo, mientras que el metal anódico se sacrifica, es decir, se disuelve. Esto se logra al conectar el metal que se está tratando de proteger con otro menos noble, es decir, que tenga un potencial de oxidación más negativo en la serie electroquímica. Los ánodos de

sacrificio se consideran fuentes de energía portátiles, por lo que son útiles cuando no se dispone de una fuente de corriente continua o cuando el tendido de una línea no es económicamente viable.

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 Pourbaix. En el caso del hierro, dicho diagrama tiene perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para que el hierro se encuentre en la zona de inmunidad hay que disminuir su potencial a un valor menor de -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno si el medio corrosivo tiene un pH entre 0 y 9. A un pH más básico habrá que reducir aún más el valor del potencial.

Desde el punto de vista cinético, existe un balance entre las reacciones anódicas y catódicas en la superficie del metal, lo cual permite que se puedan relacionar la densidad de corriente con el potencial (diagrama de Evans). Si en una gráfica, en un mismo cuadrante trazamos el comportamiento de ambos procesos, teniendo como variable independiente el logaritmo de la corriente, se obtiene el diagrama de Evans –Tafel. En general, los diagramas de Evans linearizan los comportamientos exponenciales de la ecuación:

$$I_{\text{neta}} = I_{\text{corr}} [\exp ((E - E_{\text{corr}})/b_2a) - \exp (-(E - E_{\text{corr}})/b_2c)] \quad (78)$$

En la práctica el comportamiento lineal sólo se presenta si uno de los componentes de la I_{neta} (corriente que es experimentalmente medible; $I_{\text{neta}} = I_{\text{anódica}} - I_{\text{catódica}}$) predomina sobre el otro y cuando las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas están siendo gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal – electrolito, esto es, cuando la transferencia de electrones es el paso más difícil, lento y, en conclusión, determinante. A esta zona lineal se le conoce como recta de Tafel y se comporta de acuerdo a la relación:

$$\eta = a + b \log (I_{\text{neta}})$$

Las desviaciones a la conducta de Tafel surgen cuando la velocidad de la reacción es controlada por una etapa más lenta, como cuando se presenta la polarización por concentración; ésta surge por deficiencia en el abastecimiento de los reactivos que toman parte en la reacción electroquímica o a la velocidad con la que se difunden de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución los productos de la reacción.

Al polarizar la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior a E_a se anula la reacción anódica en el metal, siendo i_{pc2} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica.

Para usar ánodos galvánicos es necesario que la densidad de corriente que nos esté dando el ánodo sea igual o mayor a la i_{pc2} , para asegurarnos de una protección total. La velocidad de corrosión está dada por I_{corr} , la cual puede ser convertida usando las leyes de Faraday según:

$$v_{\text{corr}} = m / t A = i_{\text{cor}} a / n F \quad (79)$$

Por lo regular se suele expresar la V_{corr} en milipulgadas al año.

La cinética es una herramienta necesaria para evaluar si un material es adecuado como ánodo galvánico. Con el conocimiento de los parámetros cinéticos se puede estudiar la velocidad de reacción anódica, catódica y en forma global.

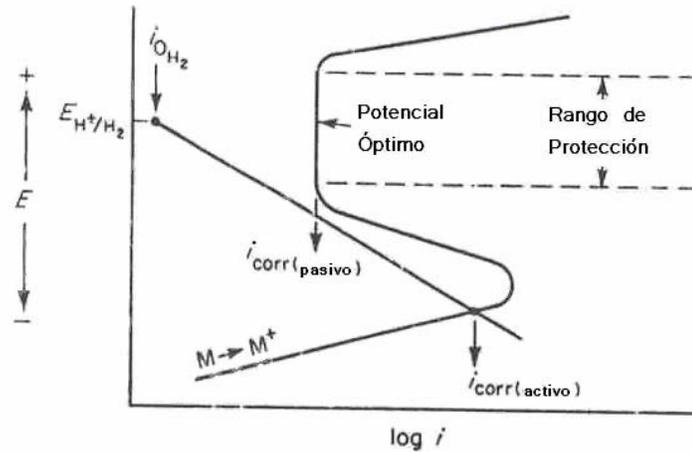


Figura 1.1.6.1 Diagrama esquemático del potencial óptimo y rango de protección anódica para un metal activo-pasivo (Ref. 5)

1.1.6.1 SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS DE SACRIFICIO.

Ánodos Galvánicos

El potencial y la corriente de protección pueden obtenerse de la unión con metales más activos que el que se pretende proteger. En estas pilas formadas, los metales más activos actúan de ánodo, sacrificándose en beneficio del metal que se desea proteger provocando que éste actúe como cátodo y sustenta la evolución del hidrógeno y/o la reducción de oxígeno. Mientras el ánodo se disuelve, se dice que se está sacrificando con el fin de proteger la estructura.

Los ánodos de sacrificio generalmente son de Zinc, Magnesio, Aluminio y sus aleaciones. Los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalino – térreos (Be, Ca, Sr) quedan descartados porque son demasiado activos y otros, como el cromo (Cr) porque son fácilmente pasivables. La composición de estos tres elementos debe ser la adecuada para dar la corriente requerida sin una gran polarización anódica y con un buen rendimiento.

Propiedades	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
punto fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46 10 ⁻⁶	6.0 10 ⁻⁶	2.62 10 ⁻⁶
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm ³)	3836	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A-año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (V vs. Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.93
potencial disolución en agua de mar (V vs. Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

Tabla 1.1.6.1 Propiedades físicas y electroquímicas del Magnesio, Zinc y Aluminio. (Ref. 3)

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

1. Debe de tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura de acero a -0.80 V con respecto a un electrodo de Ag-AgCl. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que esto motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 y -1.70 V con respecto al ECS.
2. Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe generar películas pasivantes protectoras y no debe de tener un sobrepotencial elevado para la formación de hidrógeno.
3. El metal debe de tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kilogramo de material (A-h/Kg), lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
4. En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
5. El metal debe de ser de fácil adquisición y deberá poderse fundir para obtener formas y tamaños variados.
6. El costo del material deberá ser razonable y, en conjunción con las características electroquímicas adecuadas debe lograr una protección eficiente a un costo bajo.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el Zinc, Magnesio y Aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser considerados como materiales para ser empleados como ánodos de sacrificio. La composición de estos tres elementos debe ser la adecuada para dar la corriente requerida sin una gran polarización anódica y con un buen rendimiento

El zinc ha sido siempre el material anódico clásico, y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica. Los ánodos de zinc se usan principalmente en plataformas marinas.

Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido empleados con éxito debido a que son muy activos y poseen una capacidad de drenaje de corriente muy alta. Por esta razón pueden proveer buena protección con un número mínimo de ánodos. Principalmente se usan para proteger estructuras que requieren una polarización rápida o en medios de resistividad elevada, como en suelos. El problema que presentan es su corto tiempo de vida para un determinado peso, y en consecuencia resulta impráctico su uso en sistemas que requieran un reemplazo constante.

El aluminio es un material anódico de gran interés por sus características electroquímicas; sin embargo, la obtención de aleaciones de aluminio adecuadas para ánodos de sacrificio ha sido más lenta que la de los otros metales. Se emplea en plataformas marinas.

Esencialmente, la protección con ánodos de sacrificio puede emplearse cuando se requiere de corrientes bajas y la resistividad del medio agresivo es baja. Puede emplearse, además, como complemento para proteger alguna parte de la estructura o bien para eliminar la posibilidad de corrosión por corrientes vagabundas. Las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos son:

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fácil de instalar ▪ No requiere de una fuente de corriente continua. ▪ No provoca problemas de interferencia. ▪ Bajo costo de mantenimiento. ▪ Se obtiene una distribución uniforme de corriente. ▪ Se puede aumentar el número de ánodos con el sistema en operación. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La corriente que puede suministrarse está limitada. ▪ Ineficaz en ambientes de resistividad elevada. ▪ Costo inicial alto. ▪ Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.

Tabla 1.1.6.2 Ventajas y Desventajas de la Protección Catódica (Ref.8)

Los ánodos de sacrificio se consideran fuentes de energía portátiles, por lo que son útiles cuando no se dispone de una fuente de corriente continua o cuando el tendido de una línea no es económicamente viable.

En los ánodos de sacrificio el voltaje es controlado por la diferencia de potencial a circuito abierto entre el ánodo y la estructura.

Ejemplo ilustrativo: Se ha colocado junto al Fe un ánodo de Mg (figura 1.1.6.2), formando una pila eléctrica. Del circuito equivalente se deduce que, con una selección adecuada de los parámetros susceptibles de control (principalmente la resistencia del medio), se puede suprimir la corriente catódica en el Fe, dejándolo protegido contra la corrosión. La corriente anódica se ha trasladado al Mg., que se destruye. La reacción química de destrucción del Mg, genera la energía para enviar una contracorriente catódica protectora al Fe.

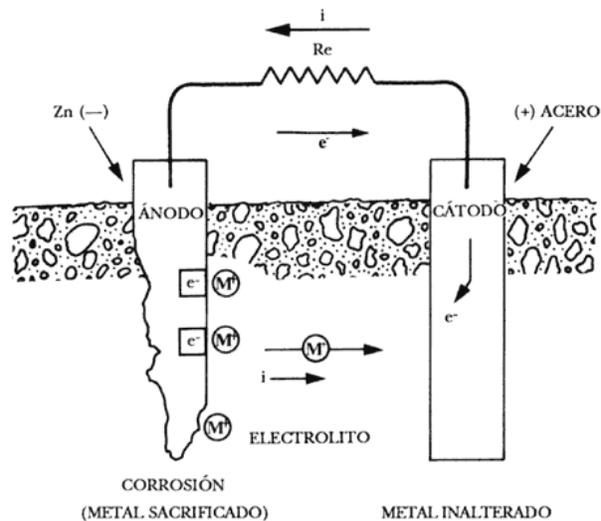


Figura 1.1.6.2 Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio (Ref.3)

El diagrama de Evans del par galvánico (figura 1.1.6.3) permite calcular los parámetros del sistema en estado de protección estacionario. El requisito es bajar el potencial de las zonas catódicas del Fe hasta el valor del potencial reversible de disolución del Fe; en efecto, siendo iguales ambos potenciales deja de circular la corriente destructiva.

A continuación se presenta una breve discusión en base a los diagramas de Evans.

La figura 1.1.6.3 presenta un diagrama de Evans con sus respectivos valores de potencial y velocidad de corrosión. Al potencial E_{H^+/H_2} , la velocidad neta de la reacción de evolución de hidrógeno es cero. Cuando el potencial es $E_{Fe^{2+}/Fe}$ la velocidad neta de la reacción de disolución del hierro es cero y su valor depende de la concentración del ión ferroso. Debajo de este potencial, la disolución anódica del hierro no puede darse; en otras palabras, $E_{Fe^{2+}/Fe}$ es el umbral de disolución del hierro. A E_{corr} las velocidades de reacción catódica y anódica son iguales en magnitud pero de signo contrario; es decir, todos los electrones liberados en la reacción anódica son consumidos por la reacción catódica. Esta es la situación que prevalece cuando se da la corrosión espontánea. E_{corr} es llamado potencial de corrosión; i_{corr} es la representación eléctrica de la velocidad de corrosión, conocida como densidad de corrosión. Por encima de E_{corr} la velocidad de disolución del hierro es mayor, debajo de E_{corr} la velocidad de disolución es menor. Para alcanzar un potencial mayor a E_{corr} los electrones deben ser retirados del metal, y para un potencial menor debe haber un suministro de electrones (retirados o provistos por un circuito externo).

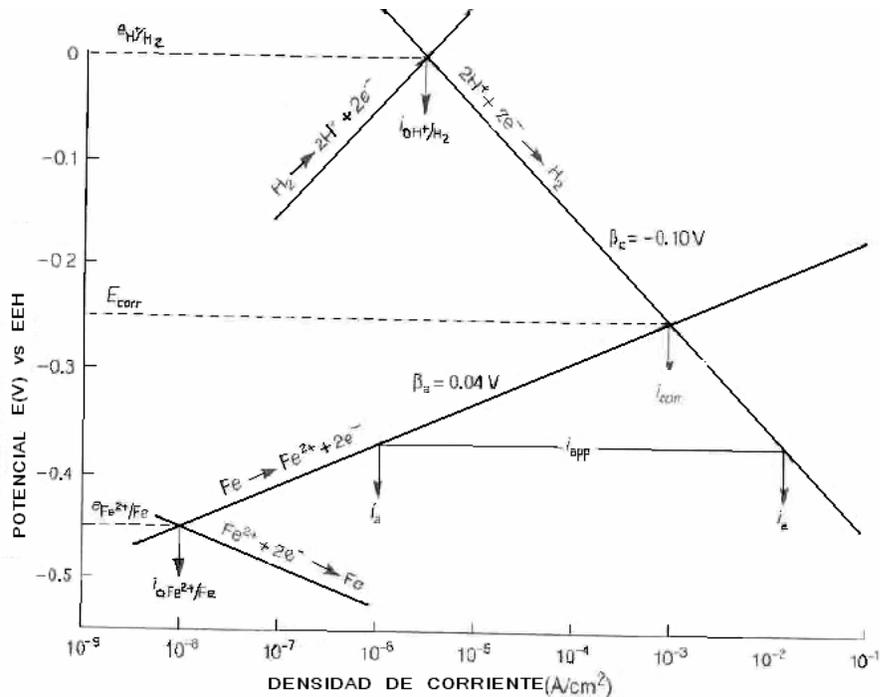


Figura 1.1.6.3 Protección catódica con el suministro de corriente para el Hierro en una solución ácida. (Ref.5)

Hay ciertos factores:

El hierro puede ser protegido de manera completa cambiando el potencial a $E_{Fe^{2+}/Fe}$, y esto requiere una corriente catódica igual a $i_{Fe^{2+}/Fe}$.

Un menor nivel de protección se puede alcanzar cambiando el potencial a un valor entre E_{corr} y E_{Fe} y esto se puede lograr con la aplicación de una corriente menor.

Cambiando el potencial a un valor más negativo que $E_{Fe^{2+}/Fe}$ no proporciona mayor beneficio que el de prevenir la corrosión, pero se requiere un mayor gasto de corriente que $i_{Fe^{2+}/Fe}$.

Un primer incremento es más efectivo para prevenir la disolución que los posteriores. Lo anterior se debe a que existe una relación logarítmica entre la corriente catódica y el potencial, cada incremento sucesivo del potencial requiere que la corriente se incremente en un orden de magnitud.

CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

Los criterios más empleados en la práctica son:

- Un potencial de -0.80 volts o más negativo medidos entre la estructura y un electrodo de plata-cloruro de plata que actúa como electrodo de referencia.
- Un potencial de -0.85 volts o más negativo medido entre la estructura y un electrodo de cobre- sulfato de cobre.
- Un potencial menor, por lo menos 300 mV, al potencial de corrosión de la estructura, utilizando cualquier electrodo de referencia.

Estos valores incluyen la caída óhmica en la interfase acero-electrolito, pero no la caída del potencial a través del electrolito. Los criterios de protección catódica están basados en la medida del potencial (se puede verificar revisando la mayor parte de la bibliografía existente), pero esto NO asegura que la estructura esté protegida.

A pesar de los inconvenientes que pudieran surgir debido a que sólo sea considerado el potencial como criterio de protección catódica, éste tiene la ventaja de ser económico y práctico.

Metal a proteger	E (Cu/CuSO ₄)
Hierro y Acero	
a) Medio aeróbico	-0.85 V
b) Medio anaerobio (posible acción microbiana)	-0.95 V
Plomo	-0.6 V
Aleaciones base Cobre	-0.5 a -0.65 V
Aluminio	
Límite superior	-0.95 V
Límite inferior	-1.2 V

Tabla 1.1.6.3 Potenciales recomendados en estructuras para una completa protección catódica. (Ref. 9)

Notas:

- 1) Acero inoxidable – Puede que no requiera protección; sin embargo, puede emplearse la protección catódica para evitar el agrietamiento. El exceso de polarización puede provocar daños por evolución de hidrógeno.
- 2) El plomo en medios alcalinos puede corroerse a pesar de que se apliquen potenciales muy negativos.
- 3) Disminuir en exceso el potencial del aluminio puede generar corrosión debido al aumento de alcalinidad del medio, por lo tanto se especifican los potenciales límite.

Medio	Densidad de Corriente (A/m ²)
H ₂ SO ₄ (caliente, sin agitación)	350-500
Suelos	0.01 – 0.5
Agua de mar a alta velocidad de flujo	0.3 disminuyendo hasta 0.15
Aire saturado con agua caliente	0.1 – 0.15
Agua corriente	0.05 –0.1

Tabla 1.1.6.4 Estimados de densidades de corriente requeridas para proteger al acero en varios medios (Ref. 9)

Sistemas de ánodos de corriente impresa

La técnica de la corriente impresa. Se suministra corriente eléctrica mediante una fuente de poder directa a través de un electrodo auxiliar. La estructura fungirá como el cátodo de una celda y tendrá que conectarse a la terminal negativa de la fuente. El electrodo auxiliar necesariamente se convertirá en el ánodo de la celda, estando conectado a la terminal positiva. Si este electrodo es de base metal, entonces la reacción anódica será la siguiente:



Y los electrones serán consumidos de manera continua. Por el contrario, si el electrodo es un metal noble o electroquímicamente inerte, pero es un conductor electroquímico, lo que se originará de preferencia es la oxidación del medio. Por lo tanto en el agua la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



o, posiblemente, en salmuera:



en cualquiera de los dos casos el electrodo no se consume.

Ejemplo:

Al suministrarse corriente, la reacción de disolución del Fe queda inactivada, y el Fe queda protegido. Como en el caso anterior, el requisito es que el potencial de los sitios catódicos en el Fe baje hasta el potencial reversible de disolución del Fe. El precio que hay que pagar en este caso es el de la energía eléctrica suministrada desde el exterior; ya que solo

se coloca un electrodo auxiliar de Pt para cerrar el circuito, y dado su carácter noble no se consume.

Los electrodos de sacrificio para corriente impresa son bastante baratos, aunque deben ser reemplazados de manera continua ya que contaminan el medio mediante la disolución de productos de corrosión y no pueden mantener altas densidades de corriente, lo que implica que sean voluminosos. Estas desventajas pueden evitarse con electrodos no consumibles, pero habrá un aumento en el costo.

La magnitud del potencial directriz requerido de una fuente de corriente directa depende de tres factores:

- La conductividad electrolítica del medio
- El área de la estructura a ser protegida
- La naturaleza de la reacción en el electrodo auxiliar

En la mayoría de los casos la conductividad electrolítica es el factor controlador y la reacción en el electrodo es la menos importante. Claramente, si el medio no tiene una conductividad electrolítica razonable, se presentarán grandes caídas IR, creando la necesidad de manejar altos voltajes.

Materiales para Ánodos de Corriente Impresa (Electroodos Auxiliares)

Tipo de Material	Ejemplos	Rapidez de Consumo o Densidad de Corriente de Operación	Comentarios
Consumibles	Acero	9 Kg/A año	1) Barato 2) Para sistemas enterrados o sumergidos 3) Su consumo no es mejor que los materiales de sacrificio
	Hierro Colado	9 Kg/A año	2) , 3) como en el caso anterior
Semi-consumibles	Hierro Colado con Silicio Fe-14Si-(3Mo)	5-50 A/m ² (consumo menor a 1Kg/Ayr)	1) Para uso en mar o en tierra
	Grafito (con capa de resina)	2.5 – 10 A/m ²	1) Rapidez de consumo mucho menor a el acero o el hierro. 2) La presencia de Cl ₂ en agua salina es inconveniente
No consumibles	Aleaciones con plomo a) Pb – 6Sb- Ag	< 300 A/m ²	1) Aleaciones protegidas mediante una película de PbO ₂ , para ambos casos.
	b) Pt activado	< 2000 A/m ²	
	Platinizado con Ti o Ta	< 1000 A/m ²	1) Las discontinuidades en la cubierta de Pt son protegidas por una capa de óxido en el sustrato. 2) En solución de Cl ⁻ , si el potencial del ánodo excede 8V, se para por completo el consumo del electrodo. 3) Sensible a bajas frecuencias (<100Hz) a.c. agitar-temblar en d.c.provocando el consumo del electrodo.

Tabla 1.1.6.5 Estimados de densidades de corriente requeridas para proteger al acero en varios medios (Ref. 2)

Ánodos de Sacrificio VS. Corriente Impresa. Tabla comparativa

	Ánodos de Sacrificio	Corriente Impresa
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Operan independientemente del suministro de una fuente de poder. • Su instalación es sencilla. • No se pueden conectar de manera incorrecta a la estructura. • No hay una función que deba controlarse. • Es difícil que se llegue a sobreproteger y moderadamente fácil obtener un potencial de electrodo uniforme a través de la estructura. • No provoca problemas de interferencia. • Bajo costo de mantenimiento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible tener una diferencia alta de potencial de tal manera que se pueda proteger una estructura larga y, además, sin recubrimiento en medios de alta resistividad. • Comparativamente necesita pocos ánodos. • El voltaje se puede fijar para controlar la operación del sistema.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Su uso queda restringido a medios conductivos, bajos requerimientos de corriente y estructuras con buenos recubrimientos. • Costo inicial alto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere de una fuente de poder que suministre corriente directa. • Existe el riesgo de sobreprotección si el sistema se fija de manera incorrecta. • Riesgo de conectar de manera errónea el sistema, provocando que la estructura haga las veces de ánodo, acelerando su disolución.

Tabla 1.1.6.5 Estimados de densidades de corriente requeridas para proteger al acero en varios medios (Ref. 2)

1.1.7 Aspectos fisicoquímicos y metalúrgicos de los materiales anódicos.

Problemas que se presentan en los materiales anódicos (Ref.2)

1) Interferencia de los productos de reacción.

El ánodo debe liberar los electrones que serán transferidos hacia la estructura a proteger, a través del circuito externo.

Las reacciones anódicas cuentan con la presencia inevitable de películas superficiales que controlan la transferencia de electrones y cationes entre el metal y el electrolito. Estas películas están generalmente formadas por óxidos hidratados y/o hidróxidos que, según la naturaleza del electrolito pueden consistir en oxocloruros, carbonatos, sulfatos, etc., más o menos hidratados. Estas películas ofrecen una excelente oportunidad para activar las reacciones deseables y frenar las indeseables.

Hemos dicho que un ánodo (galvánico o de corriente impresa) debe funcionar como fuente de electrones libres.

La forma en que opera un ánodo galvánico es: el catión metálico se dirige hacia el electrolito a través de la película de óxido y los electrones quedan en el metal para luego ser transferidos hacia la estructura a proteger. Si los electrones atraviesan la película y llegan hasta el electrolito, pueden dar origen a una reacción catódica parásita y se consumen sin provecho. La película de óxido debe, por lo tanto, favorecer la conducción iónica y bloquear la conducción electrónica.

Lo contrario ocurre con los ánodos de corriente impresa: los electrones se dirigen hacia el metal desde el electrolito y los cationes quedan retenidos en el metal. Si los cationes atraviesan la película de óxido y llegan hasta el electrolito, el ánodo se destruye como un ánodo galvánico. Esto es lo que ocurre en los ánodos de corriente impresa consumibles; no es un problema de eficiencia como en el caso anterior, sino de destrucción acelerada, que se justifica sólo cuando se trata de material de bajo costo (por ejemplo chatarra de acero). En el caso más general de materiales de alto costo, la destrucción del ánodo debe mantenerse a la tasa más baja posible; por lo tanto, la película de óxido debe favorecer la conducción electrónica y bloquear la conducción iónica.

Tenemos entonces la posibilidad de controlar el tipo de conducción eléctrica (electrónica o iónica), actuando sobre las características de la película de óxido superficial. Esto se consigue mediante el uso de aleantes en el material anódico, como veremos más adelante al analizar las corrientes parásitas.

2) Catálisis de las reacciones

La tasa de reacción depende de factores cinéticos. Es aquí donde existe otra oportunidad de influir sobre las reacciones anódicas mediante de una catálisis selectiva. Por ejemplo: en agua de mar se verifican simultáneamente las reacciones deseables e indeseables, pues unas promueven la acidificación y las otras generan ácidos débiles. Una catálisis adecuada permite formar artificialmente una película de óxidos de gran interfase específica.

Otro problema en que se involucra la catálisis es el ocasionado por los productos gaseosos de las reacciones (O_2 , Cl_2 , CO , CO_2), que forman vainas aislantes y terminan por interrumpir el circuito en el caso de corriente impresa. En esta situación, lo que debe estimularse es la nucleación de burbujas con un radio superior al radio crítico para que crezcan espontáneamente y se desprendan de la superficie del ánodo. Hay metales que son buenos catalizadores de reacciones gaseosas: por ejemplo, el níquel. Otros son absolutamente ineficaces: por ejemplo, el mercurio. En general, un material que es mal catalizador de reacciones gaseosas no sirve como ánodo de corriente impresa; por eso no puede utilizarse con este fin el oro a pesar de su gran estabilidad en medios muy agresivos. Sin embargo, un catalizador demasiado bueno también tiene sus inconvenientes, pues al adsorber casi cualquier cosa se envenena con facilidad: es el caso del platino. En este aspecto, los ánodos de corriente impresa de tipo cerámico tienen una marcada ventaja por su selectividad.

3) **Corrientes Parásitas**

Debe tenerse en cuenta que en un ánodo no hay únicamente reacciones anódicas, sino también reacciones catódicas. La misma mezcla de reacciones aparece en un cátodo. Un ánodo es llamado así porque en el predominan los procesos anódicos, de la misma manera, en un cátodo predominan los procesos catódicos.

Los motivos por los cuales aparecen ambos comportamientos, anódico y catódico, en un mismo material son diversos, pero en esencia surgen a partir de diferencias en energía libre y, en consecuencia, de potencial eléctrico, debidas a heterogeneidades. Por ejemplo, el metal puede tener varias fases debido a la presencia de aleantes o impurezas; la superficie metálica tiene en general defectos (límites de grano, dislocaciones, etc); el electrolito puede tener fluctuaciones en la composición y/o en la temperatura; etc.

Ahora bien, si en un ánodo hay zonas catódicas es obvio que habrá corrientes que se cierran en el mismo ánodo. Estas corrientes se llaman parásitas, porque el ánodo consume sus propios electrones en lugar de enviarlos hacia la estructura. El ánodo se consume a sí mismo. El resultado es que baja la capacidad de drenaje de corriente y baja la eficiencia. La evidencia de este fenómeno indeseable es la aparición de corrosión muy localizada en forma de picadura (pitting) sobre la superficie del ánodo. La solución está en evitar las heterogeneidades, a saber:

- a) Si las heterogeneidades se deben a impurezas hay que controlar su límite máximo o bien acomplejarlas con un aleante adecuado. Es el caso del hierro en ánodos de aluminio: el manganeso forma la fase $MnAl_6$ en que se disuelve el hierro, formando una nueva fase $(Fe,Mn)Al$ que tiene prácticamente el mismo potencial eléctrico que la matriz, y es por lo tanto inactiva.
- b) Si las heterogeneidades se deben a la coexistencia de diferentes fases con diferente potencial eléctrico, a veces es posible obtener una estructura monofásica mediante un tratamiento térmico adecuado (p.ej. un temple). De esta manera se retiene en solución sólida metaestable el manganeso en ánodos de magnesio.
- c) Si la reacción catódica aparece en un metal puro, es debida a fluctuaciones y/o defectos superficiales inevitables. No obstante, a veces es posible obstaculizar la reacción mediante una catálisis negativa. Sabemos que la principal reacción catódica, es decir, el desprendimiento de hidrógeno:
 - a. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 está fuertemente inhibida en un electrodo de mercurio, donde la reacción tiene una tasa 10(10) veces inferior respecto de un electrodo de platino esponja. Esto sugiere la posibilidad de utilizar el mercurio como aleante (amalgama), que es lo que se hace en pilas secas ácidas.
- d) Si la existencia de una zona catódica en el ánodo, sea cual sea su origen, no puede evitarse, a veces es posible bloquear la conducción electrónica a través de la película de óxido (ánodos galvánicos). Esto se consigue introduciendo un activante adecuado, con diferente valencia de la del metal de base en la película de óxido. La forma práctica de dopar es introducir el elemento como aleante en el metal del ánodo galvánico. En un ánodo de corriente impresa, como ya se explicó, la situación es diferente, y la buena conducción electrónica es imprescindible para su funcionamiento.
- e) Finalmente, en el caso de un ánodo para usar en suelos, es posible modificar radicalmente el tipo de película con el uso de un backfill adecuado. Por ejemplo, con ánodos de magnesio, el uso de un backfill a base de yeso, sustituye la película de MgO por otra de $Mg(OH)_2$. Esto aumenta la densidad de corriente, y aumenta la eficiencia. El exceso de corriente puede distribuirse en una zona protegida mayor, de manera que no aumenta el costo de operación, ni hay peligro de sobreprotección en la estructura.

En resumen, podríamos decir que las soluciones para el problema de las corrientes parásitas son fundamentalmente, las siguientes:

1. Que no haya heterogeneidades
2. Que no haya conducción electrónica en la película, en el caso de ánodos galvánicos.
3. Que no se catalice positivamente la reacción del hidrógeno.
4. Aumentar la densidad de corriente.

4) Efecto de área

Sabemos que un ánodo pequeño y un cátodo grande constituyen la peor combinación desde el punto de vista de la duración del primero. Por razones prácticas, el ánodo tiene una superficie mucho menor que la de la estructura protegida.

Las soluciones para este problema son de dos tipos, a veces combinados:

- a) Uso de materiales anódicos con una gran interfase específica. Esto se consigue con una superficie muy porosa, alcanzándose áreas desde $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (ánodos DSA) hasta $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ (ánodos de platino esponja).
- b) Protección con película superficial pasivante. Con una película superficial adecuada, el ánodo trabaja prácticamente en la zona pasiva. Lamentablemente, la densidad de corriente permitida en esta zona es muy baja, y debe multiplicarse el número de ánodos.

5) Conexión eléctrica

Los materiales anódicos tienen generalmente una resistencia eléctrica considerable: en parte porque suelen ser de aleaciones poco conductoras, y en parte por el obstáculo que representa la película superficial (en la que la conducción es de tipo semiconductor, o por tunneling si es película delgada).

Esto provoca que la mayor parte de la corriente tienda a salir por la zona próxima al contacto eléctrico entre el ánodo y el cable, que es el camino más corto para cerrar el circuito. Por otra parte, existe el "efecto de extremo", provocado por la tendencia de las líneas de corriente a concentrarse en extremos, puntas y bordes de los electrodos.

En estas condiciones, no puede esperarse un desgaste parejo del material anódico. La situación más grave aparece en el caso del contacto en el extremo: la zona de contacto se consume rápidamente hasta provocar la ruptura, y el ánodo queda fuera de servicio. Las soluciones son:

- a) Uso de capuchos aislantes (generalmente del tipo termocontráctil) para envolver el punto de contacto, suficientemente extensos como para cubrir de manera efectiva la zona de mayor densidad de corriente.
- b) Uso de contacto central, y en lo posible, por el lado interior. La densidad de corriente es entonces mucho más pareja y el desgaste es más uniforme. Esta es la solución que se adopta en algunos ánodos de grafito y en los ánodos tubulares de Fe-Si-Cr.

6) Resistencia mecánica

Es obvio que un ánodo mecánicamente resistente tiene más probabilidades de llegar intacto desde la fábrica hasta el lugar de instalación. También se requieren materiales poco frágiles para determinadas condiciones de operación; por ejemplo, para la protección de estructuras en mar abierto en zonas de fuertes corrientes. Algunos de los mejores materiales anódicos adolecen del problema de fragilidad (Fe-si, Fe-Si-Cr, grafito, etc.), y este motivo es en buena parte responsable de los altos costos de instalación.

La corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande para ser económicamente rentable, por lo que se tiene que cubrir con un revestimiento, reservándose así la protección catódica para los puntos en que el revestimiento no esté protegiendo.

1.2 Métodos electroquímicos de ensayo para ánodos.

1.2.1 Medición de la corrosión.

En función del objetivo perseguido (selección de materiales, estudios de la resistencia a la corrosión o bien del mecanismo de corrosión) los ensayos se engloban en dos categorías:

- a) Acelerados, realizados en laboratorios.
- b) De larga duración, efectuados en medios naturales.

1.2.2 Métodos de la evaluación de la velocidad de corrosión. (Ref.10)

1.2.2.1 PÉRDIDA DE PESO

Se emplea para corrosión generalizada o uniforme, que se presenta frecuentemente en el acero.

La localizada produce una pérdida mínima de material, pero puede alterar drásticamente las propiedades mecánicas.

1.2.2.2 ENSAYO DE TRACCIÓN

Para la corrosión fisurante, que se presenta en el tambor de las lavadoras automáticas.

1.2.2.3 EXAMEN METALOGRAFICO.

Corrosión intergranular o transgranular se detecta con un examen metalográfico con un microscopio.

1.2.2.4 RAYOS X

Empleados para obtener un análisis puntual y determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por la corrosión, la influencia de ciertas adiciones y de tratamientos térmicos.

1.2.2.5 POTENCIOSTATO.

Con ayuda del potencióstato se aplica una E constante o variable, positiva o negativa, en función del electrodo de referencia, que no forma parte del circuito. Para cerrar el circuito se emplea un tercer electrodo de un material inatacable por el medio en que se realiza la prueba (grafito o platino).

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial, aumentamos éste en la dirección positiva (anódica), se obtiene una curva o diagrama de polarización potencióstática.

1.2.3 Pruebas para evaluación de ánodos de sacrificio.

Existen diversas maneras de evaluar las propiedades electroquímicas de los ánodos de sacrificio. Sin embargo, las pruebas pueden estar dentro de las siguientes categorías:

- Control de la producción: pruebas a corto plazo para control de calidad en fundidoras.
- Control de la aleación anódica: pruebas a corto o largo plazo en el laboratorio para la evaluación de propiedades del ánodo.
- Pruebas en campo: pruebas a largo plazo para evaluar las características del ánodo.

Es de gran importancia para consultores, diseñadores, productores y consumidores comparar las propiedades de las aleaciones empleadas. Es necesario evaluar las

propiedades de potencial, capacidad de drenaje de corriente y patrones de corrosión en varios ambientes.

Las pruebas más convenientes son las realizadas en campo a largo plazo. Las objeciones a estas pruebas son: el largo tiempo de exposición y la dificultad de obtener resultados reproducibles y comparables con ánodos que poseen las mismas dimensiones y forma.

Debido a los problemas anteriormente mencionados es necesario estandarizar métodos de laboratorio.

Las pruebas para evaluación de ánodos de sacrificio son diferentes para productores, diseñadores y consultores en protección catódica, organizaciones de investigación y para autoridades que implantan normas de aseguramiento de calidad para diversos ánodos. Sin embargo, en esencia los parámetros evaluados son los mismos:

- Pruebas electroquímicas:
 - Potencial anódico a circuito abierto y potencial anódico a circuito cerrado; los cuales dependen del medio, la actividad del catión en el metal (valencia de oxidación), temperatura y estado superficial de la probeta.
 - Prueba de consumo o de capacidad de drenaje de corriente (teórico y práctico).
 - Prueba de desprendimiento de hidrógeno para determinar corrientes parásitas.
 - Análisis potenciométrico para determinar parámetros de Tafel.
- Pruebas físicas:
 - Densidad- determinación de la porosidad y cavernas no visibles.
 - Impacto
 - Flexión
 - Adherencia de insertos
- Inspección visual:
 - Grietas
 - Pandeo
 - Calidad Superficial
- Análisis metalográfico – sirve para detectar fases, inclusiones, microporosidad y segregación. Comprende:
 - Microscopía óptica
 - Microscopía electrónica
 - Microsonda.
 - Control dimensional
 - Dimensiones lineales
 - Control de peso
- Análisis químico de:
 - materia prima
 - material fundido, y
 - ánodo.

1.2.3.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Las pruebas electroquímicas (métodos de polarización) pueden clasificarse en dos: en los que la corriente es manipulada (galvanostáticos) y en los que el potencial es manipulado (potenciostáticos). Los instrumentos galvanostáticos son relativamente simples.

Las pruebas galvanostáticas son comunes; éstas consisten en imprimir una corriente constante al espécimen de prueba y leer los resultados de potencial. Esta técnica se emplea para determinar la capacidad de drenaje de corriente.

Las pruebas naturales son otro indicador de la eficiencia anódica. En esta prueba no se aplica corriente impresa, sino simplemente se cierra el circuito entre ánodo y cátodo haciendo uso de los aparatos de medición necesarios. Esta técnica puede ser empleada para medir la capacidad de drenaje de corriente, variación del potencial, forma de corrosión y tendencia a la pasivación.

1.2.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN EXPERIMENTALES

A) Polarización Catódica.

El potencial negativo aplicado, $\varepsilon = E - E_{\text{corr}}$ está definido sobrepotencial catódico. El término ε es usado para distinguir entre el sobrepotencial y el potencial mixto E_{corr} . El exceso de electrones disminuye la velocidad de reacción anódica de i_{corr} a i_a y de manera similar incrementa la velocidad de la reacción de reducción en el cátodo de i_{corr} a i_c . Para actuar el principio de conservación de la carga, la diferencia entre el incremento de la velocidad de reducción catódica y la disminución en la reacción anódica de oxidación debe ser igual a la corriente aplicada:

$$I_{\text{app,c}} = i_c - i_a \tag{83}$$

Conforme ε_c aumenta, i_c aumenta conforme i_a disminuye, ambos en la misma proporción hasta que i_a se vuelve insignificante con respecto a i_c , y la simulación de la curva de polarización catódica coincide con la línea punteada para el sobrepotencial de la reacción catódica. Por lo que la curva de polarización catódica de potencial vs $\log i_{\text{app}}$ es curva a bajos sobrepotenciales, pero se vuelve lineal a altos sobrepotenciales. Esta linealidad es llamada como región de Tafel.

La extrapolación de la región de Tafel nos da la velocidad de corrosión, i_{corr} a E_{corr} . Si la línea de Tafel se extrapola hasta $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, la densidad de corriente de intercambio para el proceso de reducción, $i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2}$ también puede obtenerse.

La linealidad de Tafel se limita a una década aproximadamente, ya que a densidades de corriente mayores aparecen interferencias. Estas interferencias pueden ser causadas por el agotamiento del oxidante cerca de la superficie, H^+ (polarización por concentración), o el gradiente óhmico de la solución. Soluciones a altas concentraciones reducen la polarización por concentración, incrementan la conductividad y, consecuencia, la extensividad del comportamiento de Tafel.

B) Polarización anódica

Los electrones se retiran del metal, y la corriente fluye en la dirección opuesta. La deficiencia de electrones hace que el potencial aumente con respecto a E_{corr} . La velocidad de oxidación anódica, i_a , aumenta, mientras que la velocidad de reducción catódica disminuye. Por lo que la densidad de corriente anódica aplicada es:

$$I_{\text{app,a}} = i_a - i_c \tag{84}$$

Las curvas de polarización anódicas experimentales generalmente no corresponden a las teóricamente calculadas, a tal grado que no hay tramo en que la curva sea lineal, y, consecuentemente no se pueda estimar el valor de β_a . Las causas pueden ser varias. La disolución anódica del metal es irreversible en soluciones diluidas. La disolución anódica acelerada puede provocar la contaminación de la solución antes de que la curva de polarización anódica se complete. La superficie puede alterarse debido a la acumulación y precipitación de productos de corrosión o la formación de películas de óxidos/hidróxidos en la superficie. En soluciones débiles o moderadamente corrosivas, el sobrepotencial anódico es siempre mayor que el estimado a partir de datos catódicos, probablemente debido a la formación de películas inhibitorias.

1.2.3.3 PROCEDIMIENTOS GALVANOSTÁTICOS.

Circuitos galvanostáticos.

El arreglo experimental más simple es aquel en que el electrodo de referencia está colocado directamente en la celda experimental. Sin embargo, el puente salino y la sonda de Luggin se emplean para minimizar la resistencia óhmica del electrolito.

La variable de resistencia, R , es mucho más grande que la suma de resistencias, r_c , en la celda, Cualquier pequeño cambio de r_c durante la polarización no tiene efecto en la resistencia del circuito, que está dominado por R . Entonces, si un voltaje constante es aplicado desde PS a un circuito de resistencia constante, lo que se obtiene es una corriente constante, I , medida por un amperímetro, A , en el circuito.

El electrodo de trabajo es polarizado como cátodo cuando éste se conecta a la terminal negativa de la fuente de poder. El electrodo auxiliar, que está conectado a la terminal

positiva, es polarizado simultáneamente como ánodo. El electrodo de trabajo se convierte en ánodo y el auxiliar se convierte en cátodo cuando las terminales se invierten. Generalmente el interés está centrado en el comportamiento del electrodo de trabajo, y el electrodo auxiliar sólo se emplea para suministrar la corriente (cerrar el circuito).

Transporte de carga en las celdas de polarización.

La corriente es transportada en la solución por medio de iones cargados desplazados por tres procesos posibles:

- a) Difusión, debido a gradientes de concentración.
- b) Migración electrostática, debida a gradientes de potencial, y
- c) Convección, producida por agitación.

En ausencia de gradientes de concentración y agitación, los iones negativos son atraídos al electrodo positivo que mediante reacciones anódicas liberan electrones hacia el electrodo. Es el electrodo positivo en donde se dan las reacciones de oxidación y es llamado ánodo.

Los iones positivos atraídos por el electrodo negativo, llegan a el para consumir los electrones en su superficie. Este electrodo es llamado cátodo y las reacciones que se dan son de reducción.

Sólo aquellos iones que tienen potenciales de media celda favorables pueden reaccionar electroquímicamente después de ser atraídos por su electrodo correspondiente.

Cuando el electrodo de trabajo está funcionando como ánodo, las reacciones de disolución del metal del tipo:



son de interés de la corrosión.

Cuando el electrodo auxiliar está funcionando como ánodo, M debe ser muy noble para prevenir la disolución anódica que podría contaminar el electrolito. Por ejemplo se puede emplear platino o carbón.

Aparatos y procedimientos experimentales.

Los instrumentos galvánicos no son adecuados para determinar el cambio del estado activo a pasivo, y de los potenciales se requiere que describan toda la curva de polarización anódica.

Polarización anódica galvánica.

Comenzando de E_{corr} en la región activa, el sobrepotencial anódico aumenta e i_{app} se aproxima a i_a conforme i_a se vuelve mucho mayor que i_c . Por encima de i_{crit} , i_{app} no sigue la curva anódica en la región pasiva. A corrientes mayores, el potencial aumenta hasta la región de transpasividad, y el trazo que caracteriza el paso de la región activa a la pasiva no se revela. Si la corriente de polarización se reduce de tal manera que esta sea menor que la de la región de transpasividad, i_{app} sigue la curva de transpasividad hasta i_{pass} , y el potencial cae hasta la región de activación, que corresponde al siguiente valor de corriente bajo.

Los procedimientos galvánicos son inadecuados para definir la curva de activo-pasivo debido a que el potencial no es una función unívoca con respecto a la corriente. Sin embargo, la corriente depende completamente del potencial aplicado, y los procedimientos potenciales son eficientes para el estudio de aleaciones activas-pasivas.

Procedimientos Potenciostáticos y Potenciodinámicos.

Un potenciostático ajusta automáticamente la corriente de polarización aplicada para controlar el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (REF) a cualquier valor. La corriente I polariza el WE a el potencial fijado con respecto a REF, que se mantiene a un potencial constante, haya o no paso de corriente a través del circuito.

En los procedimientos potencioestáticos, el potencial se incrementa de E_{corr} en el estado activo por pasos, y se mide la corriente después de un cierto tiempo (estabilidad) en cada paso. La corriente aplicada aumenta con el potencial mientras esta siga la curva anódica. La polarización potencioestática anódica sigue la trayectoria de transición del estado activo al pasivo.

Variables que afectan las curvas de polarización anódicas.

- Efecto de la velocidad de polarización: Polarización lenta con periodos largos de relajación en cada paso resultan en corrientes más bajas a cualquier potencial de la curva de polarización, especialmente en la región pasiva.
- Efectos de las variaciones de composición de la aleación: afecta significativamente las curvas que se obtengan.

Por lo tanto es necesario tener un buen control de las variables experimentales y de la composición de las aleaciones con el fin de maximizar la reproducibilidad de las curvas de polarización anódicas.

Los electrolitos de baja conductividad puede que ocasionen interferencias óhmicas en las mediciones experimentales.

Aplicaciones de la polarización anódica potencioestática.

1) Evaluación de la aleación.

Se emplea para comparar la resistencia a la corrosión de las muestras en un ambiente específico. La selección del material depende de los potenciales requeridos y la extensión de la zona pasiva para cada uno de los candidatos evaluados.

Los parámetros de evaluación se resumen en:

1. En la zona de activación, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente anódica, sin importar si la aleación es del tipo activo-pasivo.
2. La velocidad de reducción debe exceder la corriente crítica de pasivación para asegurar que la corrosión sea lenta.
3. Se debe evitar caer cerca de la línea fronteriza entre el estado activo y pasivo del material.
4. Se debe evitar caer en la zona de transpasividad o corrosión localizada debido a la desaparición de la película pasiva.
5. El estado pasivo en condiciones de oxidación es esencial para la resistencia a la corrosión.

2) Corrosividad de la solución

La corrosividad de una solución se juzga a partir de sus efectos en la curva de polarización.

Limitaciones

Los químicos de un laboratorio son puros en relación a las condiciones industriales. El crecimiento y disolución de una película pasiva es dinámico; la velocidad de corrosión cambia con el tiempo y no puede ser usada como guía cuantitativa para la resistencia para largos periodos.

3) Propiedades de las películas pasivas

La falta de la comprensión de las propiedades de las películas pasivas ha retardado el control y la prevención de formas localizadas de corrosión que resultan del rompimiento de la capa pasiva. La mejor forma de determinar las propiedades de esta película es mediante mediciones químicas y electroquímicas que son difíciles de interpretar objetivamente. Desafortunadamente, las pruebas que se hacen para la determinación de la estructura y composición cambian la estructura de ésta debido a la deshidratación y precipitación de nuevas fases en la superficie.

Estructura y composición.

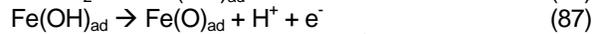
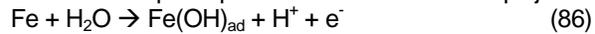
La película generalmente tiene las propiedades de un semiconductor con exceso de carga negativa.

Las películas no actúan como barrera contra la disolución anódica, sino como una limitación cinética que limita el intercambio de corriente para la reacción de disolución. La quimisorción de oxígeno es favorecida por la presencia de electrones-d no apareados en los metales de transición.

Sea la reacción anódica:



Asume la estabilidad de una fase, Fe(OH)₂, que puede o no formar la película. Lorenz asume series de reacciones anódicas que implican la formación de complejos:



Cinética de crecimiento

La curva de polarización depende en gran medida del tiempo no sólo en el estado pasivo, sino también en el estado activo.

La formación de la película pasiva es un proceso dinámico que compite con la disolución del metal activo por debajo del potencial primario de pasivación, E_{pp}. Una vez que se llega a la región de estabilidad de la película, ésta comienza a engrosarse; evidencia de lo anterior es la disminución de la densidad de corriente en función del tiempo.

La velocidad de corrosión en el estado pasivo es inversamente proporcional al tiempo; esto es,

$$i_{\text{pass}} = \kappa/t \quad (89)$$

donde κ es una constante de proporcionalidad.

La densidad de corriente de pasivación, i_{pass}, debe ser proporcional a la velocidad de formación de la película pasiva, y la velocidad de engrosamiento, δx/δt,

$$i_{\text{pass}} = \kappa' \delta x / \delta t \quad (90)$$

Donde κ' es una constante de proporcionalidad. La integración de ésta produce la ley del crecimiento logarítmico de la capa:

$$X = A + B \log t$$

Donde x es el grosor y A, B son constantes.

Reacciones de transferencia de electrones.

A pesar de la limitada movilidad en las películas pasivas provoca una baja velocidad de corrosión, la transferencia de electrones es relativamente alta. Esta facilidad para transferir electrones, permite que el potencial de la superficie se mantenga en valores nobles, donde las películas pasivas son estables. Este comportamiento se explica asumiendo que este comportamiento corresponde a las propiedades semiconductoras de las películas pasivas.

1.2.3.4 MÉTODOS DE POLARIZACIÓN PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Hay dos métodos para medir la corrosión por polarización electroquímica: Extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización.

Los métodos de polarización tienen ciertas ventajas. Se requiere poco tiempo para determinar la velocidad de corrosión por resistencia a la polarización. Los métodos son muy sensibles y no se requiere alterar otras variables para acelerar el proceso. Los métodos de polarización no son destructivos y pueden repetirse varias veces en el mismo electrodo.

a) Extrapolación de Tafel.

Para hacer válida la extrapolación de Tafel se requiere que el proceso esté controlado por activación.

Los potenciales de polarización generalmente dependen del tiempo, y se debe de tener cuidado al tratar de obtener una curva de polarización en estado estacionario si se quiere que esta sea realmente representativa. Al respecto, la polarización catódica es generalmente más rápida y reversible que la anódica, la cual muestra considerable dependencia del tiempo e histéresis.

Las constantes anódicas de Tafel pueden obtenerse a partir de los datos catódicos.

Los métodos galvanostáticos (corriente constante) son recomendables para obtener las curvas de polarización catódicas.

b) Método de resistencia a la polarización.

El grado de polarización para una corriente aplicada es más grande para una velocidad de corrosión más baja.

La pendiente lineal de esta curva es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Debido a esto, el método inicialmente fue llamado como método de polarización lineal. La resistencia a la polarización está definida como la pendiente de la curva de polarización en el origen.

Teoría y derivaciones

Las curvas de polarización estimadas se pueden derivar de:

$$i_{app,c} = i_c - i_a \tag{91}$$

donde i_c es la densidad de corriente para la reacción catódica de reducción, i_a es la densidad de corriente para la reacción anódica de oxidación, e $i_{app,c}$ es la densidad de corriente catódica aplicada; todas ellas al mismo potencial E.

La corriente anódica aplicada está dada por:

$$i_{app,a} = i_a - i_c \tag{92}$$

El comportamiento de estas curvas es casi lineal a bajos sobrepotenciales. La extensión de esta linealidad depende de los valores de las constantes de Tafel seleccionadas.

Cuando se polariza a partir del potencial de corrosión E_{corr} , con aplicación de densidades de corriente catódica y anódica, i_c e i_a ,

$$\varepsilon_c = \beta_c \log (i_c / i_{corr}) \tag{93}$$

y

$$\varepsilon_a = \beta_a \log (i_a / i_{corr}) \tag{94}$$

donde ε_c y ε_a son los sobrepotenciales catódico y anódico, β_c y β_a son las constantes de Tafel (activación), e i_{corr} es la velocidad de corrosión. ε_c y ε_a están definidos como sobrepotenciales porque representan los cambios de potencial a partir del estado estacionario de corrosión;

$$\varepsilon_{c/a} = E_{c/a} - E_{corr} \tag{95}$$

Por lo tanto,

$$i_{app,c} = i_{corr} (10^{-\varepsilon_c / \beta_c} - 10^{-\varepsilon_a / \beta_a}) \tag{96}$$

Entonces $i_{app,c}$ es la diferencia entre dos funciones exponenciales que aproximan la linealidad con el sobrepotencial ε conforme éste se acerca a cero. Al realizar la diferencial de la ecuación anterior queda que:

$$Rp = (\theta \varepsilon / \theta i_{app})_{\varepsilon \rightarrow 0} = (\beta_a \beta_c) / [2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)] = B / i_{corr} \tag{97}$$

Rp es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y cuya constante de proporcionalidad es B.

La linealidad cerca del origen es especialmente pronunciada cuando se seleccionan valores relativamente altos de las constantes de Tafel. El alejamiento de la linealidad aparece cuando los valores absolutos de las constantes de Tafel son bajos. Valores desiguales de ambas constantes hacen que esta extensión de la linealidad sea mucho menor, además de que provocan asimetría con respecto al origen.

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior se obtiene:

$$\log R_p = \log B - \log i_{corr} \quad (98)$$

Métodos instrumentales para determinar la Resistencia a la Polarización.

La instrumentación galvanostática es experimentalmente simple y favorecida por las pruebas de monitoreo comercial. Los métodos potenciodinámicos y potenciodinámicos son aplicados en laboratorios principalmente.

Galvanostática.

En el método galvanostático, varias corrientes son aplicadas consecutivamente. La curva de resistencia a la polarización es un gráfico de sobrepotencial como función de la corriente aplicada. La resistencia a la polarización es la pendiente en el origen de la curva.

La ventaja aparente de el método galvanostático es que a pequeñas corrientes aplicadas a un electrodo corroible sobre imponen un cambio de potencial durante el curso de un potencial de corrosión no polarizado. Después de que la corriente impuesta se retira, la perturbación en el potencial decae rápidamente hasta el potencial de corrosión no polarizado. El curso del potencial, ya sea en dirección activa o noble, aparentemente no se afecta por este procedimiento.

Para que las mediciones de polarización sean válidas se requiere que los potenciales medidos alcancen el estado estacionario.

Si es que se llegasen a formar capas pasivas se requerirán tiempos de medición más largos.

Potenciodinámica.

Si un sobrepotencial es aplicado a un electrodo, la densidad de corriente aplicada, i_{app} , es directamente proporcional a i_{corr} :

$$R_p = \Delta\varepsilon / \Delta i_{app} = B/i_{corr} \quad (99)$$

Por lo que la velocidad de corrosión puede obtenerse directamente de las lecturas de corriente aplicada.

Las técnicas potenciodinámicas requieren que el potencial de corrosión sea estable y no cambie durante las mediciones. De otro modo, el sobrepotencial aplicado y la corriente variarán en una cantidad desconocida conforme el potencial de corrosión cambie durante la medición. La corrida potenciodinámica debe a ser a tal velocidad que permita que se alcance el estado estacionario.

Errores en las mediciones de Resistencia a la Polarización.

Un error experimental significativo es la inclusión de la resistencia ohmica. Otros errores se dan por la asumir que la curva de polarización es lineal hasta un sobrepotencial dado, usualmente 10mV.

a) Resistencia ohmica del electrolito.

El sobrepotencial total es la suma de los sobrepotenciales de activación ε_a , de concentración ε_c , y la resistencia ohmica, ε_Ω . En mediciones convencionales de polarización, ε_Ω no es significativo mientras se apliquen densidades de corriente relativamente altas. Los efectos de la resistencia ohmica pueden ignorarse debido a que son pequeños comparados con la resistencia a la polarización. La resistencia total, R ,

medida por procedimientos de resistencia a la polarización es la suma de la resistencia a la polarización, R_p , y la resistencia de la solución, R_Ω ,

$$R = R_p + R_\Omega \quad (100)$$

Normalmente, R es casi idéntica a R_p porque $R_p \gg R_\Omega$. Sin embargo el error es significativo cuando R_Ω sea significativo con respecto a R_p . Este error no es constante; a altas R_Ω la velocidad de corrosión aparente es menor con respecto a la real. Consecuentemente, una medición precisa de las soluciones de baja conductividad requerirán que la R_Ω se reduzca mediante la adición de un electrolito soporte o compensado por otras técnicas. Afortunadamente, los electrolitos de baja conductividad con una significativa R_Ω son usualmente asociados a velocidades de corrosión bajas con alta R_p .

En algunas pruebas lo que se hace es colocar el electrodo de referencia cerca del electrodo de trabajo con el fin de reducir esta resistencia.

b) Incertidumbre en las constantes de Tafel

Para obtener i_{corr} de una forma precisa:

$$R_p = \Delta\varepsilon / \Delta i_{app} = (\beta_a \beta_c) / [2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)] \quad (101)$$

El valor de i_{corr} no es muy sensible a los valores que se seleccionen para las constantes de Tafel. Stern y Weisert han hallado que los valores experimentales de β_a van desde 0.06 V hasta 0.12 V, y los valores de β_c van desde 0.06V hasta el infinito. Aunque no se tenga un conocimiento preciso del sistema se puede tener un buen estimado de la velocidad de corrosión.

La no-linearidad de las curvas de polarización.

La desviación de la linealidad a cualquier sobrepotencial aumenta conforme la igualdad entre β_a y β_c disminuye. El asumir que existe linealidad a los 10 mV puede hacer que uno llegue a resultados erróneos. Es menos ambiguo definir R_p como la pendiente o gradiente al origen de la curva :

$$R_p = (\theta_\varepsilon / \theta i_{app})_{\varepsilon \rightarrow 0} = \Delta\varepsilon / \Delta i_{app} \quad (102)$$

La resistencia a la polarización es independiente de la extensión de la linealidad de la curva de polarización.

Cuando $\beta_a \neq \beta_c$ la curva no es simétrica cerca del origen.

Reacciones Redox en Competencia

El método de resistencia a la polarización mide la oxidación total que se da en electrodo. Para la mayoría de los metales, la oxidación total está representada por la reacción de disolución anódica del electrodo:



Pero hay ocasiones, como se presenta en una aleación, M , que se pasiva en una solución que contiene un sistema redox, Z^{2+}/Z^+ , Usualmente el potencial de corrosión se vuelve varios milivolts más activo que el potencial redox E_{Z^{2+}/Z^+} , y la velocidad de corrosión $i_{pass,1}$ es un orden de magnitud (por lo menos) más grande que la densidad de corriente de intercambio de $i_{o,Z^{2+}/Z^+}$ para la reacción redox. Conforme la capa pasiva se engruesa, la densidad de corriente de pasivación disminuye a $i_{pass,2}$, cerca de la densidad de corriente de intercambio, $i_{o,Z^{2+}/Z^+}$, que se asume constante para los propósitos de este ejemplo. Ahora, la velocidad de oxidación, $i_{Z^+ \rightarrow Z^{2+}}$, se vuelve significativa comparada con la velocidad de corrosión pasiva, $i_{pass,2}$. La velocidad de oxidación total está dada por la suma:

$$i_{ox} = i_{pass,2} + i_{Z^+ \rightarrow Z^{2+}} \quad (104)$$

El potencial de corrosión se establece en $E_{corr,2}$, donde la oxidación total, $i_{ox,2}$, iguala la reducción total, i_{red} , que en este caso es igual a $i_{Z+ \rightarrow Z^{2+}}$, esto es:

$$i_{ox} = i_{red} = i_{Z+ \rightarrow Z^{2+}} \quad (105)$$

El método de resistencia a la polarización mide i_{ox} , e $i_{Z+ \rightarrow Z^{2+}}$ es una fracción significativa de i_{pass} . El error puede ser considerable si uno asume que $i_{ox} = i_{pass}$.

Cuando la velocidad de corrosión pasiva, i_{pass} , se vuelve pequeña. El último caso, la velocidad total de oxidación, i_{ox} , es esencialmente igual a la velocidad de oxidación de $Z+$ cuando la densidad de corriente es i_0 . Esto es, $i_{ox} = i_{0Z^{2+} \rightarrow Z^{+}}$. El potencial de corrosión se acerca al potencial redox, $E_{Z^{2+}/Z^{+}}$, hasta que $E_{corr,3} = E_{Z^{2+}/Z^{+}}$. La resistencia a la polarización mide esencialmente la densidad de corriente de intercambio para el sistema redox Z^{2+}/Z^{+} . En ambos casos, la corrosión es sobreestimada por las mediciones de resistencia a la polarización.

Por lo tanto, reacciones redox paralelas pueden causar errores substanciales en la determinación de la velocidad de corrosión por el método de resistencia a la polarización. La posibilidad de este error puede detectarse con un electrodo de platino en el mismo electrolito corrosivo. El potencial redox es independiente de la superficie en que esta ocurre, y la superficie de platino rápidamente adquiere el potencial mayor de los sistemas redox presentes. Entonces, si la diferencia entre el potencial del platino y la del espécimen es pequeña, puede que se esté dando una reacción redox en competencia con el sistema.

1.2.3.5 OTROS MÉTODOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

- **Análisis de la forma de la Curva de polarización.**

Varios métodos han sido propuestos para determinar la resistencia a la polarización y las constantes de Tafel a partir de curvas de polarización de pequeños sobrepotenciales mediante el análisis con la ecuación:

$$i_{app,c} = i_{corr}(10^{-\epsilon c/\beta c} - 10^{-\epsilon a/\beta s}) \quad (106)$$

- **Métodos transitorios.**

La aplicación de una corriente, I_{app} provoca un cambio en el sobrepotencial de activación ϵ_{act} , que además varía con el tiempo de acuerdo a la función:

$$\epsilon_{act} = I_{app}R_p(1 - e^{-t/R_pC}) \quad (107)$$

donde R_p es la resistencia a la polarización y C es la capacitancia originada en la superficie. Cuando t tiende a infinito, $\epsilon_{act} = I_{app}R_p$.

Conociendo el valor de ϵ_{act} e $I_{app}R_p$ se obtiene fácilmente, además de la velocidad de corrosión.

Para la aceptación o rechazo de lotes de ánodos de sacrificio de magnesio se emplean pruebas de tipo galvanostático. Las normas más empleadas son:

ASTM G97-89.

NOM K-109-1977

A continuación se presenta un resumen de ambas normas.

	ASTM G-97-89	K-109-1977
Celda de prueba.	Recipiente de acero de 3 in, cédula 40; 165 mm long. Cap.: 625 ml aprox.	Recipiente de vidrio, forma cilíndrica de 12 cm de diámetro, 17 cm de longitud y volumen de 1600 mL.
Material catódico	Recipiente de acero	Cilindro de criba de acero
Proporción del ánodo	$\Phi = 12.7$ mm L = 152 mm	$\Phi = 16$ mm L = 80 mm
Densidad de corriente	0.039 mA/cm ²	1.25 mA/cm ²
Tiempo de duración de la prueba	14 días	5 días
Electrolito de Prueba (En todos los casos se afora con agua destilada a 1 L.)	CaSO ₄ – 2H ₂ O 5.0 g Mg(OH) ₂ 0.1 g	NaCl 23.0 g MgCl ₂ – 6H ₂ O 11.0 g Na ₂ SO ₄ – 10 H ₂ O 8.0 g CaCl ₂ 2.2 g KBr 0.8 g KCl 0.2 g
Solución del Coulombímetro	CuSO ₄ – 5H ₂ O 235 g H ₂ SO ₄ (98%) 27 mL Alcohol Etílico 50 mL Agua Destilada 900 mL	
Limpieza del ánodo al finalizar la prueba	CrO ₃ 250 g Agua destilada 1000 mL Calentar la solución a 60-80°C, sumergir el ánodo 3 min. Enjuagar con agua destilada. Se puede sumergir un máximo tres veces.	

Tabla 1.2.3.5 Comparación de las normas ASTM G-97-2002 y NOM-K-109-1977 (Ref. 11)

1.3 Parámetros electroquímicos característicos de los ánodos.

1.3.1 Potencial de corrosión con respecto al tiempo.

Para poder evaluar si un material presenta un comportamiento aceptable como ánodo de sacrificio debe tener la característica de ser lo más activo posible. Eso se logra si el potencial de corrosión con respecto al tiempo no presenta tendencia a la pasivación (polarización anódica).

La figura 19 presenta el comportamiento de una material con tendencia a la pasivación. Si dicho material es usado como ánodo galvánico resultaría peligroso debido a que a través del tiempo dejaría de existir una diferencia de potencial adecuada para la protección catódica.

La figura 20 muestra el comportamiento adecuado para un material anódico debido a que su potencial de corrosión permanece activo con respecto al tiempo, con lo cual existirá una diferencia de potencial adecuada para la protección.

Esta propiedad puede ser medida a circuito abierto o aplicando una corriente constante. La medida de potencial con respecto al tiempo a circuito abierto se realiza en el laboratorio sumergiendo el metal en cuestión en una celda que contiene el electrolito que simula el medio de trabajo. Se mide el potencial con respecto a un electrodo de calomel saturado, empleando un multímetro de alta impedancia.

Para simular aquellas condiciones prácticas en las que un ánodo de sacrificio debe trabajar a su máxima capacidad es necesario evaluar como varía el potencial. Para tal efecto se debe aplicar una corriente constante. La figura 21 presenta el montaje experimental necesario para medir esta propiedad. Es necesario un galvanostato como fuente de corriente debido a que esta debe permanecer constante independientemente de la resistencia de la celda.

1.3.2 Capacidad de drenaje de corriente.

La capacidad de drenaje de corriente teórica (CDCT) es la cantidad de electricidad en amperes-hora que están disponibles por unidad de masa de material anódico. Esta propiedad puede también estar relacionada a una determinada unidad de volumen o área.

La CDCT del Magnesio es de 2206.22 Ah/Kg.

Para que un ánodo galvánico sea adecuado debe tener en principio un valor elevado de CDCT, para casos concretos: magnesio y aluminio.

Ahora bien, un material que es empleado como ánodo galvánico generalmente no proporciona el valor de CDCT debido a que presenta zonas anódicas y catódicas internas provocadas por impurezas o bien por la naturaleza de los componentes de la aleación que originan pilas internas. Las zonas catódicas internas utilizan parte de los electrones cedidos por el material anódico, con lo cual es necesario conocer la capacidad de drenaje de corriente práctica (CDCP), con la cual se puede determinar la cantidad real de amperes-hora que están disponibles por unidad de masa anódica.

Una de las normas de control de calidad para ánodos de sacrificio es la pureza que deben cumplir con el propósito de evitar pares galvánicos internos, los cuales disminuyen el valor de CDCP.

El cociente entre CDCP y la CDCT es denominada como eficiencia anódica. Para un ánodo de sacrificio es importante y necesario que posea una alta eficiencia. Dentro de los ánodos con mayor eficiencia se encuentra el zinc.

La tabla 1.3.2.1 presenta un análisis de las características químicas, electroquímicas y económicas de ánodos de sacrificio. En esta tabla se observa mejor comportamiento del magnesio, seguido del zinc y por último del aluminio.

Propiedades	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
punto fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46 10 ⁻⁶	6.0 10 ⁻⁶	2.62 10 ⁻⁶
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm ³)	3836	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm ³ /A-año)	2.3	1.5	1.1
potencial normal a 25°C (V vs. Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.93
potencial disolución en agua de mar (V vs. Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

Tabla 1.3.2.1 Características químicas, electroquímicas y económicas del magnesio, zinc y aluminio (Ref. 3)

1.3.3 Eficiencia electroquímica de ánodos

La eficiencia se calcula haciendo una relación entre la capacidad de drenaje de corriente teórica y la capacidad de drenaje de corriente real.

La capacidad de drenaje de corriente real es:

$$\text{CDCR} = \frac{\text{Corriente aplicada al circuito (Amp)} * \text{Tiempo de la prueba (hr)}}{\text{Pérdida de peso del metal (Kg)}} \quad (108)$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{CDCR}}{\text{CDCT}} * 100 \quad (109)$$

1.4 Ánodos de magnesio.

Las series galvánicas muestran que el magnesio encabeza la lista como el material más anódico y el más distante del hierro en dicha serie. Cuando se acopla el magnesio al hierro se tiene el suficiente potencial para protegerlo. Un detalle importante de un sistema de ánodos de sacrificio es que es más seguro que el de corriente impresa porque el los potenciales generados son insuficientes para dañar los recubrimientos de la superficie que se requiere proteger. Debido a los bajos potenciales que se generan, los sistemas de sacrificio sólo pueden emplearse en medios de baja resistencia, es decir, con una resistividad menor a 3000 Ω -cm.

El potencial teórico de media celda con respecto al ESH es -2.37 V (2.12 VS ECS), teóricamente esto implica que tiene un alto potencial de drenaje de corriente. En agua de mar sube a -1.60 V (SCE).

1.4.1 Características Generales.

Los ánodos comercialmente disponibles tienen formas variadas:

- paralelepípeda, cilíndrica, carenada.
- Cintas extraídas de $\frac{3}{4}$ " x $\frac{3}{8}$ " , con el alma de acero de $\frac{1}{8}$ " para 328 Ah/m. rollos de 300m.
- Barra cilíndrica extruída desde $\frac{3}{4}$ " \varnothing hasta 2" \varnothing , y hasta 72 cm. de longitud. Con alma de alambre de acero de $\frac{1}{8}$ " .

El control de calidad se basa en:

- Análisis químico: contenido de Al, Ni, Fe, Cu y Mn con espectrofotometría de absorción atómica.
- Prueba de eficiencia medida en base a la pérdida de peso: En los ánodos de alto potencial debe seguirse la norma ASTM G97-89.
- Pruebas físicas: es aconsejable medir la densidad para detectar cavernas interiores.

En resumen, los ánodos de magnesio son:

- Alto potencial
- Eficiencia baja
- Alto costo
- Peso bajo

1.4.2 Consumo

Ánodos de alto potencial

- La capacidad de drenaje de corriente teórica de un ánodo de magnesio es aproximadamente de 2200 Ah/g (1000 Ah/lb).
- Capacidad de drenaje de corriente práctica, la cual depende de la densidad de corriente:
 - Para 1 A/m²: 1124 Ah/g = 510 Ah/lb.
 - Para 7 A/m²: 1190 Ah/g = 540 Ah/lb.
- Consumo teórico: 4 Kg/A año = 1.8 lb/A año.
- Consumo práctico:
 - Para 1 A/m²: 7.8 Kg/A año = 3.6 lb/A año.
 - Para 7 A/m²: 7.4 Kg/A año = 3.4 lb/A año.
- Eficiencia:
 - Para 1 A/m²: 51% aproximadamente.
 - Para 7 A/m²: 54% aproximadamente.

En la práctica se observan potenciales de corrosión más nobles probablemente debido a la ineficiencia electroquímica del metal como ánodo de sacrificio. La eficiencia raras veces excede el 60%; esto se atribuye a la evolución de hidrógeno generada por pilas internas (cátodos locales) y la compleja estructura química de la superficie del ánodo. La evidencia

de corrientes parásitas es la aparición de picaduras y un desgaste muy disperejo. Con el fin de aminorar dichos efectos, se sugiere que en los ánodos de alto potencial la densidad de corriente sea superior a 1 A/m^2 .

1.4.3 Aplicación

La **aplicación** de ánodos de magnesio se recomienda para medios con alta resistividad (5,000 a 20,000 Ω -cm):

- Tuberías, tanques y depósitos en suelos donde se requieren altos potenciales de trabajo (resistividades alrededor de 10,000 Ω).
- Sistemas de agua dulce (tanques, intercambiadores, condensadores, calderas, torres de enfriamiento, bombas, etc.) debido a que no se polarizan con hidróxidos ni carbonatos.
- Medios de resistencia similar.
- No se recomiendan para agua de mar, debido a que los iones cloruro impiden su polarización (-1.60 V SCE), provocando una alta velocidad de consumo. Aunque a veces se usan para dar la polarización inicial a estructuras en agua de mar (sistemas mixtos de protección catódica Al - Mg).
- Los ánodos de cinta de magnesio se emplean para prepolarizar estructuras de agua de mar (sistemas mixtos de protección catódica Al-Mg), logrando de esta manera reducir los tiempos en un 40 a 50%.
- El magnesio de celda es óptimo para aguas y suelos de alta resistencia (5,000 Ω /cm³ o más) donde las corrientes parásitas son mínimas, o en medios de baja resistividad, tales como el agua de mar, donde el material anódico puede consumirse rápidamente (a altas densidades de corriente anódicas), sin importar que se presente o no la corrosión.

1.4.4 Desventajas

El magnesio presenta dos **inconvenientes** principalmente:

- Alto potencial de trabajo: lo que limita su empleo en medios muy conductores y donde se requiere que el potencial de protección no adquiera valores muy negativos. Para cumplir con tal requisito se tendría que recurrir al control del potencial mediante tramos resistivos lo que complica extraordinariamente el diseño de protección.
- Gran tendencia a la autocorrosión por formación de micropilas locales y bajo rendimiento de corriente, aproximadamente el 50%.

1.4.5 Factores que influyen en su funcionamiento

Los factores responsables de la baja eficiencia y un potencial de disolución más noble que el calculado teóricamente se dividen en tres:

1. Química del analito: cambios en la concentración de aniones y cationes cercanos a la superficie de magnesio, donde se está presentando la disolución.
2. Elementos de aleación y estructura: los elementos de aleación y tratamiento térmico del metal. Éste último afecta la estructura, y en consecuencia, las características de la doble capa y la actividad de las celdas locales.
3. Electroquímica anódica.

1.4.5.1 QUÍMICA DEL ANALITO.

Los estudios de transporte llevados a cabo por Batelle muestran que los iones Cl^- y OH^- constituyen la mayor parte de las especies de transporte del sistema y esto se traduce en algo más del 70% de la carga de transferencia total. Estos estudios muestran que mientras el Cl^- es determinante en el desempeño de un ánodo de magnesio, el factor que controla la eficiencia probablemente es la razón de iones $\text{Cl}^-:\text{OH}^-$ o, de manera más específica, el índice de solubilidad del anión precipitante.

King, determinó que los aniones de cadenas largas y bajos números de transporte dan altas eficiencias a los ánodos de magnesio. Los bajos números de transporte que presentan estos aniones reflejan su actividad como bases de Lewis:



Debido a su baja capacidad de disociación. Se estima que una mejor eficiencia se debe a el incremento en la proporción de iones OH^- en el proceso de transporte.

Elementos de aleación y estructura.

La composición de un ánodo de magnesio afecta su capacidad de drenaje de corriente, potencial de disolución y eficiencia. Varios elementos de aleación se han probado con el magnesio con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas.

La corrosión en un ánodo no acoplado o desconectado tiende a auto-limitarse debido a que la impureza catódica está "ya corroída" sin que haya nuevas superficies que puedan ser expuestas, o está cubierta por una película de producto de corrosión (hidróxido de magnesio) de zonas aledañas. En un ánodo acoplado o de trabajo, sin embargo, éste no es el caso debido a que la corrosión faradaica expone de manera continua al metal y las impurezas, hasta entonces, enterradas. Estas condiciones crean un medio aún más ácido en la interfase ánodo-electrolito, de tal manera que evita la deposición de los productos de corrosión. Dicha situación queda evidenciada por el aumento de la velocidad de corrosión local con un aumento de drenaje de corriente del ánodo.

El magnesio sin alear no se puede emplear en contacto con el agua de mar ya que el ánodo se consume a gran velocidad.

1.4.5.2 METALES EN ALEACIONES DE MAGNESIO.

Las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea. La mayoría de los metales son catódicos en relación con el magnesio. Las impurezas difieren en gran medida por su capacidad para catalizar el desplazamiento de hidrógeno. El sobrepotencial de hidrógeno es relativamente grande: -1.25 V , para una densidad de corriente de 100 mA/m^2 , en medio alcalino y temperatura ambiente. En algunos el hidrógeno se descarga con gran facilidad (a bajos potenciales) y se dice que éstos tienen un bajo sobrepotencial de hidrógeno. En otros, el hidrógeno se descarga con dificultad (únicamente a potenciales altos) y se dice que éstos tienen un alto sobrepotencial. Los de bajo sobrepotencial incluyen al níquel, hierro y cobre. El estaño, plomo, cadmio y zinc pertenecen a los de alto sobrepotencial o grupo no catalítico.

Donde sea que dichas impurezas estén expuestas en la superficie del ánodo, éstas forman celdas galvánicas, en las que cada partícula de impureza actúa como un cátodo minúsculo. Al estar en contacto íntimo con el magnesio, ocupando unas pequeñas áreas aisladas y esparcidas sobre la superficie, dichos cátodos son enormemente polarizados, de tal manera que su potencial trata de aproximarse al del magnesio cuando éste es sumergido en el electrolito. Bajo estas condiciones, el hidrógeno se libera rápidamente en las impurezas de bajo sobrepotencial. Este efecto es independiente de la cantidad total de impurezas contenidas. Las impurezas de alto sobrepotencial tienen un efecto mínimo ya que éstas requieren potenciales mayores para que el hidrógeno pueda descargarse rápidamente.

Si se desean buenos rendimientos hay que mantenerlas dentro de los límites.

Las **impurezas** que con mayor frecuencia se encuentran son el estaño, plomo, cadmio, hierro, silicio, níquel, calcio y cobre. El Fe, Ni y Cu bajan la eficiencia y promueven un consumo disparado porque generan corrientes parásitas.

El **hierro** es una impureza que generalmente está presente tanto en el magnesio puro como en sus aleaciones debido al empleo de equipo de acero para el mezclado y manejo del metal. Puede removerse fácilmente de las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Zn, mediante su precipitación con manganeso. El efecto de cantidades excesivas de hierro en el rendimiento de ánodos de Mg-6%Al-3%Zn se ilustra en la figura 1.4.5.2. Su influencia es pequeña en tanto no exceda el 0.014%, pero si sube hasta el 0.030 %, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El límite superior se ha fijado al 0.003%; se han obtenido buenas eficiencias de materiales que superan este límite, pero la probabilidad de que éstos tengan un desempeño óptimo disminuye conforme el contenido sobrepasa dicho límite. El bajo rendimiento de la aleación "Cell" se atribuye a su elevado contenido de Hierro (0.027%).

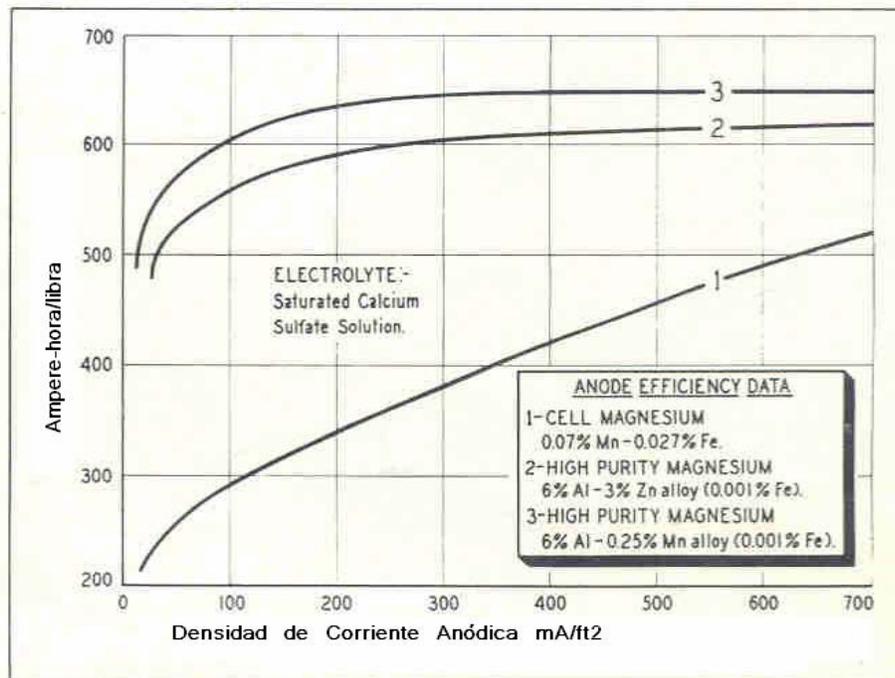


Figura 1.4.5.1 Variación del consumo práctico en función de la densidad de corriente anódica de aleaciones comerciales de magnesio. (Ref. 14)

El **cobre** es otro elemento que ejerce una acción nociva sobre el magnesio. En general, si el contenido de cobre permanece inferior al 0.5% no se observan cambios notables en el potencial de disolución del ánodo, sólo cuando éste es menor al 0.05%. Contenidos superiores (al 0.5%) dan lugar a un incremento en el potencial y una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo. Cuando el contenido alcanza el 4%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión en la polaridad del magnesio. El efecto mayor se manifiesta a densidades de corriente bajas a las que normalmente operan los ánodos en suelos.

De las tres impurezas inaceptables (níquel, hierro y cobre), el **níquel** es el más indeseable.

La siguiente tabla nos da idea de cómo el níquel tiene gran influencia en la disminución de la eficiencia en los ánodos de Mg-Al-Zn:

% Ni	Ah/lb @ 180 mA/ft ²
0.001	600
.01	300-400
.04	50-100

Tabla 1.4.5.1 Influencia del porcentaje en peso de Níquel sobre la eficiencia de los ánodos de Mg-Al-Zn. (Ref. 14)

Se ha comprobado que contenidos superiores al 0.001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos).

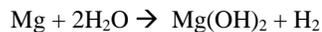
Afortunadamente el níquel contenido en el magnesio puro comercial y aleaciones primarias raras veces excede el 0.001%. La fuente de contaminación más común es el imprescindible uso de chatarra. El límite máximo de níquel que debe contener una aleación se ha fijado en un 0.003%, basándose en la experiencia del empleo de aleaciones Mg-6%Al-3%Zn.

El **Pb, Sn, Cd y Zn** : aunque son más nobles que el Mg y generan zonas catódicas, su sobrepotencial de hidrógeno es tan elevado que no afectan la eficiencia.

Notas:

Los límites de tolerancia previamente especificados para el níquel, hierro y cobre se basan en los niveles que prevalecen en las aleaciones primarias de Mg-6%Al-3%Zn. Esta distinción es pertinente hacerla ya que se ha demostrado que concentraciones anormalmente altas de impurezas no catalíticas (Si, Pb, etc.) pueden alterar los límites de tolerancia para el hierro e incrementar la velocidad de corrosión. Interacciones de este tipo se han observado también entre el cobre y el hierro. En estos casos, dos impurezas que de manera independiente y dentro de las concentraciones permitidas no tienen efecto en la velocidad de corrosión, de manera combinada aceleran enormemente la corrosión. Un ejemplo representativo es el efecto del aluminio en la velocidad de corrosión del magnesio puro, que contiene pequeñas cantidades de hierro. El magnesio puro manifiesta una velocidad de corrosión constante y relativamente baja hasta una concentración del 0.017% de Fe (límite de tolerancia), pero con una pequeña cantidad de aluminio reduce dramáticamente su tolerancia (0.001% de Fe al 5% de Al). En las aleaciones Al-Mg-Mn, el silicio, el plomo y el cobre ejercen un efecto similar sobre el límite de tolerancia sobre el hierro.

Los metales empleados como **aleantes** ayudan a reducir el progreso de la reacción de autocorrosión en beneficio de una mayor corriente de protección. El fenómeno citado de autocorrosión, el consumo del ánodo progresa a gran velocidad:



El **manganeso**, en general, ejerce una acción favorable ya que tiende a eliminar los efectos del hierro y compensar los del cobre al formar complejos con ellos. Funciona como dispersor de corriente. Fuera de su rango (0.5-1.3%) hace más noble el potencial.

La acción que ejerce el aluminio como elemento de aleación del magnesio es eliminar gran parte del hierro durante la preparación de la aleación por precipitación con el manganeso. La aleaciones Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea. Cuando está como impureza (asociado a bajos contenidos de Mn) disminuye la capacidad de drenaje de corriente. Con altos contenidos de Mn sucede lo contrario. Por lo tanto, el porcentaje de Mn correcto es función del porcentaje de Al.

El **zinc** produce efectos favorables como elemento de aleación. Por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente con contenidos ente 2.5 y 3.5%, y por otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas. Se puede aceptar hasta

un 0.01% de hierro sin afectar el rendimiento en las aleaciones de Mg-6%Al-0.2% Mn, que son de bajo potencial. (Mg-6%Al-0.2% Mn).

Aleaciones de Magnesio (Ref.14)

Los materiales más empleados de base magnesio son hechos por aleación con manganeso, aluminio y zinc., por separado o en combinación. Estas aleaciones comerciales de base magnesio puro, y muchas otras aleaciones especiales han sido probadas como ánodos galvánicos.

	MIL-A-21412	Comercial	Comercial
Cobre	0.1 máx.	0.02 máx.	0.02 máx.
Aluminio	5 – 7	5.3 – 6.7	0.01 máx.
Silicio	0.3 máx.	0.01 máx.	---
Hierro	0.003 máx.	0.003 máx.	0.003 máx.
Manganeso	0.15 min.	0.15 min.	0.5 – 1.3
Níquel	0.003 máx.	0.002 máx.	0.001
Zinc	2 – 4	2.5 – 3.5	----
Otros	0.3 máx. (c/u)	0.3 máx.	Pb, Sn 0.01 máx.
Rendimiento	50 %	50 %	50 %
Potencial (V)	-1.50 VS ECS	-1.50 VS ECS	-1.50 VS ECS
Capacidad (Ah/kg)	1100	1230	1230

Tabla 1.4.5.2 Composiciones de Magnesio y sus aleaciones empleados como ánodos de sacrificio. (Ref. 14)

Los ánodos de magnesio desarrollados para servicio bajo el suelo, conocidos también como de alto potencial, son fabricados de aleaciones de magnesio de alta pureza con aluminio y zinc., cuya composición está especificada de la siguiente manera:

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

Tabla 1.4.5.3 Composición de un ánodo de magnesio de alto potencial. (Ref. 14)

La aleación más empleada en el agua de mar es la Dowmetal H-1 presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, una susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y un rendimiento de corriente entre los más elevados que puede obtener con los ánodos de magnesio.

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

Figura 1.4.5.4 Composición comercial típica de los ánodos de magnesio (Ref. 14)

La aleación más empleada en el agua de mar es la Dowmetal H-1 presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, una susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y un rendimiento de corriente entre los más elevados que puede obtener con los ánodos de magnesio.

Aleaciones Magnesio- Manganeseo.

El comportamiento anódico de las aleaciones Mg-Mn es muy similar al del magnesio puro. La aleación tiene la composición nominal Mg-1%Mn, aunque hay varias modificaciones que van del 0.1% al 1.5%. Tienen potenciales altos, al igual que el magnesio de celda, con la ventaja de que se tienen eficiencias mayores, aunque el efecto es difícil de reproducirse debido a que la clave del desempeño radica en el estado metalúrgico de la aleación. Debe tenerse cuidado de la distribución del hierro entre las fases de alta concentración de magnesio y las de alta concentración de manganeso. Dicho de otra manera, el manganeso combate los efectos adversos del hierro sin removerlo por uno o la combinación de los siguientes mecanismos:

- 1) El precipitado y acomplejamiento de partículas insolubles de hierro durante el proceso de fundido.
- 2) La extracción de hierro de la fase rica en magnesio mediante su disolución en la fase rica en manganeso.
- 3) La precipitación de hierro por gravitación durante el fundido.

Aleaciones Magnesio- Aluminio y Magnesio-Aluminio-Manganeseo.

Al agregar solamente aluminio al magnesio comercial provoca que disminuya su tolerancia al hierro y que la velocidad de corrosión aumente drásticamente. Es tan pronunciado este efecto que las aleaciones Mg-al que contienen 5% o más de aluminio, el hierro debe mantenerse menor al 0.001%. Esta situación se corrige adicionando manganeso a la aleación, incrementando la tolerancia al hierro hasta un nivel más práctico (0.002% Fe).

Las aleaciones de alta pureza Mg-Al-Mn (0.002% Fe) tienen potenciales de disolución aproximadamente 0.1V menos anódico que el magnesio de celda y son muy eficientes pero en un periodo relativamente corto. El magnesio de celda presenta eficiencias tan altas como la aleación Mg-6Al-3Zn, pero los datos obtenidos en campo y laboratorio muestran que sólo en casos excepcionales éstos tienen un rendimiento mayor a 250 Ah/lb, es decir, aproximadamente la mitad de la eficiencia de las aleaciones Mg-6Al-3Zn.

A densidades de corriente requeridas en condiciones de operación se nota un decremento de la eficiencia con el tiempo. Esto ocurre debido a que el ataque está tan mal distribuido que se dan pérdidas de grandes segregados evitando que el ánodo opere consumiéndose totalmente.

Aleaciones Magnesio- Zinc.

Las aleaciones Mg-Zn, que contienen desde un 0.3% hasta un 3% de zinc, presentan eficiencias intermedias entre el magnesio de celda y la aleación de alta pureza Mg-6%Al-3%Zn. Al adicionar el zinc al magnesio de alta pureza disminuye la eficiencia de manera drástica en proporción al zinc agregado.

Aleaciones Magnesio-aluminio-Zinc-Manganeso.

Al agregar zinc a las aleaciones de alta pureza Mg-Al-Mn se produce una corrosión más uniforme y una tolerancia mayor a las impurezas, tales como el hierro. Un ánodo de alta pureza Mg-6%Al-0.2% Mn debe de operar a densidades de corriente de 300-400 mA/ft² para obtener corrosión uniforme. Incorporando un 2.5-3.5% de zinc a esta aleación permite la obtención de un ataque uniforme a densidades de corriente desde 35 a 70 mA/ft² en el mismo electrolito. De esta manera al adicionar zinc se tiene la ventaja de incrementar la tolerancia del nivel de impurezas a niveles más prácticos en el proceso de producción. El límite de tolerancia del hierro se incrementa desde el 0.002% (Mg-6%Al-0.2% Mn) hasta un 0.003%, mientras que para el níquel se incrementa desde un 0.001% hasta un 0.003%. En cortos periodos de tiempo la aleación de alta pureza Mg-6%Al-3%Zn no se comporta de manera eficiente como la correspondiente aleación de Mg-6%Al-0.2%Zn, pero a largo plazo proporciona una mayor eficiencia debido a un patrón de corrosión más uniforme. Su potencial de solución es alrededor de 0.1 volt menos anódico que el magnesio de celda pero esto es compensado por un mayor eficiencia del ánodo. La aleación Mg-6%Al-3%Zn es un buen material para fundición. En este aspecto se tiene la ventaja sobre el magnesio puro y otras aleaciones.

1.4.5.3 ELECTROQUÍMICA DEL ÁNODO.

El comportamiento de polarización de los ánodos de Mg-Mn de alta pureza en solución 1N de NaCl saturado con Mg(OH) se muestra en la figura 1.4.5.2 y puede ser interpretado como sigue:

Comenzando a -2.0 V en la curva de polarización, la alcalinidad producida en la superficie del ánodo favorece la formación de una capa parcialmente protectora de Mg(OH). Conforme el potencial disminuye (se hace más noble) la alcalinidad en la superficie también disminuye. En estos potenciales más nobles, la película es evidenciada por el comportamiento entre -1.65V y -1.58V.

A potenciales más nobles de -1.58V, la capa pasiva desaparece provocando que el magnesio no se polarice. En el estado estacionario, la polarización anódica de esta aleación es baja, lo que muestra que es apropiado para este uso. En la parte descendente de la curva de polarización se presenta un medio menos alcalino o más ácido debido a la hidrólisis del Mg²⁺. Este factor hace que la curva cambie hacia la dirección de activación. De una manera similar, a potenciales más nobles se presenta la activación en la curva de evolución del hidrógeno. Esto provoca corrientes catódicas mayores y que las eficiencias anódicas disminuyan.

La polarización anódica, a pesar de ser baja, da pie a ataques localizados y, en consecuencia, las verdaderas densidades de corriente anódica son desconocidas. El ataque en el ánodo de Mg-Mn consiste en una alta densidad de micro-picaduras.

La reacción de evolución de hidrógeno es considerada como la consecuencia principal del trabajo ineficiente del ánodo de magnesio. Los esfuerzos que se han llevado a cabo para reducir esta reacción por polarización sólo han sido parcialmente exitosos.

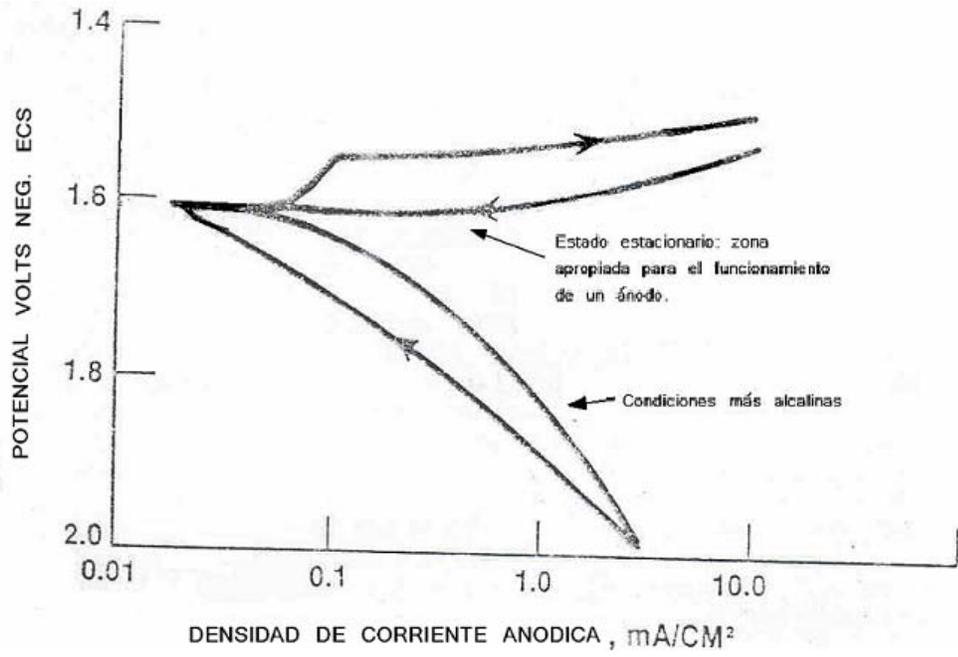


Figura 1.4.5.2 Comportamiento del sobrepotencial de ánodos de Mg + Mn en una solución saturada de NaCl-Mg(OH)₂. (Ref. 14)

1.4.6 Especificaciones de composición

Especificación estándar para aleaciones de ánodos de magnesio para protección catódica, según la norma ASTM B 843

Requerimientos Químicos ^A

Elemento	GRADO					
	AZ63B ^B	AZ63C ^B	AZ63D ^B	M1C	AZ31B	AZ31D
Aluminio	5.3-6.7	5.3-6.7	5.0 – 7.0	0.01	2.5 – 3.5	2.5-3.5
Zinc	2.5-3.5	2.5-3.5	2.0 – 4.0	---	0.6 – 1.4	0.6-1.4
Manganeso	0.15 – 0.7	0.15 – 0.7	0.15 – 0.7	0.50 – 1.3	0.20 – 1.0	0.20 -1.0
Silicio	0.10	0.30	0.30	0.05	0.10	0.05
Cobre	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05	0.04
Níquel	0.002	0.003	0.003	0.001	0.005	0.001
Hierro	0.003	0.003	0.003	0.03	0.005	0.002
Calcio	---	---	---	---	0.04	0.04
Otras impurezas				0.05	---	0.01
Otros	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Magnesio	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

^A Los límites están dados como porcentaje máximo en peso, si no es que se muestran como rangos..

^B Las aleaciones **AZ63B**, **AZ63C** y **AZ63D** se conocen comúnmente como H1A, H1B y H1C, respectivamente.

Capítulo 2

TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1 Norma ASTM G97.

2.1.1 Introducción

Con éste método se miden dos propiedades de rendimiento fundamentales de los especímenes de prueba provenientes de ánodos de sacrificio de magnesio. Estas propiedades son el potencial de oxidación (o potencial de electrodo) y los amperes-hora (Ah) obtenidos por unidad de masa consumida del espécimen de prueba.

Los especímenes de prueba se sumergen en una solución saturada de sulfato de calcio y saturada con hidróxido de magnesio.

Los ánodos de magnesio que son enterrados, generalmente están rodeados de un material activador (backfill) que generalmente consiste de 75% de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 20% de bentonita y 5% de sulfato de sodio (Na_2SO_4). El electrolito de prueba, que contiene sulfato de calcio e hidróxido de magnesio, simula el medio que rodea a un ánodo instalado en un activador de sulfato de calcio, bentonita y sulfato de sodio.

2.1.2 Resumen del procedimiento

Una corriente directa conocida se hace pasar a través de las celdas de prueba conectadas en serie. Cada celda de prueba consiste de una probeta proveniente de un ánodo de magnesio previamente pesada, un contenedor de acero haciendo las veces de cátodo y un electrolito de composición conocida. Se mide el potencial de oxidación de la probeta varias veces durante la prueba, la cual dura 14 días, y una hora después de que se suspende el suministro de corriente al final de la prueba. Se mide el total de Ah que se hicieron pasar a través de las celdas. Después de esto, cada probeta se somete a un proceso de limpieza, secado y pesado. Se calcula Los Ah obtenidos por unidad de masa perdida por la probeta.

Esta prueba es una guía para evaluar ánodos de magnesio. El grado de correlación entre esta prueba y su rendimiento en campo no ha sido completamente determinado.

2.1.3 Equipos empleados

- 1) Fuente de poder de corriente directa capaz de suministrar al menos 2mA y 12 V.
- 2) Contenedor de acero (cátodo).
- 3) Coulombímetro de cobre.
- 4) Electrodo de referencia de calomel saturado.
- 5) Electrómetro, con una impedancia de 107 o más ohms.
- 6) Balanza con capacidad para 100g y de sensibilidad de 0.1mg.
- 7) Horno secador con capacidad para mantener una temperatura mínima de 110° C.

2.1.4 Reactivos

- 1) Electrolito de prueba: Solución saturada de Sulfato de Calcio e Hidróxido de Magnesio.
 - 5.0 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, grado reactivo.
 - 0.1 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, grado reactivo.
 - Aforar a 1000 mL de agua Tipo IV o mayor grado (Especificación D1193).
- 2) Solución del coulombímetro.
 - 235 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo.
 - 27 mL de H_2SO_4 al 98%
 - 50 cm^3 de Alcohol Etilico desnaturalizado
 - 900 mL de Tipo IV o mayor grado.

2.1.5 Preparación de las muestras

- 1) Las probetas se obtienen realizando cortes a lo largo de un ánodo. Cada bloque a su vez se divide en tres capas, las cuales deben obtenerse partiendo de una altura aproximada de 13 mm. de la base del ánodo. Cada capa se divide en cinco barras, las cuales deberán tener 180 mm de longitud y de sección transversal de 16 mm por lado, tal como se especifica en las figuras 2.6.1.1 a 2.6.1.4. Cada una de las barras se maquina en seco la porción de la sección transversal hasta llegar a un diámetro de 12.7 mm., aplicando una velocidad de 800 r/min., una velocidad de alimentación de 0.5 mm. por revolución y una profundidad de corte de 1.9 mm. o menos. Se corta el espécimen maquinado a una distancia de 152mm. Se maquina una de las caras.
 NOTA: Las limaduras producidas en el corte y el maquinado pueden producir fuego.

Notación para el seccionamiento de los ánodos

Para la obtención del número total (10) de probetas requeridas para la prueba, fue necesario que los ánodos (debido a su desgaste) se dividieran en cuatro bloques: el sugerido por la norma y otros tres denotados X, Y y Z (figura 2.1.5.1). Cada uno de estos bloques fue dividido en tres capas, denotadas A, B y C (figura 2.1.5.2).

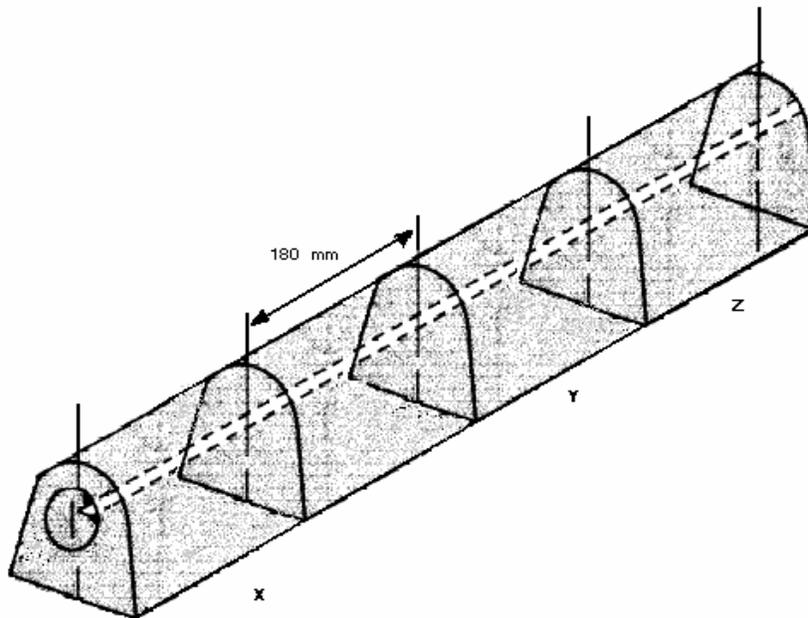


Figura 2.1.5.1 Corte del ánodo de magnesio en cuatro bloques: el sugerido por la norma ASTM G97 y otros tres, denotados como X, Y y Z.

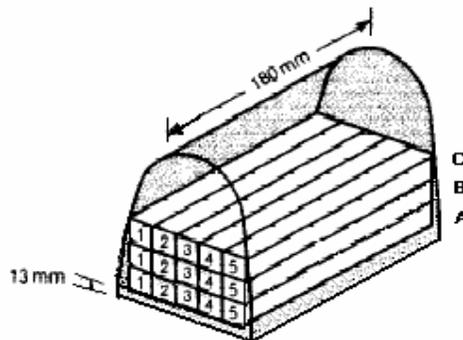


Figura 2.1.5.2 Corte de un bloque de un ánodo de magnesio en tres capas: A, B y C.

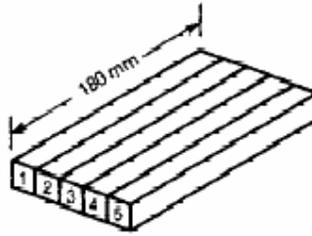


Figura 2.1.5.3 Seccionamiento de una capa de un ánodo de magnesio en barras de 16mm x 16mm x 180mm para maquinarse las probetas.

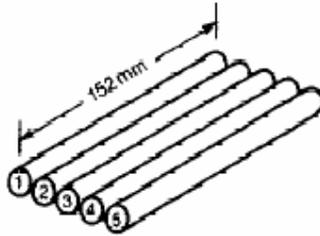


Figura 2.1.5.4 Probetas maquinadas de 12.7mm diámetro x 152mm largo provenientes de una capa de un ánodo de magnesio.

- 2) Se rocía cada probeta maquinada con agua y posteriormente con acetona. Se seca en una estufa a 105° C por 30 minutos, se enfrían y pesan con precisión de 0.1 mg. Las probetas deben manejarse con guantes después de que han sido rociadas con acetona, para evitar la contaminación de las mismas.
- 3) Se cubre cada probeta con teflón. Comenzando a 100 mm de la cara que va a quedar expuesta al electrolito y se extiende aproximadamente 40 mm hacia la cara que no quedará expuesta. El área expuesta al electrolito es de 41.2 cm². Se imprime una corriente al circuito de 1.60 mA, por lo que la densidad de corriente será de 0.39 mA/cm².
- 4) Se cepillan las celdas de prueba con un cepillo de plástico. Si la superficie interna de la celda llegara a estar está cubierta de una capa altamente resistiva que impida el paso de la corriente requerida (depósitos adheridos a la superficie), las placas se sandblastean, se cepillan (cepillo metálico) o se lijan según sea necesario.

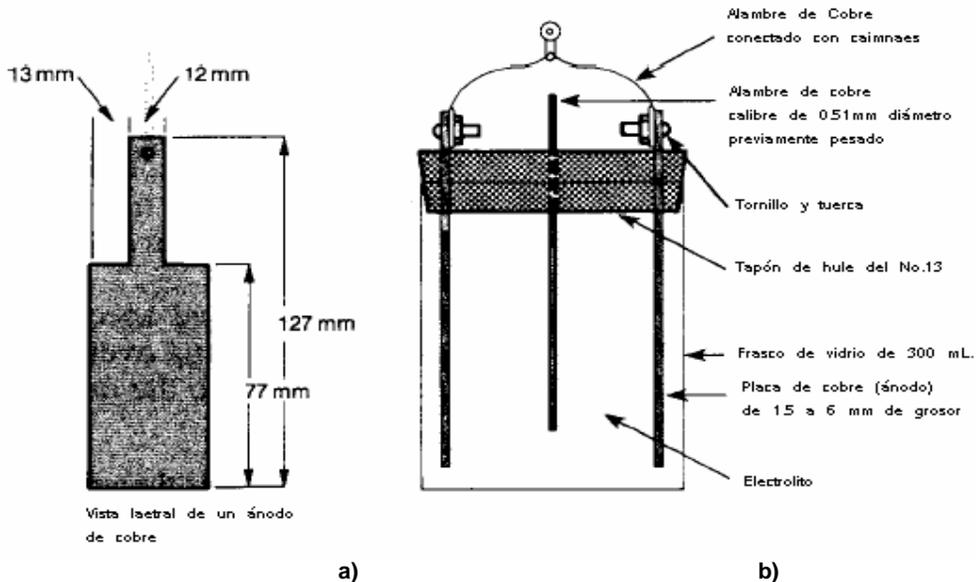


Figura 2.1.5.5 a) Vista lateral de un ánodo de cobre del coulombímetro.
b) Esquema del armado del coulombímetro empleado en la prueba.

- 5) Se prepara el coulombímetro de cobre (figura 2.1.5.5). Se pule el alambre del coulombímetro con un abrasivo fino y se seca en la estufa a 105^a C por 15 minutos. Se enfría y pesa antes de montarlo en el coulombímetro. La longitud del alambre de cobre dentro de la solución del coulombímetro debe ser entre 10 y 50 mm.
- 6) Se limpian las placas (ánodos) de cobre antes de instalarlas en el coulombímetro. El alambre y las placas de cobre deben tener una pureza del 99.9% o mayor.

La figura 2.1.6.1 es un esquema del circuito completo.

2.1.6 Procedimiento

- 1) Se llenan las celdas de acero con el electrolito de prueba hasta llegar a 15 mm. del tope de las mismas.
- 2) Se insertan las probetas en las tapas de goma del No.14, y con este ensamble se tapan las celdas de prueba. Ver figura 2.1.6.2.
- 3) Se conecta el circuito tal como se muestra en la figura 2.1.6.1. Se miden los potenciales de cada probeta con el electrodo de referencia.
- 4) Se enciende la fuente de poder y ajusta la corriente a 1.60 mA. Se revisa periódicamente para asegurarse de que la corriente se mantiene constante. Se anota la hora a la que inicia la prueba.
- 5) Se miden los potenciales a circuito cerrado de las probetas cada uno de los 14 días que dura la prueba. (Días 0 (una hora después de haber encendido la fuente de poder), 1, 7 y 14 para la UNAM) con el electrodo de calomel saturado y un electrómetro (voltímetro). La medición del potencial se hace tal como se muestra en la Figura 2.1.6.2. La punta del electrodo de calomel debe estar a un centímetro de la probeta cuando se realiza la medición.
- 6) La temperatura del electrolito debe ser de $22 \pm 5^{\circ}$ C durante la prueba.
- 7) Se apaga la fuente de poder al cabo de 14 días. Una hora después de que es interrumpido el suministro de corriente, se miden los potenciales de las probetas a circuito abierto. La técnica es igual que la medición a circuito cerrado.
- 8) Se quitan las conexiones de las probetas y se retiran de las celdas de prueba. Se les quita el teflón.
- 9) Se coloca una probeta que no haya sido sometida a la prueba (referencia) en la solución limpiadora, que haya sido previamente calentada a 60-80^o C. Se deja esta probeta un periodo de 10 min. y se enjuaga con agua destilada y acetona. Se deja en la estufa (a 105^o C) 30 minutos. Si se presenta una pérdida de peso mayor a 5 mg., se desecha la solución limpiadora y se prepara otra, con la que se deberá repetir esta prueba.
Si la pérdida de peso es menor a 5 mg., entonces se sumergen las probetas de la prueba, al igual que la de referencia en la solución a 60-80^o C un periodo de 10 min. Se enjuagan con agua destilada y acetona. Se secan en la estufa a 105^o C durante 3 horas.
- 10) Se retiran los alambres de los coulombímetros. Se enjuagan con agua destilada y acetona, y se colocan en la estufa a 105^o C 30 minutos.
- 11) Se sacan de la estufa las probetas de la prueba, la probeta de referencia y los alambres de cobre. Se permite que enfríen a temperatura ambiente. Después se pesan con una precisión de 0.1 mg.

NOTA: Se debe usar guantes limpios durante el proceso de pesado para no contaminar las probetas, ni los alambres.

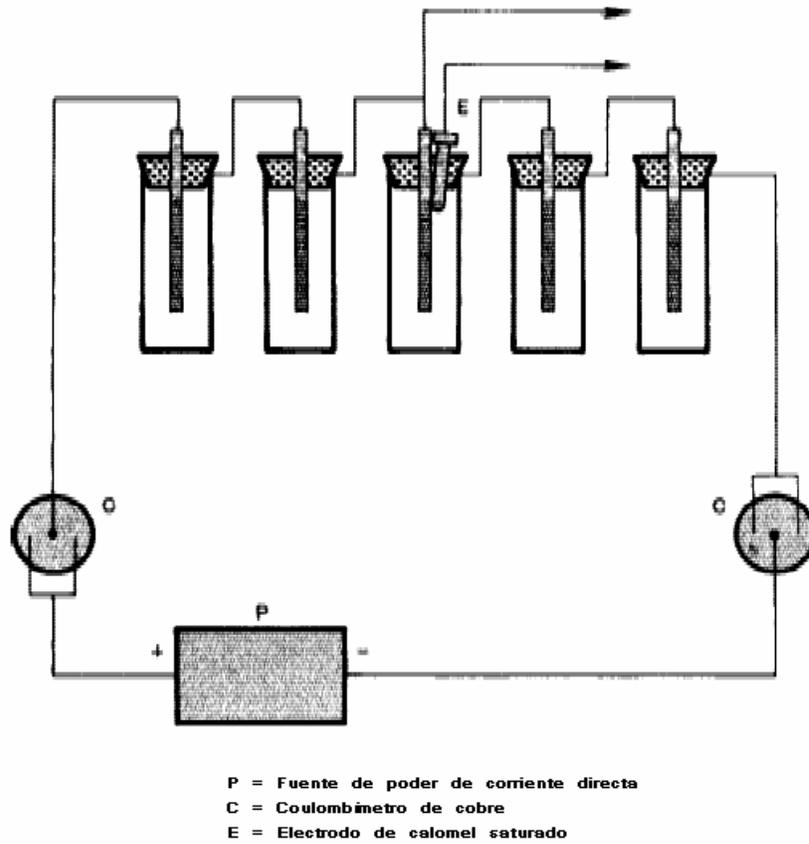


Figura 2.1.6.1. Diagrama del circuito eléctrico empleado para la prueba electroquímica de las probetas de ánodos de magnesio según la norma ASTM G97.

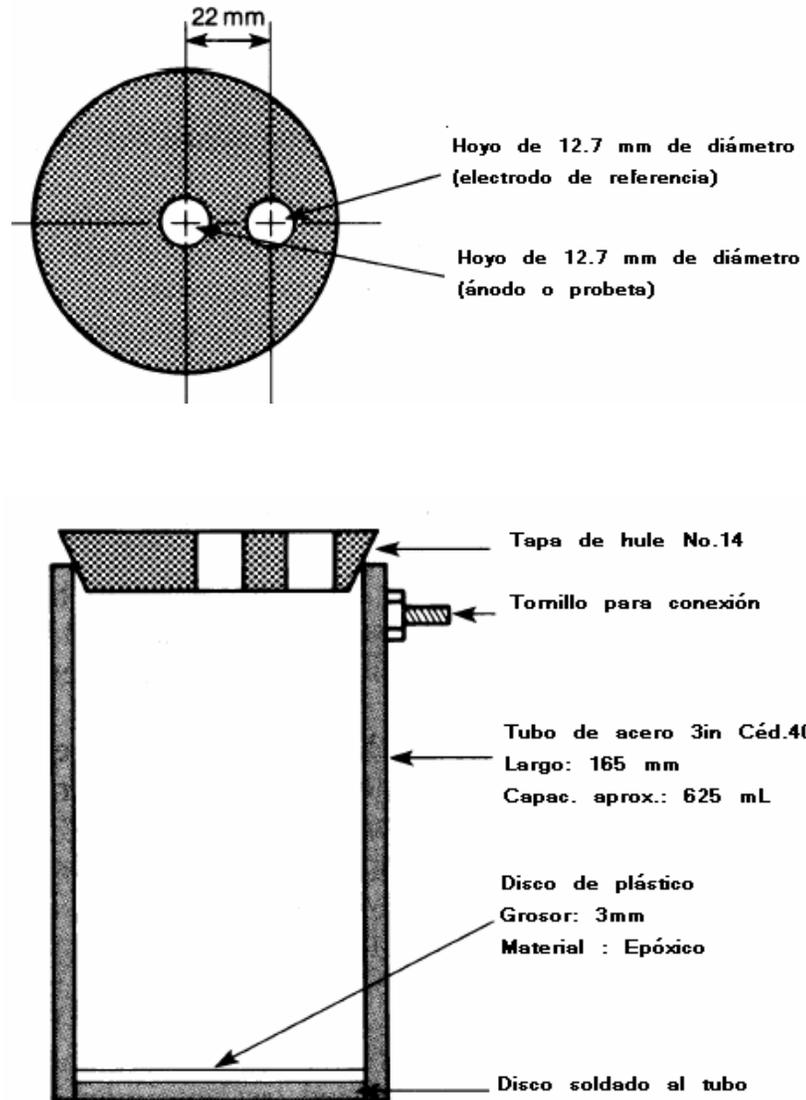


Figura 2.1.6.2. Esquema de las tapas de goma y las celdas de prueba donde se coloca la probeta que será sometida a la prueba electroquímica.

2.1.7 Cálculos y reporte

1) Se calculan y reportan los Ah que pasaron a través de las celdas de prueba durante los 14 días. Los Ah se calculan de la siguiente manera:

$$Ah = (0.8433 \text{ Ah/g Cu}) * (M_2 - M_1) \quad (2.1.7.1)$$

Donde :

M_2 = peso final del alambre de cobre (g)

M_1 = peso inicial del alambre de cobre (g)

2) Se calcula el peso final de la probeta de magnesio.

$$M_{Mg2} = M_{Mg2i} + \text{pérdida por lavado} \quad (2.1.7.2)$$

M_{Mg2} = peso final de la probeta de magnesio (g)

M_{Mg2i} = peso final de la probeta de magnesio (g) registrado en la balanza.

Pérdida por lavado = $M_{ref1} - M_{ref2}$

Donde:

M_{ref1} = peso de la probeta de referencia antes del proceso de limpieza.

M_{ref2} = peso de la probeta de referencia después del proceso de limpieza.

2) Se calculan los Ah por unidad de masa para cada una de las probetas sometidas a la prueba.

$$Ah/g = (Ah) / (M_{Mg1} - M_{Mg2}) \quad (2.1.7.3)$$

Donde:

M_{Mg1} = peso inicial de la probeta de magnesio (g)

M_{Mg2} = peso final de la probeta de magnesio (g)

3) Se calcula el porcentaje de eficiencia.

$$\% \text{ eficiencia} = (Ah/g) / 2.2012 \quad (2.1.7.4)$$

Capacidad de drenaje de corriente teórica = 2.2012 Ah/g

4) Se reportan los potenciales a circuito cerrado y abierto de cada una de las probetas.

2.1.8 Precisión y Tendencias.

Los siguientes criterios deben ser usados para calificar la aceptabilidad de los resultados a un nivel de 5 % de significancia.

1) Repetibilidad: Los resultados obtenidos por un mismo operador deben ser considerados sospechosos si la media obtenida de las 5 probetas difiere más de lo que posteriormente se especifica de la media obtenida de un duplicado de la prueba hecha a 5 probetas.

Valor de Ah/g	0.06 Ah/g
Potencial final a circuito cerrado	0.01 V
Potencial final a circuito abierto	0.02 V

2) Reproducibilidad: Los resultados obtenidos por cada uno de los dos laboratorios deben ser considerados sospechosos si la media obtenida de las 5 probetas de una laboratorio difiere más de lo que posteriormente se especifica de la media de las 5 probetas examinadas por el otro laboratorio.

Valor de Ah/g	0.15 Ah/g
Potencial final a circuito cerrado	0.05 V
Potencial final a circuito abierto	0.08 V

3) Las probetas obtenidas del mismo ánodo probablemente no sean idénticas debido a heterogeneidades en el mismo. Un método que asegura que se evalúen probetas idénticas es volver a someter a la prueba la probeta. La superficie de la probeta deberá maquinarse de nuevo antes de que se repita la prueba. El nuevo diámetro debe ser medido y se deberá ajustar la corriente, manteniendo la densidad de corriente en 0.039 mA/cm^2 .

4) Los valores de potencial y Ah por unidad de masa consumidos obtenidos mediante esta prueba puede que no coincidan con los obtenidos en campo. Sin embargo, no es frecuente que los resultados obtenidos en campo de Ah por unidad de masa sean mayores que los obtenidos por esta prueba.

2.2 Variante de la Norma ASTM G97: Aplicación de otras densidades de corriente.

2.2.1 Descripción general de la prueba

De manera general, los aparatos empleados, reactivos y preparación de las muestras se desarrollan como lo especifica la norma G97-97 de la ASTM.

En relación con el procedimiento, todos los pasos son iguales a EXCEPCION del inciso 4, en el que la corriente se ajusta a 1.60 mA para obtener una densidad de corriente de 0.39 mA/cm².

Los cálculos de capacidad de drenaje de corriente y eficiencia se realizan como lo indica la norma, sólo se cambia el valor de densidad de corriente dependiendo del caso.

2.2.2 Selección de las densidades de corriente aplicadas.

Para seleccionar las densidades de corriente sujetos de estudio se considera:

- Corrientes aplicadas en campo.
- Corrientes para evaluación en laboratorio.
- Desgaste teórico del ánodo
- Corrientes en las que probablemente se presenten diferentes mecanismos de reacción.

En lo referente a corrientes recomendadas para aplicación en campo se muestra lo siguiente:

Medio	Densidad de Corriente (mA/cm ²)
H2SO4 (caliente, sin agitación)	35-50
Suelos	0.001– 0.05
Agua de mar a alta velocidad de flujo	0.03 disminuyendo hasta 0.015
Aire saturado con agua caliente	0.01– 0.015
Agua corriente	0.005 –0.01

Tabla 2.2.2.1 Densidades de corriente recomendadas para la protección del acero en varios medios.

En lo que respecta a corrientes para evaluación en laboratorio, se considera lo sugerido por las normas vigentes:

Prueba	ASTM G-97-89	K-109-1977
Densidad de corriente	0.039 mA/cm ²	1.25 mA/cm ²

Tabla 2.2.2.2 Densidades de corriente que se especifican en las normas para pruebas de evaluación electroquímica en laboratorio para ánodos de magnesio.

También se considera el desgaste teórico del ánodo debido a que se requiere que las mediciones de pérdida de peso sean detectables y confiables. Es decir, la corriente no puede ser muy baja ya que es necesario que la diferencia de peso registrada por la

Capítulo 2: Técnica Experimental

balanza esté en los límites de confiabilidad de la misma, tampoco puede ser muy alta ya que el desgaste del ánodo sería total, sin dejar evidencia para su registro.

Volumen inicial = 19.25488 cm ³	Peso inicial = 33.5034985 g
---	--------------------------------

Densidad de corriente (A/cm ²)	Corriente(A)	Carga (C)	Peso perdido (teórico) (g)	Peso perdido (3% Eficiencia)	Volumen perdido (cm ³)	Peso Final (g)	Volumen final (cm ³)
5.00E-06	2.1E-04	2.5E+02	0.0313	1.0344	0.5945	32.4691	18.6604
1.00E-05	4.1E-04	5.0E+02	0.0627	2.0689	1.1890	31.4346	18.0659
2.00E-05	8.2E-04	1.0E+03	0.1254	4.1377	2.3780	29.3658	16.8769
3.00E-05	1.2E-03	1.5E+03	0.1881	6.2066	3.5670	27.2969	15.6879
3.90E-05	1.6E-03	1.9E+03	0.2445	8.0686	4.6371	25.4349	14.6178
5.00E-05	2.1E-03	2.5E+03	0.3135	10.3443	5.9450	23.1592	13.3099
8.00E-05	3.3E-03	4.0E+03	0.5015	16.5509	9.5120	16.9526	9.7428
1.00E-04	4.1E-03	5.0E+03	0.6269	20.6887	11.8900	12.8148	7.3648
2.00E-04	8.2E-03	1.0E+04	1.2539	41.3774	23.7801	-7.8739	-4.5252
5.00E-04	2.1E-02	2.5E+04	3.1346	103.4434	59.4502	-69.9399	-40.1953
8.00E-04	3.3E-02	4.0E+04	5.0154	165.5094	95.1204	-132.0059	-75.8655
1.00E-03	4.1E-02	5.0E+04	6.2693	206.8868	118.9005	-173.3833	-99.6456
1.10E-03	4.5E-02	5.5E+04	6.8962	227.5755	130.7905	-194.0720	-111.5356
1.20E-03	4.9E-02	6.0E+04	7.5232	248.2641	142.6805	-214.7606	-123.4257
1.25E-03	5.1E-02	6.2E+04	7.8366	258.6085	148.6256	-225.1050	-129.3707

Tabla 2.2.2.3 Cálculos a partir de densidades de corriente para estimados de desgaste en la probeta que será sometida a la prueba para un 3% de eficiencia (ánodo 98).

Densidad de corriente (A/cm ²)	Corriente(A)	Carga (C)	Peso perdido (teórico) (g)	Peso perdido (3% Eficiencia)	Volumen perdido (cm ³)	Peso Final (g)	Volumen final (cm ³)
5.00E-06	2.1E-04	2.5E+02	0.0313	0.0627	0.0360	33.4408	19.2189
1.00E-05	4.1E-04	5.0E+02	0.0627	0.1254	0.0721	33.3781	19.1828
2.00E-05	8.2E-04	1.0E+03	0.1254	0.2508	0.1441	33.2527	19.1108
3.00E-05	1.2E-03	1.5E+03	0.1881	0.3762	0.2162	33.1273	19.0387
3.90E-05	1.6E-03	1.9E+03	0.2445	0.4890	0.2810	33.0145	18.9738
5.00E-05	2.1E-03	2.5E+03	0.3135	0.6269	0.3603	32.8766	18.8946
8.00E-05	3.3E-03	4.0E+03	0.5015	1.0031	0.5765	32.5004	18.6784
1.00E-04	4.1E-03	5.0E+03	0.6269	1.2539	0.7206	32.2496	18.5343
2.00E-04	8.2E-03	1.0E+04	1.2539	2.5077	1.4412	30.9958	17.8137
5.00E-04	2.1E-02	2.5E+04	3.1346	6.2693	3.6030	27.2342	15.6518
8.00E-04	3.3E-02	4.0E+04	5.0154	10.0309	5.7649	23.4726	13.4900
1.00E-03	4.1E-02	5.0E+04	6.2693	12.5386	7.2061	20.9649	12.0488
1.10E-03	4.5E-02	5.5E+04	6.8962	13.7925	7.9267	19.7110	11.3282
1.20E-03	4.9E-02	6.0E+04	7.5232	15.0463	8.6473	18.4572	10.6076
1.25E-03	5.1E-02	6.2E+04	7.8366	15.6732	9.0076	17.8303	10.2473

Tabla 2.2.2.4 Cálculos a partir de densidades de corriente para estimados de desgaste en la probeta que será sometida a la prueba para un 50% de eficiencia (ánodo 100).

Nota: Números en rojo = densidades de corriente seleccionadas.
Subrayado en amarillo = densidades de corriente especificadas en normas.

En lo que respecta a densidades de corriente representativas se consideran curvas de polarización realizadas en medio salino de cloruro de sodio y en salmuera. En ambos gráficos es notoria la presencia de distintos mecanismos de reacción en la superficie de los ánodos de magnesio. Con base en la ubicación de estas desviaciones en la curva anódica se hace la selección final de las densidades de corriente a aplicar.

Por lo tanto las corrientes seleccionadas son:

ANODO	Densidades de corriente seleccionadas (mA/cm ²)		
98	0.09018	0.8026	
100	0.09018	0.8026	8.026

Tabla 2.2.2.5 Relación de los ánodos que van a ser sometidos a las densidades de corriente seleccionadas.

Las pruebas de laboratorio se realizan por triplicado para dar el carácter de confiabilidad a los resultados obtenidos.

2.3 *Análisis de la composición química de los ánodos de Magnesio.*

2.3.1 *Introducción*

La técnica de absorción atómica es una técnica espectroscópica empleada principalmente para la determinación de metales en diferentes tipos de muestras. Generalmente la muestra debe ser tratada de forma tal que se liberen los metales en una forma soluble previa al análisis. Esto se logra mediante un proceso de extracción que consiste en el empleo de ácidos y calor.

La espectroscopia de adsorción atómica usa la adsorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito. Los átomos adsorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de adsorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente en la espectroscopia AA es difícil debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no-uniformidad de la concentración, y a la longitud de la trayectoria de los átomos del analito (en el horno de grafito AA). Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocida.

2.3.2 *Resumen del procedimiento*

La muestra se disuelve con un ácido y después se calienta. Se filtra la solución, considerando que la evaluación que se hace es cuantitativa.

Se prepara la curva de calibración con una solución de referencia que depende del metal que se quiere detectar. Las lecturas de absorbancia de la luz deben hacerse con esta solución a distintas concentraciones.

Se hace la lectura de absorbancia de la muestra con el espectrofotómetro a la longitud de onda que indique la norma.

Se hacen los cálculos necesarios para determinar el contenido total del metal en la muestra.

Al final de este documento se anexa la norma ASTM E 38-1988, que trata de los métodos para el análisis químico del magnesio y sus aleaciones cuya composición queda dentro de los siguientes límites:

Aluminio %	0.5 – 12
Cobre %	0.005 – 0.1
Hierro %	0.002 – 0.1
Plomo %	0.001 – 0.5
Manganeso %	0.01 – 2.0
Níquel %	0.0005 – 0.5
Elementos raros %	0.2 – 10
Silicio %	0.01 – 0.5
Torio %	0.2 – 25
Estaño %	0.5 – 10
Zinc %	0.3 – 20
Zirconio %	0.03 – 1.0

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados experimentales para cada ánodo estudiado (Instituto Mexicano del Petróleo)

Notación: Pot.f.CC (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito cerrado.
 Pot.f.CA (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito abierto.

3.1.1 Ánodo 100

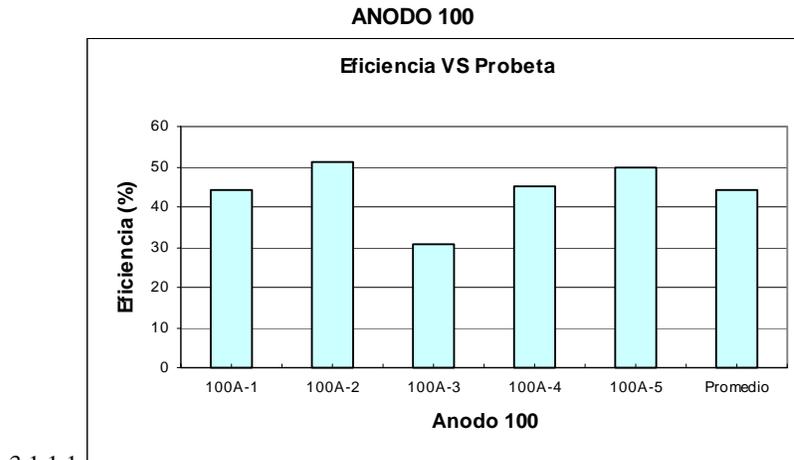
En la figura 3.1.1.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 100, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.1.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 100.

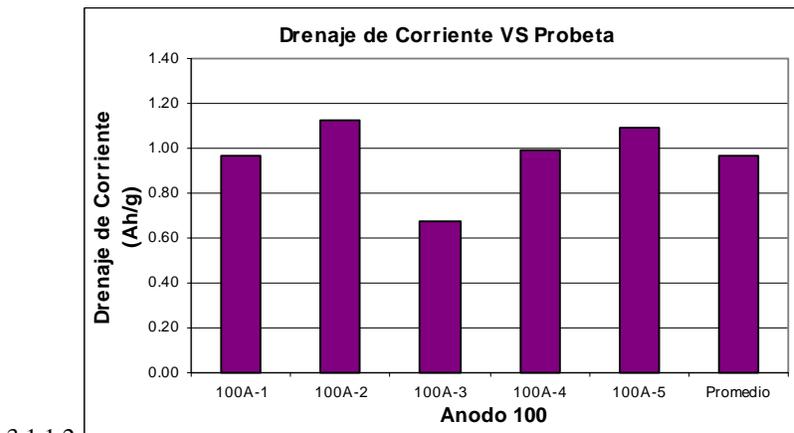
En la figura 3.1.1.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 100 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.1.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 100 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.1.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.1.1



3.1.1.2

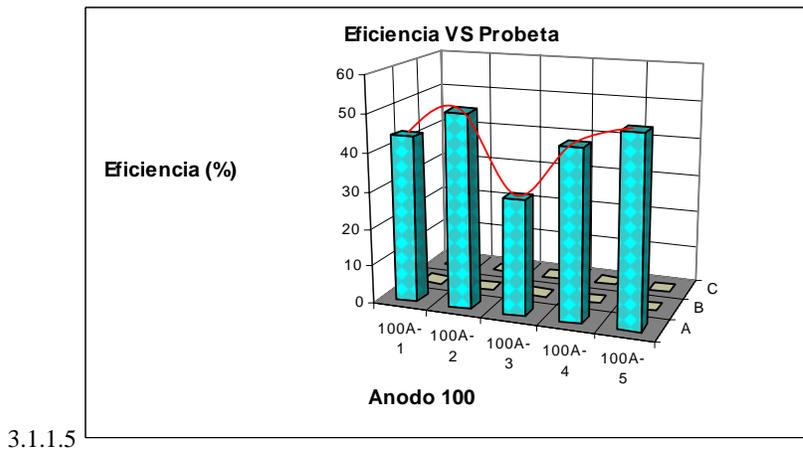
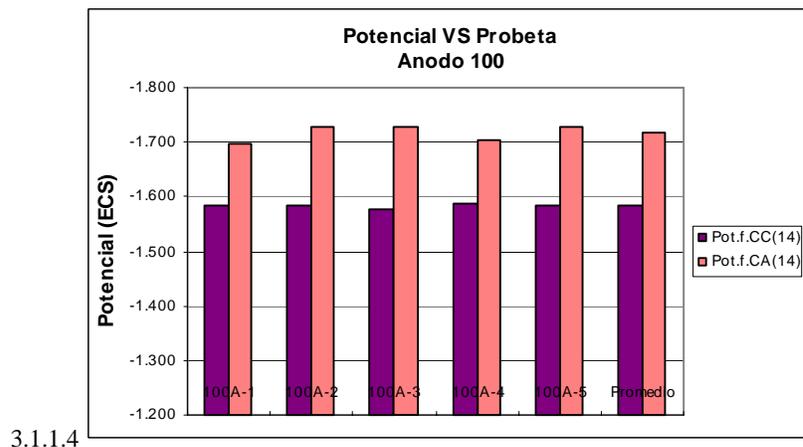
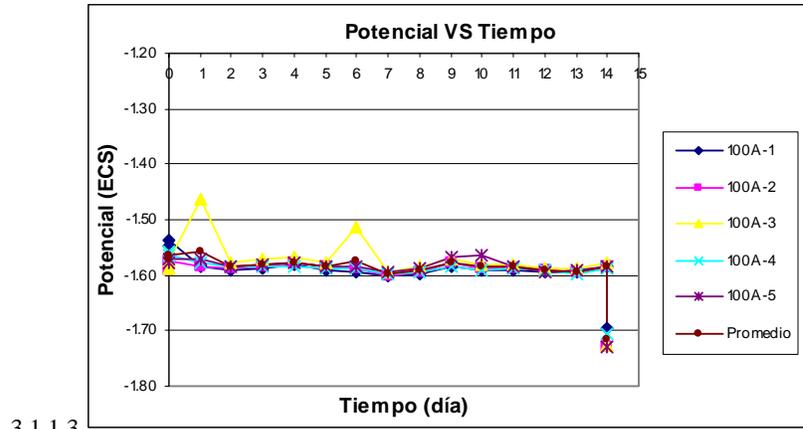


Figura 3.1.1 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 100 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.1.1 se observa que la probeta 100A-2 presenta la eficiencia máxima obtenida en el IMP para el ánodo 100 (51.15%) y la 100A-3 la mínima (30.52%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo sucede en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. Los valores más altos corresponden a las probetas 100A-2 (1.12 Ah/g) y 100A-5 (1.09 Ah/g). El más bajo corresponde a la probeta 100A-3 (0.67Ah/g).

Sin embargo estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial a lo largo del transcurso de la prueba, ya que independientemente de la localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.6 V ECS) y se mantienen constantes.

En la figura 3.1.1.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas no son función de su ubicación en el ánodo original. Además, la diferencia entre ambos potenciales en las probetas estudiadas es aproximadamente de 0.1 V.

Por último, en la figura 3.1.1.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.1.1, pero en tres dimensiones. La probeta que tuvo menor eficiencia está localizada al centro de la capa A del ánodo original.

3.1.2 Ánodo 99

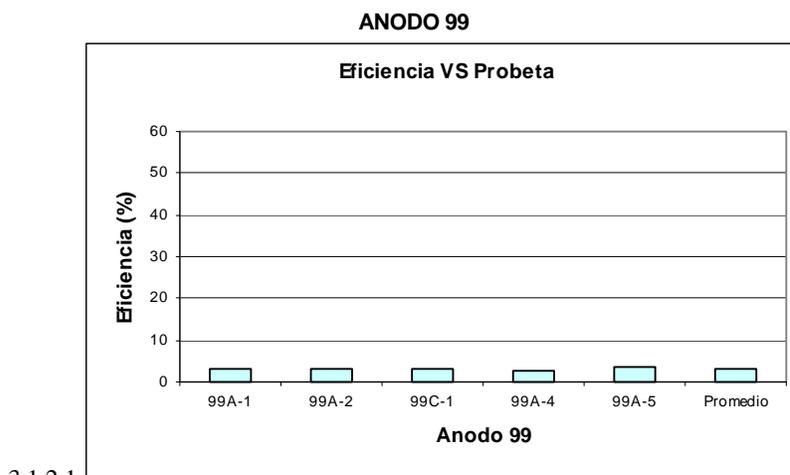
En la figura 3.1.2.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 99, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.2.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 99.

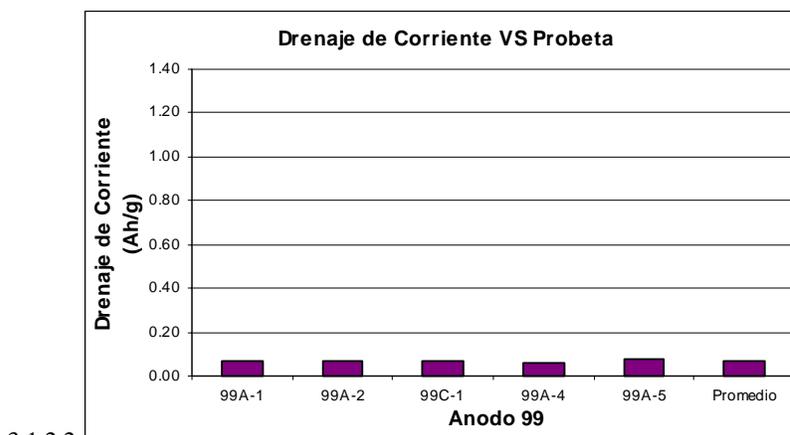
En la figura 3.1.2.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 99 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.2.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 99 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.2.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.2.1



3.1.2.2

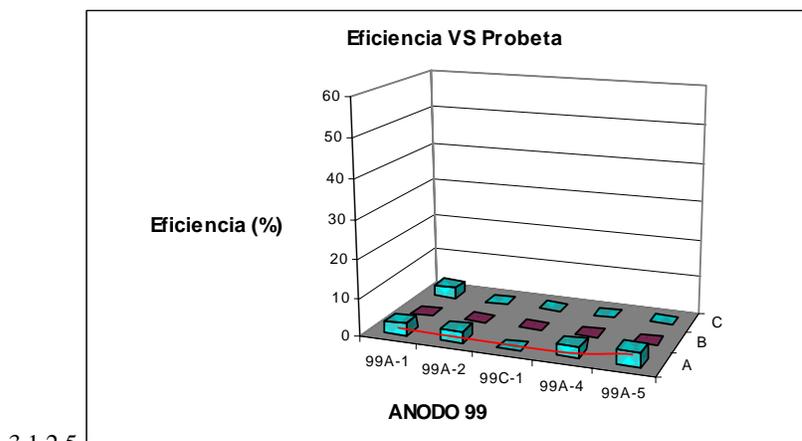
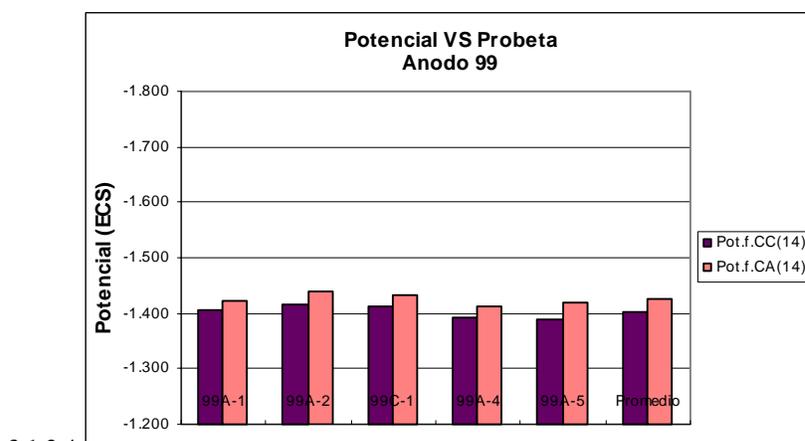
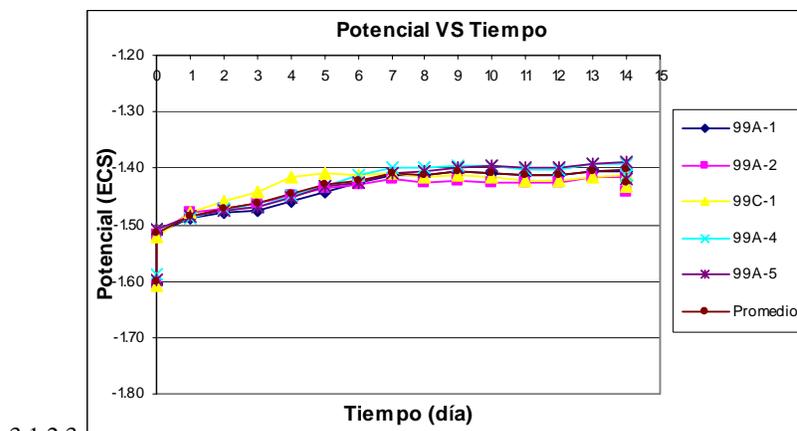


Figura 3.1.2 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 99 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.2.1 se observa que las probetas estudiadas del ánodo 99 en el IMP presentan casi la misma eficiencia, que en promedio es de 3.0 %. De manera general, la eficiencia no es función de la situación de la probeta en el ánodo original, es decir, es homogénea. Esta situación también se manifiesta en la capacidad de drenaje de corriente, cuyos valores obtenidos se encuentran entre 0.06 Ah/g y 0.07 Ah/g.

En lo relacionado con el potencial, se observa que es independiente de la localización de la muestra en el ánodo original. Sin embargo, los potenciales de las probetas disminuyen en los primeros siete días de la prueba, alcanzando una variación total aproximada de 0.1 V a circuito cerrado. Posteriormente se mantienen constantes. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado están entre -1.5 V y -1.4 V.

En la figura 3.1.2.4 se muestra que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas no varían significativamente dependiendo de su ubicación en el ánodo original. La diferencia entre estos dos potenciales de cada probeta, en promedio, se aproxima a 0.025V.

Por último, en la figura 3.1.2.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.2.1, solo que en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original.

3.1.3 Ánodo 98

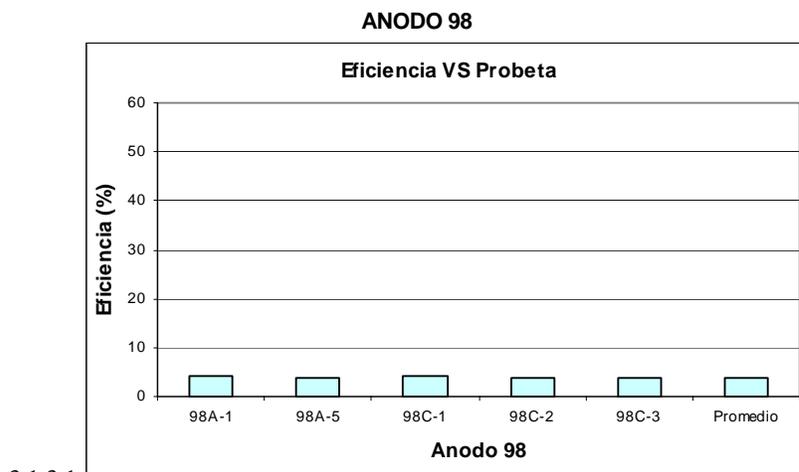
En la figura 3.1.3.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 98, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.3.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 98.

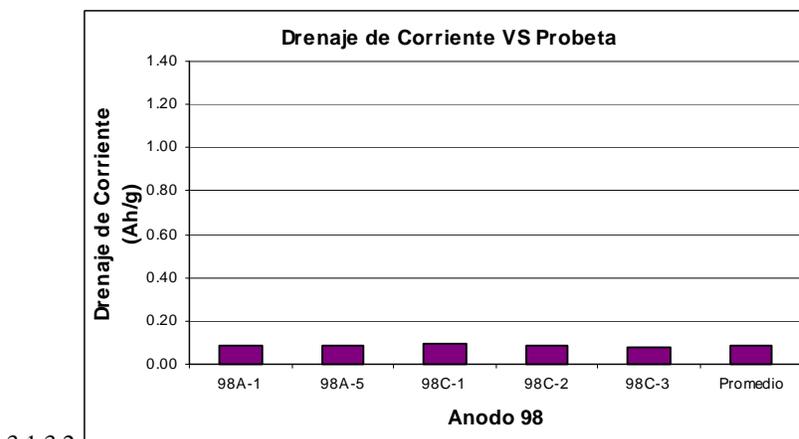
En la figura 3.1.3.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 98 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.3.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 98 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.3.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.3.1



3.1.3.2

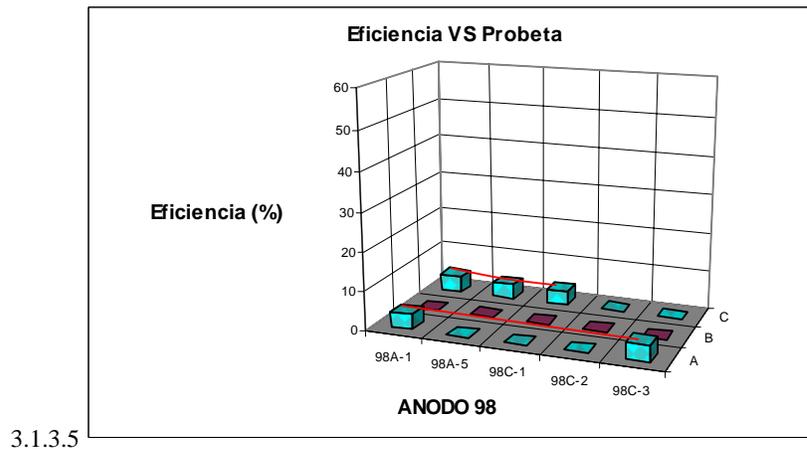
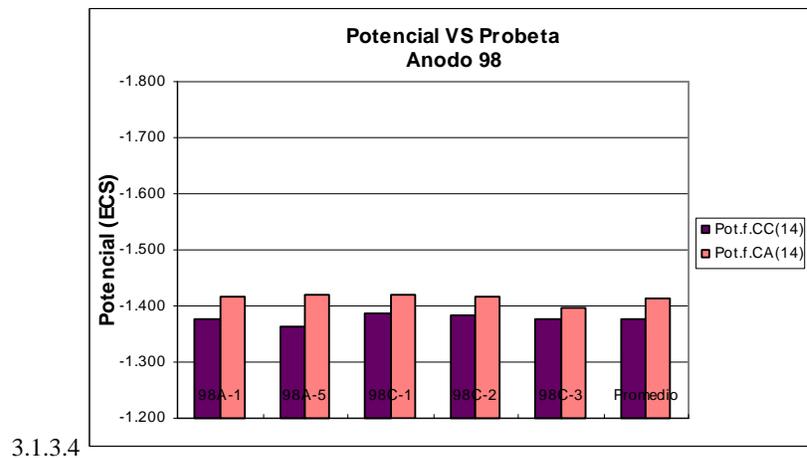
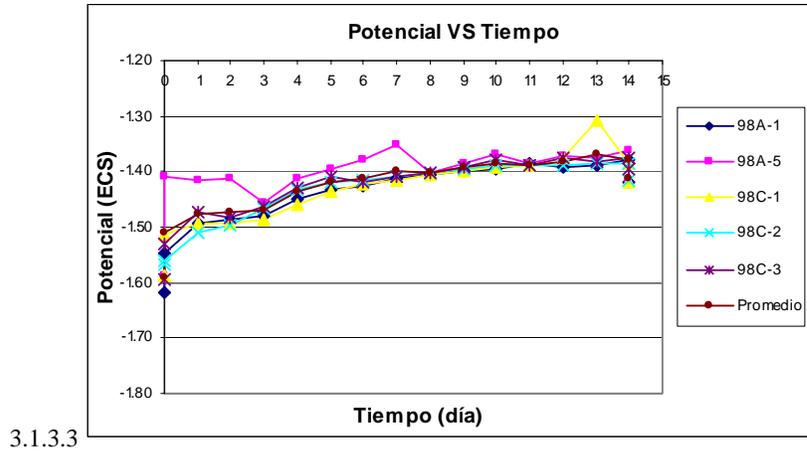


Figura 3.1.3 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 98 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.3.1 se observa que las probetas del ánodo 98 estudiadas en el IMP tienen una eficiencia baja, en promedio, de 3.95%. Dado que los valores de eficiencia obtenidos en cada probeta son muy similares, parece ser que la situación de la probeta en el ánodo original, no afecta los resultados para la evaluación de este último. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g, donde los valores obtenidos se encuentran entre 0.081 y 0.094 Ah/g.

El potencial (figura 3.1.3.3), no depende de la localización de la muestra en el ánodo original. Sin embargo, los potenciales de las probetas disminuyen en el transcurso de los 14 días que dura la prueba, alcanzando una variación total aproximada de 0.2 V a circuito cerrado. Los potenciales medidos a circuito cerrado están entre -1.5 V y -1.3 V.

En la figura 3.1.3.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas no varían significativamente dependiendo de su ubicación en el ánodo original. La diferencia entre estos dos potenciales en cada probeta es, en promedio, de 0.035V.

Por último, en la figura 3.1.3.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.3.1, solo que en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original.

3.1.4 Ánodo 97

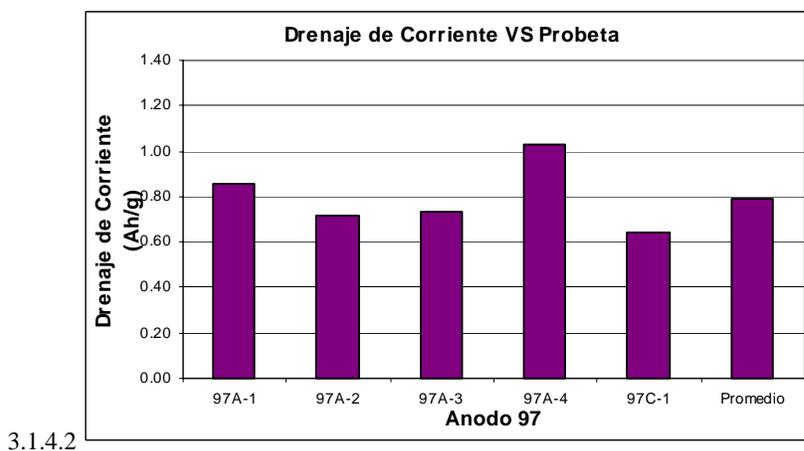
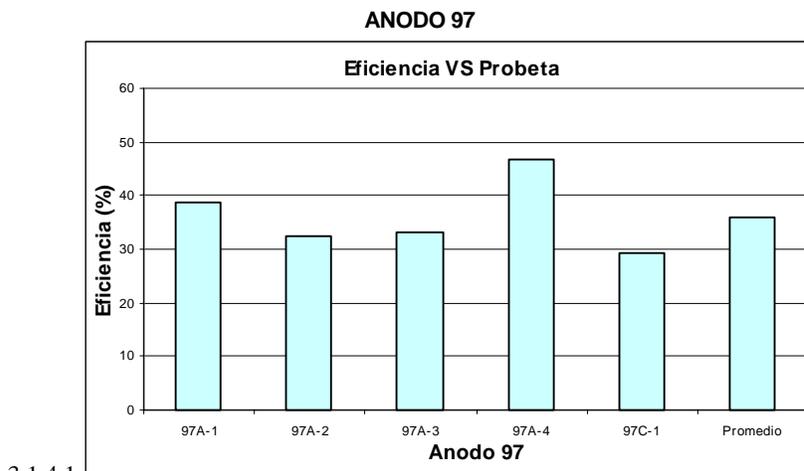
En la figura 3.1.4.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 97, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.4.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 97.

En la figura 3.1.4.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 97 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.4.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 97 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.4.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



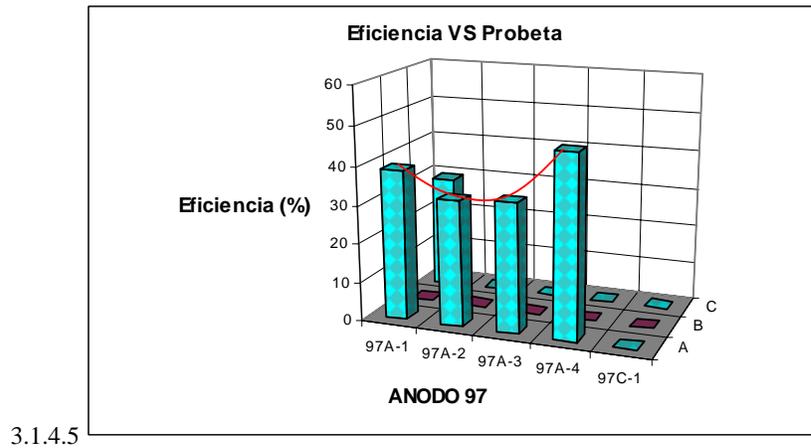
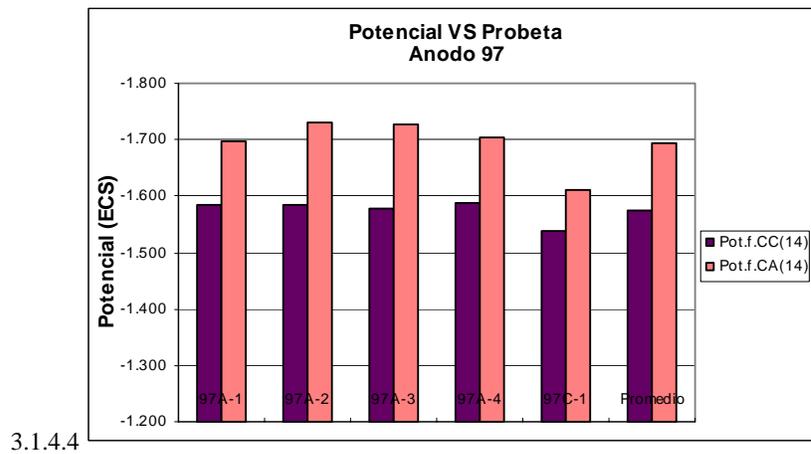
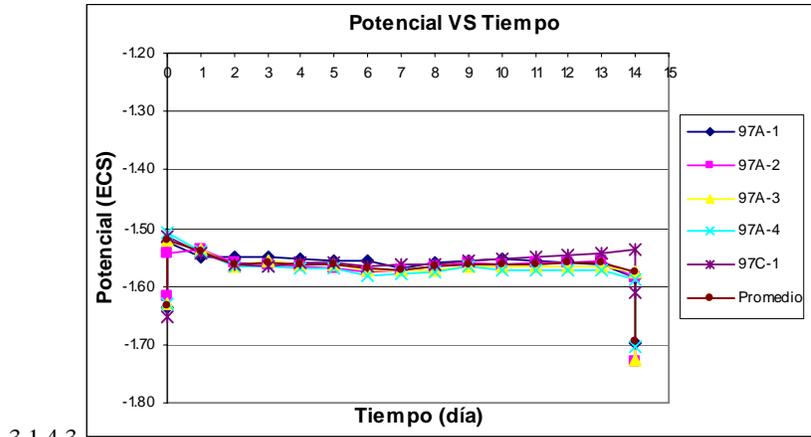


Figura 3.1.4 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 97 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.4.1 se observa que la probeta 97A-4 tiene la eficiencia máxima (46.81%) y la 97C-1 la mínima (29.19%) de las muestras analizadas en el IMP. De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo se manifiesta en la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 97A-4 (1.02 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 97C-1 (0.64 Ah/g).

De manera general, el potencial a circuito cerrado no depende de la localización de la muestra en el ánodo original (figura 3.1.4.3). Los potenciales de las probetas se hacen más positivos en el transcurso de los primeros dos días de la prueba alcanzando una variación aproximada de 0.05 V, una vez que es cerrado el circuito. Posteriormente, se mantienen constantes. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado se encuentran entre -1.52 V y -1.57 V.

En la figura 3.1.4.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de su ubicación en el ánodo original. Las probetas de menor eficiencia de la capa A, 97A-2 y 97A-3, presentan una recuperación del potencial mayor que las probetas 97A-1 y 97A-4, cuyas eficiencias son mayores. Por otro lado, la probeta 97C-1 es la que presenta el potencial menor, tanto a circuito cerrado como a circuito abierto.

Por último, en la figura 3.1.4.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.4.1, pero en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original, siendo esta última en donde se ubica la probeta con menor eficiencia.

3.1.5 Ánodo 96

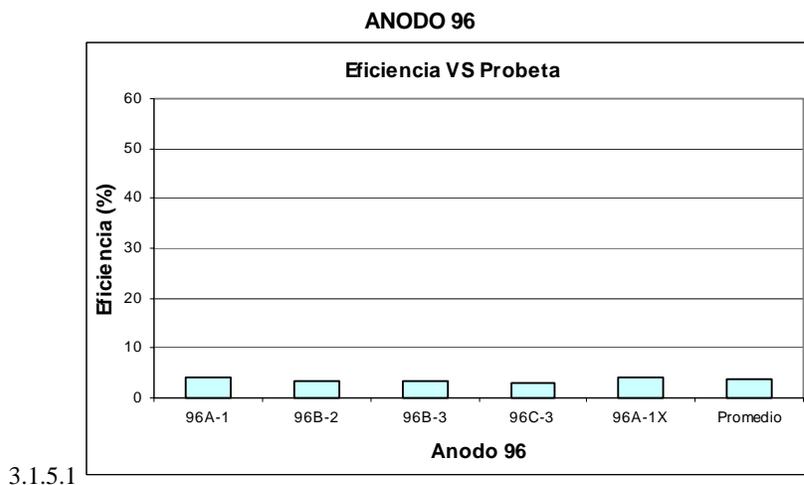
En la figura 3.1.5.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 96, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.5.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 96.

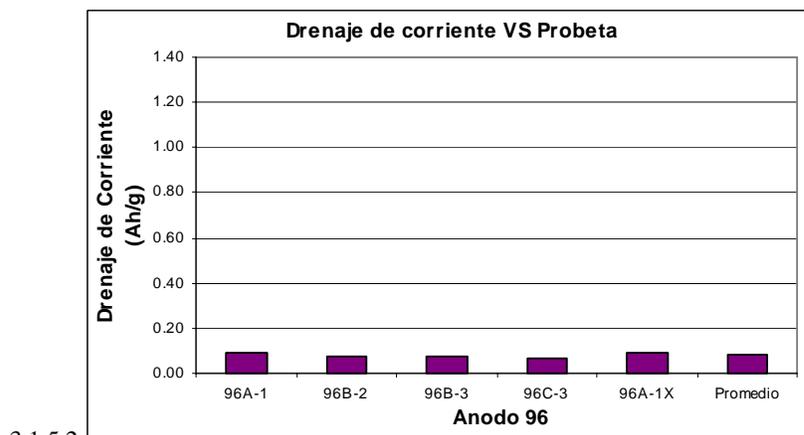
En la figura 3.1.5.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 96 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.5.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 96 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.5.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.5.1



3.1.5.2

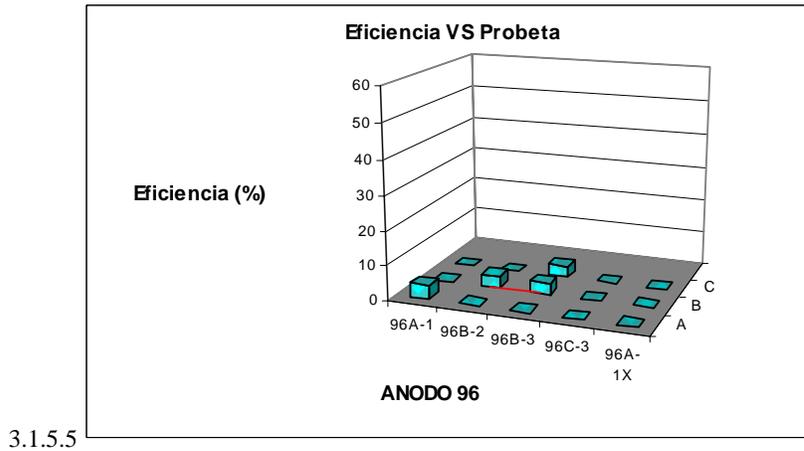
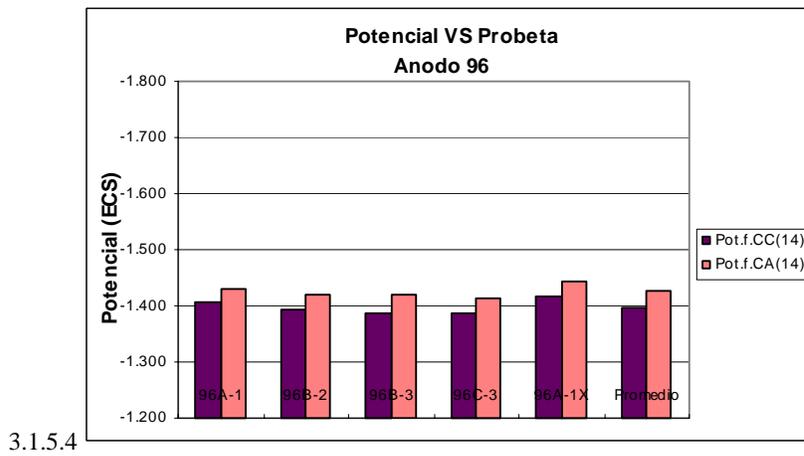
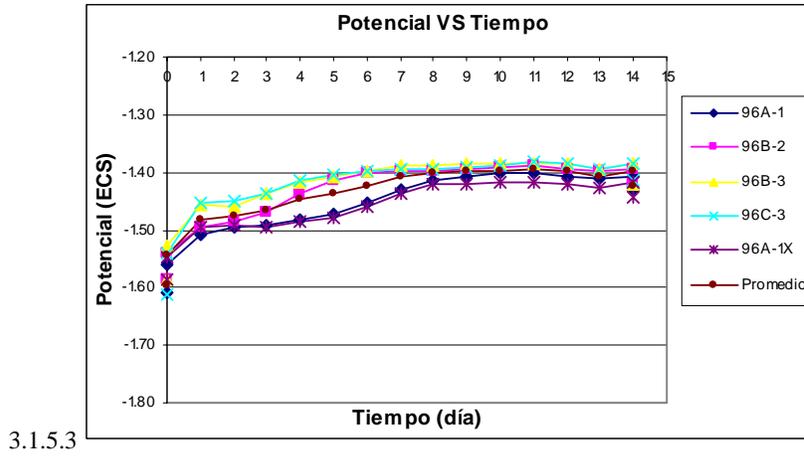


Figura 3.1.5 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 96 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.5.1 se observa que las probetas del ánodo 96 tienen una eficiencia baja, en promedio de 3.67%. De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Siendo las probetas de las capas A las que presentan una eficiencia mayor y la probeta de la capa C la de menor eficiencia. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. Los valores más altos corresponden a las probetas 96A-1X (0.094 Ah/g) y 96A-1 (0.091 Ah/g); el más bajo corresponde a la probeta 96C-3 (0.068 Ah/g).

El potencial a circuito cerrado (figura 3.1.5.3) parece depender de la localización de la muestra en el ánodo original. Es decir, la probeta de la capa C es la que presenta un potencial más positivo y las probetas de las capas A presentan los potenciales más negativos. Los potenciales de todas las probetas disminuyen en el transcurso de los 14 días que dura la prueba, alcanzando una variación total aproximada de 0.15 V una vez que se cierra el circuito. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado son de -1.54 V a -1.4 V.

En la figura 3.1.5.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. Las probetas de la fila 3 presentan un potencial final menor que la de la fila 2, y ésta a su vez, presenta un potencial final menor que las probetas de la fila 1.

Por último, en la figura 3.1.5.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.5.1, pero en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original.

3.1.6 Ánodo 95

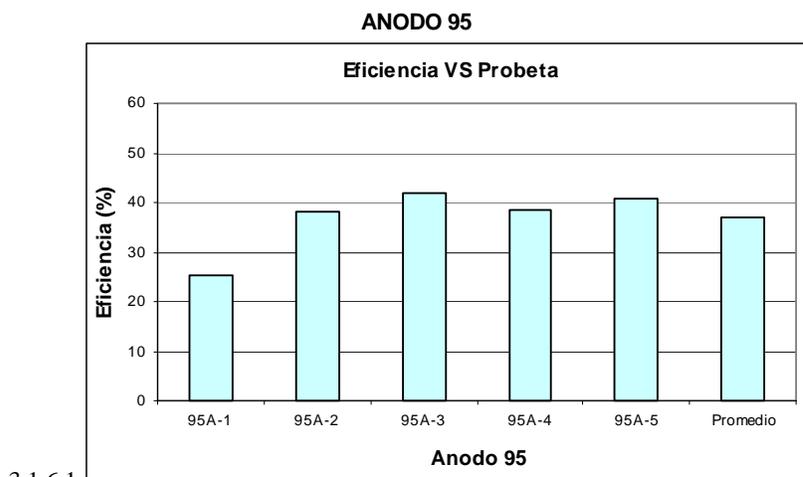
En la figura 3.1.6.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 95, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.6.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 95.

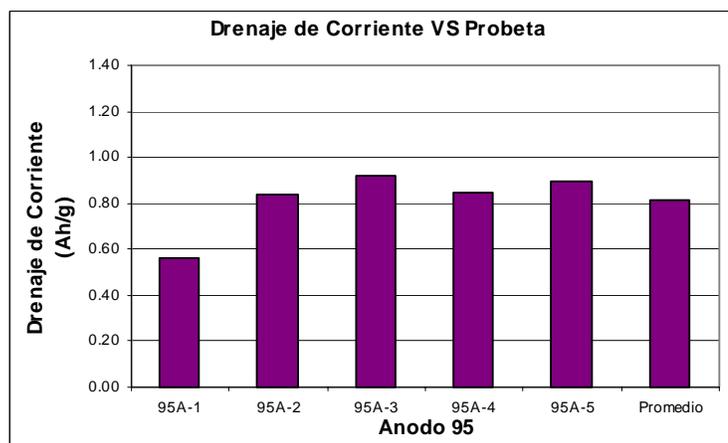
En la figura 3.1.6.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 95 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.6.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 95 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.6.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.6.1



3.1.6.2

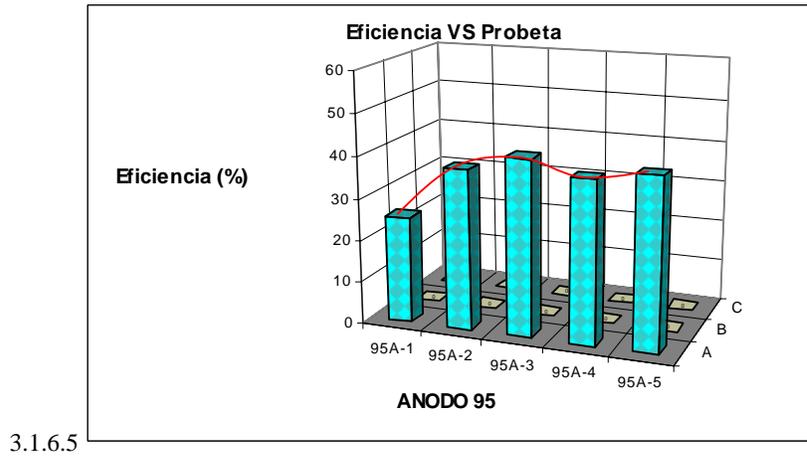
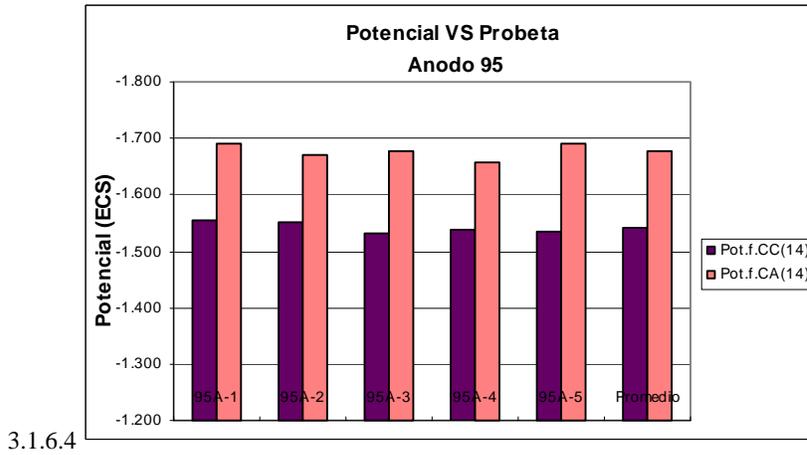
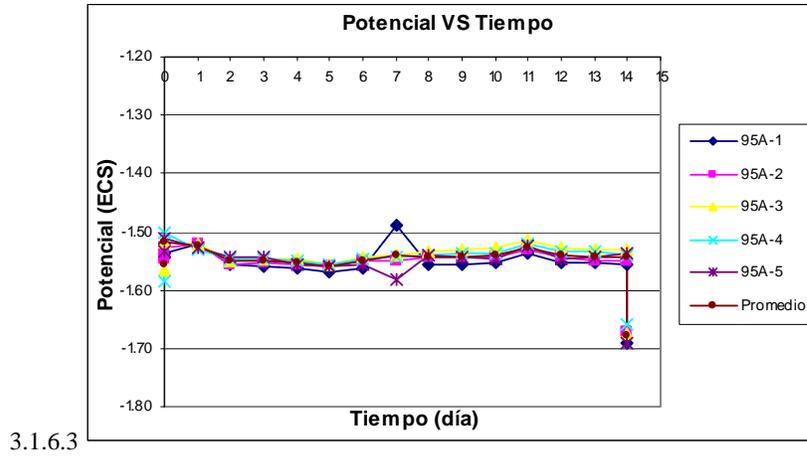


Figura 3.1.6 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 95 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.6.1 se observa que las probetas que presentan la mayor eficiencia son la 95A-3 (41.77%) y la 95A-5 (40.63%), mientras que la probeta 95A-1(35.42%) tiene la mínima eficiencia de las probetas analizadas en el IMP. De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo se manifiesta en la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. Los valores más altos corresponden a las probetas 95A-3 (0.92 Ah/g) y 95A-5 (0.89 Ah/g). El más bajo corresponde a la probeta 95A-1 (0.56Ah/g).

Sin embargo estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial a circuito cerrado, ya que independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.55V ECS).

En la figura 3.1.6.4 se muestra que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas no dependen de su ubicación en el ánodo original. Pero la diferencia entre ambos potenciales es mayor en las probetas de mayor eficiencia.

Por último, en la figura 3.1.6.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.6.1, pero en tres dimensiones.

3.1.7 Ánodo 82

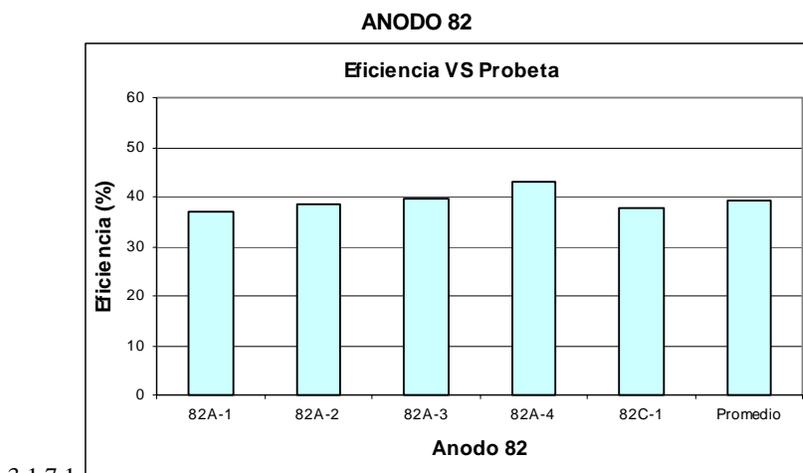
En la figura 3.1.7.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 82, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.7.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 82.

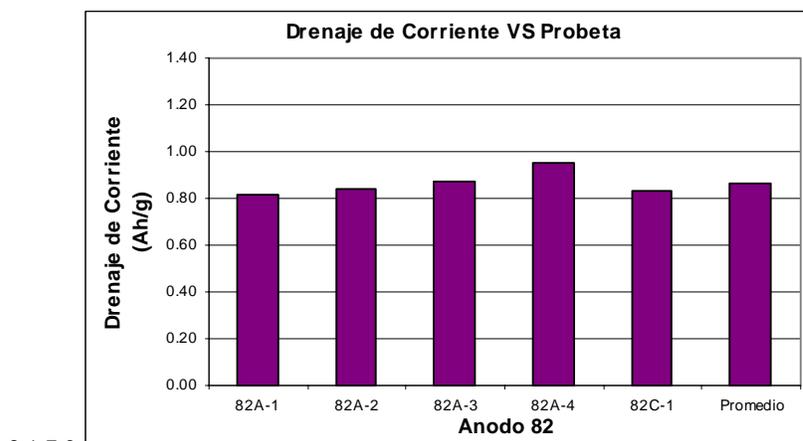
En la figura 3.1.7.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 82 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.7.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 82 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.7.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.7.1



3.1.7.2

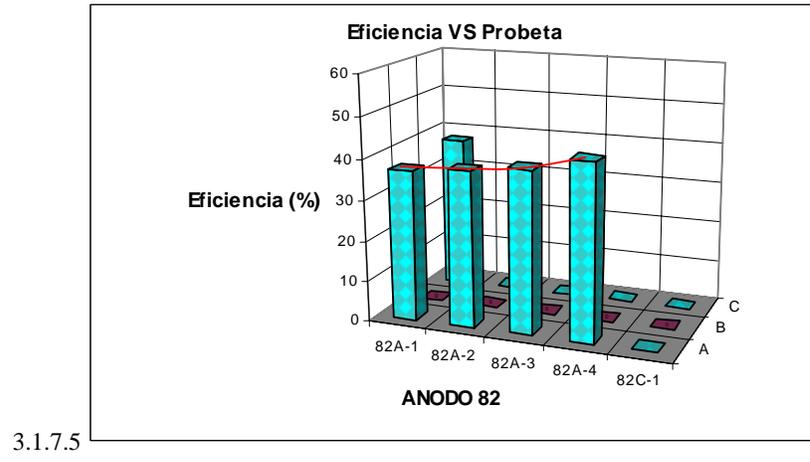
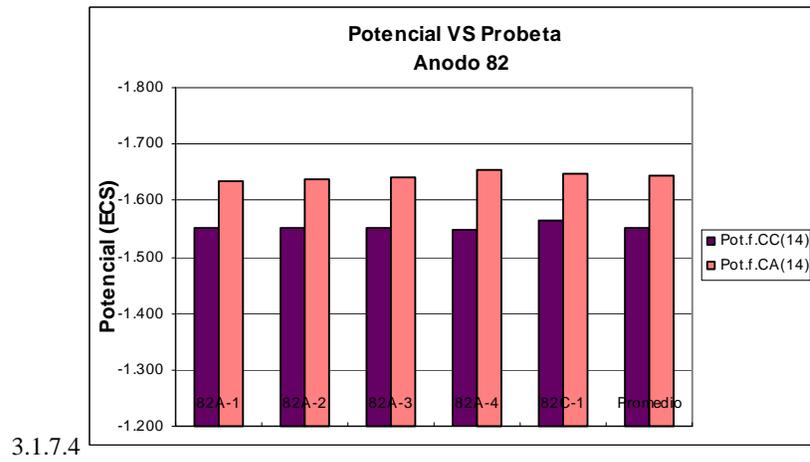
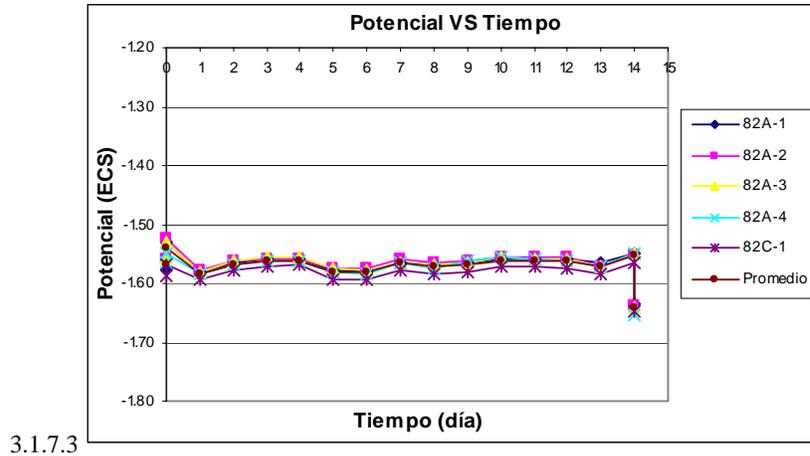


Figura 3.1.7 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 82 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.7.1 se observa que la probeta 82A-4 presenta la eficiencia máxima (43.12%) obtenida en el IMP para el ánodo 82, y la 82A-1 la mínima (36.94%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Siendo las probetas de la fila 1 las de menor eficiencia. Lo mismo sucede a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 82A-4 (0.95 Ah/g). Los más bajos corresponden a las probetas 82 A-1 (0.81Ah/g) y 82 C-1 (0.83Ah/g).

En relación al el potencial a circuito cerrado (figura 3.1.7.3), se observa que éste depende de la localización de la muestra en el ánodo original. Es decir, la probeta de la capa C es la que presenta un potencial ligeramente más negativo. Los potenciales de todas las probetas tienden a mantenerse estables en el transcurso de los 14 días que dura la prueba. Los potenciales se encuentran entre -1.56 V y -1.58 V ECS.

En la figura 3.1.7.4 se muestra que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. La probeta de la capa C tiene el potencial final a circuito cerrado y el potencial final a circuito abierto más negativos que los de la capa A. Por otro lado, las probetas de mayor eficiencia tienen una variación mayor que las de menor eficiencia.

Por último, en la figura 3.1.7.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.7.1, pero en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original.

3.1.8 *Ánodo 81*

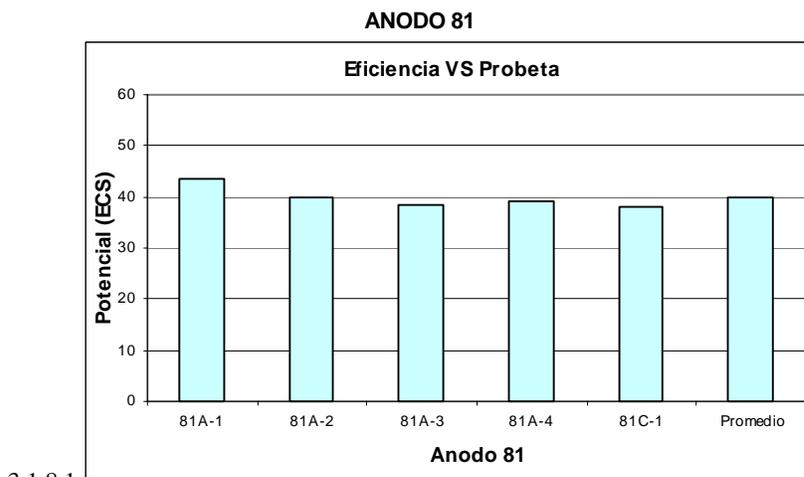
En la figura 3.1.8.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 81, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.8.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 81.

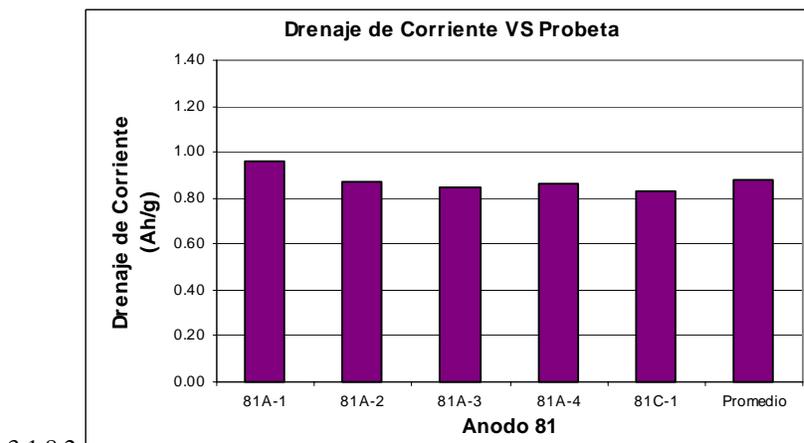
En la figura 3.1.8.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 81 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.8.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 81 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.8.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.8.1



3.1.8.2

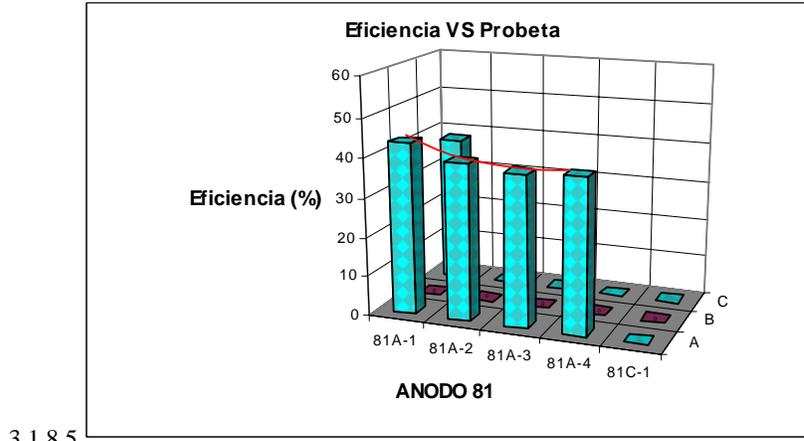
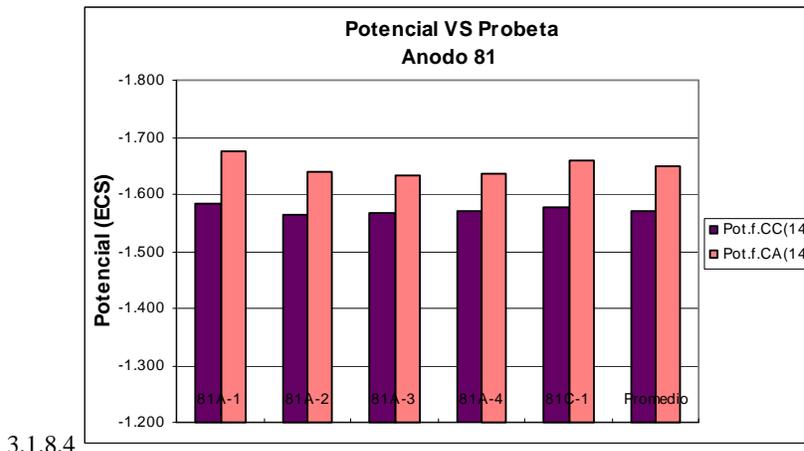
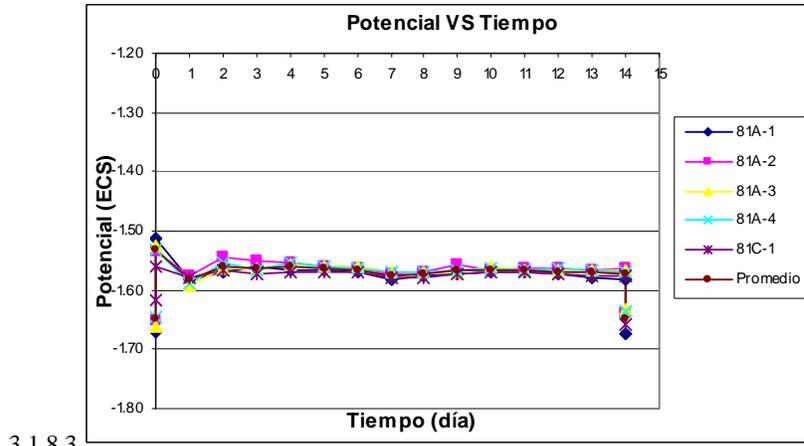


Figura 3.1.8 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 81 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.8.1 se observa que la probeta 81A-1 presenta la eficiencia máxima (43.60%) obtenida en el IMP para el ánodo 81, y la 81C-1 la mínima (37.91%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original, siendo la probeta de la capa C la de menor eficiencia. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 81A-1 (0.96 Ah/g). El más bajo corresponde a las probeta 81C-1 (0.83 Ah/g).

Sin embargo estas diferencias no quedan reflejadas en la variación del potencial a circuito cerrado, ya que independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.57V ECS).

En la figura 3.1.8.4 se observa que el potencial final a circuito cerrado de cada una de las probetas no depende de su ubicación en el ánodo original. Por el lado contrario, el potencial final a circuito abierto varía dependiendo de la ubicación de las probetas en el ánodo original. En la capa A, el cambio es mayor en la probeta de mayor eficiencia y decrece conforme la eficiencia disminuye.

Por último, en la figura 3.1.8.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.8.1, pero en tres dimensiones.

3.1.9 Ánodo 80

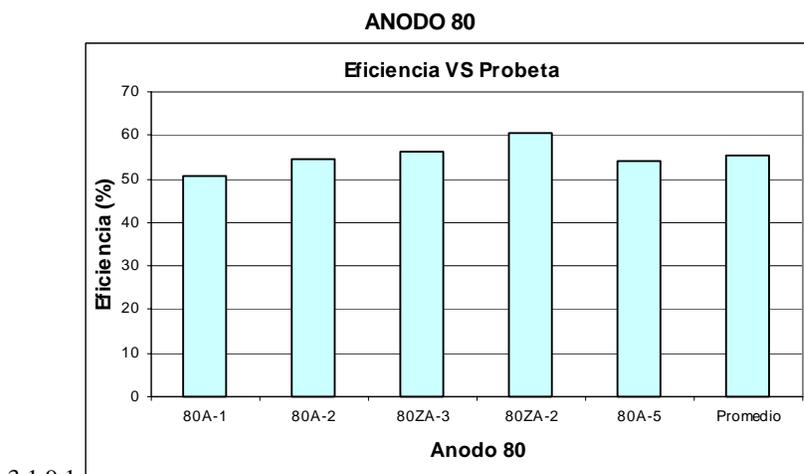
En la figura 3.1.9.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 80, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.9.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 80.

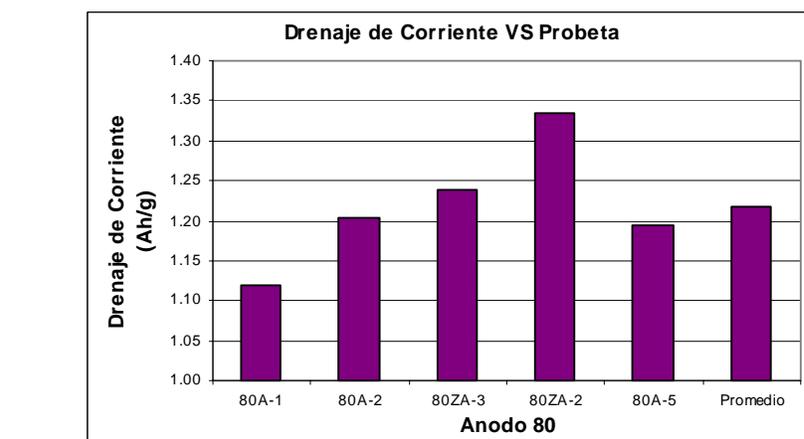
En la figura 3.1.9.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 80 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.9.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 80 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

Las figuras 3.1.9.5 y 3.1.9.6 muestran la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado. La primera muestra el bloque que sugiere la norma, y la segunda muestra el bloque Z.

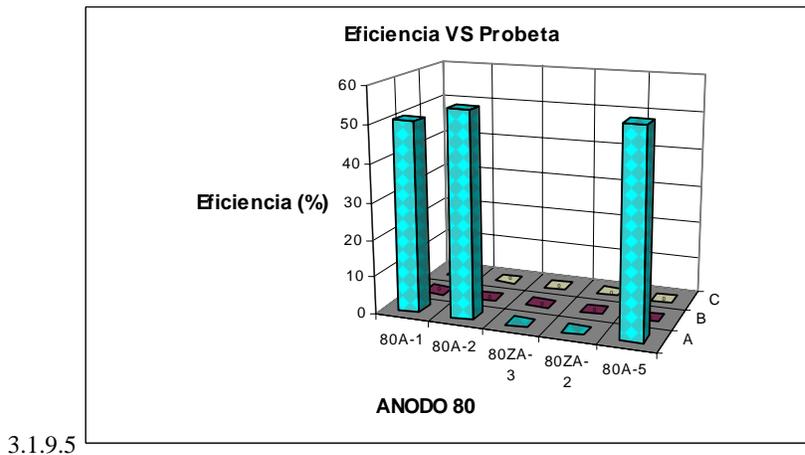
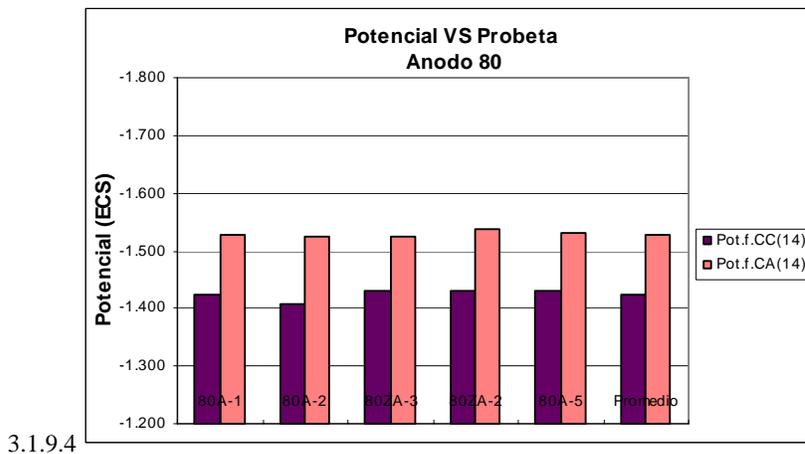
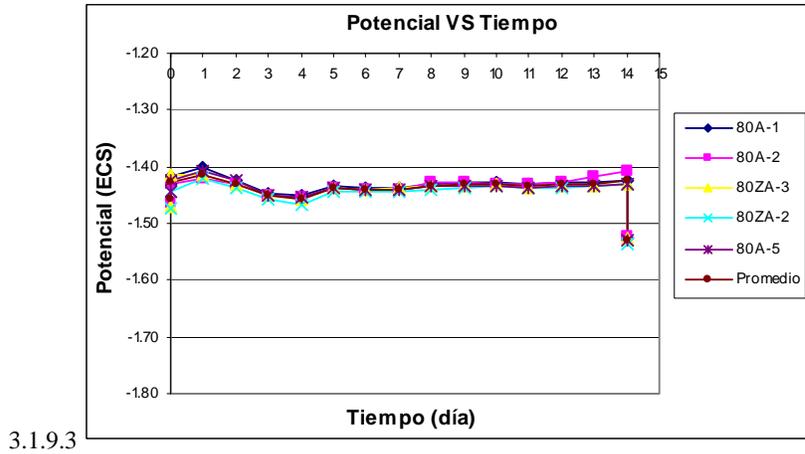


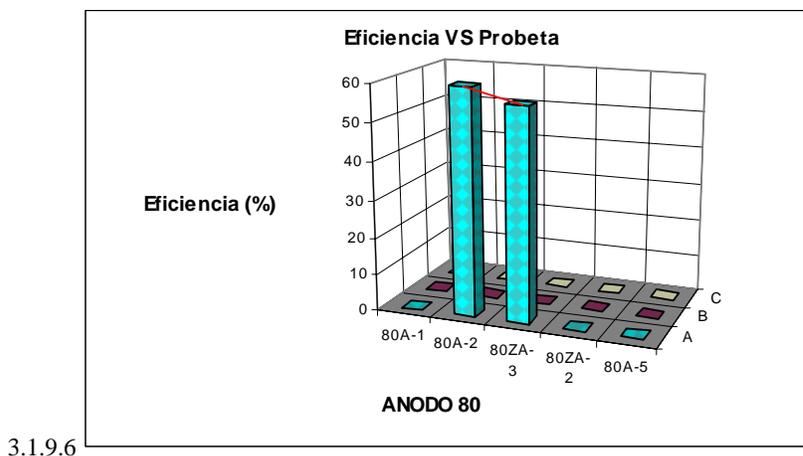
3.1.9.1



3.1.9.2

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión





3.1.9.6

Figura 3.1.9 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 80 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

En la figura 3.1.9.1 se observa que todas las probetas estudiadas superan el 50% de eficiencia. Las probetas que presentan la mayor eficiencia se localizan en el bloque Z del ánodo original, es decir, la probeta 80ZA-2, con un 60.71%, y la probeta 80ZA-3, con un 56.29%. La mínima eficiencia corresponde a la probeta 80A-1 (50.85%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo sucede en la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. Los valores más altos corresponden a las probetas 80ZA-2 (1.33 Ah/g) y la probeta 80ZA-3 (1.24 Ah/g). El más bajo corresponde a la probeta 80A-1 (1.12Ah/g).

Sin embargo estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial, ya que independientemente de la ubicación de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.43 V ECS); aunque tardan 5 días en estabilizarse.

En la figura 3.1.9.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto en las probetas casi no varían.

Por último, en la figuras 3.1.9.5 y 3.1.9.6 se muestra la misma información que en la figura 3.1.9.1, pero en tres dimensiones. Las muestras se obtuvieron de la capa A en ambos segmentos.

3.1.10 Ánodo 79

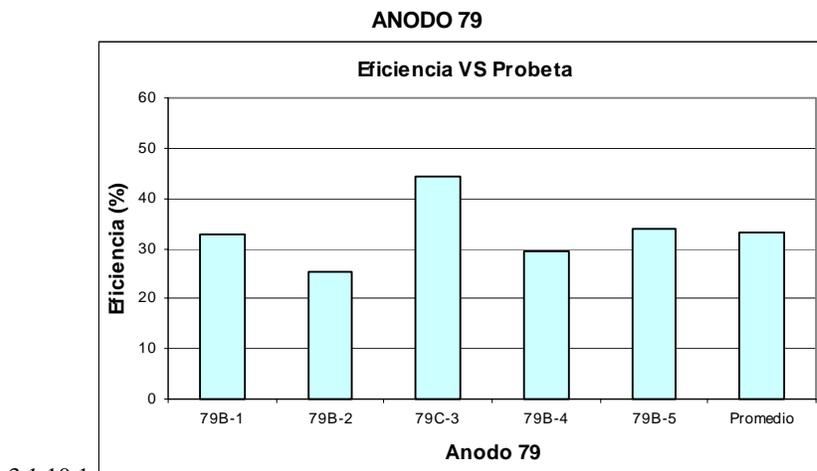
En la figura 3.1.10.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 79, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.1.10.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 79.

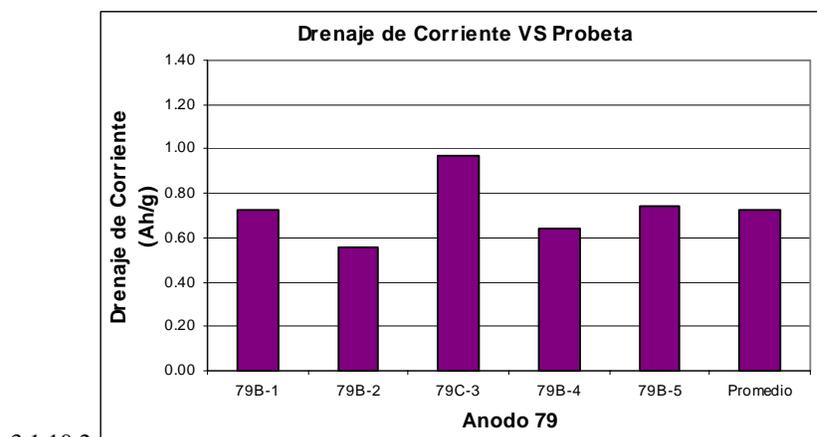
En la figura 3.1.10.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 79 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.1.10.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 79 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.1.10.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.1.10.1



3.1.10.2

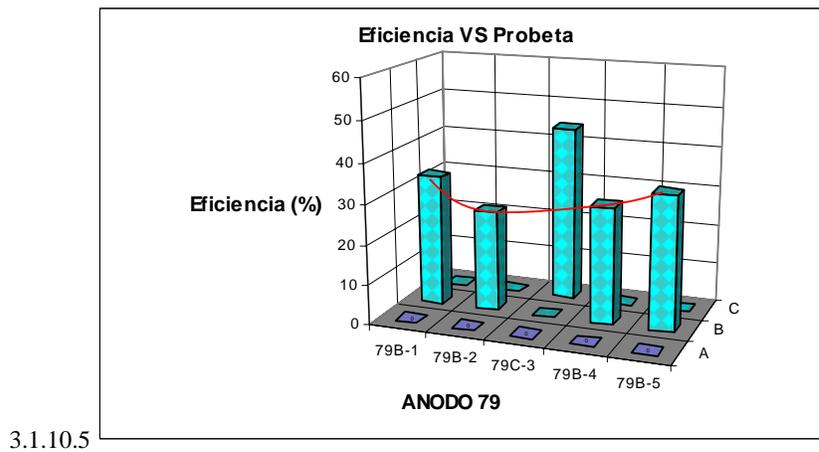
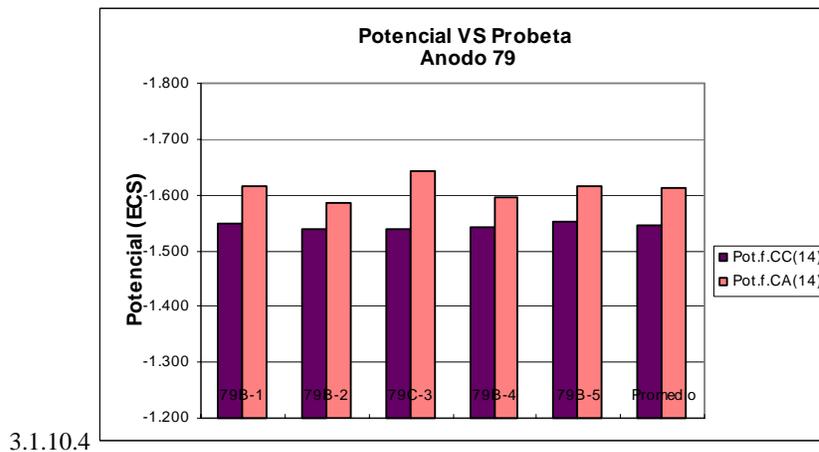
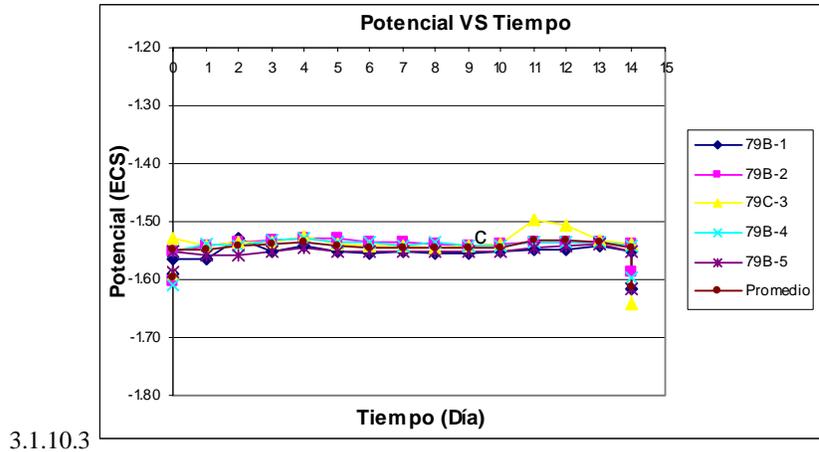


Figura 3.1.10 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 79 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.1.10.1 se observa que la probeta 79C-3 presenta la eficiencia máxima obtenida en el IMP para el ánodo 79 (44.16%), y la 79B-2 la mínima (25.25%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Siendo que la probeta de la capa C tiene una eficiencia mayor que las probetas de la capa B, donde los resultados son más homogéneos. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 79C-3 (0.97 Ah/g) y el más bajo corresponde a las probetas 79B-2 (0.55Ah/g).

Estas diferencias no se reflejan en el potencial a circuito cerrado (figura 3.1.10.3), ya que independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.55V ECS).

En la figura 3.1.10.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado de cada una de las probetas no varía de manera considerable dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. En cambio el potencial final a circuito abierto presenta cambios. Por otro lado, la diferencia entre ambos potenciales de la probeta 79C-3 (de máxima eficiencia) es mayor que las demás probetas.

Por último, en la figura 3.1.10.5 se muestra la misma información que en la figura 3.1.10.1, pero en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas B y C del ánodo original.

3.2 Resultados experimentales para cada ánodo estudiado (UNAM)

Notación: Pot.f.CC (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito cerrado.
 Pot.f.CA (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito abierto.

3.2.1 Ánodo 100

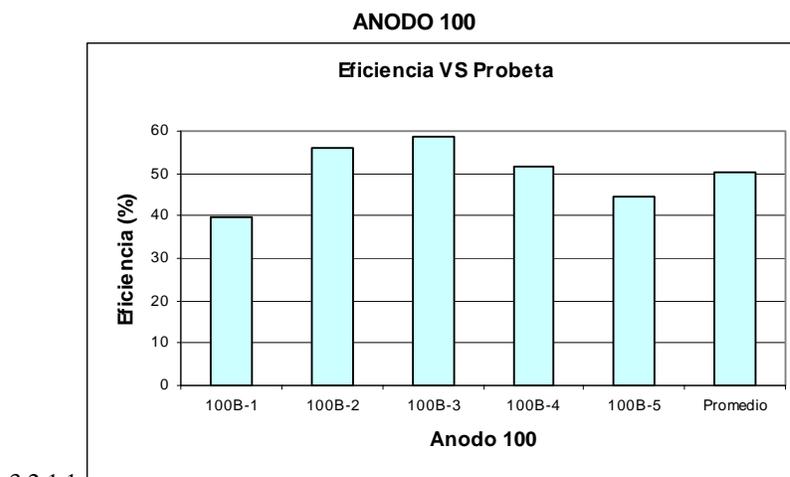
En la figura 3.2.1.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de l ánodo 100, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.1.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 100.

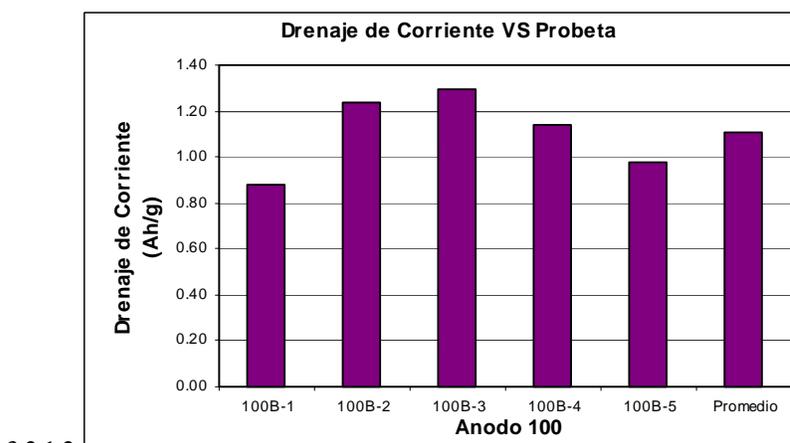
En la figura 3.2.1.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 100 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.1.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 100 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.1.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.1.1



3.2.1.2

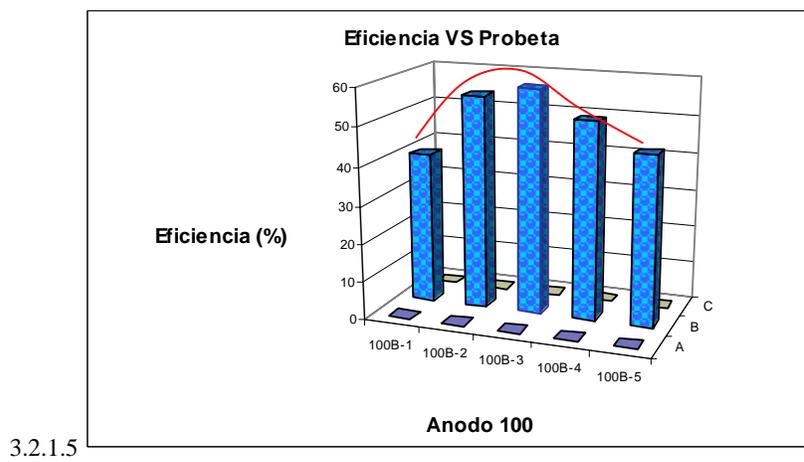
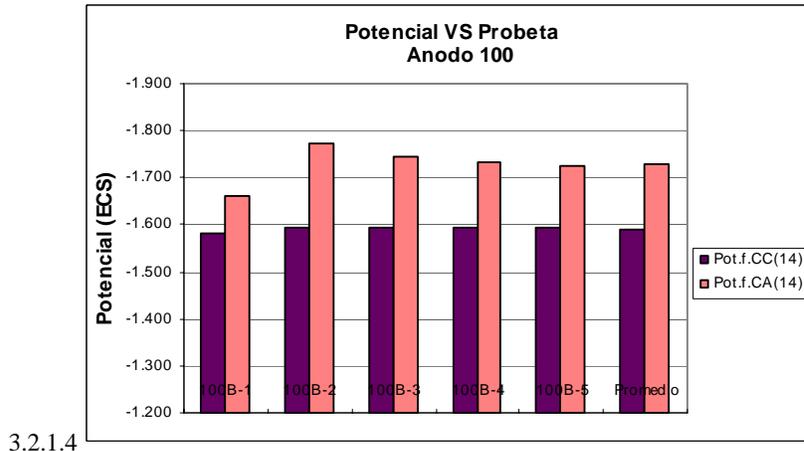
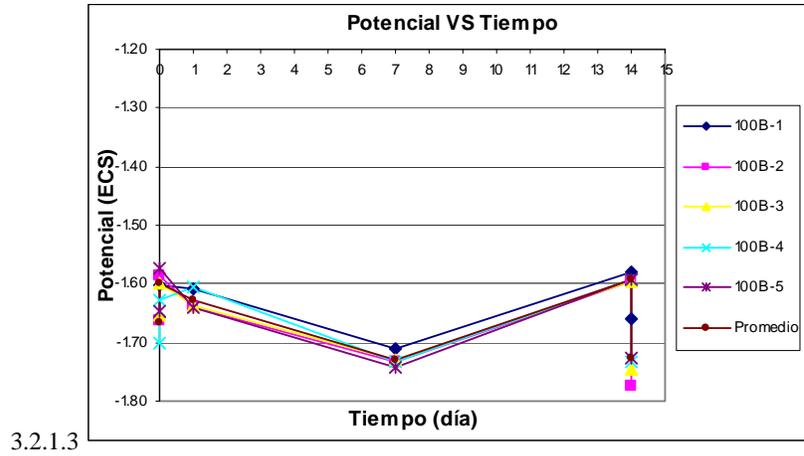


Figura 3.2.1 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 100 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.1.1 se observa que la probeta 100B-3 presenta la eficiencia máxima (58.70%) obtenida en la UNAM para el ánodo 100, y la 100B-1 la mínima (39.80%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original, siendo ésta mayor en la fila central (fila 3). Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 100B-3 (1.29 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 100B-1 (0.88 Ah/g).

Estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial a circuito cerrado, ya que independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor. Los potenciales se hacen más negativos en el transcurso de los primeros 7 días que dura la prueba, teniendo una variación aproximada de 0.15 V una vez que se cierra el circuito. Posteriormente regresan al potencial inicial a circuito cerrado. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado oscilan entre -1.6 V y -1.75 V.

En la figura 3.2.1.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado de cada una de las probetas no varían de manera considerable dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. En cambio, el potencial final a circuito abierto sí varía. No hay relación entre la diferencia de potenciales y la eficiencia de cada probeta.

Por último, en la figura 3.2.1.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.1.1, pero en tres dimensiones. La probeta de mayor eficiencia se encuentra al centro de la capa **B**.

3.2.2 Ánodo 99

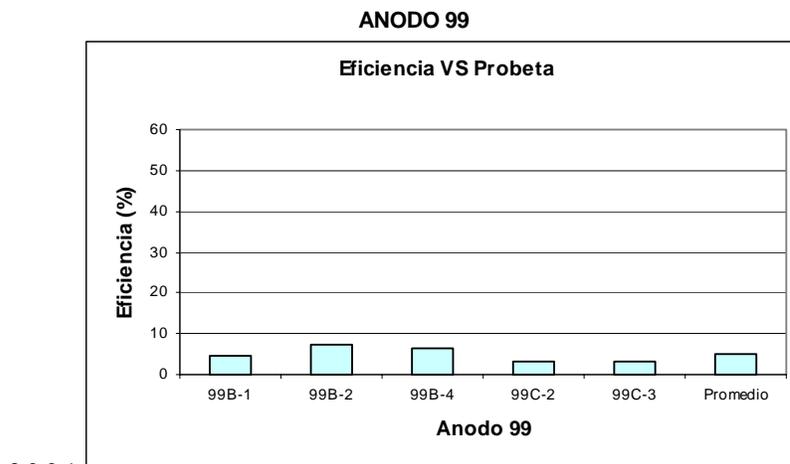
En la figura 3.2.2.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 99, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.2.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 99.

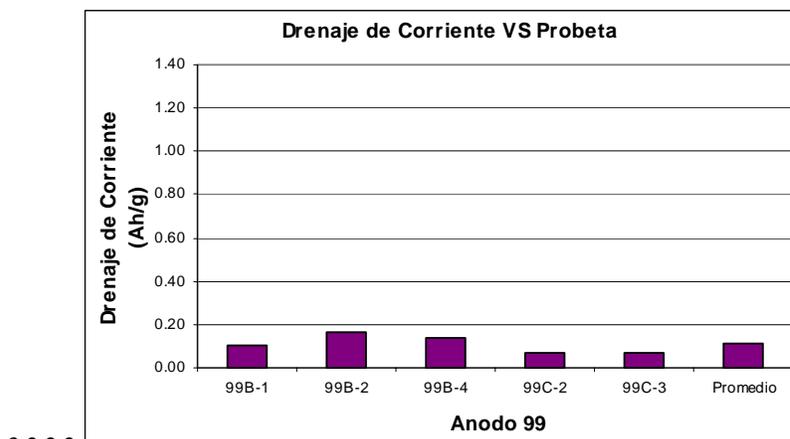
En la figura 3.2.2.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 99 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.2.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 99 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.2.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.2.1



3.2.2.2

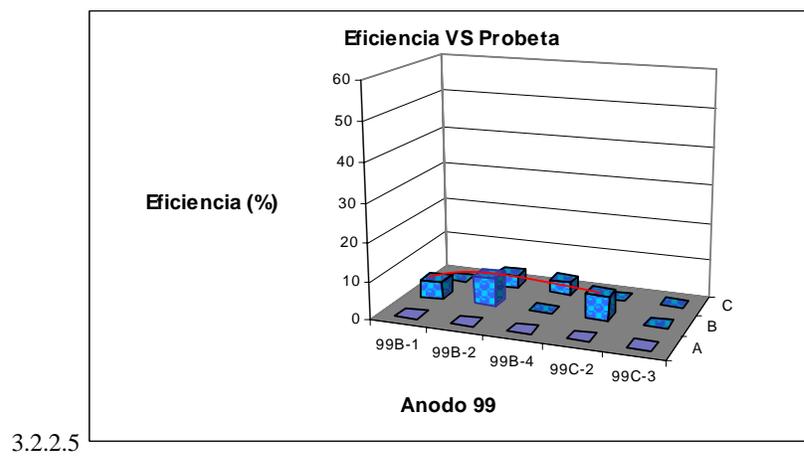
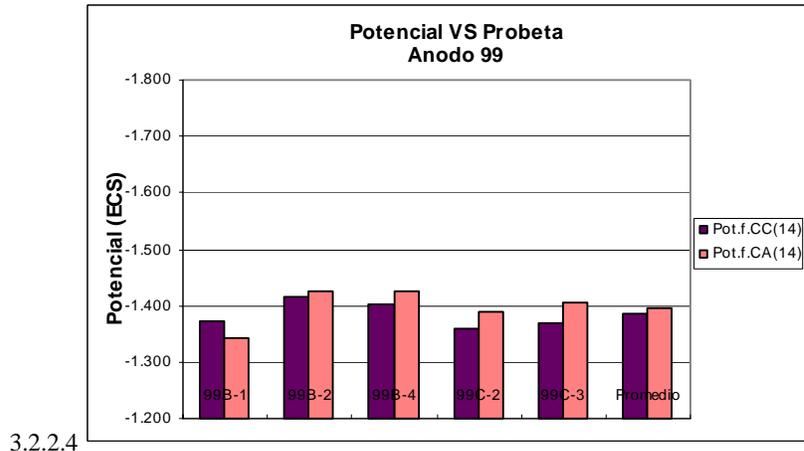
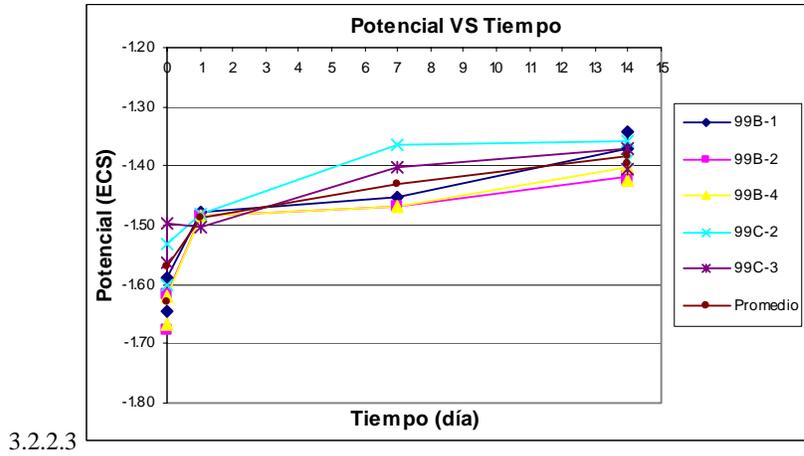


Figura 3.2.2 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 99 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.2.1 se muestra que la probeta 99B-2 presenta la eficiencia máxima (7.39%) obtenida en la UNAM para el ánodo 99, y la 99C-3 la mínima (3.29%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original, siendo ésta mayor en la capa B. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 99B-2 (0.16 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 99C-3 (0.07 Ah/g).

El potencial a circuito cerrado (figura 3.2.2.3) depende de la localización de la muestra en el ánodo original. Es decir, la probeta de la capa C es la que presenta un potencial más positivo y las probetas de la capa B presentan los potenciales más negativos. Los potenciales de todas las probetas se hacen más positivos en el transcurso de los 14 días que dura la prueba, alcanzando una variación total aproximada de 0.20 V, una vez que es cerrado el circuito. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado son desde -1.57V hasta -1.38 V.

En la figura 3.2.2.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. En general, todas las probetas presentan poca diferencia entre su potencial final a circuito cerrado y final a circuito abierto. La probeta 99B-1 no sigue la tendencia de las demás probetas, es decir, el potencial final a circuito abierto es más positivo que el potencial final a circuito cerrado.

Por último, en la figura 3.2.2.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.2.1, pero en tres dimensiones. La probeta de mayor eficiencia se encuentra al centro de la capa B.

3.2.3 Ánodo 98

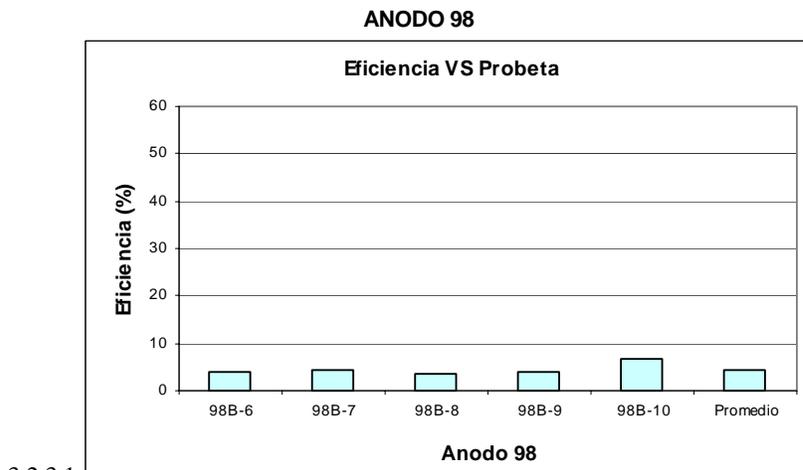
En la figura 3.2.3.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 98, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.3.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 98.

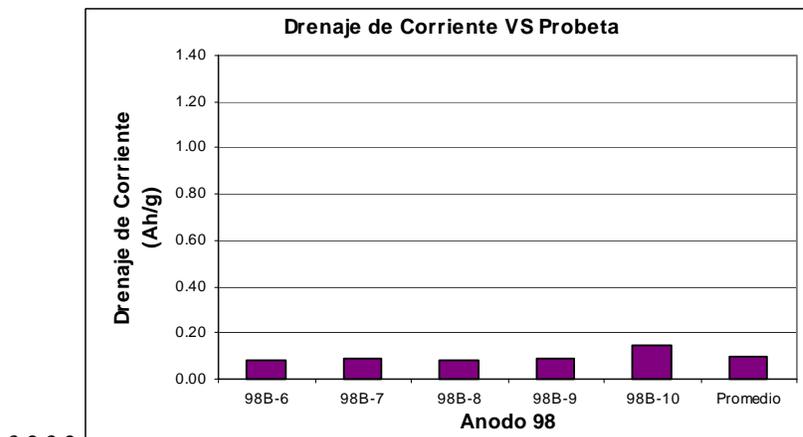
En la figura 3.2.3.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 98 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.3.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 98 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.3.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.3.1



3.2.3.2

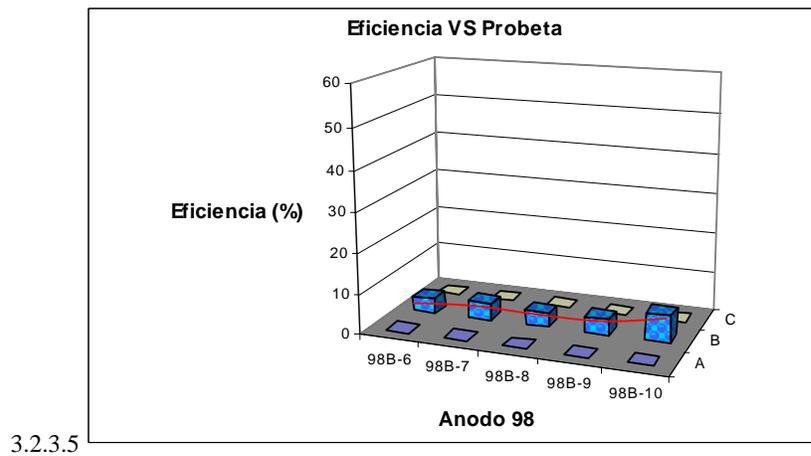
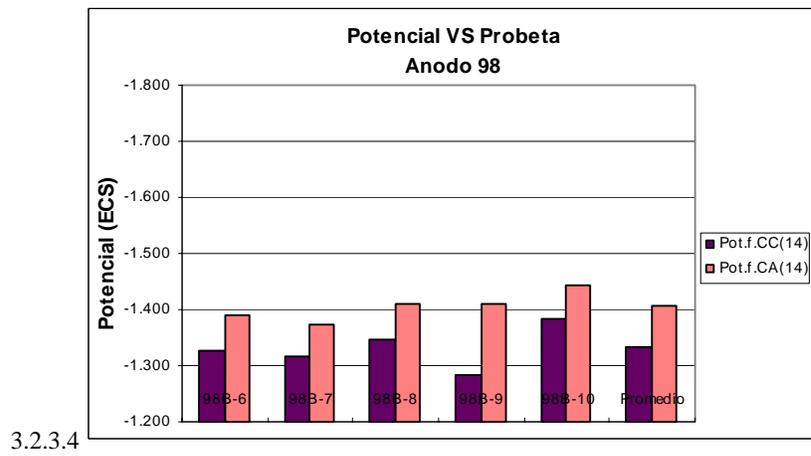
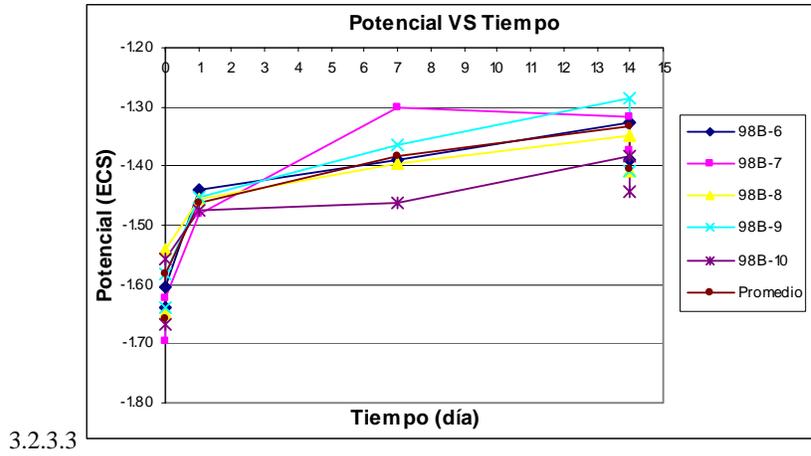


Figura 3.2.3 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 98 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.3.1 se observa que la probeta 98B-10 tiene la eficiencia máxima obtenida en la UNAM para el ánodo 98 (6.70%), y la 98B-8 la mínima (3.70%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 98B-10 (0.16 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 98B-8 (0.07 Ah/g).

El potencial inicial a circuito abierto (figura 3.2.3.3) depende de la localización de la muestra en el ánodo original. Los potenciales de todas las probetas disminuyen (se hacen más positivos) en el transcurso de los 14 días que dura la prueba, alcanzando una variación aproximada entre 0.17 V y 0.30 V, una vez que se cierra el circuito. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado oscilan entre -1.62 V y -1.28 V. Es importante mencionar que la probeta 98B-10, de mayor eficiencia, es la que mantiene los potenciales más negativos a lo largo de la prueba.

En la figura 3.2.3.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. En general, todas las probetas presentan la misma diferencia entre su potencial final a circuito cerrado y su potencial final a circuito abierto, a excepción de la probeta 98B-9 cuya diferencia es el doble de las restantes.

Por último, en la figura 3.2.3.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.3.1, solo que en tres dimensiones.

3.2.4 Ánodo 97

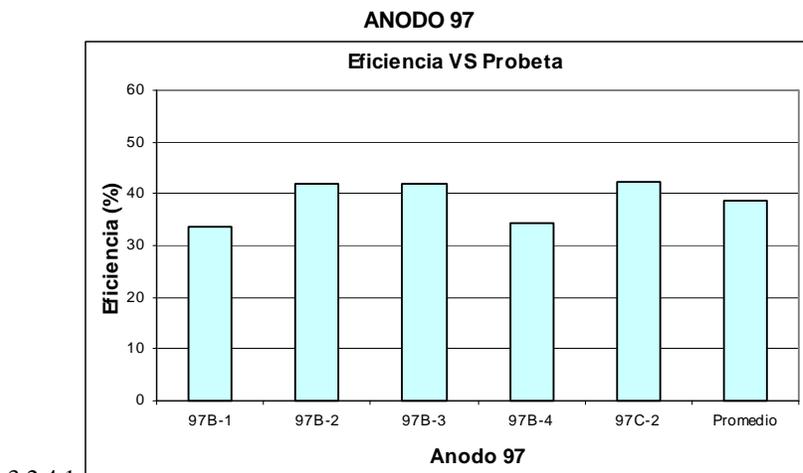
En la figura 3.2.4.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas de el ánodo 97, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.4.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 97.

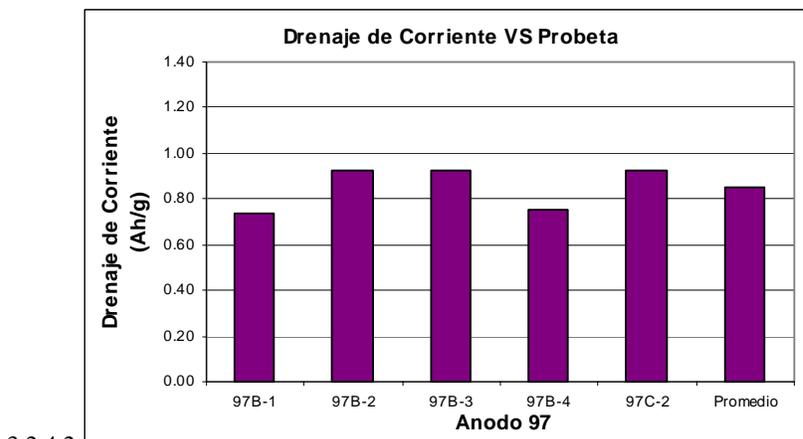
En la figura 3.2.4.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 97 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.4.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 97 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.4.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.4.1



3.2.4.2

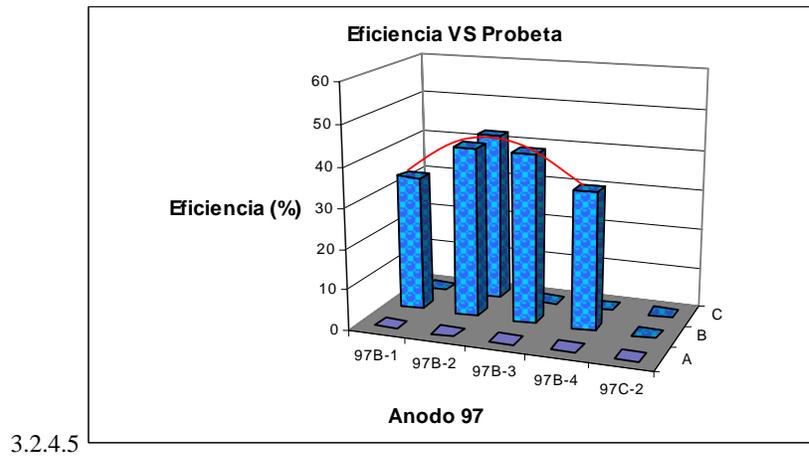
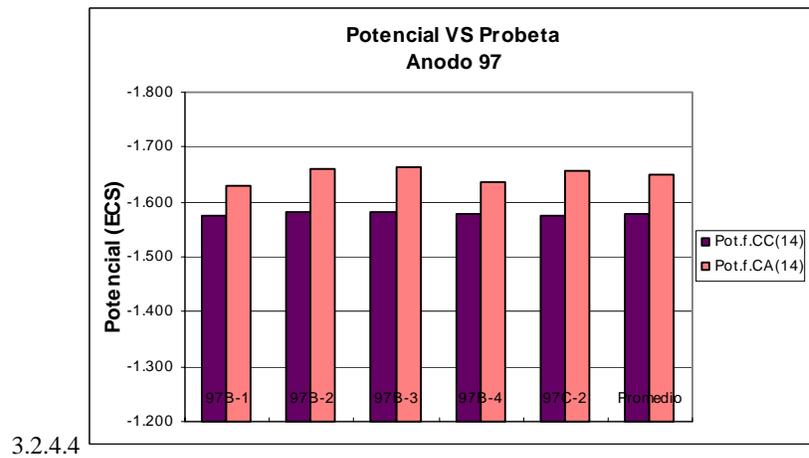
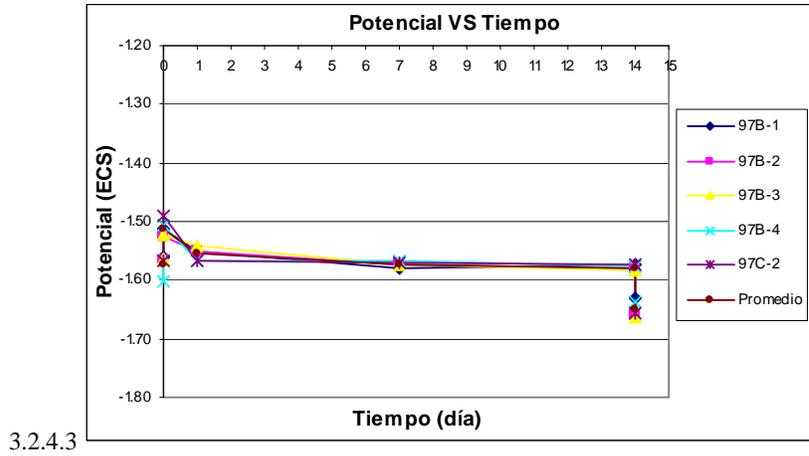


Figura 3.2.4 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 97 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.4.1 se observa que la probeta 97C-2 presenta la eficiencia máxima (42.22%) obtenida en el IMP para el ánodo 97, y la 97B-1 la mínima (33.67%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Las probetas que se localizan al centro del ánodo tienen una eficiencia mayor que las que se encuentran en los extremos. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. Los valores más altos corresponde a las probetas 97C-2 (0.93Ah/g) y 97B-2 (0.92 Ah/g), el más bajo corresponde a la probeta 97B-1 (0.74 Ah/g).

En cuanto al potencial a circuito cerrado (figura 3.2.4.3), se observa que no depende de la localización de la muestra en el ánodo original. Los potenciales de las probetas aumentan (son más negativos) en el transcurso del primer día de la prueba, una vez que se cierra el circuito. Posteriormente, se mantienen constantes. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado oscilan entre -1.47 V y -1.58 V.

La figura 3.2.4.4 muestra que los potenciales finales a circuito abierto de cada una de las probetas varían dependiendo de su ubicación en el ánodo original. Las probetas de mayor eficiencia tienen una diferencia mayor entre su potencial final a circuito cerrado y final a circuito abierto que las de menor eficiencia.

Por último, en la figura 3.2.4.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.4.1, sólo que en tres dimensiones. Las probetas estudiadas se localizan en las capas A y C del ánodo original, siendo esta última en donde se ubica la probeta con menor eficiencia.

3.2.5 Ánodo 96

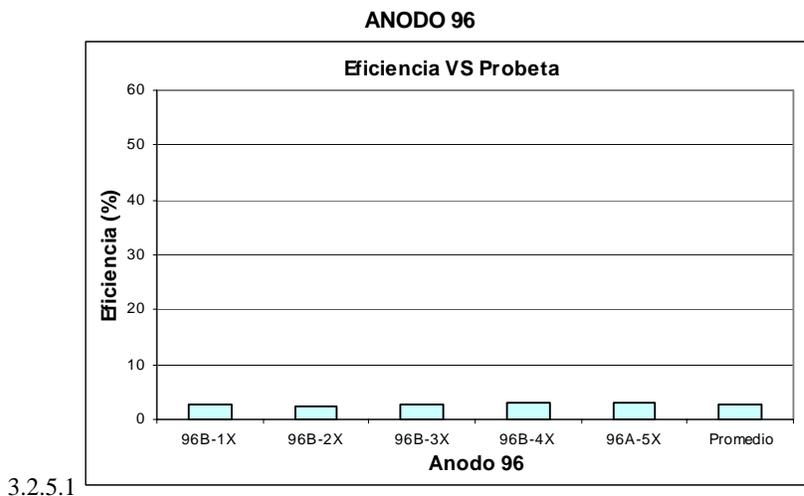
En la figura 3.2.5.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 96, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.5.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 96.

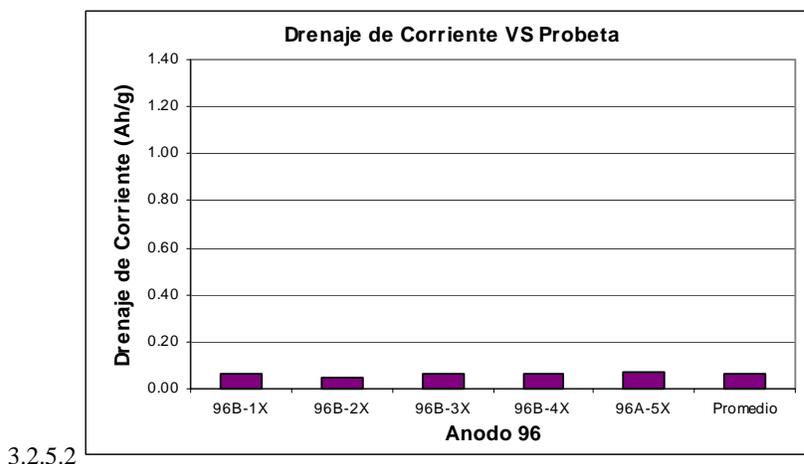
En la figura 3.2.5.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 96 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.5.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 96 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.5.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.5.1



3.2.5.2

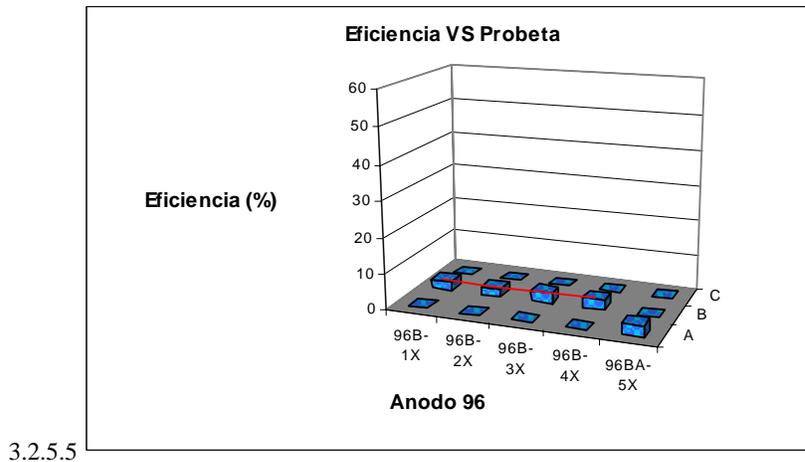
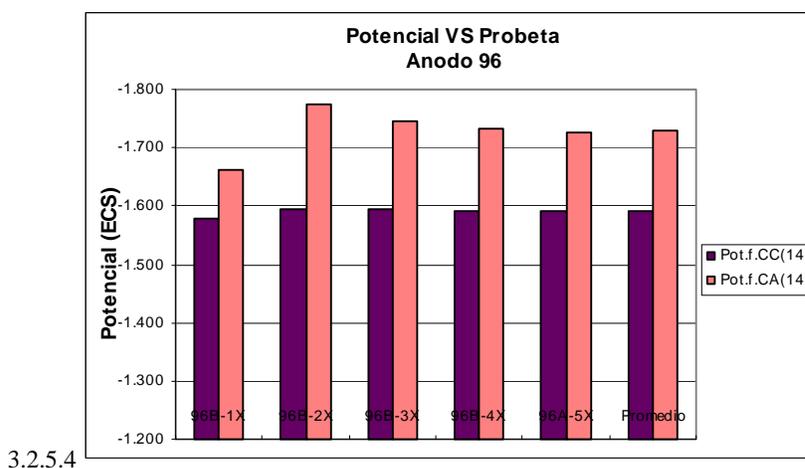
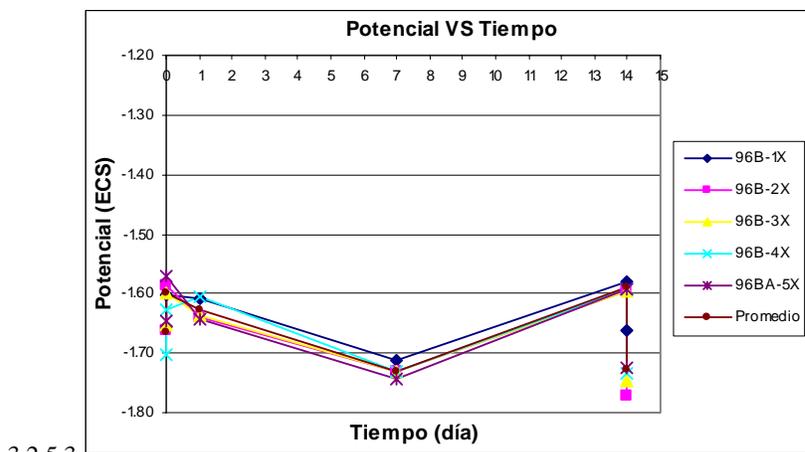


Figura 3.2.5 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 96 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.5.1 se muestra que la probeta 96A5-X tiene la eficiencia máxima (3.13%) de las muestras analizadas en la UNAM, y la 96B2-X la mínima (2.31%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original, siendo que la muestra de mayor eficiencia se localiza en la capa A. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 96A5-X (0.068 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 96B2-X (0.051 Ah/g).

Estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial a circuito cerrado, ya que independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor. Los potenciales de las probetas se hacen más negativos en el transcurso de los primeros 7 días que dura la prueba, teniendo una variación total entre 0.10 y 0.17 V, al cerrarse el circuito. Posteriormente regresan al potencial inicial a circuito cerrado. Los potenciales obtenidos a circuito cerrado adquieren valores entre -1.57 V y -1.74 V.

En la figura 3.2.5.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado de cada una de las probetas no varían de manera considerable dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. Lo contrario sucede con el potencial final a circuito abierto. Además, la probeta que tiene menor eficiencia es la presenta mayor diferencia entre sus potenciales finales.

Por último, en la figura 3.2.5.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.5.1, pero en tres dimensiones.

3.2.6 Ánodo 95

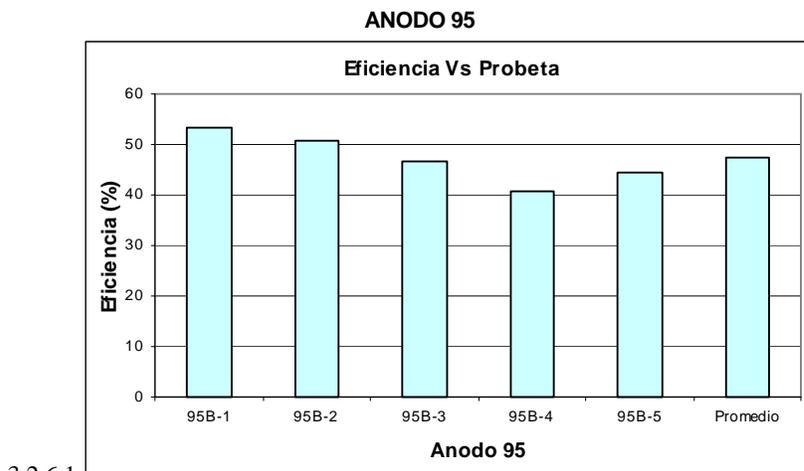
En la figura 3.2.6.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 95, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.6.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 95.

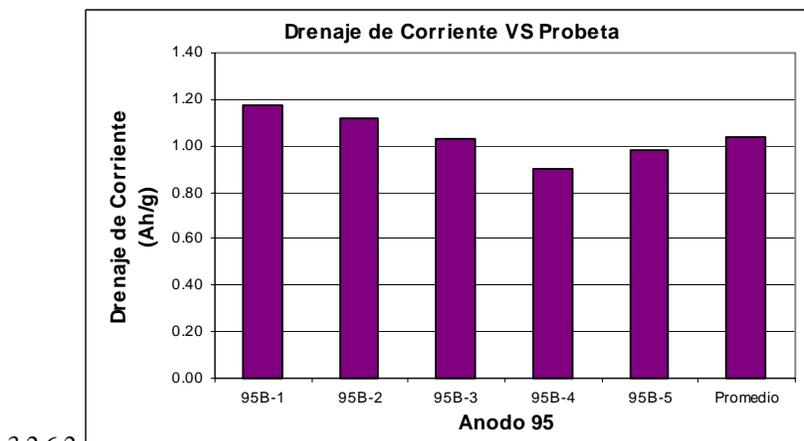
En la figura 3.2.6.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 95 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.6.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 95 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.6.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.6.1



3.2.6.2

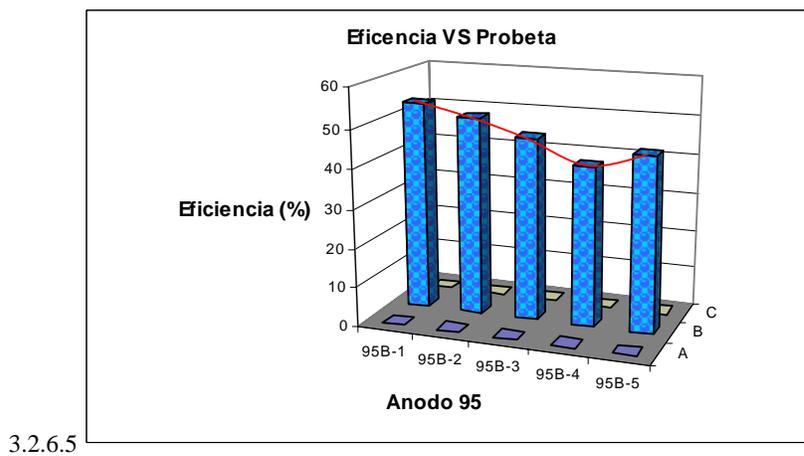
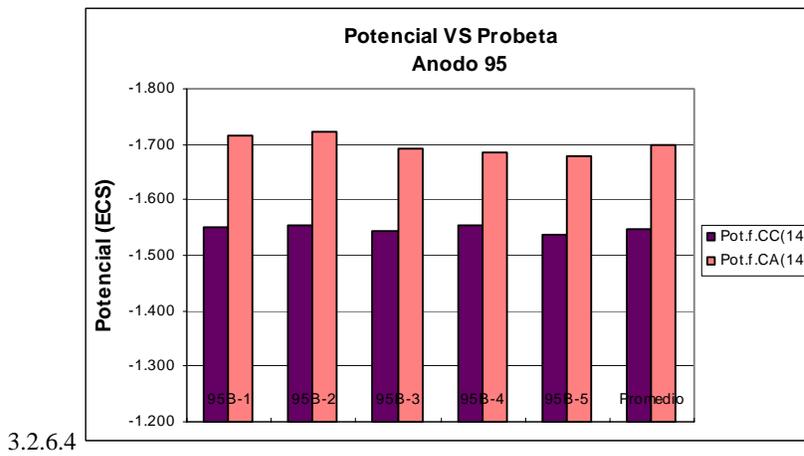
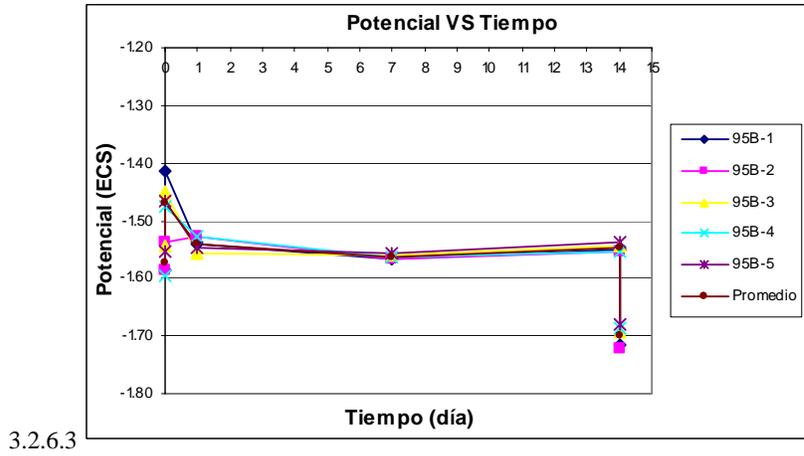


Figura 3.2.6 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 95 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.6.1 se muestra que la probeta 95B-1 tiene la eficiencia máxima (53.45%) obtenida en la UNAM para el ánodo 95, y la 95B-4 la mínima (40.90%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo puede decirse en cuanto a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 95B-1 (1.17 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 96B-4 (0.90 Ah/g).

El potencial a circuito cerrado es independiente de localización de la muestra en el ánodo original. Todos los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.55 V ECS).

En la figura 3.2.6.4 se muestra que los valores de potencial final a circuito cerrado de cada una de las probetas no varían dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original, siendo contrario lo que sucede con el potencial final a circuito abierto. También se observa que a mayor diferencia entre los potenciales finales, mayor es la eficiencia que se obtiene de las probetas.

Por último, en la figura 3.2.6.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.6.1, pero en tres dimensiones.

3.2.7 Ánodo 82

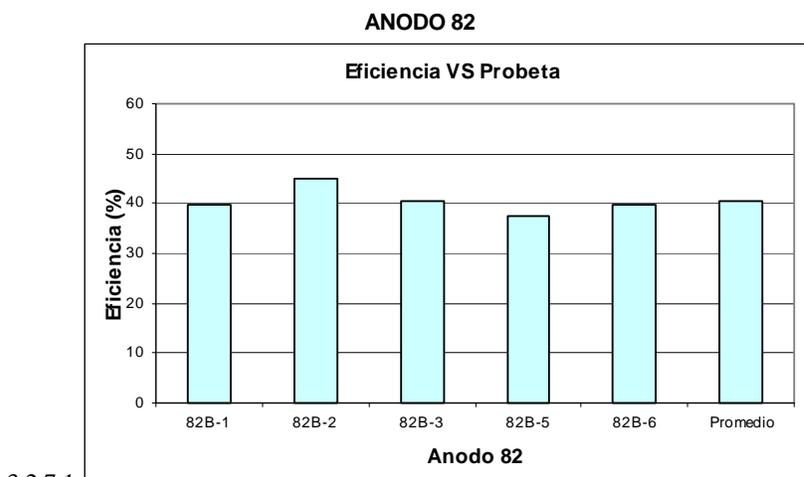
En la figura 3.2.7.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 82, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.7.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 82.

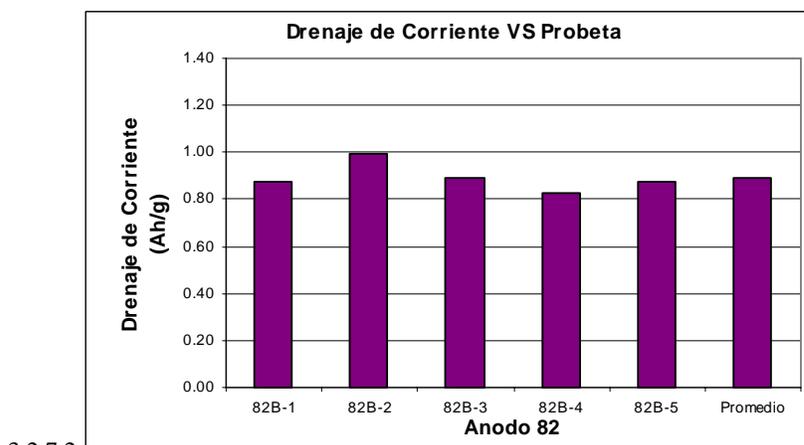
En la figura 3.2.7.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 82 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.7.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 82 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.7.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.7.1



3.2.7.2

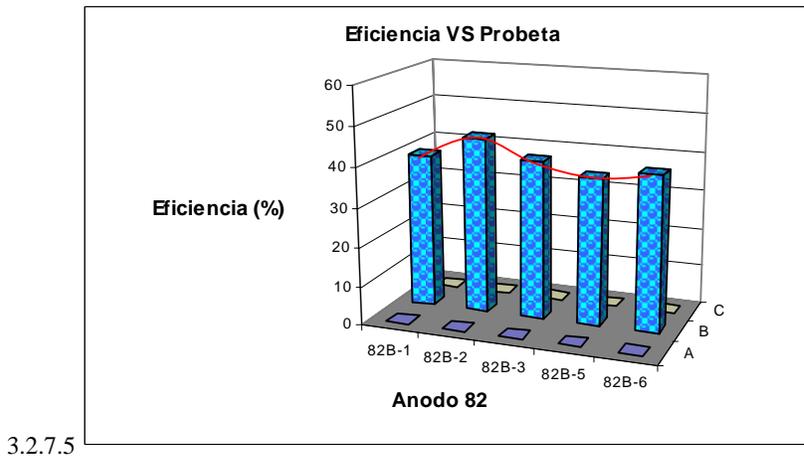
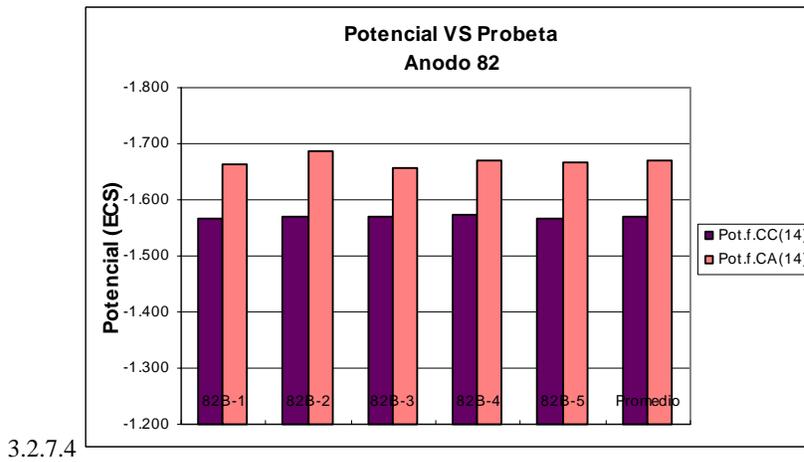
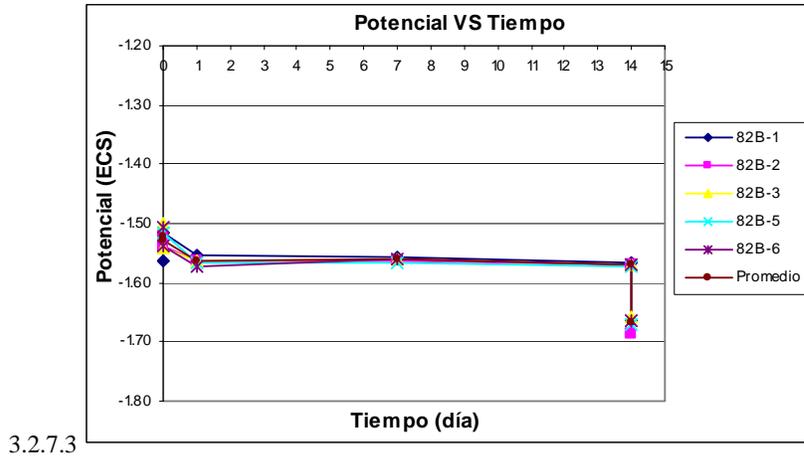


Figura 3.2.7 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 82 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.7.1 se muestra que la probeta 82B-2 tiene la eficiencia máxima (45.11%) obtenida en la UNAM para el ánodo 82, y la 82B-4 la mínima (37.56%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. Lo mismo sucede con la capacidad de drenaje de corriente. El valor más alto corresponde a la probeta 82B-2 (0.99 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 82B-4 (0.83 Ah/g).

Sin embargo estas diferencias no se reflejan en los potencial a circuito cerrado de las probetas ya que, independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, éstos se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.55 V ECS).

En la figura 3.2.7.4 se muestra que los potenciales finales a circuito cerrado de cada una de las probetas no varía de manera considerable dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original, siendo contrario lo que sucede con el potencial final a circuito abierto. La probeta 82B-2, de eficiencia mayor, es la que presenta mayor diferencia entre sus potenciales finales.

Por último, en la figura 3.2.7.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.7.1, pero en tres dimensiones.

3.2.8 Ánodo 81

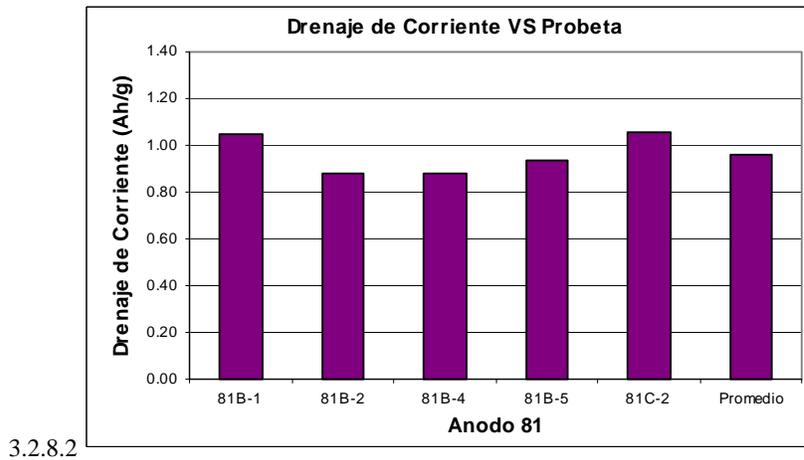
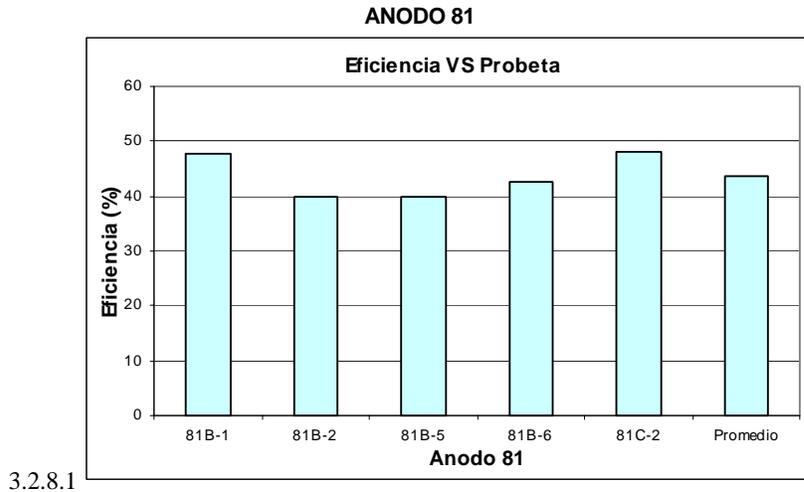
En la figura 3.2.8.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 81, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.8.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 81.

En la figura 3.2.8.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 81 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.8.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 81 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.8.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



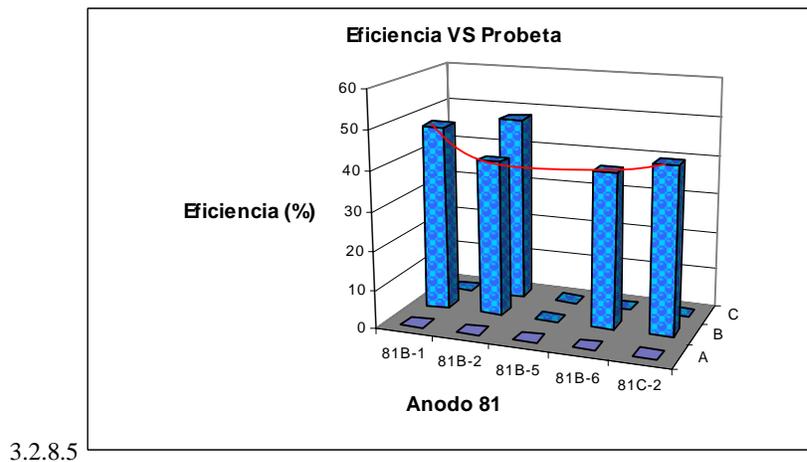
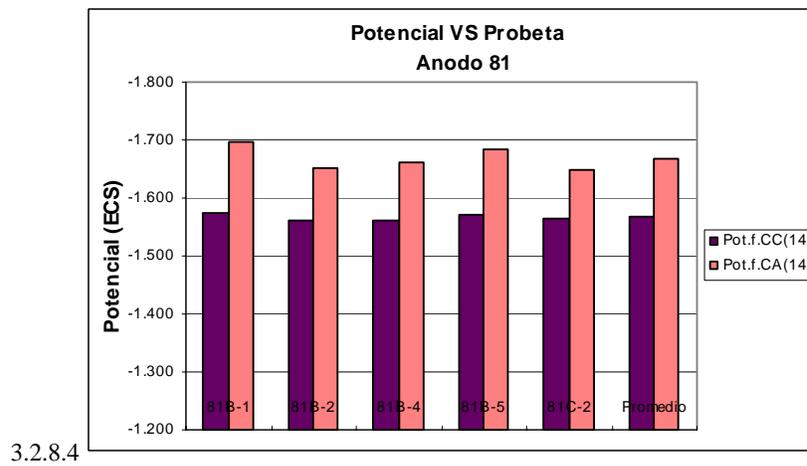
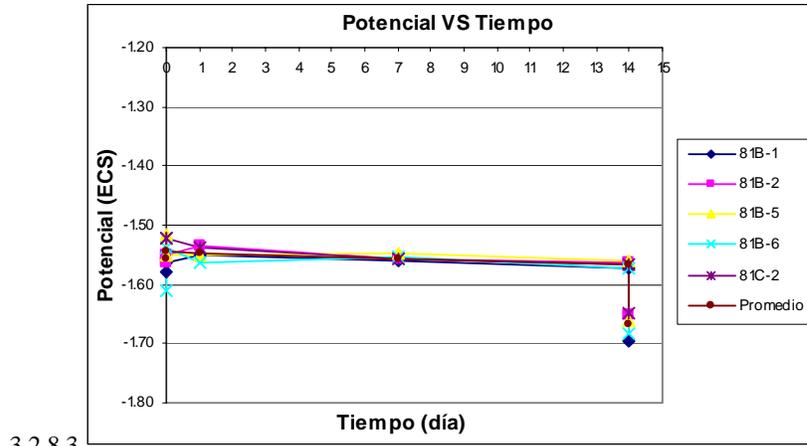


Figura 3.2.8 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 81 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.8.1 se observa que la probeta 81C-2 presenta la eficiencia máxima (47.96%) obtenida en la UNAM para el ánodo 95, y 81B-4 la mínima. De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. En la capa B la eficiencia es menor en el centro. Lo mismo se manifiesta en la capacidad de drenaje de corriente, medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 81C-2 (1.06 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 81B-4 (0.88 Ah/g).

Estas diferencias no quedan reflejadas en el potencial a circuito cerrado ya que, independientemente de localización de la muestra en el ánodo original, los potenciales se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.55 V ECS).

En la figura 3.2.8.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado de cada una de las probetas no varía de manera considerable dependiendo de la ubicación de éstas en el ánodo original. En cambio, el potencial final a circuito abierto sí varía. En las probetas de la capa B se observa que conforme la eficiencia aumenta, mayor es la diferencia entre los potenciales finales.

Por último, en la figura 3.2.8.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.8.1, pero en tres dimensiones.

3.2.9 Ánodo 80

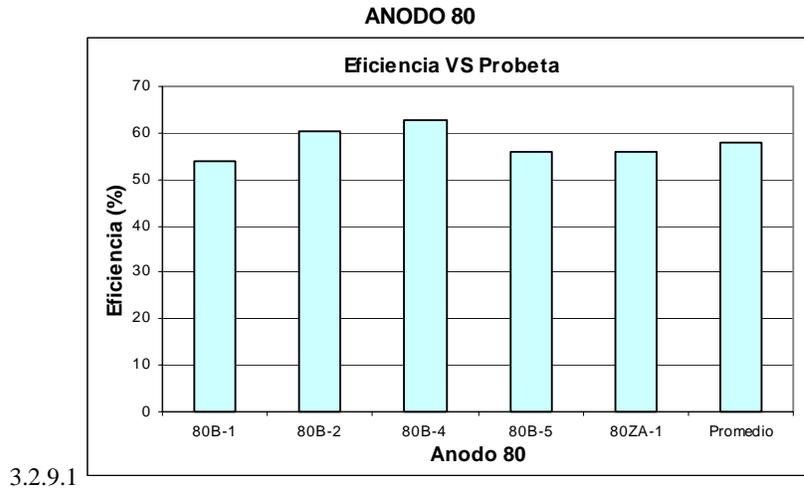
En la figura 3.2.9.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 80, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.9.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 80.

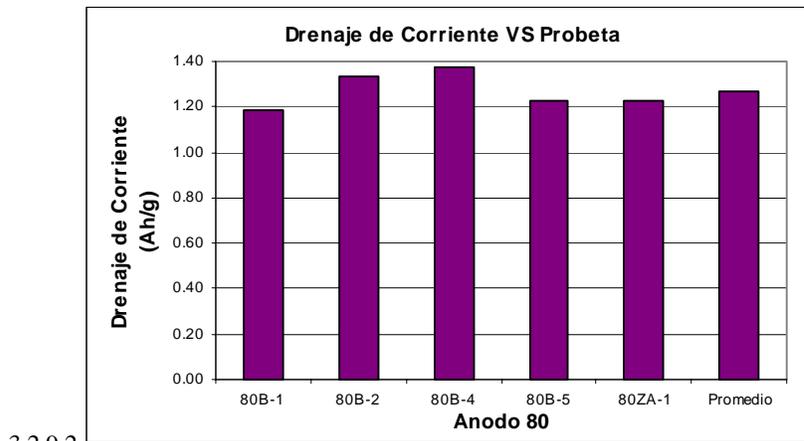
En la figura 3.2.9.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 80 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.9.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 80 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.9.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



3.2.9.1



3.2.9.2

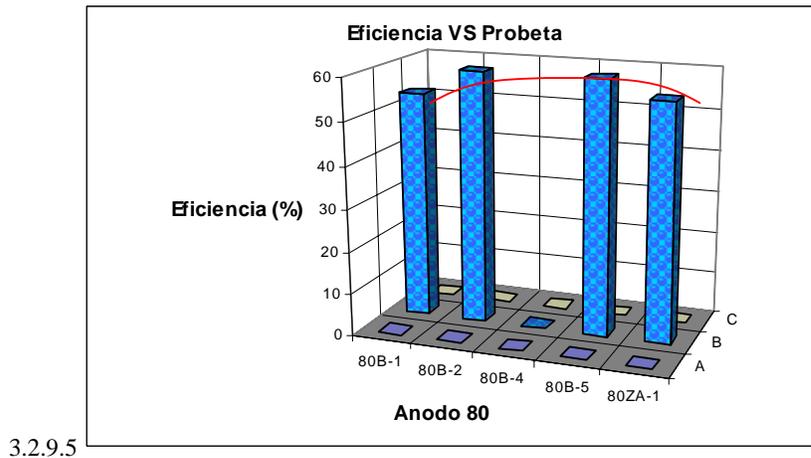
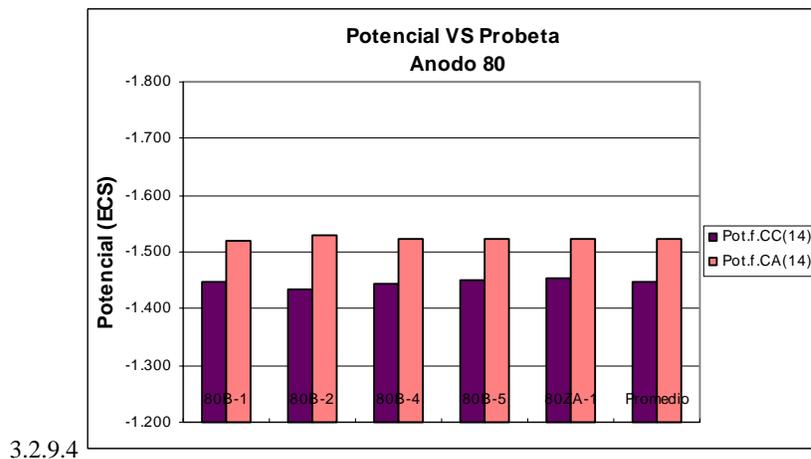
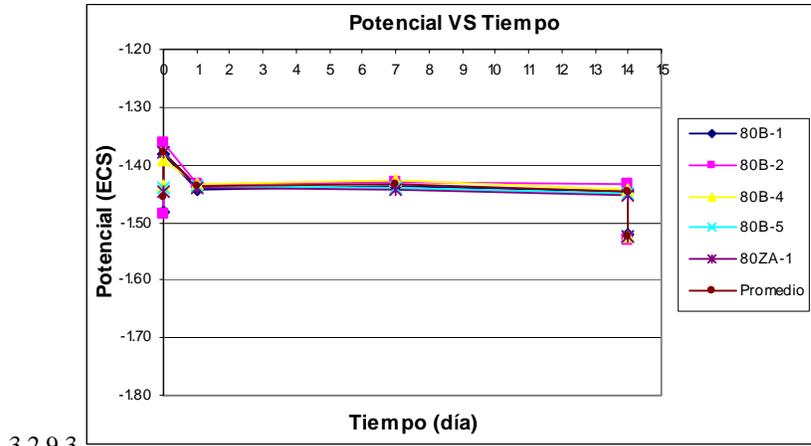


Figura 3.2.9 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 80 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.9.1 se muestra que todas las probetas estudiadas superan el 50% de eficiencia. La tendencia de la eficiencia de las probetas que se localizan en la capa B es que, conforme su posición sea más cerca de la parte central, la eficiencia aumenta. La eficiencia máxima corresponde a la probeta 80B-4 (60.46%). La mínima eficiencia corresponde a la probeta 80B-1 (53.91%). Estas diferencias también se aprecian en la capacidad de drenaje de corriente. El valor más alto corresponde a la probeta 80B-4 (1.38 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 80B-1 (1.19Ah/g).

Los potenciales a circuito cerrado de las probetas, independientemente de su localización en el ánodo original, se agrupan alrededor de un mismo valor (-1.43 V ECS).

En la figura 3.2.9.4 se observa que la variación de los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de las probetas no depende de la ubicación de éstas en el ánodo original.

Por último, en la figura 3.2.9.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.9.1, pero en tres dimensiones.

3.2.10 Ánodo 79

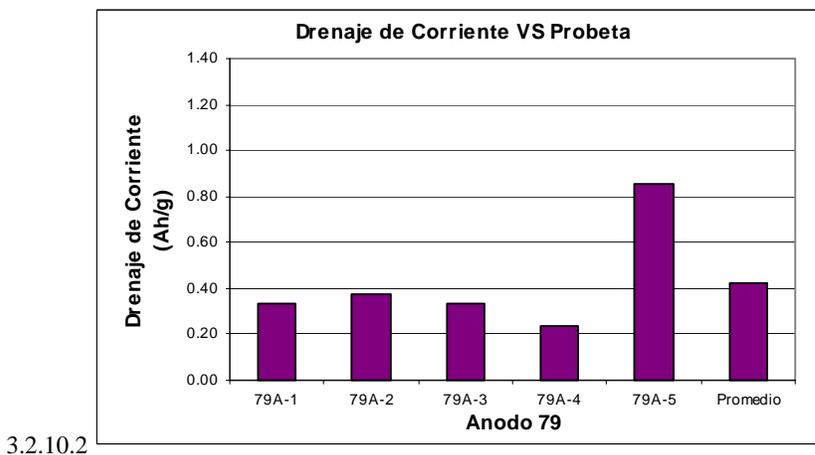
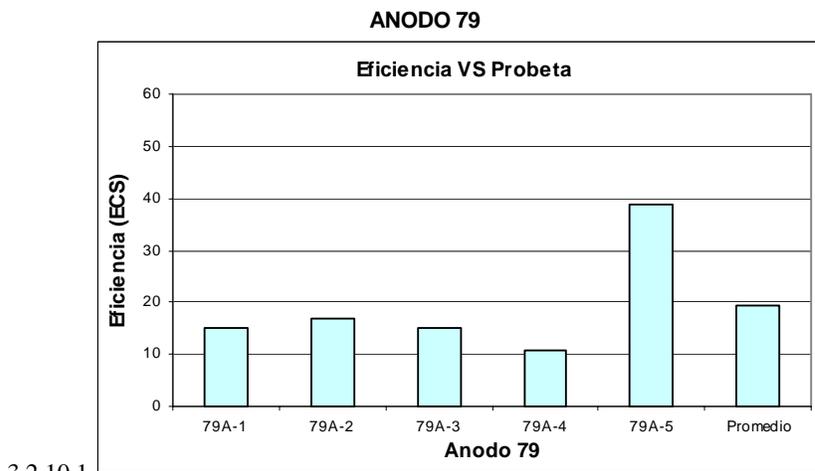
En la figura 3.2.10.1 se presenta la eficiencia de cada una de las probetas del ánodo 79, al igual que el promedio obtenido de las mismas.

La figura 3.2.10.2 muestra el drenaje de corriente y promedio obtenido de cada una de las probetas para el ánodo 79.

En la figura 3.2.10.3 se presenta el potencial de corrosión de cada probeta del ánodo 79 en función del tiempo, al igual que el promedio.

En la figura 3.2.10.4 se muestran el potencial de corrosión a circuito cerrado y a circuito abierto de cada probeta del ánodo 79 y su promedio, después de 14 días de inmersión.

La figura 3.2.10.5 muestra la variación de la eficiencia de las probetas en función de su ubicación en el ánodo estudiado.



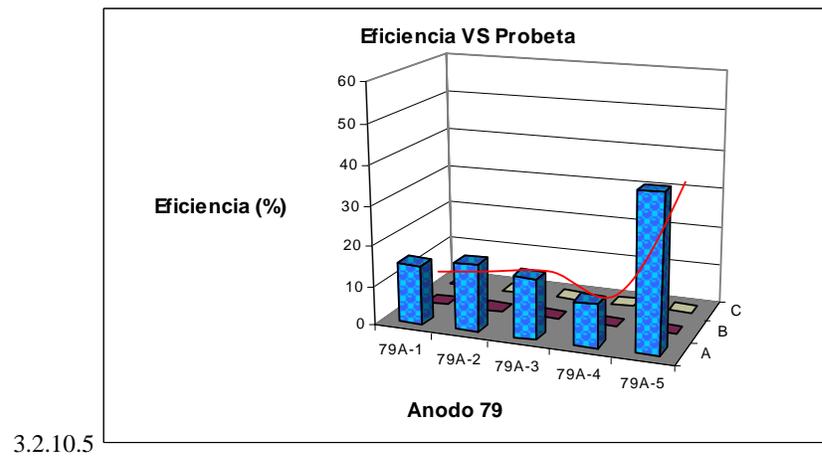
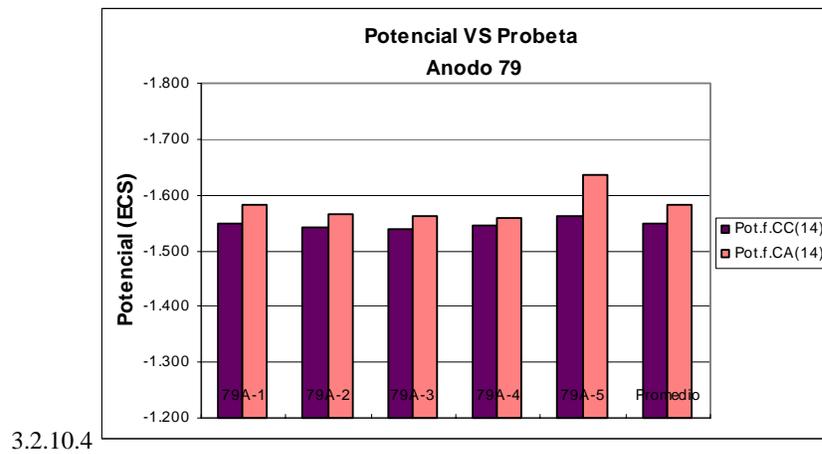
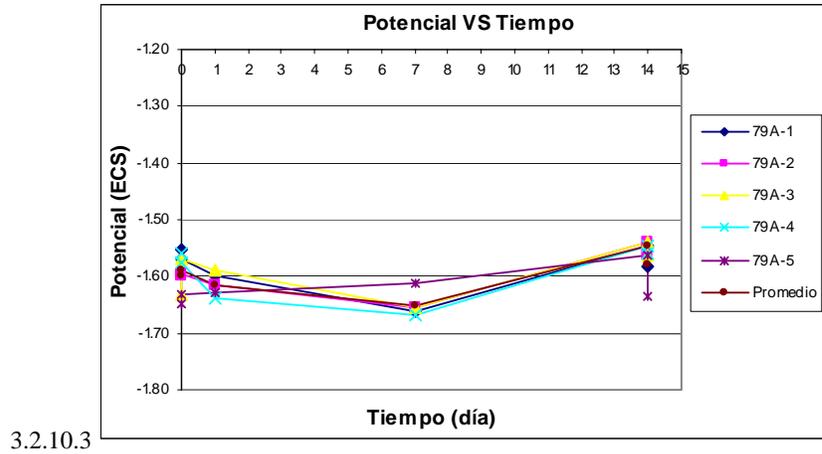


Figura 3.2.10 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra ánodo 79 en función de su localización en el ánodo original en solución de $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ según la norma ASTM G97.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.2.10.1 se observa que la probeta 79A-5 presenta la eficiencia máxima obtenida en la UNAM para el ánodo 79 (38.71%) y la 79A-4 la mínima (10.64%). De manera general, la eficiencia parece ser función de la situación de la probeta en el ánodo original. El resultado obtenido para la probeta 79A-5 es mucho mayor que el de las demás probetas. Lo mismo puede decirse con relación a la capacidad de drenaje de corriente medida en Ah/g. El valor más alto corresponde a la probeta 79A-5 (0.85 Ah/g) y el más bajo corresponde a la probeta 79A-4 (0.23 Ah/g).

El potencial a circuito cerrado (figura 3.2.10.3) no depende de la localización de la muestra en el ánodo original. En el transcurso de la prueba a circuito cerrado se observa que los potenciales se hacen más negativos durante la primera mitad de la prueba. Posteriormente, los potenciales regresan hacia el valor inicial, llegando a ser un poco más positivos que al inicio. La probeta 79A-5 es la que mantiene potenciales distantes al resto de las probetas durante el transcurso de la prueba. Los potenciales obtenidos se encuentran entre -1.55 V y -1.65 V ECS.

En la figura 3.2.10.4 se observa que los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto de cada una de las probetas varían en función de la ubicación de éstas en el ánodo original. La probeta de mayor eficiencia tiene una recuperación mayor del potencial que las demás.

Por último, en la figura 3.2.10.5 se muestra la misma información que en la figura 3.2.10.1, pero en tres dimensiones.

3.3 Resultados experimentales de eficiencia para cada ánodo.

Nota:  Probetas analizadas en el IMP
 Probetas analizadas en la UNAM

3.3.1 Ánodo 100

En la figura 3.3.1, se observa que las probetas en el centro de la capa A tienen la mínima eficiencia, y ésta aumenta en las probetas de los extremos. Las probetas de la capa B, analizadas en la UNAM, presentan la eficiencia máxima al centro y disminuye hacia los extremos. De manera general, las eficiencias de las probetas de la capa A (en promedio 44.1%) son menores que las de la capa B (en promedio 50.1%).

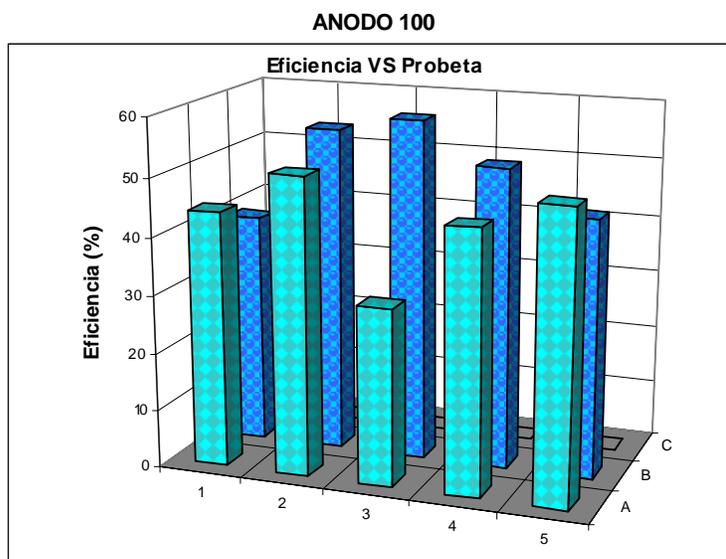


Figura 3.3.1 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo100 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.2 Ánodo 99

En la figura 3.3.2, se observa que las probetas al centro de la capa A presentan la mínima eficiencia, y ésta aumenta en los extremos. Las probetas ubicadas en el centro de la capa B, analizadas en la UNAM, presentan la eficiencia máxima. La eficiencia disminuye hacia los extremos. Entre las probetas de la capa C, existe una variación mínima entre sus eficiencias. De manera general, las eficiencias de las probetas de la capa A y C (en promedio 3.2 %) son menores que las de la capa B (en promedio 6.2 %).

ÁNODO 99

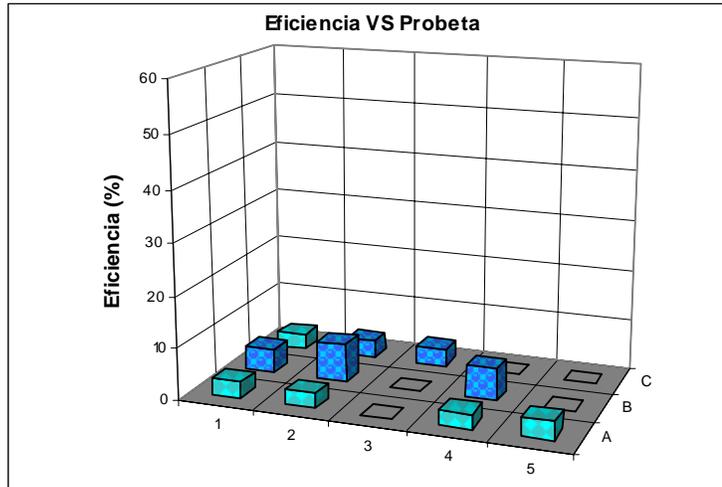


Figura 3.3.2 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 99 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.3 Ánodo 98

En la figura 3.3.3, se observa que las probetas en los extremos externos de la capa A, analizadas en el IMP, presentan la misma eficiencia. La eficiencia de las probetas al centro de la capa B, analizadas en la UNAM, es menor que la de los extremos. En la capa C, la probeta de menor eficiencia se encuentra al centro y la de mayor eficiencia en un extremo. En general, las eficiencias de las probetas de la capa A y C (en promedio 4 y 3.9 %, respectivamente) son menores que las de la capa B (en promedio 4.4%).

ÁNODO 98

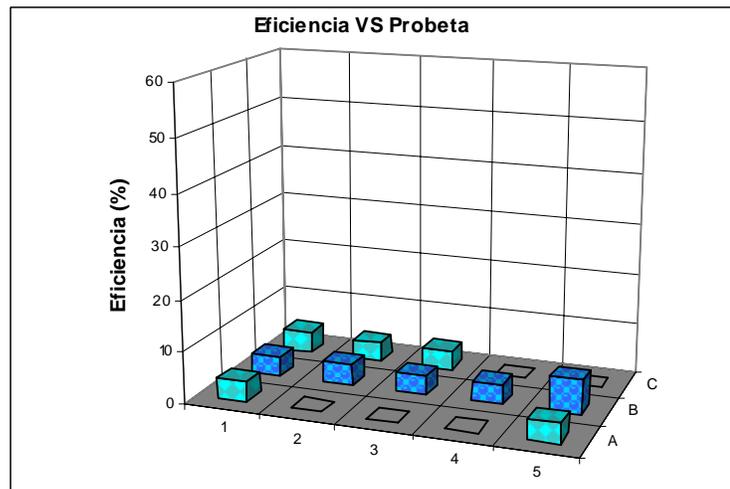


Figura 3.3.3 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 98 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.4 Ánodo 97

En la figura 3.3.4, se muestra que las eficiencias de las probetas de la capa A, analizadas en el IMP, son menores en el centro y aumenta hacia los extremos. Las probetas al centro de la capa B, analizadas en la UNAM, tienen una mayor eficiencia que las de los extremos. En la capa C, la probeta de menor eficiencia se encuentra en la fila 1. De manera general, las eficiencias de las probetas de la capa A y B (en promedio 37.8 y 38 %, respectivamente) son mayores que las de la capa C (en promedio 35.7%).

ANODO 97

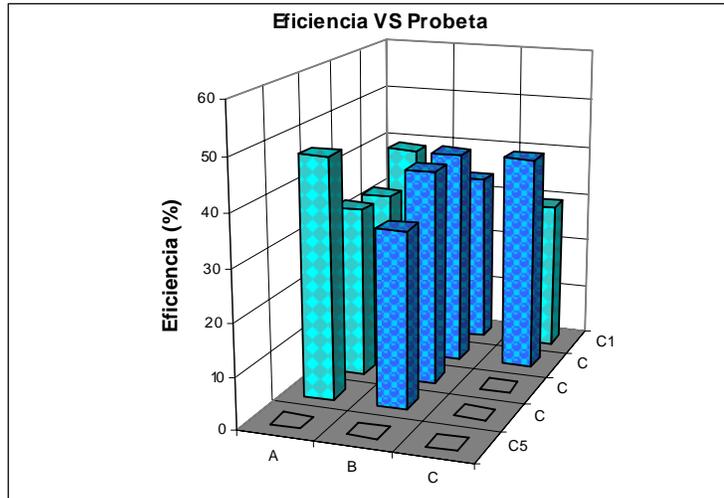


Figura 3.3.4 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 97 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.5 Ánodo 96

En la figura 3.3.5, se muestra que las probetas analizadas provienen de dos bloques del ánodo 96. De manera general, no se observa tendencia alguna en las eficiencias obtenidas por capa, ya que la ubicación de las muestras es muy dispersa. Sin embargo, al comparar las eficiencias obtenidas por capa se aprecia que las eficiencias de la capa A, en ambos bloques, son mayores que las de la capa B (4.1 versus 3.4% y 3.7 versus 2.7, respectivamente). Además, las eficiencias obtenidas del bloque especificado por la norma son mayores que las obtenidas del bloque "X".

ANODO 96

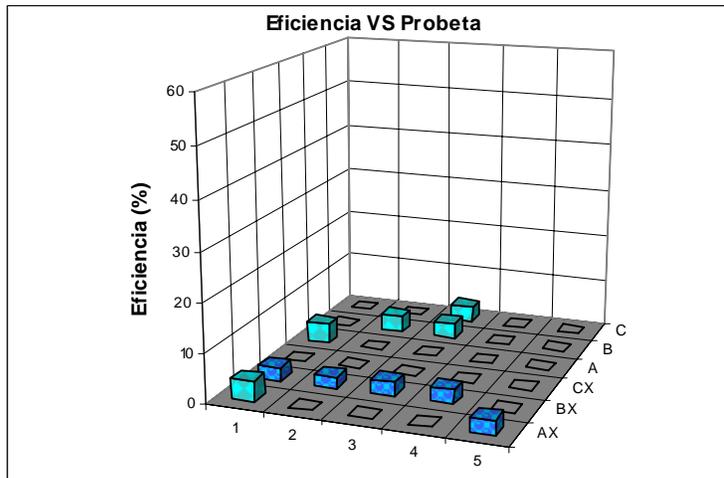


Figura 3.3.5 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 96 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.6 Ánodo 95

En la figura 3.3.6, se observa que las probetas al centro de la capa A tienen mayor eficiencia que las de los extremos. En la capa B, las probetas en los extremos presentan la mayor eficiencia, y ésta va disminuyendo hacia el centro del ánodo. En general, las eficiencias de las probetas de la capa A (en promedio 36.9%) son menores que las de la capa B (en promedio 47.3%).

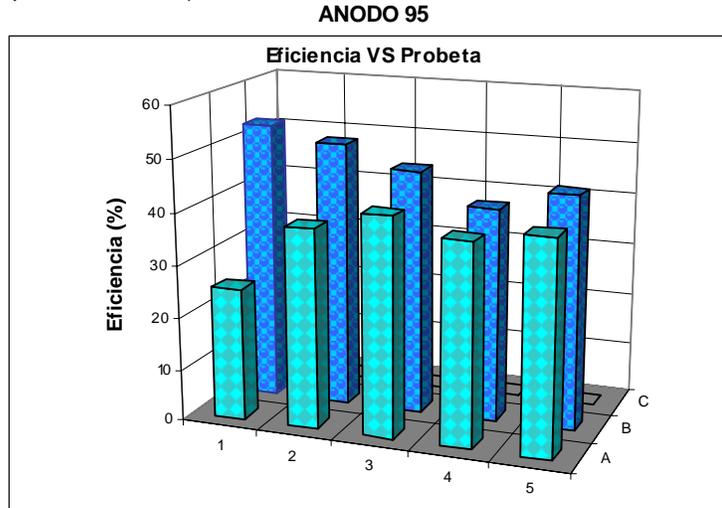


Figura 3.3.6 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 95 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.7 Ánodo 82

En la figura 3.3.7, se observa que las probetas de la capa A presentan la mínima eficiencia en la línea 1 y aumenta progresivamente en las demás líneas. Las probetas de la capa B, analizadas en la UNAM, no presentan tendencia alguna en su eficiencia. La probeta de mayor eficiencia es la 82B-2. De manera general, el promedio de las eficiencias de las probetas de la capa B (40.5%) es ligeramente mayor que el de la capa A (en promedio 39.5%).

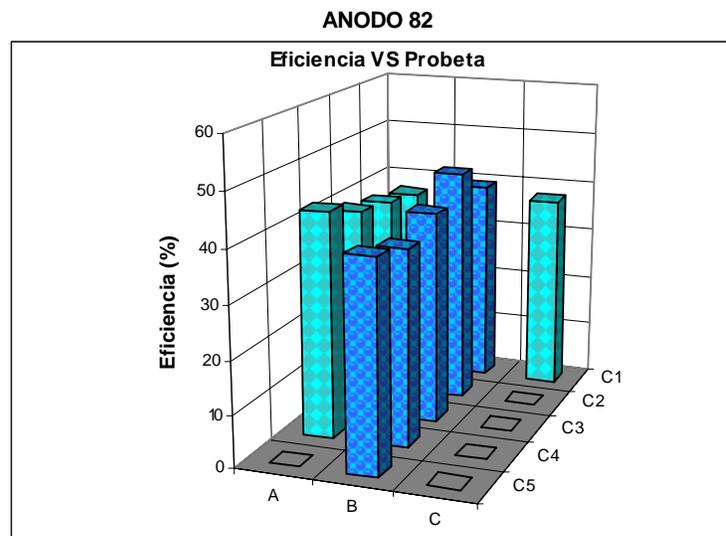


Figura 3.3.7 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 82 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.8 Ánodo 81

En la figura 3.3.8, se observa que las probetas en los extremos de la capa A, presentan la máxima eficiencia. Las probetas de la capa B se comportan igual que las de la capa A, es decir, las de mayor eficiencia se localizan en los extremos y las de menor eficiencia al centro. En la capa C, la eficiencia de la probeta de la fila 1 es menor que la de la fila 2. De manera general, las eficiencias de las probetas de la capa A (en promedio 40.3 %) son menores que las de la capa B y C (en promedio 42.6% y 42.9%, respectivamente).

ÁNODO 81

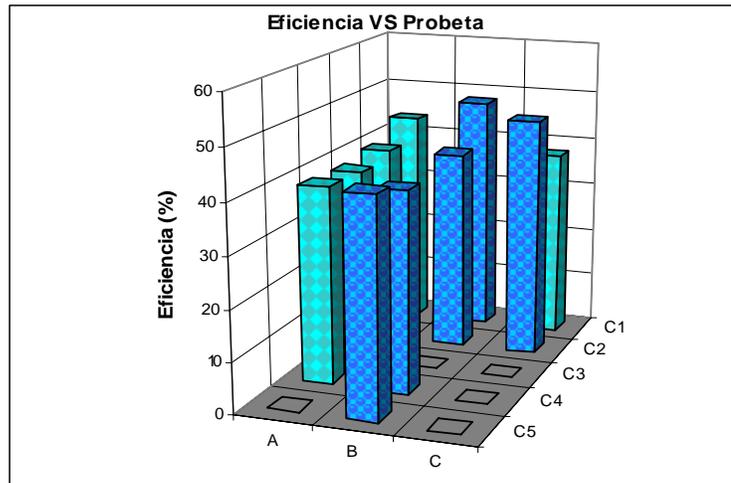


Figura 3.3.8 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 81 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.9 Ánodo 80

En la figura 3.3.9, se muestra que las probetas analizadas provienen de dos bloques del ánodo 80. En la capa A, del bloque especificado por la norma, no se observa relación alguna entre la eficiencia y la ubicación de la probeta. En la capa B del mismo bloque, las probetas de los extremos tienen menor eficiencia que las localizadas al centro de la misma. En la capa A del bloque Z, tampoco se presenta tendencia alguna en las eficiencias obtenidas. Sin embargo, entre bloques existen diferencias. En general, las eficiencias de las probetas de la capa B (del bloque especificado por la norma) y la capa A del bloque Z (en promedio 58.2 y 57.3%, respectivamente) son mayores que las obtenidas en la capa A del bloque que especifica la norma (53.3%).

ÁNODO 80

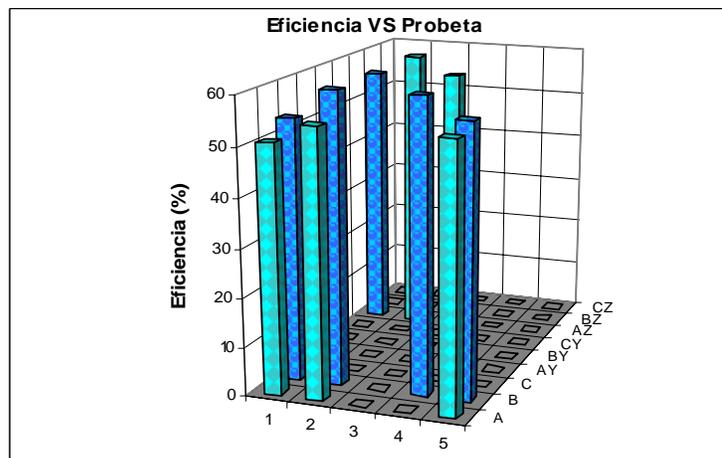


Figura 3.3.9 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 80 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.3.10 Ánodo 79

En la figura 3.3.10, se observa que la eficiencia de la capa A aumenta mucho en uno de sus extremos. Las probetas en los extremos de la capa B, analizadas en la UNAM, presentan una eficiencia mayor que las del centro. De manera general, la eficiencia de las probetas de la capa B (en promedio 30.3 %) es mayor que la de las probetas de la capa A (en promedio 19.3%). La eficiencia de la probeta de la capa C es superior a las demás probetas (44.2%).

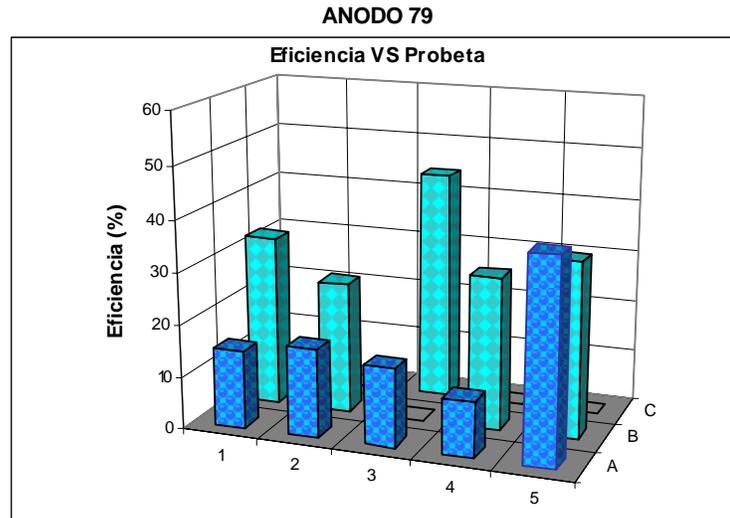


Figura 3.3.10 Eficiencia obtenida de cada una de las probetas del ánodo 79 (según la norma ASTM G97), en función de su localización en el ánodo original.

3.4 Resultados experimentales de composición química y eficiencia de los ánodos estudiados (IMP Y UNAM)*

Nota: * De éste análisis es excluido el ánodo 80, debido a que su composición y comportamiento no corresponden a los ánodos de alto potencial. El método de análisis químico empleado para el análisis químico de las limaduras obtenidas de los ánodos es la espectroscopia de absorción atómica.

** No se reportan porcentajes en peso de Silicio de la UNAM, debido a fallas técnicas.

A) Resultados del análisis químico realizado en el IMP (método IMP-QA-003, actualmente IMP 3AA.16)

Especificación	máx .010	máx .02	máx .03	s 98.33	0.5 - 1.30	máx .001	máx .05	máx .3
Anodo	Aluminio	Cobre	Fierro	Magnesio	Manganeso	Níquel	Silicio	Zinc
79	< 0.01	0.001	0.020	99.03	0.91	< 0.001	0.010	0.010
81	< 0.01	0.001	0.030	99.08	0.83	< 0.001	0.030	0.002
82	< 0.01	0.001	0.020	99.02	0.87	< 0.001	0.070	0.003
95	< 0.01	0.002	0.001	99.28	0.63	< 0.001	0.050	0.010
96	< 0.01	0.001	0.003	99.51	0.41	< 0.001	0.050	0.004
97	< 0.01	0.002	0.006	99.33	0.59	< 0.001	0.040	0.010
98	< 0.01	0.001	0.002	99.37	0.51	< 0.001	0.090	0.003
99	< 0.01	0.001	0.006	99.38	0.51	< 0.001	0.080	0.004
100	< 0.01	0.003	0.010	99.24	0.64	< 0.001	0.060	0.030

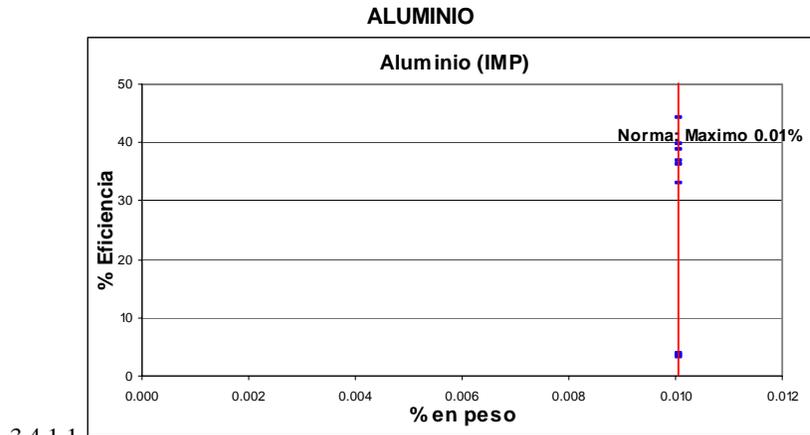
B) Resultados del análisis químico realizado en la UNAM (Norma ASTM E38-1988)

Especificación	máx .010	máx .02	máx .03	s 98.33	0.5 - 1.30	máx .001	máx .05	máx .3
Anodo	Aluminio	Cobre	Fierro	Magnesio	Manganeso	Níquel	Silicio	Zinc
79	< 0.001	0.001	0.030	99.21	0.75	0.002	0.000	0.006
81	0.00	0.001	0.030	99.27	0.70	0.002	0.000	0.001
82	< 0.001	0.001	0.030	99.25	0.72	0.001	0.000	0.002
95	0.00	0.002	0.010	99.43	0.54	0.002	0.000	0.014
96	0.00	< 0.001	< 0.010	99.60	0.38	0.002	0.000	0.005
97	0.00	0.002	0.010	99.49	0.48	0.002	0.000	0.015
98	< 0.001	0.001	< 0.010	99.58	0.41	0.002	0.000	0.001
99	0.00	< 0.001	0.010	99.53	0.45	0.002	0.000	0.002
100	0.00	0.002	0.010	99.43	0.54	0.002	0.000	0.016

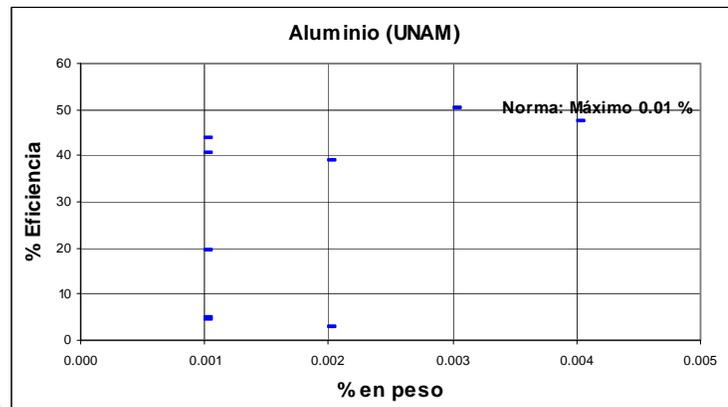
3.4.1 Aluminio

En la figura 3.4.1.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Aluminio reportado por el IMP.

En la figura 3.4.1.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Aluminio reportado por la UNAM.



3.4.1.1



3.4.1.2

Figura 3.4.1 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Aluminio, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.1.1 se muestra que el porcentaje en peso de Aluminio, reportado por el IMP, de todos los ánodos estudiados es menor al 0.01%, el máximo especificado por la norma. De manera general, no se observa relación alguna entre el contenido de Aluminio y la eficiencia promedio de los ánodos.

En la figura 3.4.1.2 se observa que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Aluminio menor al 0.01%, específicamente entre 0.001% y 0.004 % (según reporte de la UNAM). Las mejores eficiencias promedio se presentan cuando el porcentaje en peso de Aluminio es de 0.003 y 0.004 %; pero, no se observa tendencia alguna.

Los porcentajes en peso reportados por el laboratorio de Absorción Atómica del IMP, sólo indican que el porcentaje en peso del Aluminio es menor a 0.01%. En cambio, los resultados del laboratorio de la UNAM son más exactos (1 cifra significativa).

3.4.2 Cobre

En la figura 3.4.2.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Cobre reportado por el IMP.

En la figura 3.4.2.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Cobre reportado por la UNAM.

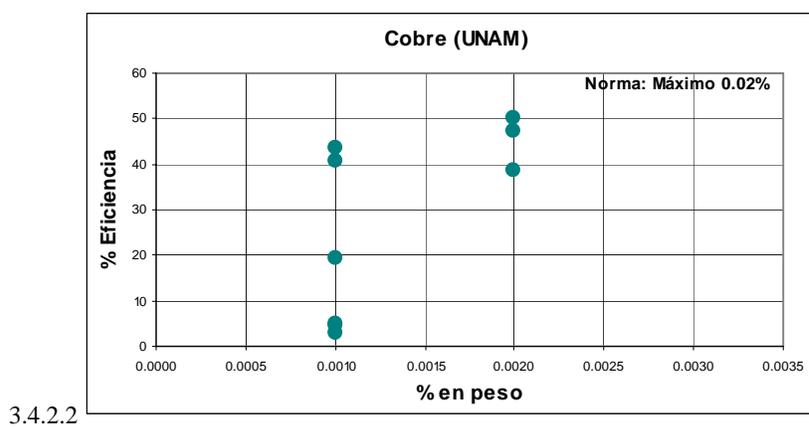
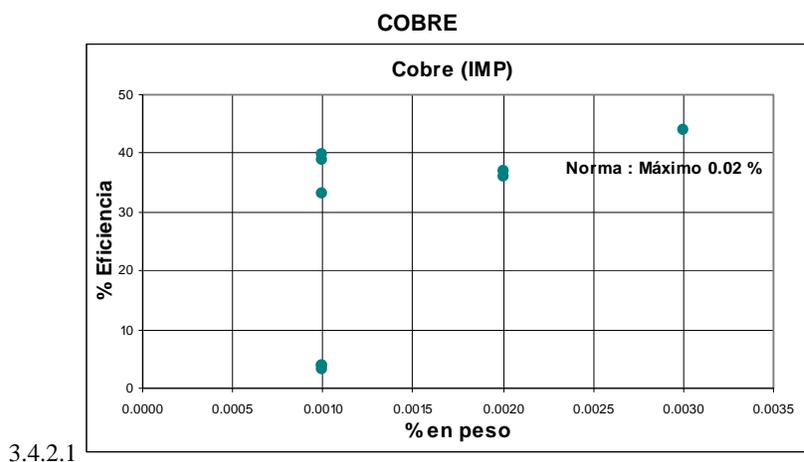


Figura 3.4.2 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Cobre, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.2.1 se muestra que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Cobre menor al especificado por la norma (máximo 0.02%). De manera general, no se observa relación alguna entre el contenido de Cobre y la eficiencia promedio de los ánodos. Sin embargo, destaca que cuando el porcentaje en peso del 0.001%, la eficiencia del ánodo es variable. Las mayores eficiencias se presentan en los ánodos cuyo porcentaje en peso en Cobre está entre 0.002% y 0.003% y, al mismo tiempo, tienen un porcentaje en peso de Zinc de 0.01 y 0.03% y de Manganeso entre 0.59 y 0.64%.

En la figura 3.4.2.2 se observa que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Cobre menor al 0.02%, es decir, entre 0.001% y 0.002 %. Cuando la composición de los ánodos es de 0.002% en Cobre, las eficiencias tienden a ser mayores. Estos mismos ánodos presentan los mayores porcentajes en peso de Aluminio y Zinc. En general, no hay relación entre el porcentaje en peso de Cobre y la eficiencia de los ánodos.

Los resultados de porcentaje en peso de Cobre en ambos laboratorios coinciden, a excepción del ánodo 100, cuya diferencia es de 0.001% en peso.

3.4.3 Hierro

En la figura 3.4.3.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Hierro reportado por el IMP.

En la figura 3.4.3.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Hierro reportado por la UNAM.

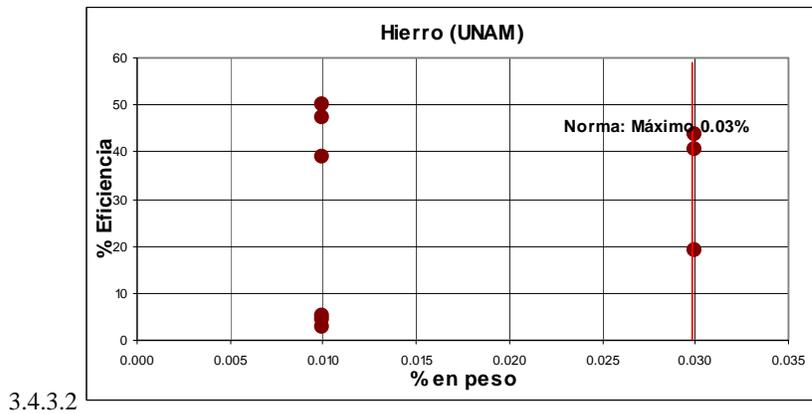
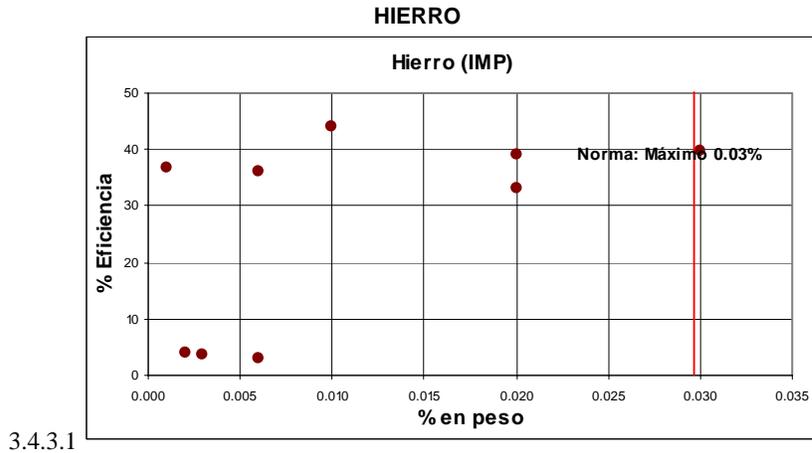


Figura 3.4.3 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Hierro, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.3.1 se muestra que todos los ánodos estudiados en el IMP tienen un porcentaje en peso de Hierro dentro del límite indicado por la norma (máximo 0.03% en peso). La eficiencia máxima (44.11%) se presenta en el ánodo 100, cuyo porcentaje en peso de Hierro es de 0.01%. Este mismo ánodo es el que posee el mayor porcentaje en peso de Zinc (0.03%). De manera general, se manifiestan eficiencias cercanas al 40% cuando el porcentaje en peso de Hierro en los ánodos es de 0.02 y 0.03%, pero donde el contenido en Manganeso es de 0.83 y 0.87 %.

En la figura 3.4.3.2 se observa que los ánodos estudiados en la UNAM tienen un porcentaje en peso de Hierro de 0.01% y 0.03%. Cuando el porcentaje es de 0.01%, las eficiencias obtenidas son tanto altas (máxima: 50.13%) como muy bajas (mínima: 2.81%). Las eficiencias bajas coinciden con un bajo contenido de Manganeso (debajo de la norma) y de Zinc. Por otro lado, a pesar de que el contenido de Hierro en las probetas es del 0.03%, las eficiencias no son tan altas como se espera debido al alto contenido de Manganeso (aprox. 0.70% en peso).

Los resultados de porcentaje en peso del Hierro reportados por la UNAM de los ánodos 79 y 82, son mayores que los reportados por el IMP. De manera general, no se observa relación entre el porcentaje en peso de Hierro y la eficiencia; además, las mediciones realizadas en el IMP son más exactas (1 cifra significativa) que las de la UNAM.

3.4.4 Manganeso

En la figura 3.4.4.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Manganeso reportado por el IMP.

En la figura 3.4.4.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Manganeso reportado por la UNAM.

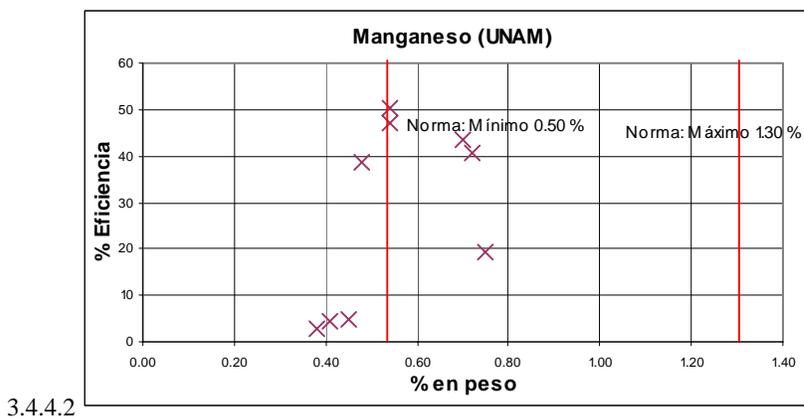
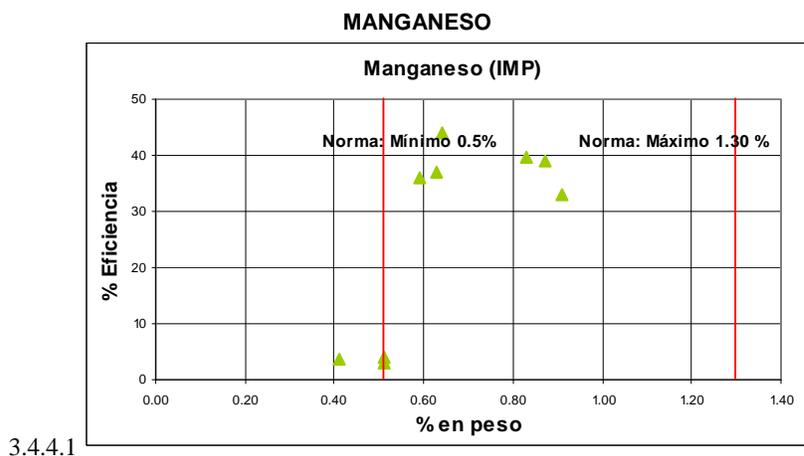


Figura 3.4.4 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Manganeso, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.4.1 se muestra que uno de los ánodos estudiados (ánodo 96) no cumple con el porcentaje mínimo en peso de Manganeso especificado por la norma (0.41%). En general, se observa que se obtienen mejores eficiencias cuando el porcentaje en peso de Manganeso es de 0.59% o mayor. Los ánodos con 0.51% en peso de Manganeso presentan eficiencias bajas y un alto contenido de Silicio, superior al especificado por la norma. Ningún ánodo excede el 1.3 % en peso de Mn.

En la figura 3.4.4.2 se observa que cuatro de los ánodos estudiados en la UNAM tienen un porcentaje en peso de Manganeso menor al mínimo marcado en la norma. Cuando el porcentaje es mayor a 0.5% en peso, las eficiencias en general superan el 40%; a excepción del ánodo 79, cuya composición es de 0.75% en peso de Manganeso. Ningún ánodo supera el límite máximo recomendado por la norma.

Los porcentajes en peso reportados por el laboratorio de Absorción Atómica del IMP para el Manganeso son entre 0.03 y 0.16 % mayores que los reportados por la UNAM.

3.4.5 Níquel

En la figura 3.4.5.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Níquel reportado por el IMP.

En la figura 3.4.5.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Níquel reportado por la UNAM.

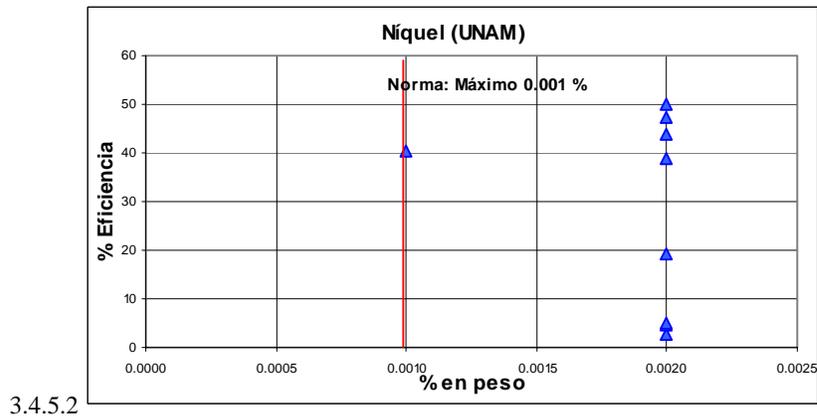
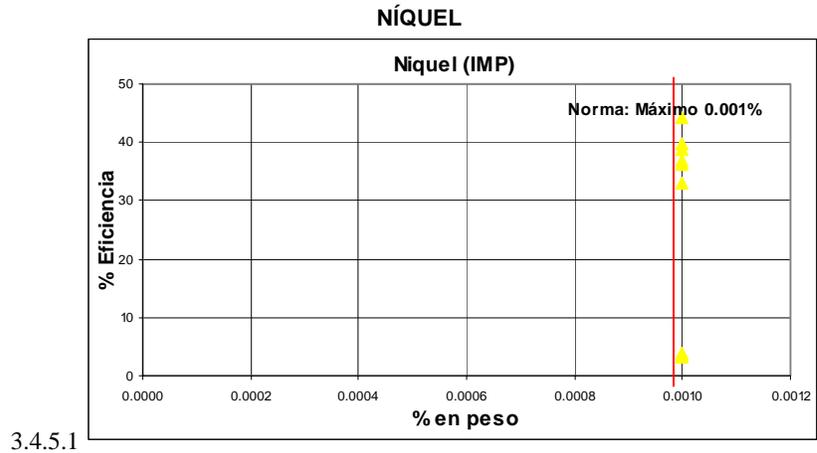


Figura 3.4.5 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Níquel, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.5.1 se muestra que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Níquel menor al 0.001%, que es el máximo especificado por la norma. De manera general, no se observa relación alguna entre el contenido de Níquel y la eficiencia promedio de los ánodos.

En la figura 3.4.5.2 se observa que los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Níquel del 0.002%, el doble del máximo especificado por la norma, exceptuando el ánodo 82. No se observa relación directa entre el contenido de Níquel y la eficiencia promedio de los ánodos.

Los porcentajes en peso reportados por el laboratorio de Absorción Atómica del IMP son menores que los reportados en la UNAM en un 0.001% en peso de Níquel, a excepción del ánodo 82.

3.4.6 Silicio

En la figura 3.4.6 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Silicio reportado por el IMP.

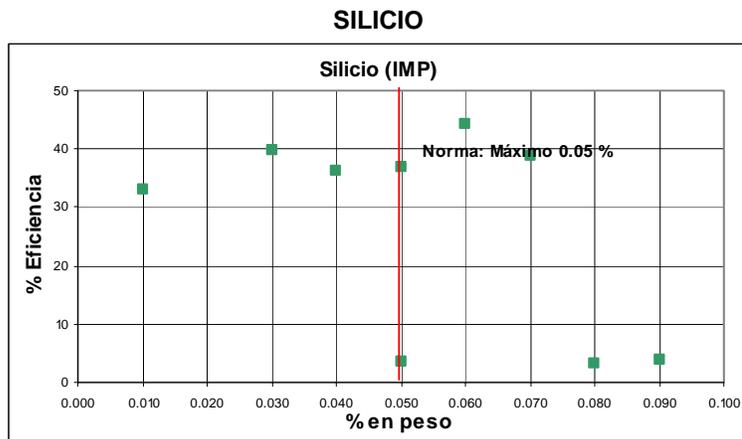


Figura 3.4.6 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Silicio, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP.

En la figura 3.4.6 se muestra que los ánodos 82, 98, 99 y 100 tienen un porcentaje en peso de Silicio mayor al 0.05%, el máximo especificado por la norma. Los restantes cumplen con este requisito. De manera general, se muestra que mientras el contenido de Silicio no exceda el 0.07% en peso, los ánodos estudiados reportan buenas eficiencias, a excepción del ánodo 96, que al mismo tiempo su composición de Manganeseo es menor que la especificada por la norma. Los ánodos que superan el 0.07% en peso de Silicio tienen baja eficiencia.

** No se reportan porcentajes en peso de Silicio de la UNAM, debido a fallas técnicas.

3.4.7 Zinc

En la figura 3.4.7.1 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Zinc reportado por el IMP.

En la figura 3.4.7.2 se presenta la eficiencia promedio de cada ánodo estudiado* en función del porcentaje en peso de Zinc reportado por la UNAM.

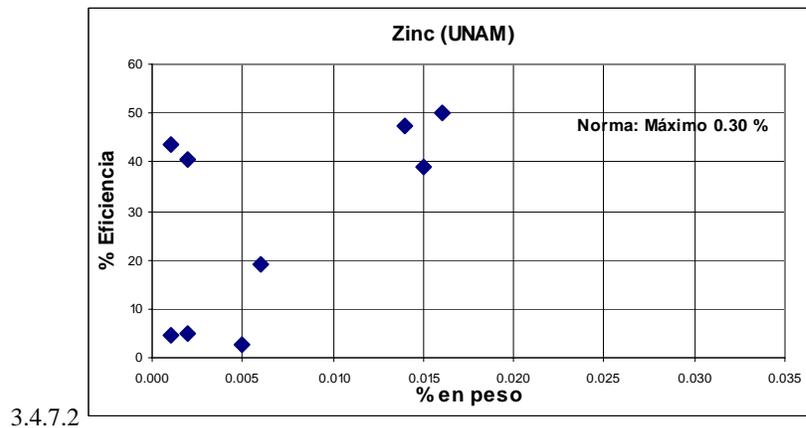
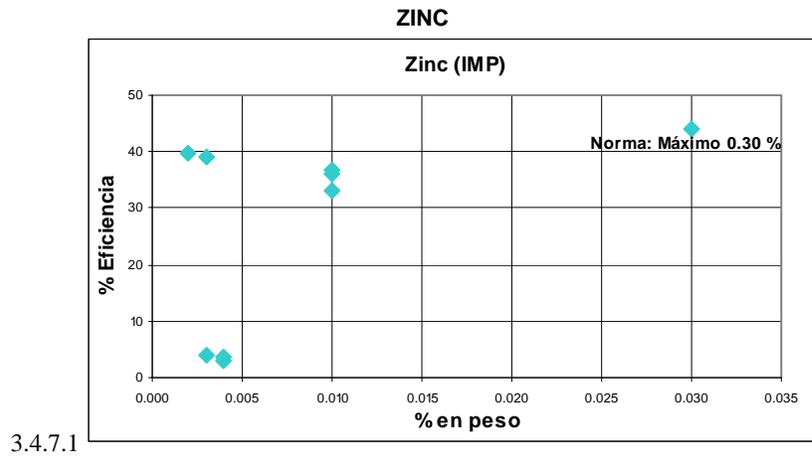


Figura 3.4.7 Eficiencias de 9 ánodos en función de los porcentajes en peso de Zinc, obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica en el IMP y en la UNAM.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

En la figura 3.4.7.1 se muestra que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Zinc menor al especificado por la norma como máximo (0.30%). De manera general, no se observa relación directa alguna entre el contenido de Zinc y la eficiencia promedio de los ánodos. Sin embargo, destaca que con un porcentaje en peso menor al 0.01%, la eficiencia del ánodo es variable. Las probetas cuyo porcentaje en peso de Zinc se encuentra entre el 0.01 y el 0.03%, tienen mejores eficiencias.

En la figura 3.4.7.2 se muestra que todos los ánodos estudiados tienen un porcentaje en peso de Zinc menor al especificado por la norma. En general, no se observa relación directa alguna entre el contenido de Zinc y la eficiencia promedio de los ánodos. Sin embargo, los ánodos tienden a presentar mejores eficiencias (superiores al 35%) cuando el porcentaje en peso de Zinc es superior al 0.01%.

Los resultados de porcentaje en peso de Zinc reportados por el IMP, en general, son mayores que los reportados por la UNAM, a excepción de los ánodos 95 y 97.

3.5 *Resultados experimentales de eficiencia para dos ánodos estudiados a diferentes densidades de corriente.*

Notación: **Pot.ini.CA (0)** = Potencial inicial (día 0) de la probeta a circuito abierto.
Pot.ini.CC (0) = Potencial inicial (día 0) de la probeta a circuito cerrado.
Pot.f.CC (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito cerrado.
Pot.f.CA (14) = Potencial final (día 14) de la probeta a circuito abierto.

En la figura 3.5.1 se presentan las eficiencias promedio del ánodo 100 en función de las cuatro densidades de corriente aplicadas.

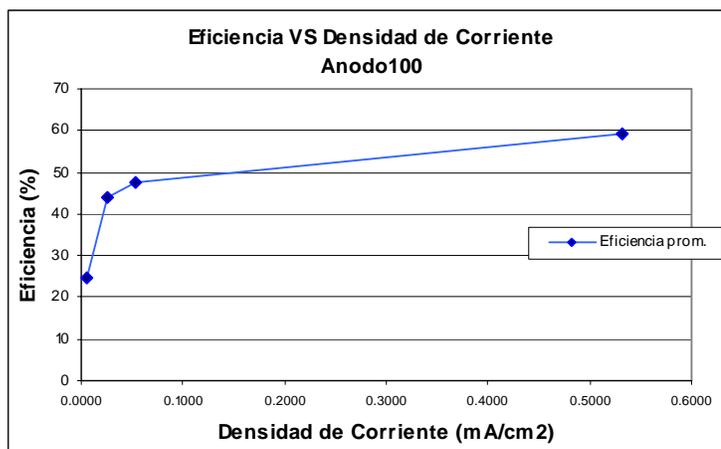
En la figura 3.5.2 se presentan los potenciales promedio a circuito abierto y a circuito cerrado del ánodo 100 en los días 0 y 14 en función de las cuatro densidades de corriente aplicadas.

En la figura 3.5.3 se presentan las eficiencias promedio del ánodo 98 en función de las tres densidades de corriente aplicadas.

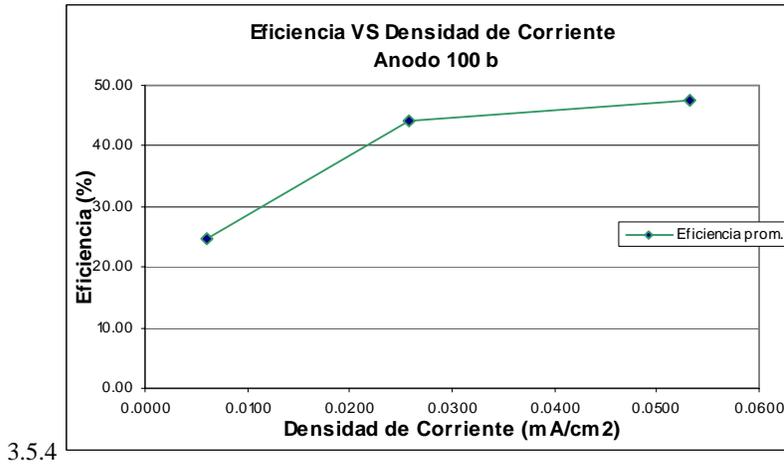
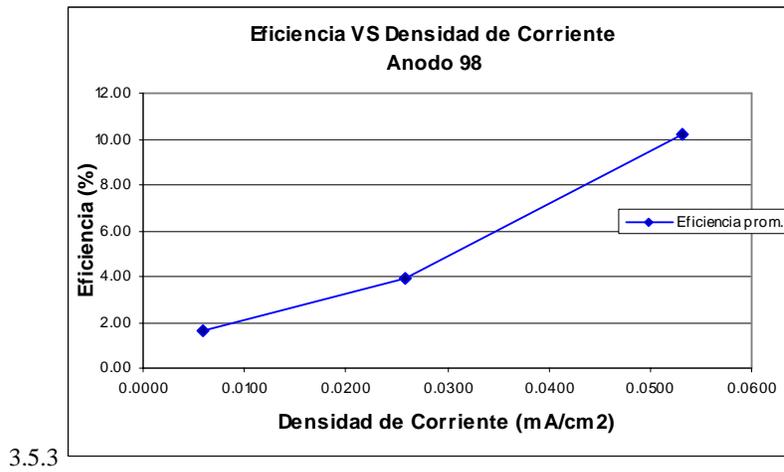
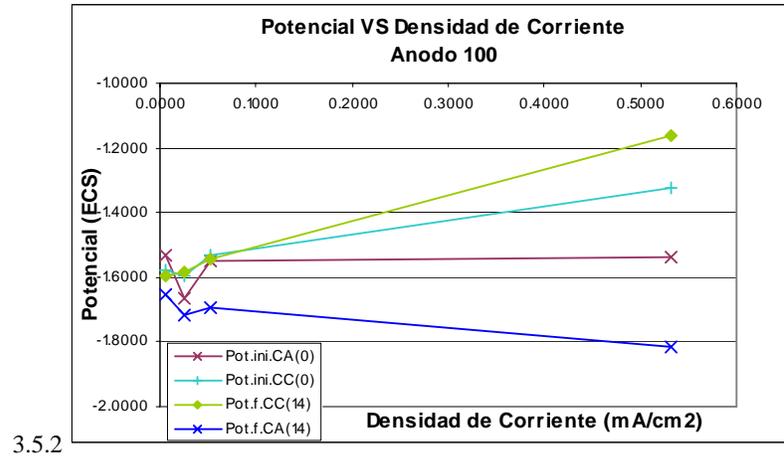
En la figura 3.5.4 se presentan las eficiencias promedio del ánodo 100 en función de las tres densidades de corriente que coinciden con las aplicadas al ánodo 98.

En la figura 3.5.5 se presentan los potenciales promedio a circuito abierto y a circuito cerrado del ánodo 98 en los días 0 y 14 en función de las tres densidades de corriente aplicadas.

En la figura 3.5.6 se presenta los potenciales promedio a circuito abierto y a circuito cerrado del ánodo 98 en los días 0 y 14 en función de las tres densidades de corriente que coinciden con las aplicadas al ánodo 98.



3.5.1



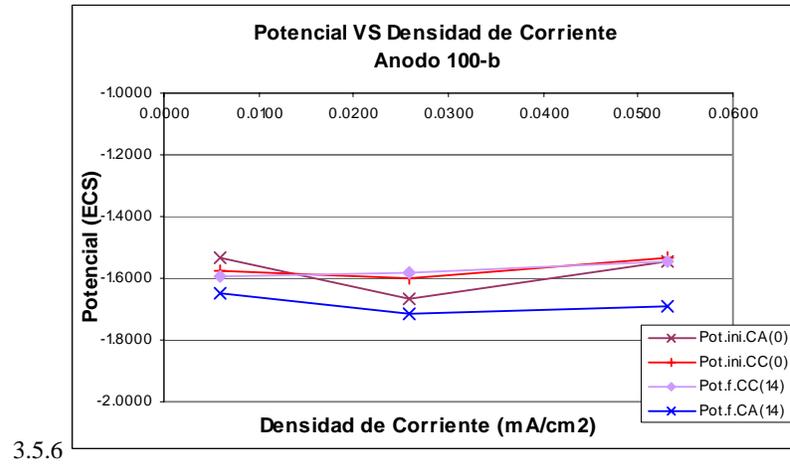
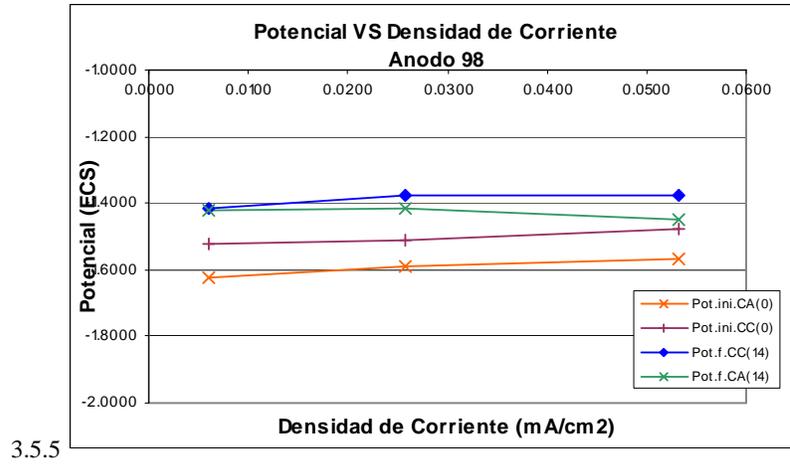


Figura 3.5 Eficiencia y potencial de corrosión en función de la densidad de corriente aplicada a los ánodos 98 y 100, sometidos a la variante de la prueba ASTM G97 (descrita en 2.2).

3.5.1 *Ánodo 100*

En la figura 3.5.1 se muestra la variación de la eficiencia con respecto a la densidad de corriente que se aplica en la prueba. Mientras que la densidad de corriente se incrementa hasta que adquiere el valor de 0.0532 mA/cm², la eficiencia obtenida aumenta de manera logarítmica (figura 3.5.4) A densidades de corriente mayores, el incremento de la eficiencia es menor, es decir, la relación entre la densidad de corriente y la eficiencia es lineal.

Las densidades de corriente aplicadas y las eficiencias obtenidas se presentan en la tabla a continuación:

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia promedio
0.0060	24.5885
0.0258	44.1057
0.0532	47.5861
0.5319	59.4090

Tabla 3.5.1 Densidades de corriente aplicadas y eficiencias promedio obtenidas para el ánodo 100.

De manera general, observa en la figura 3.5.2 que los potenciales inicial y final a circuito abierto disminuyen cuando la densidad de corriente aplicada es de 0.0258mA/cm² (ver figura 3.5.6). En las demás densidades de corriente el potencial se mantiene alrededor de -1.54V ECS. Los potenciales inicial y final a circuito cerrado disminuyen (con la misma pendiente) conforme la densidad de corriente aumenta. Cuando la corriente aplicada es mayor a 0.0532 mA/cm², ambos potenciales se separan. El potencial final a circuito cerrado se hace más positivo que el potencial inicial a circuito cerrado.

El potencial final a circuito abierto es más negativo (se incrementa) conforme la densidad de corriente aumenta.

3.5.2 *Ánodo 98*

En la figura 3.5.3 se muestra que hay variación de la eficiencia con respecto a la densidad de corriente que es aplicada en la prueba. Mientras la densidad de corriente se incrementa, la eficiencia obtenida aumenta de manera exponencial.

Las densidades de corriente aplicadas y las eficiencias obtenidas se presentan en la tabla a continuación:

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia promedio
0.0060	1.6021
0.0258	3.9519
0.0532	10.2317

Tabla 3.5.2 Densidades de corriente aplicadas y eficiencias promedio obtenidas para el ánodo 98.

Capítulo 3: Resultados experimentales y discusión

De manera general, observa en la figura 3.5.5 que el potencial inicial a circuito abierto, el potencial inicial a circuito cerrado y el potencial final a circuito cerrado disminuyen (se hacen más positivos), de manera lineal casi imperceptible, conforme la densidad de corriente aumenta. El potencial inicial a circuito abierto es el más negativo, cuyos valores desde -1.62V hasta -1.57V ECS. El potencial inicial a circuito cerrado es un tanto más positivo; sus valores van desde -1.52V hasta -1.48V ECS. El potencial final a circuito cerrado, es aún más positivo que el anterior: -1.42V a -1.37V ECS. En cambio, el potencial final a circuito abierto, tiene una recuperación muy baja conforme la densidad de corriente aumenta.

Los potenciales del ánodo 98, que es de baja eficiencia, disminuyen aproximadamente 0.1V en cuanto se cierra el circuito, con un pequeño cambio del mismo hacia potenciales más negativos cuando se deja suministrar corriente a la prueba. En cambio, el ánodo 100 mantiene casi el mismo potencial inicial medido a circuito abierto. Al finalizar la prueba presenta un aumento considerable en el potencial cuando se deja suministrar corriente a la prueba.

3.6 Discusión de resultados

3.6.1 Efecto de la composición química del ánodo en el comportamiento electroquímico.

De éste análisis fue excluido el ánodo 80, debido a que su composición y comportamiento no corresponden a los ánodos de alto potencial.

Para determinar si las eficiencias de los ánodos están relacionadas con el cumplimiento de la composición química especificada por la norma ASTM para ánodos de alto potencial se presentan las siguientes tablas:

Notación: + Cumple con la norma.
- No cumple con la norma.

IMP

Referencia Anodo	Composición Cumple?	Eficiencia	Potencial CC. (14)	Potencial CA. (14)
79	+	33.0740	-1.545	-1.612
81	+	39.8047	-1.572	-1.648
82	-	38.9336	-1.553	-1.643
95	+	36.9167	-1.542	-1.678
96	-	3.6700	-1.398	-1.425
97	+	36.0865	-1.575	-1.693
98	-	3.9517	-1.377	-1.414
99	-	3.1250	-1.402	-1.425
100	-	44.1057	-1.584	-1.717

UNAM

Referencia Anodo	Composición Cumple?	Eficiencia	Potencial CC. (14)	Potencial CA. (14)
79	-	19.2643	-1.547	-1.581
81	-	43.6702	-1.567	-1.669
82	+	40.5347	-1.570	-1.669
95	-	47.3008	-1.548	-1.699
96	-	2.8059	-1.591	-1.728
97	-	38.8226	-1.578	-1.650
98	-	4.4435	-1.332	-1.405
99	-	5.0152	-1.384	-1.397
100	-	50.1345	-1.591	-1.728

Tabla 3.6.1 Resumen comparativo de la composición, eficiencia y potenciales finales promedio de los ánodos de magnesio estudiados en el IMP y en la UNAM.

En el caso del IMP se observa que las eficiencias de los ánodos que cumplen con la norma se encuentran entre el 33 y 39%. Por lo tanto, el cumplimiento de la composición química sólo asegura que la eficiencia de un ánodo sea intermedia, es decir, no habrían ni buenas, ni malas eficiencias.

En el caso de la UNAM, sólo un ánodo cumple con la norma y presenta una eficiencia intermedia del 40%. En cambio, el ánodo 100, que únicamente no cumple con el porcentaje en peso de Níquel, tiene una eficiencia del 50.13%.

3.6.1.1 EFECTO DEL ALUMINIO.

El porcentaje en peso de este metal dentro de especificación no afecta la eficiencia del ánodo.

3.6.1.2 EFECTO DEL COBRE.

El efecto de la concentración del Cobre sobre la eficiencia, cuando está dentro de especificación, no es claro.

3.6.1.3 EFECTO DEL HIERRO.

La influencia del Hierro en la eficiencia de los ánodos no es clara mientras su porcentaje en peso se encuentre dentro de la especificación de la norma.

3.6.1.4 EFECTO DEL MANGANESO.

Si el porcentaje en peso se encuentra dentro de lo especificado por la norma, da lugar a la obtención de mayores eficiencias.

3.6.1.5 EFECTO DEL NÍQUEL.

Tanto para el IMP, cuyos porcentajes en peso se encuentran dentro de especificación, como para la UNAM, donde la composición solamente de un ánodo no excede el máximo permitido, el Níquel no es un elemento que tenga una influencia marcada en las eficiencias obtenidas.

3.6.1.6 EFECTO DEL SILICIO.

Mientras que no sea excedido 0.05% en peso de este metal, se aseguran eficiencias entre 30 y 40%. Si el porcentaje es mayor las eficiencias pueden ser muy bajas.

3.6.1.7 EFECTO DEL ZINC.

Los ánodos presentan mejores eficiencias, superiores al 35%, cuando el porcentaje en peso de Zinc es superior al 0.01%.

3.6.2 Heterogeneidades: Relación entre la ubicación de la probeta en el ánodo y, la eficiencia y potencial obtenidos.

3.6.2.1 ÁNODO 100

Los valores de eficiencia obtenidos no son homogéneos: desde el 30% hasta un 50%. La eficiencia depende de la localización de la probeta en el ánodo. Por otro lado, esta heterogeneidad no se refleja en el valor del potencial de cada probeta, cuyo potencial se mantiene en los -1.6 V (ECS).

3.6.2.2 ÁNODO 99

El ánodo es homogéneo en cuanto a eficiencia. Por otro lado, el potencial presenta un cambio claro hacia un potencial más positivo conforme transcurre la prueba; en general, los valores van desde -1.5 hasta -1.4 V (ECS).

3.6.2.3 ÁNODO 98

El ánodo es homogéneo en los valores de eficiencia obtenidos de cada una de sus probetas. Al igual, que el caso anterior, los potenciales de las probetas tienden a hacerse positivos: desde -1.55 hasta -1.35 V (ECS).

3.6.2.4 ANODO 97

El ánodo es heterogéneo en cuanto a eficiencia, ésta depende de la ubicación de la probeta en el ánodo y su promedio es de 37.45%.

En general, las probetas tienen el mismo comportamiento en sus potenciales. Todas ellas mantienen un valor alrededor de -1.57 V (ECS) a lo largo de la prueba.

3.6.2.5 ANODO 96

En general, las eficiencias obtenidas de las probetas son similares.

Sus potenciales tienden a hacerse más positivos como más negativos conforme transcurre la prueba. En la prueba aplicada en el IMP se obtuvieron potenciales desde -1.5V hasta -1.4V (ECS). En la UNAM, los potenciales van desde -1.6V ECS, hasta un mínimo de -1.75V ECS a la mitad del periodo de prueba. Es preciso hacer hincapié que cuatro de las cinco probetas analizadas en el IMP pertenecen al bloque especificado por la norma y todas las probetas analizadas en la UNAM pertenecen al bloque X.

3.6.2.6 ANODO 95

El ánodo es heterogéneo en cuanto a eficiencia, ésta depende de la ubicación de la probeta en el ánodo, habiendo valores desde 25.4% hasta 53.4%.

En general, las probetas tienen el mismo comportamiento en el potencial. Todas ellas mantienen un valor constante alrededor de -1.55 V (ECS) a lo largo de la prueba.

3.6.2.7 ANODO 82

Es el más homogéneo en lo que respecta a la eficiencia, cuyo promedio es de 39.84%. Su potencial, igualmente homogéneo, es constante a lo largo de la prueba (-1.57V ECS).

3.6.2.8 ANODO 81

Las eficiencias de las probetas son variables. Sus valores van de 38.57% a un 47.95%. Sin embargo, sus potenciales son muy similares y constantes a lo largo de la experimentación (-1.56V ECS).

3.6.2.9 ANODO 80

Muy buena eficiencia (56.55%), que varía en función de la localización de las probetas y todas ellas superan el 50%. Sus potenciales son homogéneos y se mantienen casi constantes a lo largo de la prueba, habiendo un máximo de -1.37V ECS y un mínimo de -1.44V ECS. Los potenciales son más positivos que el resto de los ánodos. Esta situación se debe a la gran cantidad de Aluminio presente en él (alrededor de un 6% en peso), que corresponde a los ánodos de bajo potencial.

3.6.2.10 ANODO 79

El ánodo es heterogéneo en cuanto a eficiencia, ésta depende de la ubicación de la probeta en el ánodo, habiendo valores desde 10.6% hasta 38.7%.

Los ánodos analizados en el IMP tienen el mismo comportamiento en el potencial. Todas ellas mantienen un valor constante alrededor de -1.55 V (ECS) a lo largo de la prueba y una eficiencia promedio de 33.07%. En cambio, las probetas analizadas en la UNAM presentaron un potencial variable, teniendo un mínimo de -1.65 V y un máximo de -1.55 V (ECS). Estas mismas probetas son las que presentaron las eficiencias más bajas (19.26%).

3.6.3 Relación entre la densidad de corriente aplicada, el potencial y eficiencia obtenidos.

En ambos ánodos la variación de los potenciales es similar, sólo hay que puntualizar las siguientes diferencias:

El ánodo 100, de mayor eficiencia, presenta potenciales más negativos que el ánodo 98.

En el ánodo 100 no hay diferencia entre los potenciales iniciales y finales a circuito cerrado obtenidos a las 3 densidades de corriente más bajas. Mientras que en el ánodo 98 si existen, siendo que final es más positivo que el inicial debido a la formación de depósitos de hidróxido de Magnesio (MgOH).

En el ánodo 100 hay mayor diferencia entre los potenciales finales a circuito cerrado y a circuito abierto finales, siendo éstos últimos aún más negativos que los potenciales iniciales a circuito abierto.

Mientras que la densidad de corriente sea menor o igual a 0.0532 mA/cm^2 , la eficiencia del ánodo 100 (bueno) aumenta de manera logarítmica con respecto a la densidad de corriente, mientras que el ánodo 98 (malo) lo hace de forma exponencial.

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

4.1.1 Del potencial

- 1 Cuando el cambio del potencial final de circuito cerrado a circuito abierto es grande, la eficiencia de la probeta es generalmente alta. También se tiene que el potencial de los ánodos de baja eficiencia disminuye conforme transcurre la prueba. Ambas circunstancias se deben a la acumulación de una capa de hidróxido de Magnesio (Mg-OH), que impone una mayor resistencia al drenaje de corriente de la probeta y por lo tanto un potencial más positivo y de menor variación al abrirse el circuito al finalizar la prueba (tal como sugieren Kim y Koo, Ref.15).
- 2 El potencial es sensiblemente constante para las distintas probetas analizadas, independientemente de su localización en el ánodo original. Dicha circunstancia se presenta en ánodos de baja como de alta eficiencia. Sin embargo, se presenta el caso en el que las probetas del bloque X del ánodo 79 tienen potenciales más negativos. Este hecho resulta difícil de justificar ya que no se dispone de la composición química de cada una de las probetas, ni su microestructura.
- 3 El potencial de los ánodos de baja eficiencia es más positivo que los ánodos de regular a buena eficiencia; pero, los resultados obtenidos en la UNAM de los ánodos 79 y 96 no respetan dicha tendencia. Por lo tanto, mientras no sea desarrollado un análisis estadístico de estos resultados y, en caso de ser necesario, se realicen más pruebas, el potencial no se considera una medida determinante de la eficiencia, con base a los ánodos estudiados.

4.1.2 De la eficiencia

- 1 La eficiencia de una probeta depende de su localización en el ánodo original.
- 2 Independientemente si la eficiencia promedio del ánodo es buena, mala o regular, las probetas de la capa "B" presentan una mayor eficiencia que las de la capa "A". Las probetas del bloque "X" presentan una eficiencia menor que las del bloque que especifica la norma; y estas a su vez son menores que las probetas obtenidas del bloque "Z" presentan una eficiencia mayor que las del bloque especificado por la norma.
- 3 Lo anterior puede deberse al proceso de fabricación, que generalmente es colado en molde tipo batch. Este proceso es afectado por varios factores: velocidad de vaciado en molde, velocidad de enfriamiento y espesor o diámetro de las piezas, provocando que la eficiencia de las probetas más cercanas a las paredes de los ánodos sea más heterogénea y menor que las del centro de los mismos.

4.1.3 De la composición química.

El que un ánodo cumpla con la composición química no garantiza la obtención de buenas eficiencias.

El único componente que, considerando el intervalo de la composición de los ánodos estudiados, afecta la eficiencia del ánodo es el Manganeseo. De tal manera que, si su porcentaje en peso queda dentro del intervalo especificado por la norma, se obtienen eficiencias de regulares a buenas.

El manganeseo ejerce en general una acción favorable en el ánodo, ya que tiende a eliminar los efectos nocivos del Fe y compensar los del cobre; es por ello que con el tratamiento térmico de envejecido el Manganeseo se distribuye homogéneamente en toda la matriz del grano, logrando de esta manera disolver los precipitados de Fe presentes en la aleación y, posteriormente, extraerlos.

La adición de Manganeseo provoca que el potencial se vuelva más activo (negativo) y reduce la velocidad de corrosión. Esto se debe a que el Manganeseo rodea las partículas de hierro para formar un compuesto intermetálico Mg-Mn. Una partícula de hierro rodeada de Manganeseo es menos perjudicial para el Magnesio debido a que la actividad galvánica entre el Manganeseo y el Magnesio es menor que la que se da entre el Hierro y el Magnesio (Ref.15).

4.1.4 De la variación de la densidad de corriente.

La eficiencia aumenta con la densidad de corriente debido a que se aminora el efecto de la micro-corrosión.

Cualquiera que sea la densidad de corriente aplicada, el potencial del ánodo de mayor eficiencia es más negativo que el de baja eficiencia.

La eficiencia aumenta conforme se incrementa la densidad de corriente para un proceso de disolución de naturaleza electroquímica. Además, el ánodo de alta eficiencia mantiene un potencial a circuito cerrado más o menos constante a cualquier densidad de corriente que se le aplique. Mientras que el potencial a circuito cerrado del ánodo de baja eficiencia se vuelve aproximadamente 200 mV más positivo conforme transcurre la prueba, debido a la acumulación de depósitos.

4.2 *Recomendaciones.*

Para el proceso de fabricación de ánodos se sugiere el empleo de moldes de sección circular, ya que éstos son los que presentan una mejor eficiencia. Aparte, se debe aplicar un tratamiento térmico que, cuyas condiciones de calentamiento y enfriamiento, permita una re-estructuración microestructural del mismo para obtener mayores eficiencias.

En cuanto a la evaluación de los ánodos de magnesio de alto potencial se debe tener en cuenta lo siguiente:

- El cumplimiento de la composición química especificada por norma no garantiza una buena eficiencia del ánodo. El único elemento que proporciona una idea de su rendimiento, es el Manganeseo. Siendo que, si el porcentaje en peso del Manganeseo queda dentro de especificación, el ánodo presenta una eficiencia de regular a buena.
- Los ánodos de regulares y buenas eficiencias tienen un potencial más negativo y una recuperación del potencial mayor que los ánodos de mala eficiencia. Sin embargo, se presentan dos casos que no siguen esta tendencia. Por lo tanto se sugiere hacer un análisis estadístico y más evaluaciones al respecto.
- Las probetas empleadas en la evaluación electroquímica deben ser obtenidas de cualquier capa y bloque del ánodo y en mayor número posible para tener un valor de eficiencia más exacto.
- La densidad de corriente que se aplique en la prueba debe ser del mismo orden de magnitud o igual que a la que va a ser sometido el ánodo en campo.

Capítulo 5

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA BASICA

- 1 West, J. Basic Corrosion and Oxidation. Wiley, New York, 1980.
- 2 Corrosion Education Manual, 2nd. Edition. Federación Europea de Corrosión, Estocolmo, 1974.
- 3 Genescá, J. ; Ávila, J. Mas allá de la herrumbre. Fondo de Cultura Económica. México, 1995.
- 4 Morgan, J. Cathodic Protecction. 2ª edición. NACE. EE.UU., 1987
- 5 Bockris, J. & Reddy, A. Modern Electrochemistry. Plenum Press, EE.UU, 1992.
- 6 Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibrium. Pergamon, Oxford, 1966.
- 7 ASM Handbook. Vol 13. ASM Internacional. EE.UU. 1987.
- 8 Yague, O. Evaluación del comportamiento electroquímico de ánodos galvánicos de Magnesio en agua de mar. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. 1975.
- 9 Fontana, G. & Greene, N. Corrosion engineering, Mc Graw Hill, New York, 1967.
- 10 Lee, J. Estudio de comportamiento electroquímico del magnesio como ánodo galvánico. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. 1992.
- 11 Betancourt, L. Impedancia electroquímica de ánodos galvánicos de magnesio. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. 1992.
- 12 Denny, J., Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall, USA 1996.
- 13 NACE, Corrosion Course, Cathodic Protection- Theory and Practice, Present Status. EE.UU., 1982
- 14 Dow Chemical Company. Magnesium Anode Composition and its Importance. Dowell Incorporated. EE.UU. 1950.
- 15 Kim, J.G.; Koo, S.J.; Effect of alloying elements on electrochemical properties of Magnesium Based Sacrificial Anodes. Corrosion. 56(4) p.380-388. Abril, 2000.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Denaro A., Elementary Electrochemistry, Butterworths, London, 1979.
- Evans, U. An introduction to Metallic Corrosion. Arnold, London, 1981.
- Fontana, G. & Staehle, R.W. Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 6, Plenum Press, New York, 1970.
- Genescá, J.; Ávila, J. Mas allá de la herrumbre II La Lucha contra la corrosión. Fondo de Cultura Económica. México, 1995.
- Peabody, A, Peabody's control of Pipeline Corrosion. 2ª edición. NACE International. EE.UU., 2001.

- Schweitzer, P. Corrosion Engineering Handbook. Marcel Dekker, Inc. EE.UU., 1996
- Scully, J. Fundamentos de la corrosión. Alhambra. España, 1968.
- Shreir, L. Corrosion. Newnes-Butterworths. Inglaterra, 1979.
- Uhlig, H. The Corrosion Handbook. J. Wiley and Sons, EE.UU.1968
- Evans, U.. An introduction to metallic corrosion. 3ª edición Edward Arnold Publishers. Inglaterra, 1982.
- Guadarrama, F. Comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio en solución de NaCl y CaSO₄.H₂O-Mg(OH)₂. Tesis Maestría. UNAM. Facultad de Química. 2003
- ASTM G31-72 (1999) Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion testing of Metals.
- ASTM G3-89 (1999) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- ASTM G1-90 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- ASTM E35 – 88 (2002) Standard Tests Methods For Chemical Analysis of Magnesium and Magnesium Alloys.
- ASTM G 97-97 (2002). Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications.
- NMX -K -109-1977 Ánodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica. (Norma Mexicana).
- NRF-047-PEMEX- 2002 Diseño, Instalación y Mantenimiento de los Sistemas de Protección Catódica.
- NRF-110-PEMEX-2003 Evaluación de Ánodos de Sacrificio Galvánicos de Magnesio.
- Genescá , J.; Juárez, J. "Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection" contributions to Science 1(3): 331- 343 (2000).Institut d'Estudis Catalans, Barcelona.
- Godínez, J.; Durán, R; Mendoza, J.; Prueba electroquímica para ánodos de magnesio. Estudio comparativo entre las normas: NOM-K-109 y ASTM-G-97. Corrosion. 3(4) p.11-22 Marzo, 1992.
- López-Buisán, M. Evidence of two anodic processes in the polarization curves of Magnesium in Aqueous Media. Corrosion. 57(8) p.712-720. Agosto, 2001.