



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTOS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO (ENVEJECIMIENTO)  
Y TERMOMECÁNICO (EXTRUIDO) EN EL COMPORTAMIENTO  
ELECTROQUÍMICO DE LOS ÁNODOS GALVÁNICOS DE COLADA  
DE MAGNESIO”.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
METALURGIA**

**P R E S E N T A**

**:**

**IQM CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA**

**Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras**



**MÉXICO, D. F.  
2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (UAE Mor.)  
Primer Vocal: Dr. Rubén César Vásquez Medrano (UIA)  
Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)  
Primer Suplente: Dr. Bernardo Campillo Illanes (ICF)  
Segundo Suplente: Dr. Tezozomoc Pérez López (UA Camp.)

### SITIO DE DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica,  
Facultad de Química, UNAM.

Sustentante:

---

IQM Carlos Rodríguez Rivera

Asesor:

---

Dr. Juan Genescá Llongueras

## **Agradecimientos**

**Al Dr. Juan Genescá Llongueras:**

**Las palabras a veces resultan insuficientes cuando se desea agradecer de todo corazón a quien ha significado una parte determinante en mi formación profesional y en mi desarrollo día con día, en este campo inagotable de la Metalurgia. Por ello, simplemente quiero hacer patente mi reconocimiento, mi agradecimiento y respeto más sincero al maestro y al amigo quien en todo momento ha estado presente con su apoyo y enseñanzas invaluable.**

**Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez:**

**Gracias amigo entrañable por tu apoyo y consideración, a lo largo de mi camino por ésta, nuestra querida Facultad de Química y en especial, en el grupo de Corrosión del Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Toda mi estimación y respeto, hoy siempre.**

**A los miembros del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, mi agradecimiento por todo su apoyo tanto en lo académico y profesional como en la amistad y compañerismo a toda prueba: Dr. Carlos González Rivera, Dr. Alejandro García Hinojosa, Dr. Marco Aurelio Ramírez Argaez, Dr. Bernardo Campillo Illanes, Ing. Cándido Atlatenco Tlapanco, M. en C. Antonio Huerta Cerdán, IQM. Ignacio Beltrán Piña, IQM. Arturo Sánchez Santiago.**

**Finalmente, a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, mi Alma Mater, a la que debo mi formación profesional y con la que estaré eternamente en deuda.**

## ÍNDICE

RESUMEN.....	2
ABSTRACS.....	4
OBJETIVOS.....	5
INTRODUCCIÓN.....	6
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO</b>	
1.1 Corrosión.....	9
1.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	10
1.3 Diagrama de Nyquist.....	18
1.4 Diagrama de Bode.....	19
1.5 Diagrama de Fase.....	20
1.6 Tratamientos térmicos.....	21
1.7 Envejecido.....	22
1.8 Extrusión.....	26
<b>CAPÍTULO II TRATAMIENTO TÉRMICO DE ENVEJECIDO</b>	
2.1 Procedimiento de Maquinado de los ánodos de Mg.....	32
2.2 Tratamiento térmico de envejecido.....	32
2.3 Metalografía de los ánodos de Mg.....	36
2.4 Pruebas electroquímicas.....	36
<b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
3.1 Resultados experimentales y discusión.....	38
3.2 Ánodo de llegada.....	41
3.3 Ánodo de Mg envejecido por 0.5 h a 150 °C.....	46
3.4 Ánodo de Mg envejecido por 0.5 h a 250 °C.....	52
3.5 Ánodo de Mg envejecido por 5 h a 150 °C.....	58
3.6 Ánodo de Mg envejecido por 5 h a 250 °C.....	64
3.7 Ánodo de Mg envejecido por 8 h a 150 °C.....	70
<b>CAPÍTULO IV TERMOMECAÁNICO (EXTRUÍDO)</b>	
4.1 Proceso de extrusión.....	80
4.2 Análisis general de los resultados de impedancia de los ánodos galvánicos de Magnesio extruídos.....	103
CONCLUSIONES.....	105
BIBLIOGRAFIA.....	109
APENDICE.....	114

## RESUMEN

Debido a la creciente demanda de Protección Catódica para estructuras domésticas e industriales como calentadores, plataformas y estructuras enterradas, etc., se ha despertado gran interés en el desarrollo de nuevos ánodos galvánicos. Particularmente, en el caso de los ánodos de Magnesio, por ser el material más utilizado para las condiciones propias de los suelos por su característica electroquímica: su potencial muy negativo (-1.5 a -1.7 V vs. ECS) aunque con eficiencias bajas (menores del 50 %).

En la fabricación de los ánodos galvánicos de Magnesio, estos por lo general provienen de un proceso de fundición. Se presentan problemas importantes desde el punto de vista metalúrgico durante el proceso de colada del Magnesio y sus aleaciones, debido como deficiencias del proceso de fusión-colada con factores tales como: *i)* un alto contenido de impurezas, *ii)* rechupes, porosidad, *iv)* pérdidas de Mg, *v)* como consecuencia un incremento en las concentraciones de elementos aleantes que son perjudiciales para el Mg como ánodo galvánico (i.e. Fe, Ni y Cu). Durante los análisis microestructurales es común encontrar precipitados en los límites grano, donde forma un intermetálico de tipo Fe-Mn, que afecta en el comportamiento electroquímico del ánodo.

En el presente trabajo, se experimentó con ánodos galvánicos de Mg, de los cuales fueron sometidos a tratamientos térmicos de envejecimiento y a un proceso termomecánico de extrusión.

Los ánodos galvánicos fueron sometidos a tratamientos térmicos de envejecimiento, con el propósito de eliminar y modificar los precipitados en los límites de grano mediante el tratamiento de solubilización.

Por otro lado, los ánodos que fueron extruídos se realizó con el propósito de romper la estructura de colada, generando tamaño de grano de aproximadamente de 2 mm.

Al final de los procesos de extrusión y tratamientos térmicos de envejecido, se determinó la eficiencia electroquímica de estos ánodos bajo la norma ASTM G 97-97 y simultáneamente se realizaron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) durante los 14 días, siendo los ánodos extruídos, los que presentaron mejores resultados en comparación con los ánodos de colada y los sometidos a tratamientos térmicos de envejecimiento.

## **ABSTRACT**

The increasing demand for cathodic protection for domestic and industries structures has been rise in the past few years. This situation widespread the interest in new developments an applications of galvanic anodes. Magnesium has been one of the most recommended materials for high current output per unit weigh, which is desirable. A recent work carried out in our laboratories by casting Mg anodes and by modifying their solidification process thus controlling the amount of second phase particles at grain boundaries, and also producing an uniform distribution of impurities in their matrix of these anodes, an efficiency was reported to improve up 50%. Also as part of the same work several heat treatments were performed in order to dissolved partially the impurities such as Fe, Cu and Ni remaining in solid solution and anodic efficiency was reported to increase up to 10 to 12% above the figure obtained by modifying the casting procedure. During the present work of heat treatment and thermomechanical process was carried during the extrusion of Mg cast anodes, during this process the as-cast microstructure is substantially modified producing a very fine grain structure. The mechanical properties of this type of anode are also reported. An electrochemical evaluation of the anodes after the thermomechanical process was performed and the results obtained indicated an increase in their efficiency and more uniform corrosion pattern rather than located.

## **OBJETIVOS**

- **Determinar la eficiencia electroquímica mediante procesos alternos a los procesos convencionales de fábrica de ánodos de los ánodos galvánicos de Mg.**
- **Disolver los precipitados Fe-Mn en el límite de grano mediante un tratamiento de solubilización, y posteriormente un tratamiento térmico de envejecido.**
- **Mediante el proceso termomecánico (extruído), romper la estructura de colada.**
- **Mediante la técnica de impedancia electroquímica analizar el comportamiento electroquímico de la intercara metal/solución.**

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad existen dos normas para evaluar ánodos de Magnesio que son: la norma mexicana K109-77<sup>(12)</sup> y la Norma ASTM G97-97<sup>(10)</sup>, las cuales se aplican en el laboratorio para obtener información sobre el comportamiento electroquímico con procedimientos diferentes, en cuanto a densidad de corriente, electrolito y tiempo de prueba. Sin embargo, ante la falta de congruencia en los resultados y comparativos de ambas normas (ver tabla 1), surgió la necesidad de desarrollar una nueva norma que cubriera los criterios que debe cumplir un ánodo, es decir, que los lotes de ánodos cumplan con las especificaciones tales como: composición química (ver tabla 2), capacidad de drenaje de corriente (igual o mayor al 50% de eficiencia), para obtener resultados confiables para su aceptación ó rechazo de los ánodos y, lo más importante desde el punto de vista estadístico (repetibilidad y reproducibilidad).

Se intentó hacer estos estudios durante muchos años para el desarrollo de una nueva norma por lo que no se pudo concluir por la falta de consenso entre los diferentes responsables como la UNAM, IMP y otras instituciones, así como los fabricantes de ánodos de Mg. Sin embargo, recientemente PEMEX solicitó al IMP, IIE y UNAM llevar a cabo una serie de ensayos electroquímicos de los ánodos de Mg bajo la norma ASTM G97-97 (la más actual), la cual fue tomada como referencia para nueva norma para PEMEX<sup>(13)</sup>. No obstante, como sugerencia, se debe anotar, que a partir de los lotes de ánodos galvánicos o de sacrificio, se cumplan con los requerimientos de composición química, capacidad de drenaje de corriente, y, primordialmente, un control estadístico en cuanto a reproducibilidad y repetibilidad.

Por otro lado, uno de los problemas que más ha impactado y se presenta, desde un punto de vista metalúrgico, es durante el proceso de elaboración de los ánodos específicamente en los sistemas de colada para el Magnesio y sus aleaciones, debido probablemente a las deficiencias en el proceso de fusión-colada, así como factores que de este proceso se derivan tales como: impurezas, defectos (rechupes, poros, etc.); características inherentes al sistema de colada (diseño, fluidez, colabilidad, etc.); pérdidas de Mg, control de materia prima (elementos aleantes no deseado), y en consecuencia aumento en las concentraciones de los elementos aleantes (Fe, Cu y Ni) que perjudican al Mg como ánodo galvánico.

Por esta razón, la Subdirección de Servicios Técnicos y Gerencia de Desarrollo Tecnológico de PEMEX <sup>(13)</sup>, desarrolló una norma para control de calidad en la fabricación de ánodos de Magnesio, que describe las características químicas y metalúrgicas que exige PEMEX que deba cumplir de acuerdo con las especificaciones la Norma NRF-110- PEMEX-2003.

Condiciones de trabajo	Norma ASTM G97-89	Norma K109-1977
Ánodo de Mg. Cilíndrico	L = 152 mm Ø = 12.7 mm	L = 80 mm Ø = 16 mm
Cátodo	Tubo de acero Ø = 76.2 mm h = 165 mm	Malla de acero en forma cilíndrica
Celda de trabajo	Tubo de acero utilizado como cátodo	Recipiente de vidrio Ø = 120 mm h = 170 mm Vol. = 1600 ml
Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup>	0.039	1.25
Duración de prueba	14 días	4 a 5 días
Electrolito	5.0 g/l de CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O 0.1 g/l Mg (OH) <sub>2</sub> .	Agua de mar sintética ASTM D1141-75
Eficiencia	mínimo 50 %	mínimo 50 %

*Tabla 1.- Diferencias principales entre las normas ASTM G 97-97 y la mexicana NOM K 109-77.*

Ánodo	% Cu	% Fe	% Mn	% Ni	% Al	Relación Fe / Mn
Envejecidos	0.012	0.056	1.26	0.007	0.004	0.044
Extruídos	0.059	0.0267	1.03	0.0138	0.006	0.0259
Norma K-109-77	0.02 máximo	0.03 máximo	0.5-1.3 máximo	0.001 máximo	0.010 máximo	0.032 máximo

*Tabla 2.- Análisis químico de los ánodos galvánico de Magnesio sometidos a tratamientos térmicos y termomecánicos (extruídos).*

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Corrosión

Las mediciones electroquímicas más simples consisten en perturbar levemente el potencial de corrosión del metal, registrando el paso de corriente producido por dicha perturbación. El cociente de la diferencia de potencial sobre la corriente es una cantidad con dimensión de resistencia eléctrica. Como la medición es de bajo campo se le conoce como técnica de Resistencia de Polarización,  $R_p$ , en sistemas de comportamiento simple, y si el electrolito tiene poca resistencia óhmica, hay una relación sencilla entre  $R_p$  y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p},$$

Donde B es una magnitud determinada por las características cinéticas de las reacciones de corrosión del sistema. El valor de B no cambia demasiado, siendo aproximadamente de 0.026 V para metales desnudos (citar referencia). Dependiendo del sistema, es decir, que los metales no estén recubiertos con pinturas o en presencia de inhibidores, el valor de B puede cambiar. Una vez sabiendo el valor de  $I_{corr}$ , la densidad de corriente se calcula dividiendo entre el área del metal en la cual se aplicó la corriente usada para la medición.

La  $I_{corr}$  se utiliza en la ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión en mm por año o en mpy (milipulgadas por año).

El método descrito es conocido como la técnica de Resistencia de Polarización o también llamado polarización lineal.

## 1.2 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudio de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (C.A.) que es aplicada a un electrodo metálico para determinar la respuesta de corrosión correspondiente.

Durante el procedimiento experimental más usado se manda una señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) variando las frecuencias. Sin embargo, dependiendo del sistema, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo (analizador de frecuencias) utilizado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente y corriente-tiempo, teniendo como resultado una serie de valores de impedancia y frecuencia que se denomina "espectros de impedancia".

Por lo que respecta a los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos son analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), Capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos se denominan "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia (R) utilizada en circuitos de corriente alterna (C.A.).

En un circuito de corriente directa (C.D.) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:

$$(1) \quad E = IR$$

En donde E es expresada en volts, I en ampere y R en ohms.

En el caso de una señal alterna, la expresión equivalente es la siguiente:

$$(2) \quad E = IZ$$

En la ecuación anterior (2), Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna, depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de C.A. se expresa en unidades herzt (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

De esta manera es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de C.A. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro importante en los cálculos matemáticos que involucra la técnica. Cabe señalar que los equipos usados en estudios de EIS en realidad miden la admitancia, la cual está definida de la siguiente forma.

$$(3) \quad Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón de amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de  $-1$ ).

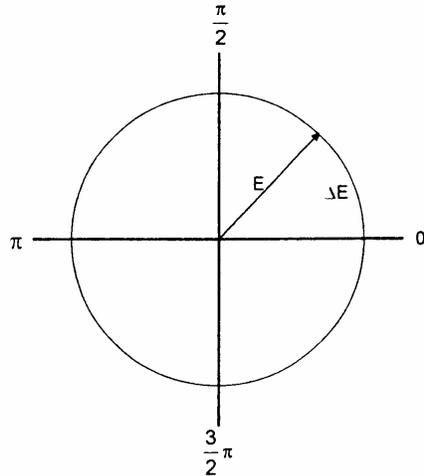
Para comprender la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o "fasores", los cuales pueden ser representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand".

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$(4) \quad E = \Delta E \sin \omega t$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo con la siguiente expresión:

$$(5) \quad \omega = 2\pi f$$

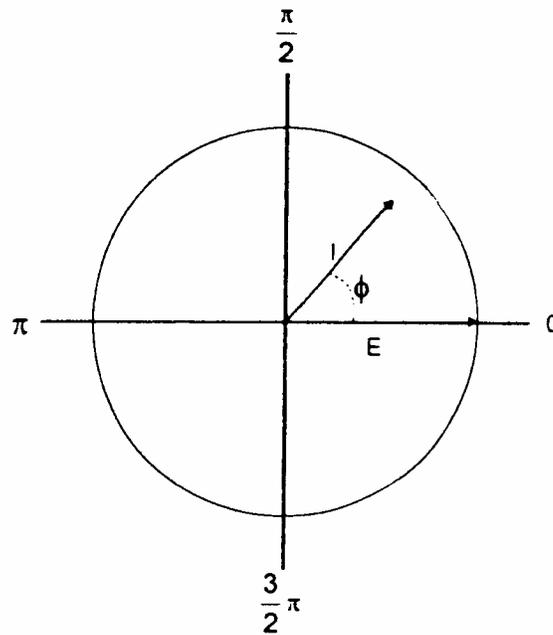


**Figura 1.2.1 - Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación 4.**

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal corresponde también una señal sinusoidal de la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Se puede representar de acuerdo con la siguiente expresión:

(6)  $I = I \sin(\omega t + \phi)$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo  $\phi$  (ver figura 1.2.1).



**Figura 1.2.2- Fasores de corriente ( $I$ ) y potencial ( $E$ ) separados por un ángulo de fase  $\phi$ .**

La respuesta a un potencial  $E$ , de un circuito simple con una resistencia pura  $R$ , puede ser descrita por la ley de Ohm (ecuación 1). Esto, en términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase  $\phi = 0$ , debido a que la señal de potencial y corriente para una resistencia se entra en fase.

Cuando un capacitor se encuentra en el circuito eléctrico deben tomarse en cuenta diferentes aspectos. El concepto de "Capacitancia" ( $C$ ), puede definirse a partir de la relación entre el potencial  $E$ , aplicado entre las placas del capacitor y la carga ( $q$ ) entre ellas, de acuerdo con:

(7)  $q = CE$

Considerando que la corriente  $I$ , que circula por el capacitor, puede expresarse como:

$$(8) \quad I = \frac{dq}{dt}$$

En donde  $t$  es el tiempo; entonces:

$$(9) \quad I = C \frac{dE}{dt}$$

Y considerando la ecuación 4, se obtiene las siguientes relaciones:

$$(10) \quad I = \omega C \Delta E \cos \omega t$$

$$(11) \quad I = \frac{\Delta E}{X_c} \operatorname{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right)$$

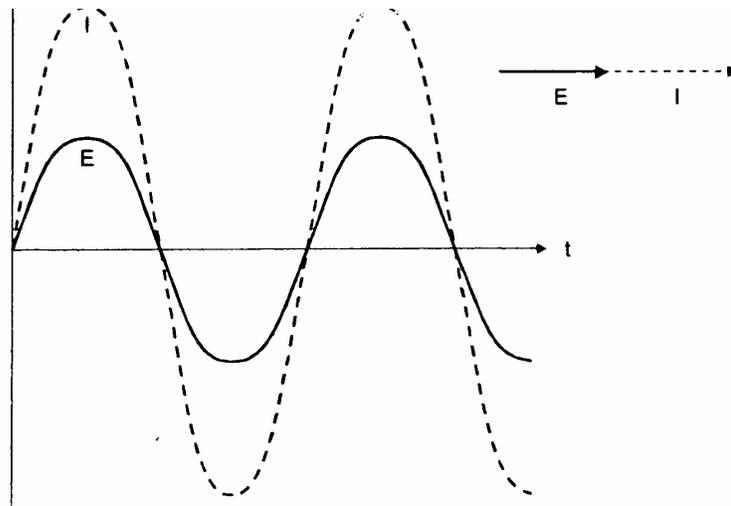
La ecuación 11 tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando  $R$  por  $X_c$  y considerando un ángulo de fase diferente a cero e igual a  $\pi/2$ . Como el ángulo de fase es positivo, se dice que la señal de corriente está adelantada con respecto a la del potencial.

Con el fin de simplificar la notación matemática, se puede definir el número  $\mathbf{j} = \sqrt{-1}$ . Tanto para el potencial como para la corriente, se puede obtener el vector correspondiente de la siguiente manera:

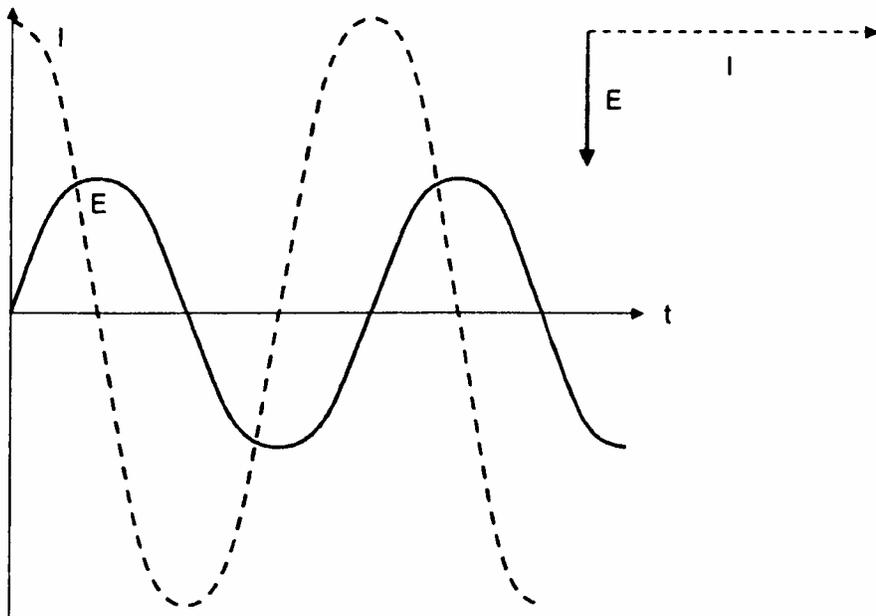
$$(12) \quad E(t) = E \operatorname{sen} \omega t$$

Donde  $E$  es la amplitud de la señal

En términos matemáticos los componentes real e imaginario del fasor  $E$  y del fasor  $I$ , pueden representarse en un diagrama de Argand, con eje de las abscisas en correspondencia con el componente real y el de las ordenadas en correspondencia con el imaginario. Las siguientes figuras se muestran la representación de los fasores  $E$  y  $I$  <sup>(32)</sup> para un circuito puramente resistivo (Figura 1.2.3) y para un circuito con una capacitancia reactiva (Figura 1.2.4).



**Figura 1.2.3.-. Representación en fasores de la corriente ( $I$ ) y el potencial ( $E$ ) con el tiempo ( $t$ ) para un sistema resistivo puro con ángulo de fase ( $\phi$ ) = 0.**



**Figura 1.2.4-** Representación en fasores de la corriente ( $I$ ) y el potencial ( $E$ ) con el tiempo ( $t$ ) para una relación entre corriente y potencial en un circuito con una reactancia capacitiva de ángulo de fase ( $\phi$ ) =  $90^\circ$ .

En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia ( $R$ ), un capacitor ( $C$ ) y componente imaginario o reactiva ( $jX_C$ ) es:

$$(13) \quad E = E_{R^*} + E_C = I(R - jX_C)$$

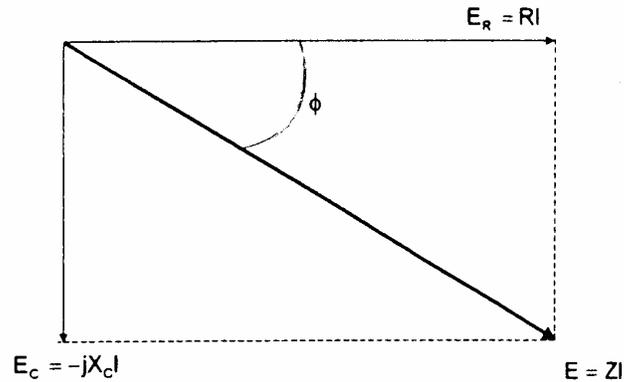
O bien:

$$(14) \quad E = IZ$$

En donde al término  $Z = (R - jX_C)$  se le conoce con el nombre de "impedancia". Así el ángulo de fase ( $\phi$ ) puede definirse como:

$$(15) \quad \tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC}$$

La relación descrita por las ecuaciones 13 y 15 puede representarse de manera gráfica tal y como se muestra en la figura 1.2.5.



**Figura 1.2.5.- Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R y C, RI representa el componente resistivo y  $jX_C I$  representa el componente capacitivo.**

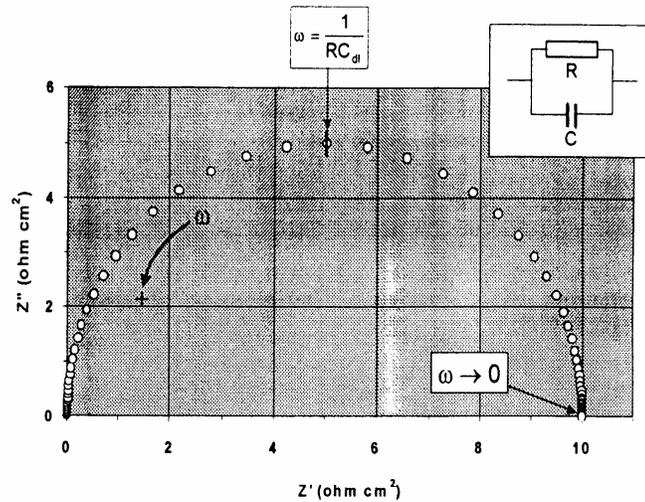
En los estudios realizados a los ánodos galvánicos de magnesio, en los cuales se utilizó la técnica EIS, con el objeto de conocer el comportamiento del intercara metal-solución para que finalmente, con los datos experimentales, proponer el uso de este sistema electroquímico mediante un circuito eléctrico equivalente.

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico a determinados intervalos de frecuencia se obtiene la variación de impedancia.

Las respuestas de la impedancia en función de las frecuencias más usuales se representan mediante los diagramas Nyquist, Bode y de Ángulos Fase.

### 1.3 Diagrama de Nyquist

En la figura 1.3.1, se muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de dicha figura corresponde a la analogía más simple de una reacción Faradámica sobre un electrodo con una Capacitancia interfacial  $C_{dl}$ .



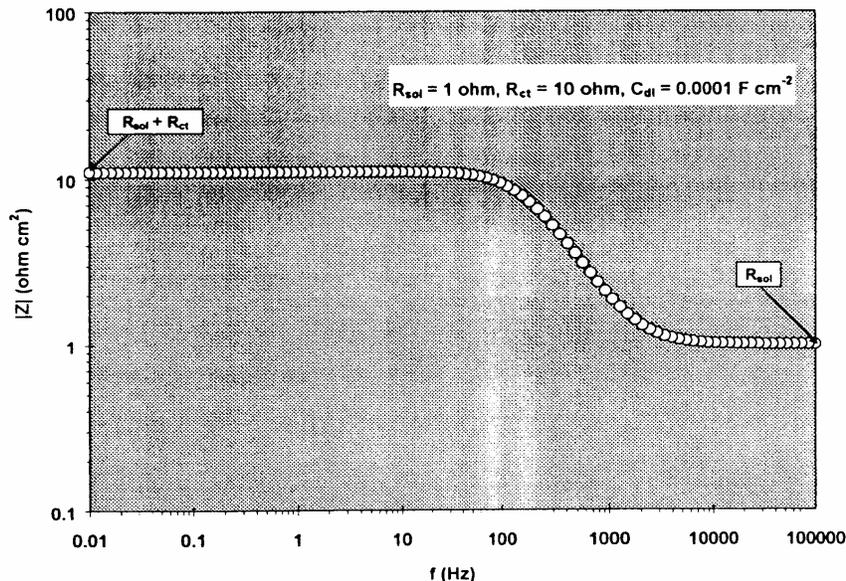
**Figura 1.3.1.- Componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R$ ) Capacitancia ( $C$ ) s diferentes frecuencias ( $R = 10 \text{ ohm}$ ,  $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$ ,  $f \text{ máxima} = 10^5, \text{ Hz}$ ). La flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia.**

## 1.4 Diagrama de Bode

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Las más comunes son:

- a).- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia  $f$ .
- b).- Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia  $f$ .

El diagrama de Bode (ver figura 1.4.1) proporciona información acerca del comportamiento del sistema bajo estudio. Cuando presenta una pendiente negativa, indica que hay un capacitor; si la pendiente es negativa significa que hay inductores. Ahora bien, si hay una meseta horizontal en el diagrama de Bode, esto indicará que en el sistema hay una o varias resistencias.

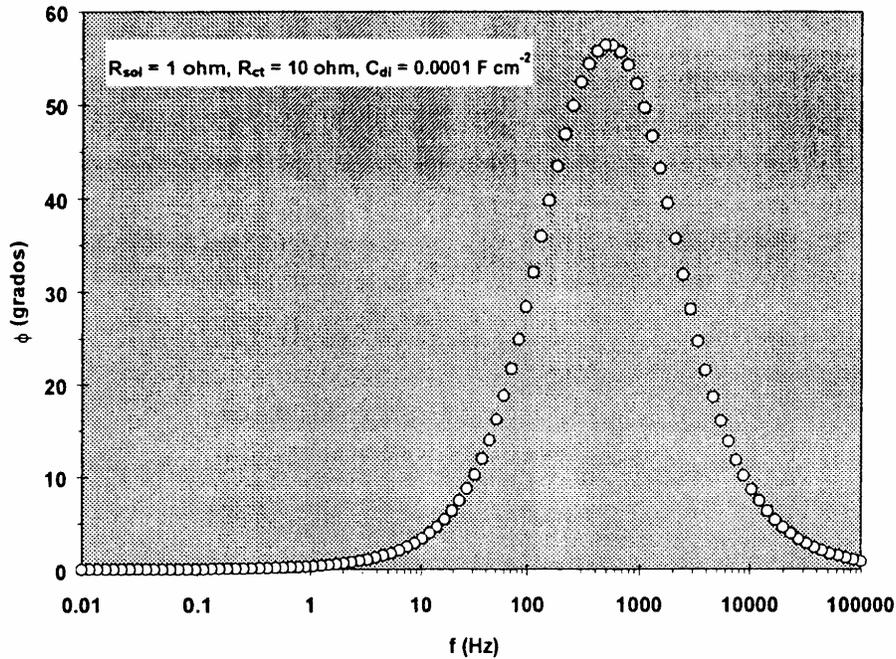


**Figura 1.4.1.- Diagrama de Bode  $|Z|$  vs.  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito de serie paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$ ,  $R_{sol}$ . (Figura anterior).**

## 1.5 Diagrama de Fase

Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo base 10 de la frecuencia aplicada.

Con base en los diagramas, que nos indican si en el sistema hay capacitores, éstos estarán representados por un mínimo en la gráfica; o, si hay inductancia eso se vería en un máximo en la gráfica.



*Figura 1.5.1- Diagrama de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs.  $f$ , correspondiente a la impedancia serie- paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$   $R_{sol}$ .*

## 1.6 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son operaciones de calentamiento y enfriamiento por medio de los cuales se modifica la microestructura, mejorando las propiedades mecánicas de los metales y aleaciones. Dichos tratamientos se basan en transformaciones en estado sólido y necesitan un tiempo suficiente para que puedan realizarse completamente. Un enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente permitirá la total transformación de los constituyentes, obteniéndose con ello una estructura y propiedades determinadas.

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

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

Los tratamientos térmicos permiten que el material adquiera características determinadas para que, posteriormente, en su aplicación, puedan efectuar su trabajo en las mejores condiciones de resistencia al desgaste, dureza y corrosión.

En trabajos anteriores, se han aplicado tratamientos térmicos a ánodos galvánicos de Magnesio, con el propósito principal de mejorar la microestructura y sus propiedades, y por consiguiente mejorar su eficiencia electroquímica <sup>(6, 7 y 9)</sup>.

**Tratamientos térmicos que aplican a las aleaciones no ferrosas:**

**1.- Solubilización**

**2.- Envejecimiento**

A continuación se explicará de manera breve en qué consiste cada uno de ellos y, mediante una tabla, se presentan los resultados de tratamientos térmicos que se obtuvieron para los ánodos de Magnesio.

### **1.7 Envejecido**

El aumento en la resistencia y dureza de cualquier tipo de aleaciones se puede lograr mediante un trabajado en frío o por un tratamiento térmico. Para el caso de aleaciones no ferrosas, en especial de Al y Mg, el tratamiento más importante es el de endurecido por envejecimiento o por precipitación.

Para llevar a cabo el proceso de envejecido es necesario que el diagrama de equilibrio de la aleación tratada muestre solubilidad sólida parcial, y la pendiente de la línea de solvus debe ser tal que haya mayor solubilidad a una temperatura mayor que a una menor (4). La aleación comercial de magnesio cumple con este requisito. Un ejemplo es el que se representa mediante un diagrama Mg-Mn (Fig. 1.7.1), es decir, cuando se formó un precipitado en los límites de grano de Fe-Mn, siendo de interés de disolver de dichos precipitados durante la solubilización, además se observa la solubilidad limitada del Mn en Mg.

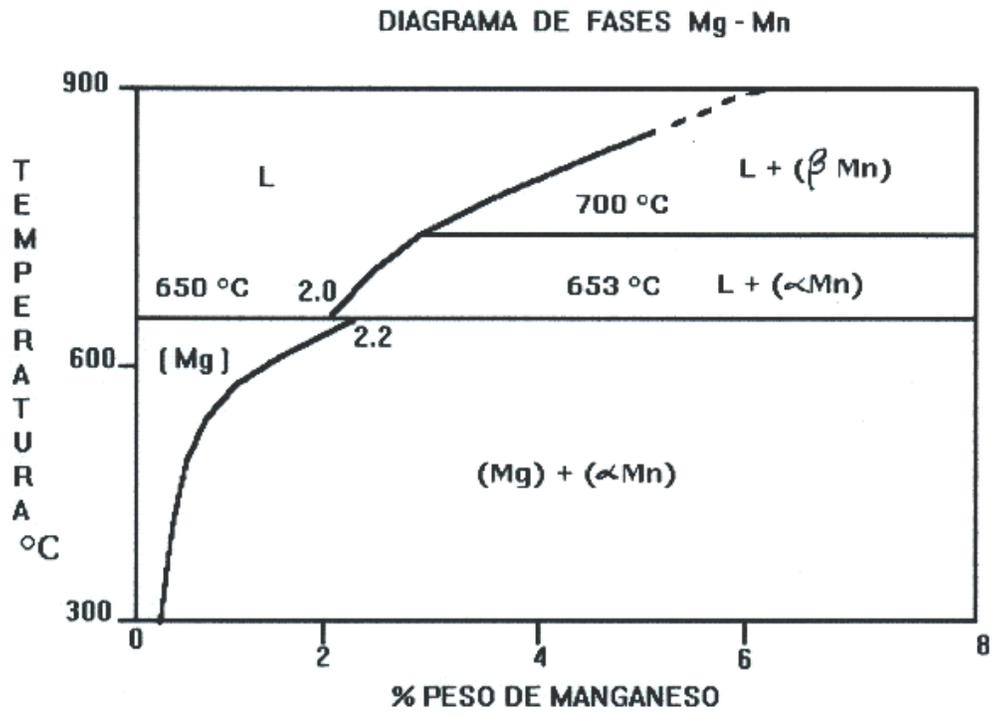


Figura 1.7.1.- Diagrama de fases Mg-Mn

Para realizar el proceso de envejecido es necesario pasar por dos etapas: una es el tratamiento de solución y otra el envejecido.

#### **a). Tratamiento de Solución**

En la aleación comercial, el Mg se somete al proceso mostrado en la figura 1.7.1, es decir, se recalienta hasta una temperatura de 650 °C, todo el exceso  $\beta$  se disuelve y la estructura se forma en una solución sólida  $\alpha$  homogénea. Entonces se temple la aleación, es decir, se enfría con rapidez hasta llegar a la temperatura ambiente. Dicho temple se lleva a cabo, por lo general, en agua fría o por medio de rocío de agua.

#### **b). Proceso de Envejecido**

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

La primera teoría del proceso de envejecimiento establecía que la fase en exceso sale de la solución como partículas finas submicroscópicas, muchas de las cuales se ubican en los planos de deslizamiento. Se consideró que estas partículas tenían una acción clave, interfiriendo así con el movimiento a lo largo de los planos de fácil deslizamiento y aumentando de este modo la resistencia y la dureza.

Estudios posteriores han permitido comprender mejor el proceso de endurecimiento por envejecimiento. El mejoramiento de una aleación, que se puede dar en un tratamiento térmico se debe no sólo a la presencia de un precipitado, sino también a la distribución uniforme de un precipitado submicroscópico finamente dispersado y a la distorsión de la estructura reticular por aquellas partículas antes de que alcancen un tamaño visible.

La solubilidad de los elementos aleantes en el magnesio es escasa, por lo tanto su grado de endurecimiento por solución sólida es limitado.

## 1.8 EXTRUSIÓN

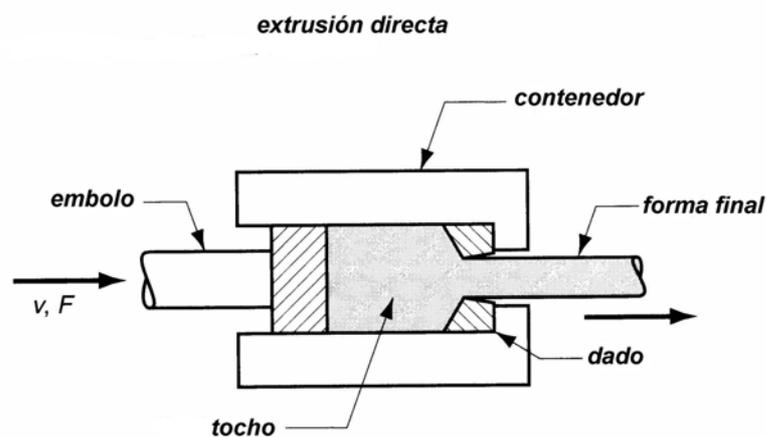
Es un proceso de conformado por compresión, en el cual el metal al que se le quiere dar forma es forzado a fluir a través de la abertura de un dado para obtener el perfil deseado. La extrusión data de 1800 en Inglaterra, durante la revolución industrial, cuando ese país lideraba al mundo en innovaciones tecnológicas. La invención consistió en el desarrollo de la primera prensa hidráulica para extruir tubería de plomo. Un avance importante se dio en Alemania en 1890, cuando se construyó la primera prensa horizontal para extruir metales con puntos de fusión mayores al del plomo.

Las ventajas que ofrece este proceso son: 1).- Se puede obtener una variedad de formas, especialmente con la extrusión en caliente, 2).- la estructura granular y propiedades de resistencia se ven beneficiadas en la extrusión en frío y a medianas temperaturas; 3).- se pueden obtener tolerancias muy reducidas, especialmente con la extrusión en frío, y 4).- en algunas operaciones de extrusión se desperdicia muy poca o ninguna cantidad de metal.

Industrialmente, la extrusión se clasifica de varias maneras comparando su configuración física, por medio de la cual se identifican dos tipos principales: extrusión directa y extrusión indirecta. Otra clasificación se hace mediante su temperatura de trabajo: extrusión en frío, tibio y en caliente. Finalmente, la extrusión se lleva a cabo ya sea como un proceso continuo o un proceso discreto.

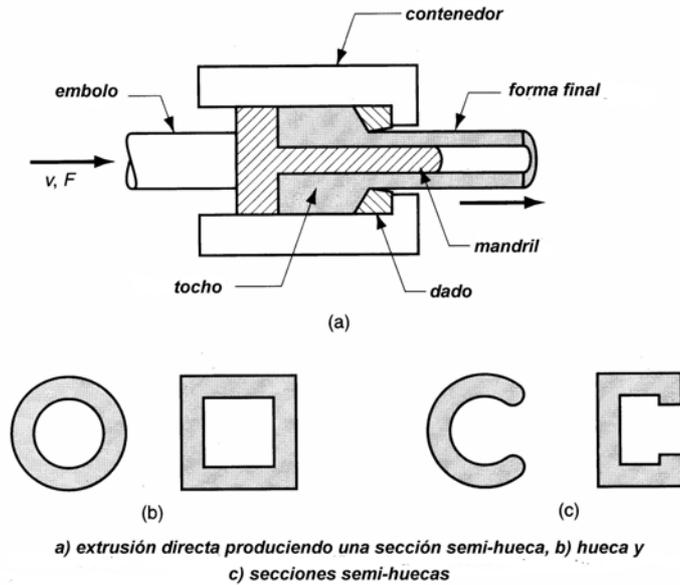
La extrusión directa se muestra en la figura 1.8.1. Un tocho (de material regularmente de forma cilíndrica) de metal se carga en un contenedor, y un émbolo o vástago comprime el material, forzándolo a pasar por una o varias aberturas de un dado situado al final del contenedor. Conforme el émbolo se acerca al dado, una pequeña porción del tocho se mantiene, pues no puede atravesar la abertura

del dado. Esta porción extra, llamada tope, se separa del producto extruido cortándolo en la salida del dado. Un problema de la extrusión directa es la fricción que existe entre la superficie de trabajo y las paredes del contenedor, al tiempo que el tocho es forzado a deslizarse través de la apertura del dado. Esta fricción causa un incremento sustancial en la fuerza requerida en el émbolo para la extrusión directa. En la extrusión en caliente, el problema de la fricción se agrava por la presencia de una capa de óxido formada en la superficie del tocho.



**Figura 1.8.1.- Proceso de extrusión directa.**

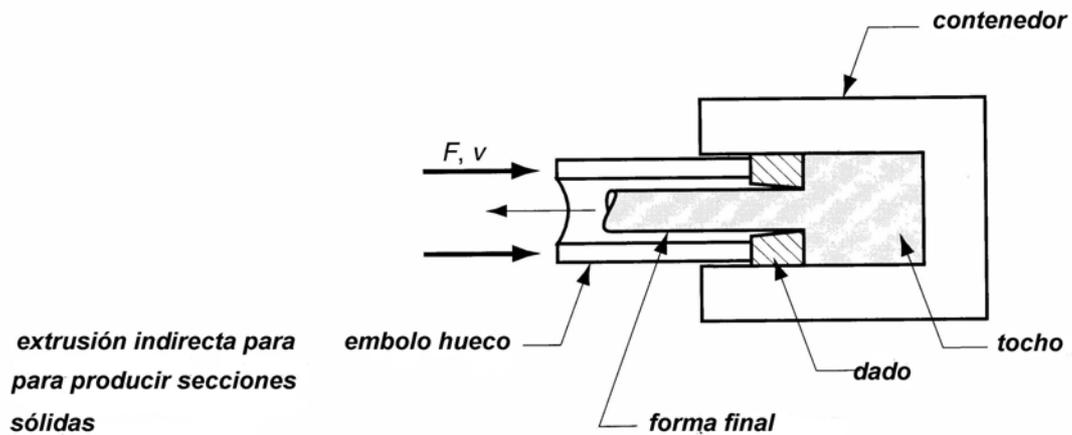
Secciones huecas son posibles en la extrusión directa por el proceso mostrado en la figura 1.8.2. El tocho inicial se prepara con un hueco paralelo a su eje. Esto permite pasar un mandril pegado al émbolo. Al tiempo que el tocho se comprime, se fuerza al material a fluir a través del claro entre el mandril y la abertura del dado. La sección que resulta es tubular. Secciones semi-huecas se extruyen usualmente de la misma manera.



**Figura 1.8.2.- Proceso de extrusión directa, secciones semi-huecas y huecas.**

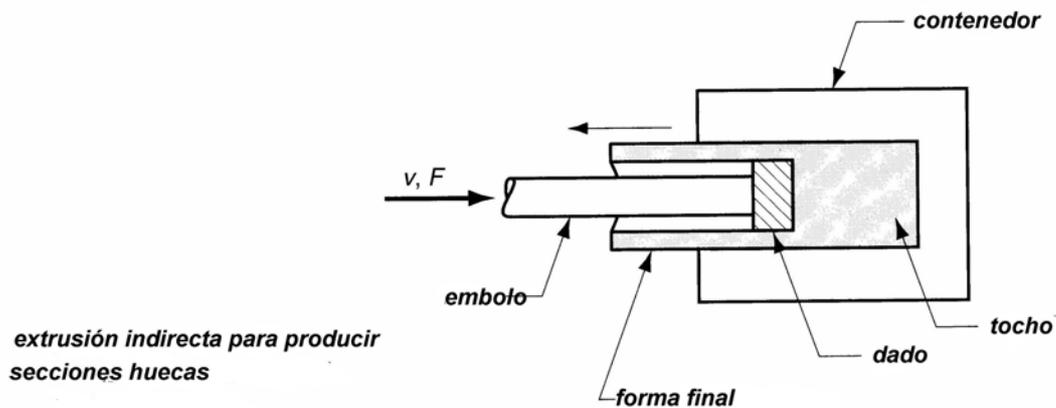
La forma final depende de la forma de la abertura del dado. Se pueden lograr una variedad infinita de formas finales en la extrusión directa.

En la extrusión indirecta, como se muestra en la figura 1.8.3, el dado se monta en el émbolo en vez de uno de los extremos del contenedor. Como el émbolo penetra el material, éste es forzado a fluir a través del claro en dirección opuesta al movimiento del émbolo. Ya que el material no es forzado a tener movimiento relativo con el contenedor, no existe fricción en las paredes del contenedor, y la fuerza en el émbolo es por lo tanto menor que en la extrusión directa. Se imponen limitaciones para la extrusión indirecta por la menor rigidez del émbolo hueco y la dificultad de soportar el producto extruido al momento que sale del dado.



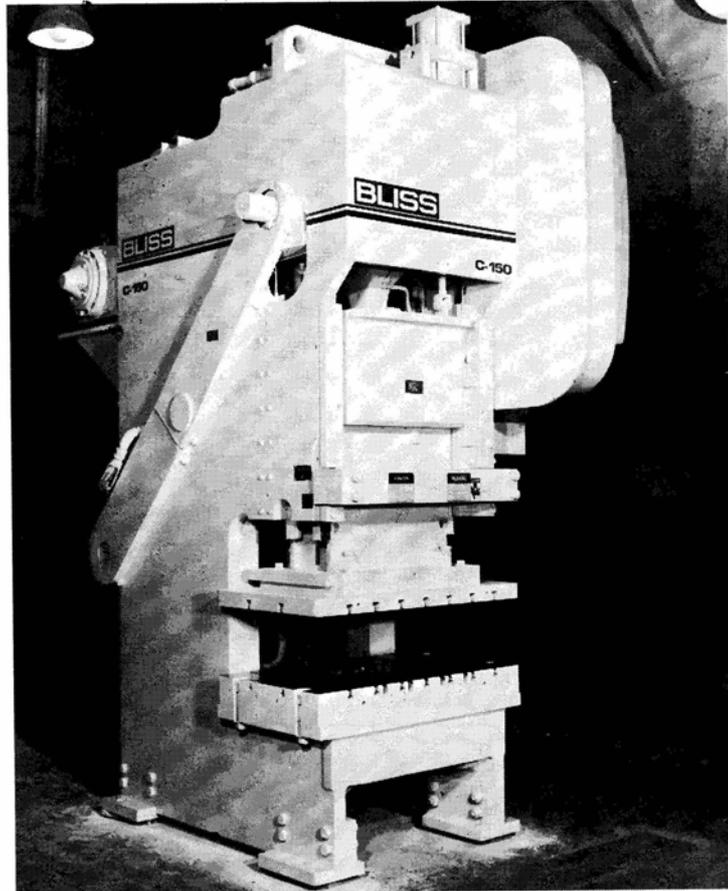
**Figura 1.8.3.-** *Proceso de extrusión indirecta, para secciones sólidas.*

También se pueden producir secciones huecas con la extrusión indirecta como se muestra en la siguiente figura 1.8.4. El émbolo se presiona dentro del tocho, forzando al material a fluir alrededor del émbolo y tomar una forma de copa.



**Figura 1.8.4.-** *Proceso de extrusión indirecta para producir secciones huecas.*

A continuación se presenta una prensa horizontal vertical industrial para lograr formas extruidas de aluminio.



*Prensa para extrusión directa industrial cortesía de Aluminium Company of America*

La extrusión se puede realizar ya sea en frío o en caliente, dependiendo del material y a la cantidad de deformación a la que esté sujeta durante la extrusión. Los metales que se extruyen en caliente incluyen al aluminio, cobre, magnesio, zinc, y sus aleaciones. Aunque estos metales pueden extruirse en frío. Los aceros usualmente se extruyen en caliente, sin embargo los grados mas dúctiles y suaves se extruyen algunas veces en frío.

La extrusión en caliente involucra el calentamiento previo del tocho a una temperatura por encima de su temperatura de recristalización. Esto reduce su resistencia e incrementa su ductilidad permitiendo mayor reducción de tamaño y complejidad en la forma final. Las ventajas adicionales son un menor requerimiento de fuerza en el émbolo, incremento en la velocidad de extrusión y reducción del flujo granular característico en el producto final.

La extrusión en frío o a temperatura ambiente y la extrusión en tibio se utilizan generalmente para producir partes discretas dándoles un acabado final o casi final.

Algunas de las ventajas de la extrusión en frío incluyen el incremento en la resistencia del material extruido debido al endurecimiento por deformación, tolerancias más precisas, mejor acabado superficial, ausencia de capas de óxido.

# CAPÍTULO II

## TRATAMIENTO TÉRMICO DE ENVEJECIDO

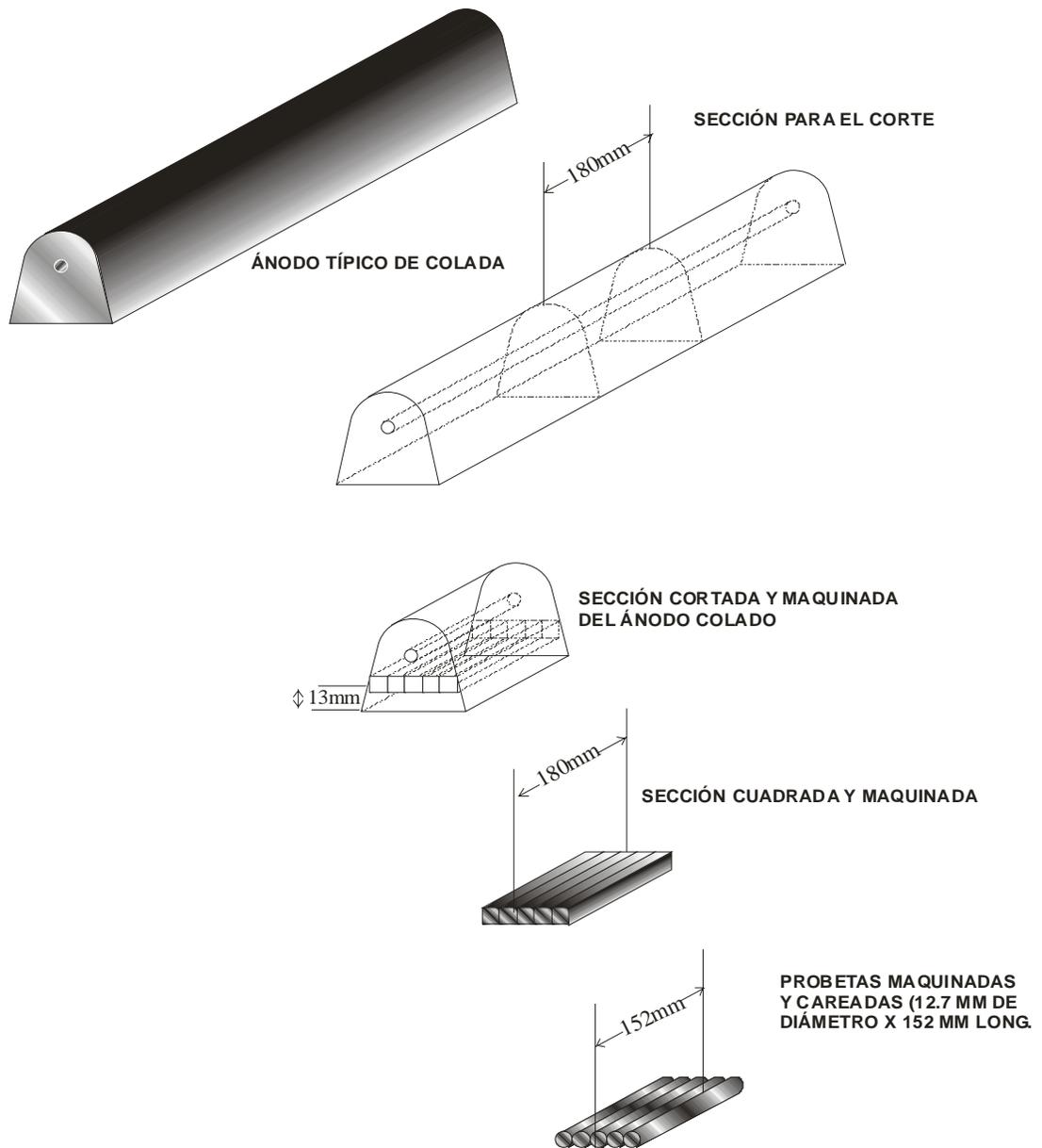
### 2.1 Procedimiento de maquinado de los ánodos de Mg.

El procedimiento del maquinado se hizo con base a las recomendaciones de la Norma ASTM G97-97 (ver Fig.2.1.1). Las probetas se obtienen del ánodo a unos 13 mm aproximadamente del borde inferior. Las probetas fueron maquinadas del lingote, teniendo éstas las siguientes dimensiones: 180 mm de longitud y 16 mm de sección cuadrada. La sección cuadrada se maquinó hasta obtener un diámetro de 12.7 mm en las probetas, durante el maquinado en el torno se manejó una velocidad de 800 rpm, una rapidez 0.5mm / revolución, y una profundidad de corte de 1.9 mm o menos. Al final las probetas se maquinaron hasta 152 mm de longitud dándole un acabado fino. Es importante mencionar que durante el maquinado de las probetas se calienta el ánodo de Mg puede afectar la microestructura de los ánodos. Para ello se basa en la norma ANSI / NFPA 480 para un manejo adecuado de los ánodos de Mg.

### 2.2 Tratamiento térmico de envejecido

**El tratamiento del envejecido se hizo de la siguiente manera:**

- En primer lugar se solubilizaron a 300 °C y 400 °C, posteriormente se templaron en agua fría con el fin de eliminar los posibles precipitados formados en el límite de grano.
- En el caso de la temperatura de solubilización de 300 °C, se sometió a un tratamiento de envejecido de 150 °C.
- Para el caso de la temperatura de 400 °C, se sometió a un tratamiento de 250 °C.



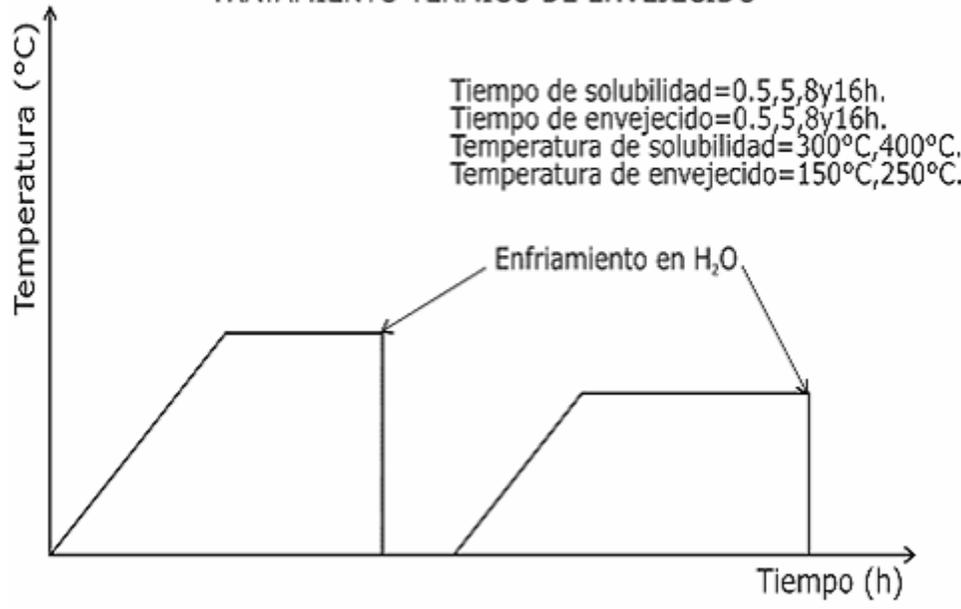
**Figura 2.1.1.- Preparación de las probetas a partir del ánodo Magnesio de colada.**

En la tabla 2.1.2, presenta los diversos tratamientos térmicos realizados a los ánodos de Magnesio de colada bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura y en la figura 2.1.3 se presentan los procesos de ciclo térmico de solubilización y envejecido:

**Tabla 2.1.2.- Tratamiento térmico de Envejecido a los ánodos de Magnesio.**

ÁNODO	TRATAMIENTO	TEMPERATURA °C	TIEMPO (h)
E5400	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	400 250	0.5
E5H400	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	400 250	5.0
E8400	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	400 250	8.0
E16400	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	400 250	16.0
E5H300	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	300 150	5.0
E5300	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	300 150	0.5
E8300	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	300 150	8.0
E16300	SOLUBILIZACIÓN ENVEJECIDO	300 150	16.0

### TRATAMIENTO TERMICO DE ENVEJECIDO



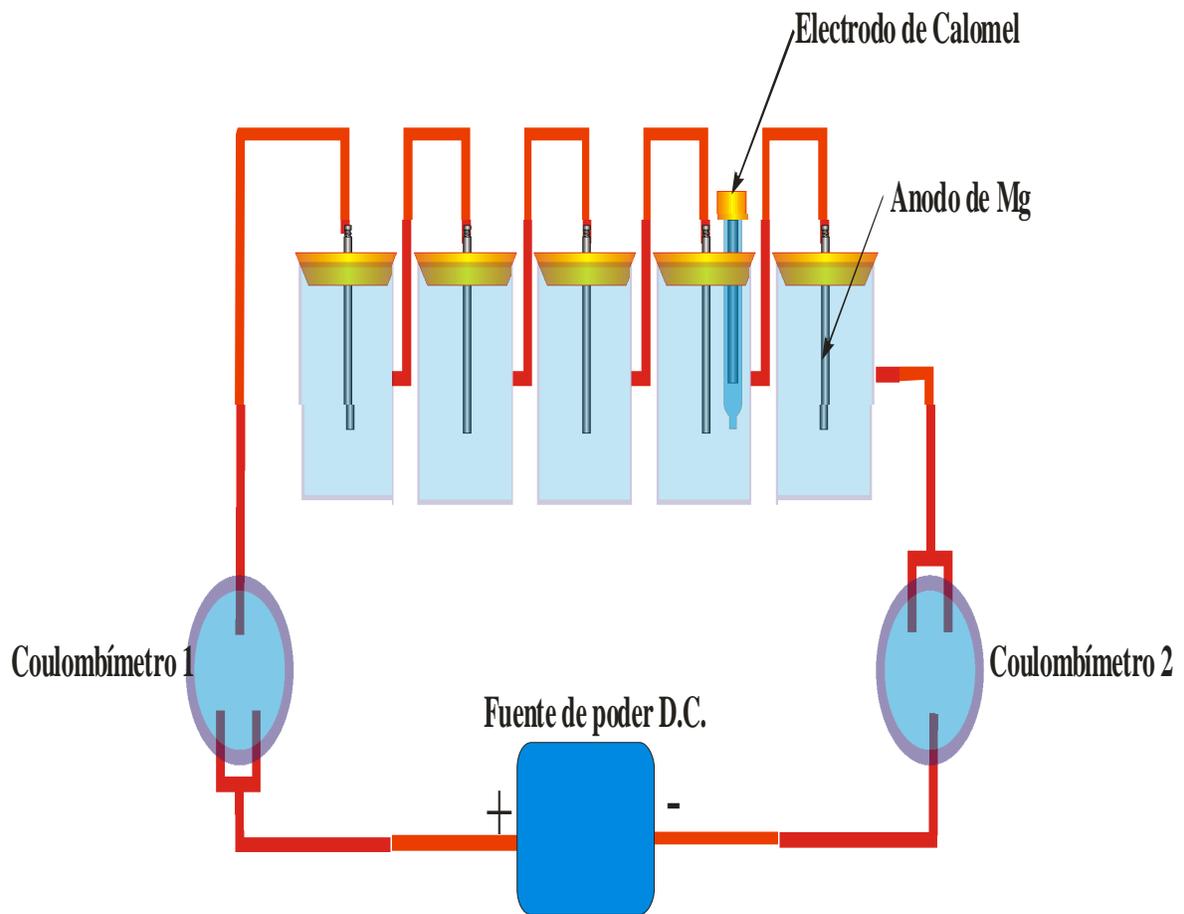
*Figura 2.1.3.- Curva de enfriamiento para el envejecido de los ánodos galvánicos de Magnesio.*

### **2.3 Metalografía de los ánodos galvánicos de Mg.**

Se cortaron cilindros de 1 cm de altura transversalmente de los ánodos de Mg de llegada, tratados térmicamente y extruídos; desbastando hasta lija 600, posteriormente se pulieron las probetas a espejo con abrasivos de alúmina con tamaños de partícula 1 a 0.05  $\mu\text{m}$ , al final se hace ataque químico con Nital 2, 1-5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado en 100 ml de etanol con tiempo de 20 a 30 segundos, con el propósito de revelar la microestructura. Asimismo se busca determinar la distribución, cantidad y tamaño de grano y presentes precipitados de Fe-Mn, y estudios de microanálisis mediante de Espectroscopía de difracción de rayos "X" (EDAX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

### **2.4 Pruebas electroquímicas**

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo para la evaluación de la eficiencia de los ánodos galvánicos de Mg, bajo la norma ASTM G97-97<sup>(x)</sup> durante 14 días (ver Fig. 2.3.1), se utilizó una fuente de poder de corriente constante marca VIMAR y simultáneamente se hicieron mediciones de impedancia. Los intervalos de frecuencia fueron de 100 mHz hasta 10 Khz. Sin embargo, cabe mencionar que se intentó correr las pruebas a frecuencias menores presentando distorsiones, de lo cual no era posible interpretar los diagramas de impedancia.



**Figura 2.4.1 - Celda electroquímica utilizada para la evaluación de eficiencia bajo norma ASTM G97-97 para ánodos galvánicos de Magnesio.**

# CAPÍTULO III

## 3.1 Resultados experimentales y discusión

En la tabla 3.1.1 se reportan los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos para la evaluación de la eficiencia bajo la norma ASTM G97-97 de los ánodos galvánicos de Mg sometidos a tratamiento térmico. En las figuras 3.1.2 y 3.1.3 muestran la variación de la eficiencia electroquímica en función del tiempo de tratamiento de envejecidos.

**Tabla 3.1.1.- Eficiencias electroquímicas para los ánodos galvánicos de Magnesio sometidos a tratamiento térmico.**

ÁNODO	TRATAMIENTO TÉRMICO	EFICIENCIA %
LLEGADA	NINGUNO	45.73
E5300	Tratamiento de solubilización a 300 °C Envejecido por 0.5 horas a 150 °C	52.77
E5H300	Tratamiento de solubilización a 300 °C Envejecido por 5.0 horas a 150 °C	60.77
E8300	Tratamiento de solubilización a 300 °C Envejecido por 8.0 horas a 150 °C	63.85
E16300	Tratamiento de solubilización a 300 °C Envejecido por 16.0 horas a 150 °C	56.43
E5400	Tratamiento de solubilización a 400 °C Envejecido por 0.5 horas a 250 °C	47.50
E5H400	Tratamiento de solubilización a 400 °C Envejecido por 5.0 horas a 250 °C	23.50
E8400	Tratamiento de solubilización a 400 °C Envejecido por 8.0 horas a 250 °C	33.05
E16400	Tratamiento de solubilización a 400 °C Envejecido por 16 horas a 250 °C	22.98

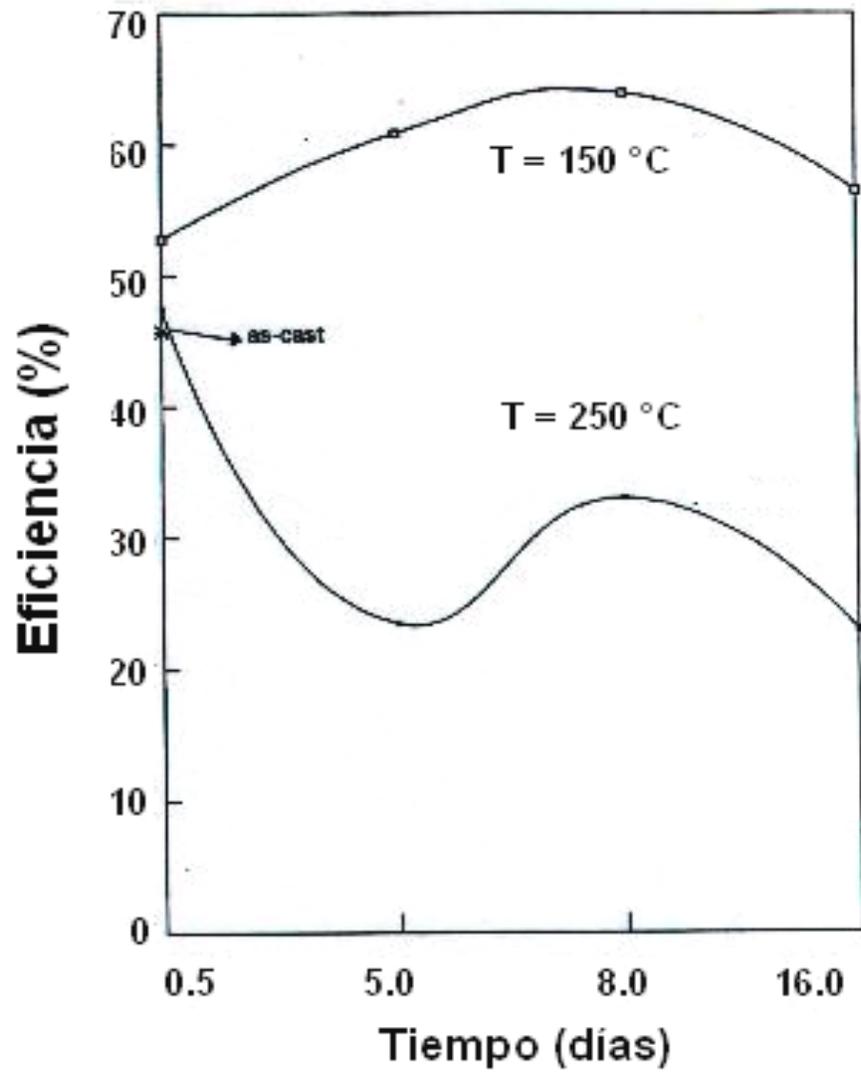


Figura 3.1.2.- Porcentaje de eficiencia vs. tiempo de tratamiento (h).

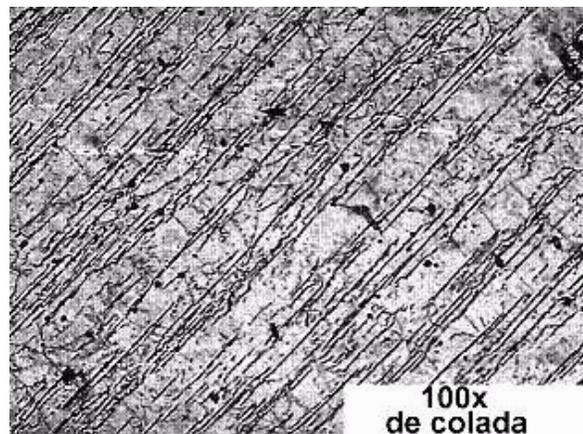
En la tabla 3.1.3 se reportan los parámetros microestructurales de los ánodos galvánicos de magnesio tratados térmicamente y extruídos

Tipo de Tratamiento	Tamaño de grano columnar en promedio ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de grano en promedio ( $\mu\text{m}$ )	Morfología	Composición de la partícula (EDAX)
Ninguno	100-160	-----	Esférica irregular	Fe- Mn (rica en Fe)
Envejecido	180-250	-----	Esférica	Mg-Al, Fe-Mn
Extruído	a 200 °C (grano recristalizado)	20	Granos fibrosos deformados (alargados)	
	a 300 °C	520	granos deformados	

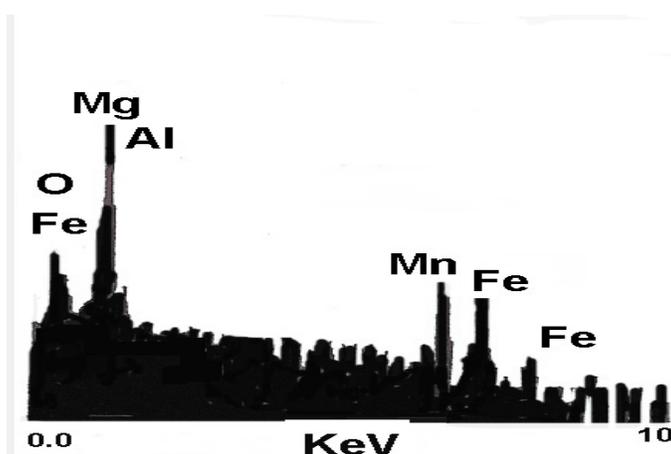
***Tabla 3.1.3- Parámetros microestructurales de los ánodos de Mg, después de los tratamientos de envejecidos y extruídos.***

### 3.2 Ánodo de llegada

La figura 3.2.1 representa la microestructura de un ánodo de llegada, en la cual se puede observar que presenta granos columnares con partículas insolubles de un intermetálico Fe-Mn como lo muestra el microanálisis efectuado (Fig. 3.2.2). Dichas partículas o precipitados se encuentran localizados en los límites de grano, lo cual provoca la formación de micropilas, es decir, que el intermetálico Fe-Mn está como el precipitado ya mencionado en los límites de grano, dando como resultado la baja eficiencia del ánodo de Mg.



*Figura 3.2.1.- Ánodo galvánico de Magnesio de llegada.*



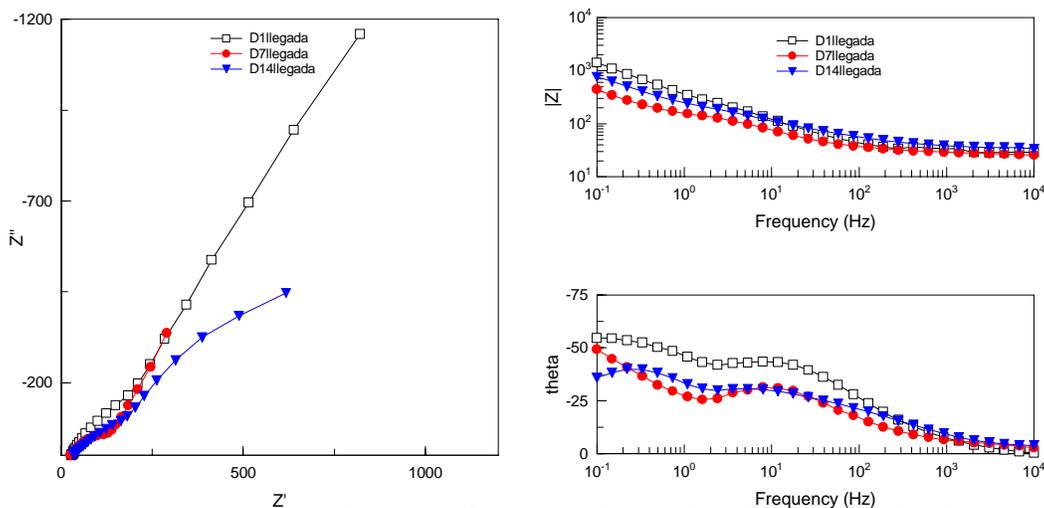
*Figura 3.2.2.- Patrón EDX de una partícula de Fe-Mn de aproximadamente 10 μm rodeada de Mn segregado en el límite de grano. Este microanálisis corresponde a un ánodo de llegada sin tratamiento térmico.*

Para los casos que presentan corrosión localizada, los resultados de la técnica de impedancia electroquímica resultan difíciles de interpretar, ya que los valores de capacitancia son altos, y estos no varían considerablemente, desde el primer día hasta el final del ensayo.

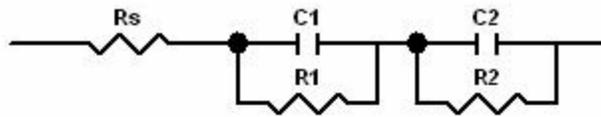
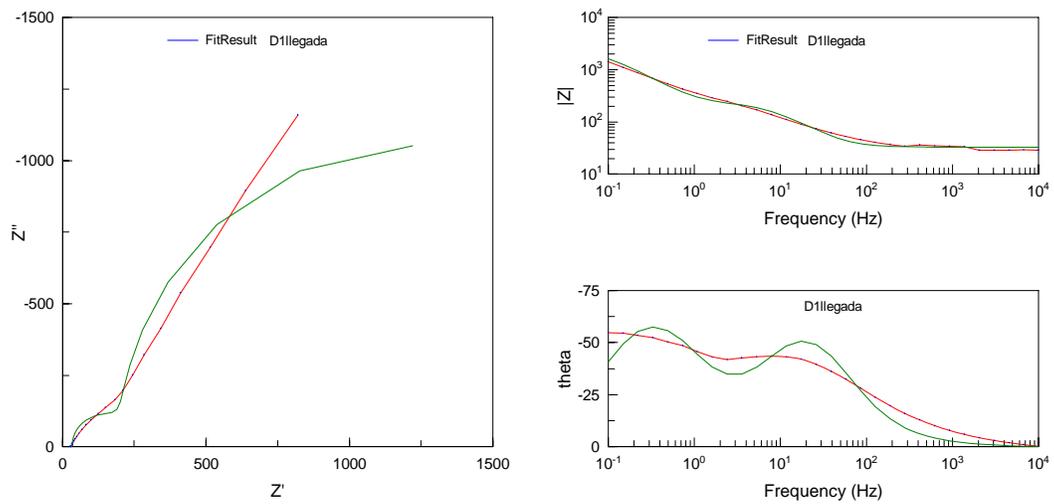
Al observar el diagrama de Nyquist (Fig. 3.2.3), se puede apreciar que al del ensayo da un valor de  $1000 \Omega$  (1<sup>er</sup> día) a  $400 \Omega$  (7<sup>o</sup> día), volviendo a incrementar a  $700 \Omega$  al final del ensayo. Esto podría ser un inicio de que la capa de  $Mg(OH)_2$  se esté formando y desprendiendo durante toda la prueba.

Es relevante señalar que tal como se observa en la figura 3.2.3 en el diagrama de Bode y en de ángulo de fase después de 14 días de transcurrida la prueba se presenta una sola constante de tiempo, aproximadamente de  $1 \text{ Hz}$  y  $45^\circ$  respectivamente, lo cual podría ser atribuirse a la consolidación de la película de  $Mg(OH)_2$ .

En la figuras 3.2.4, 3.2.5 y 3.2.6 se presentan las simulaciones correspondientes al ánodo de llegada

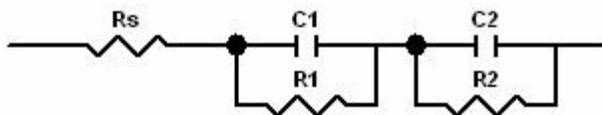
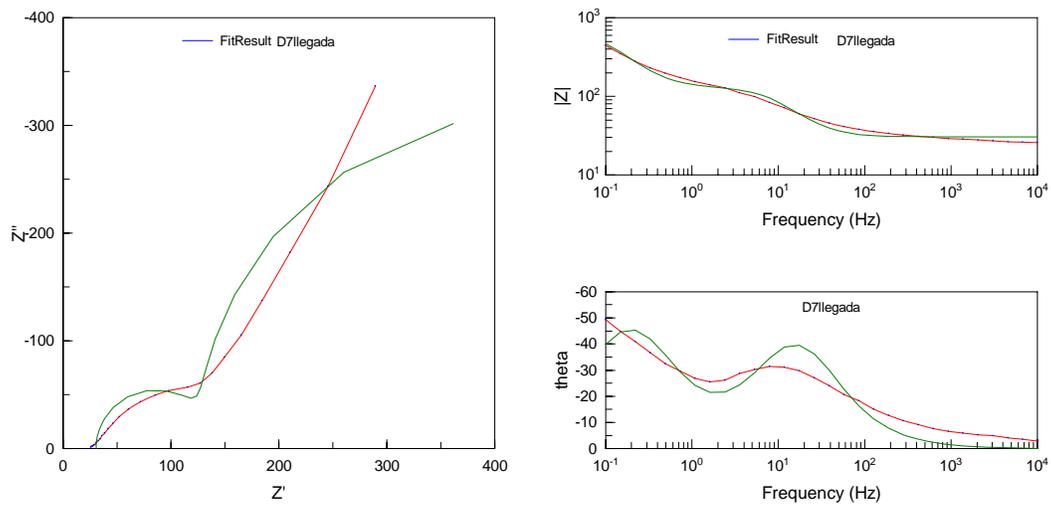


**Figura 3.2.3.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio de colada.**



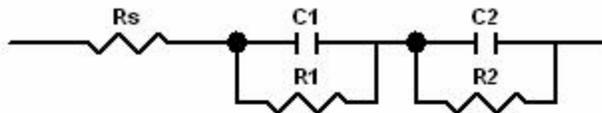
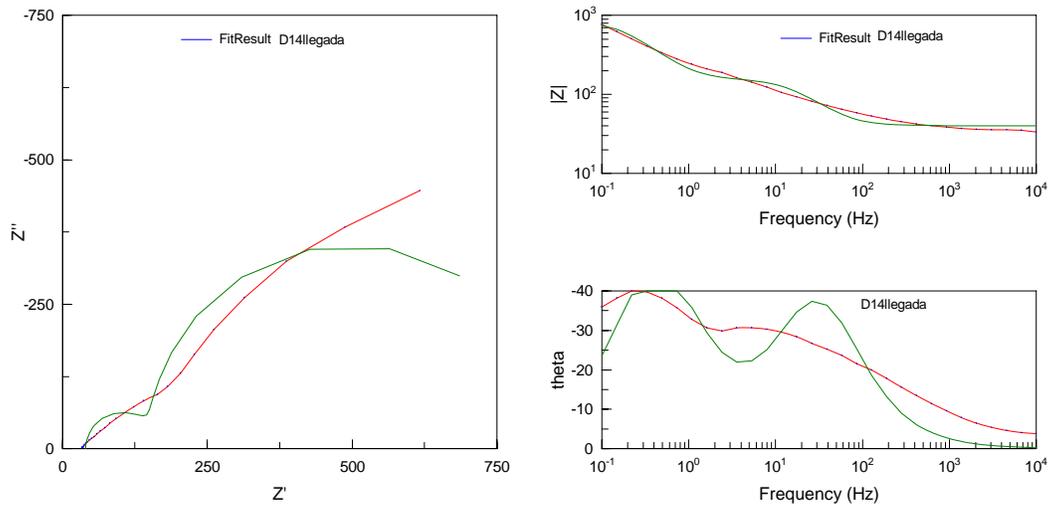
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
$R_s$	Free(+)	32.96	0.99791	3.0276
$C_1$	Free(+)	0.00012198	8.2818E-6	6.7895
$R_1$	Free(+)	167.8	12.008	7.1561
$C_2$	Free(+)	0.0007798	4.5987E-5	5.8973
$R_2$	Free(+)	2100	241.92	11.52

**Figura 3.2.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1er día de un ánodo de Ilegada.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	30.63	0.81414	2.658
C1	Free(+)	0.00021244	1.5438E-5	7.267
R1	Free(+)	95.64	5.3626	5.6071
C2	Free(+)	0.003283	0.00023074	7.0283
R2	Free(+)	619.5	88.425	14.274

**Figura 3.2.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo de llegada.**

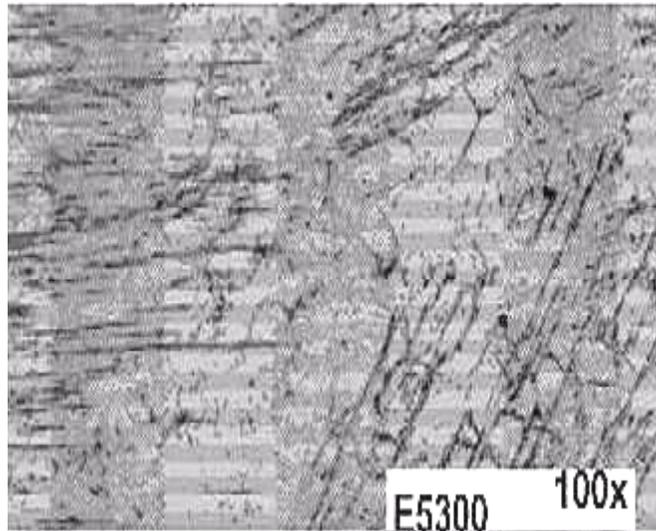


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	40.19	1.3733	3.417
C1	Free(+)	9.3403E-5	8.9268E-6	9.5573
R1	Free(+)	108.6	7.7602	7.1457
C2	Free(+)	0.0012606	0.0001011	8.02
R2	Free(+)	702.1	67.973	9.6814

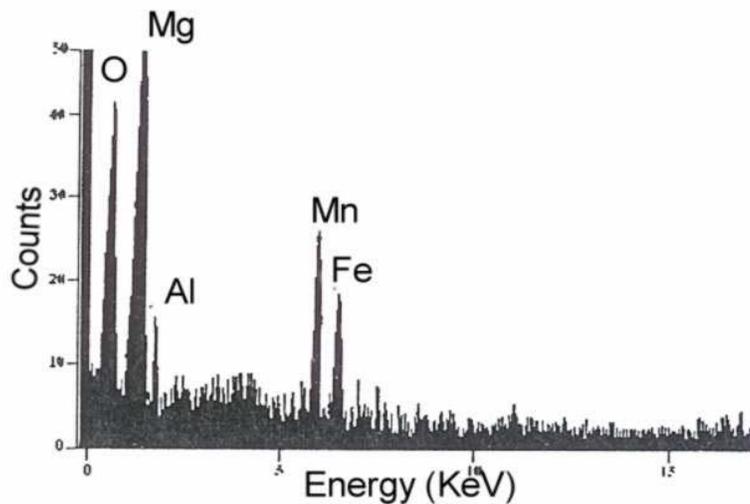
**Figura 3.2.6.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo de llegada.**

### 3.3 Ánodo de Mg envejecido por 0.5 h a 150 °C

La figura 3.3.1 presenta una microestructura en donde se observan algunos precipitados de Mn, y muy poco de Fe. Estos precipitados, como se pueden ver, presentan granos muy finos distribuidos en toda la matriz del grano columnar. El microanálisis (ver figura 3.3.2) indica una segunda fase de Mn segregado alrededor de estos precipitados por lo que se podría comentar que el Mn al segregarse en la matriz provoca que el Fe sea más soluble en Mn. Al final se forma una solución sólida, logrando eliminar los efectos nocivos de manera clara, aumentando la eficiencia electroquímica (52.77 %).



*Figura 3.3.1.- Ánodo de Magnesio con tratamiento de envejecimiento por 0.5 h a 150 °C.*

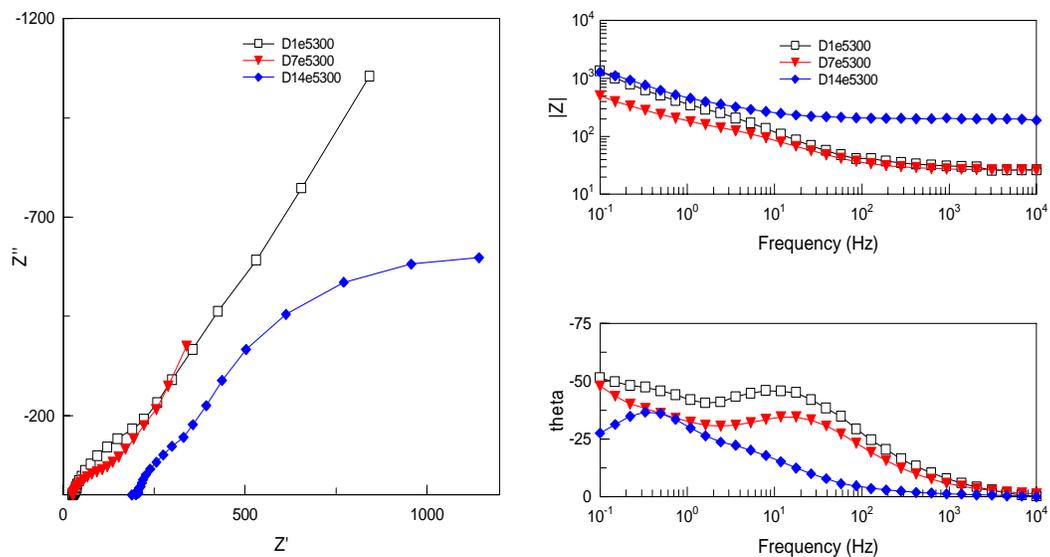


**Figura 3.3.2.- Patrón de microanálisis (EDX) obtenido en un ánodo de Mg envejecido a 150 °C por 0.5 h.**

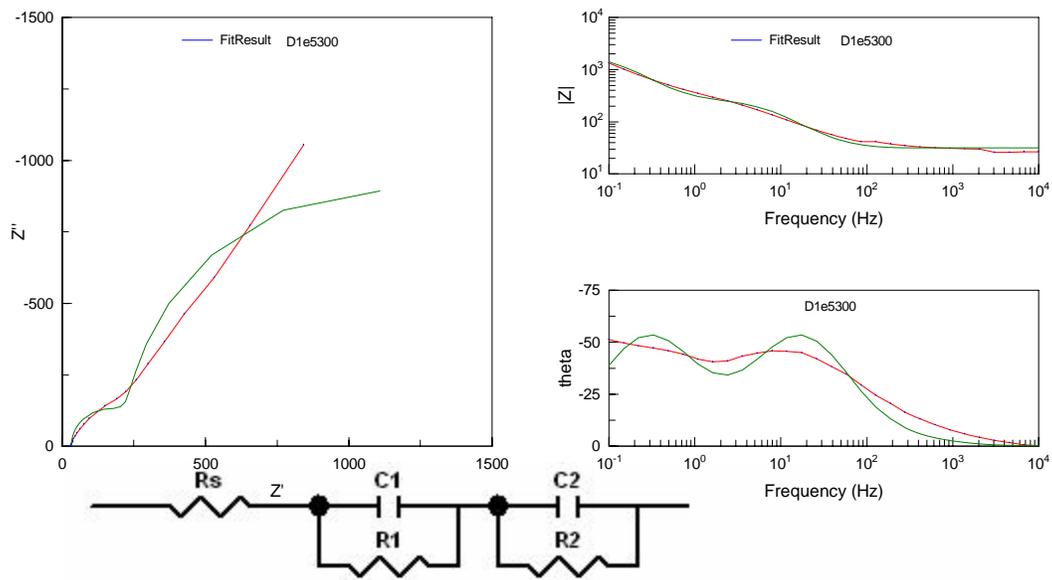
Para el caso del ánodo envejecido a 150°C por 0.5 h presentan resultados de impedancia similares al de llegada probablemente por el poco tiempo de tratamiento térmico, desde el 1<sup>er</sup> día de la prueba que pasa un valor un poco mayor de 1000  $\Omega$  a un valor también un poco mayor de 400  $\Omega$  al 7° día, volviendo a incrementar cerca de 1000  $\Omega$  al final del ensayo. Esto sería también un indicio que la capa de Mg (OH)<sub>2</sub> está sufriendo modificación durante todo el ensayo.

Cabe señalar que tal como se observa en la figura 3.3.3 en el diagrama de Bode y ángulo de fase después del ensayo transcurrido, asimismo se presenta nada más una constante de tiempo, por arriba de 60° y una frecuencia de 1 Hz lo cual podría atribuirse a la consolidación de la capa de Mg (OH)<sub>2</sub>.

En la figuras 3.3.4, 3.3.5 y 3.3.6 se presentan las simulaciones correspondientes al ánodo sometido a tratamiento de envejecido.

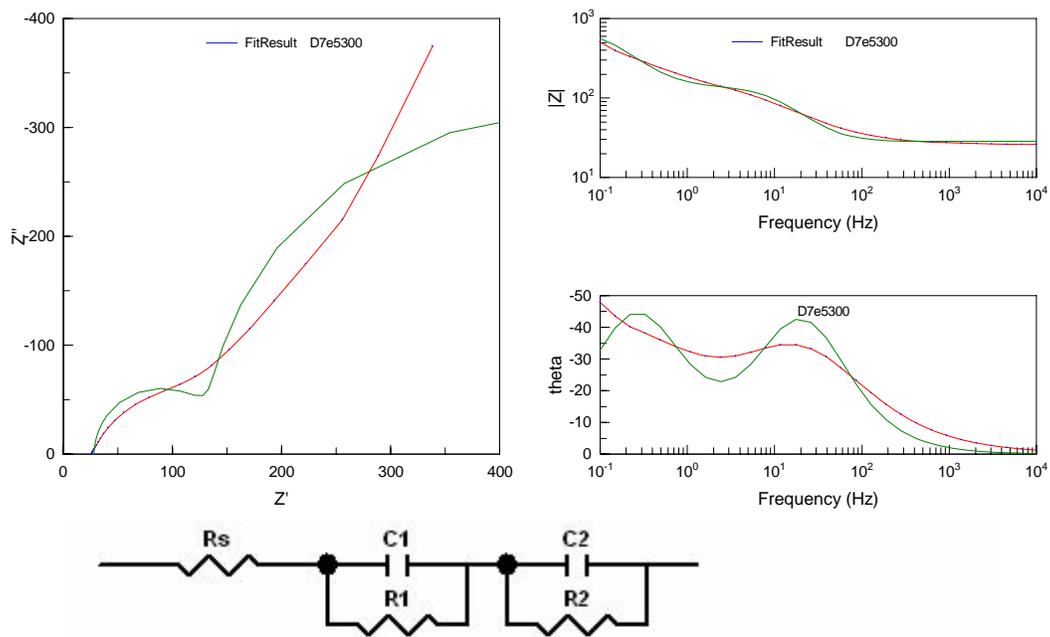


**Figura 3.3.3.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Mg solubilizado a 300 ° C y envejecido a 150 ° C por 0.5 h.**



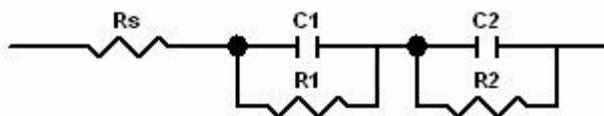
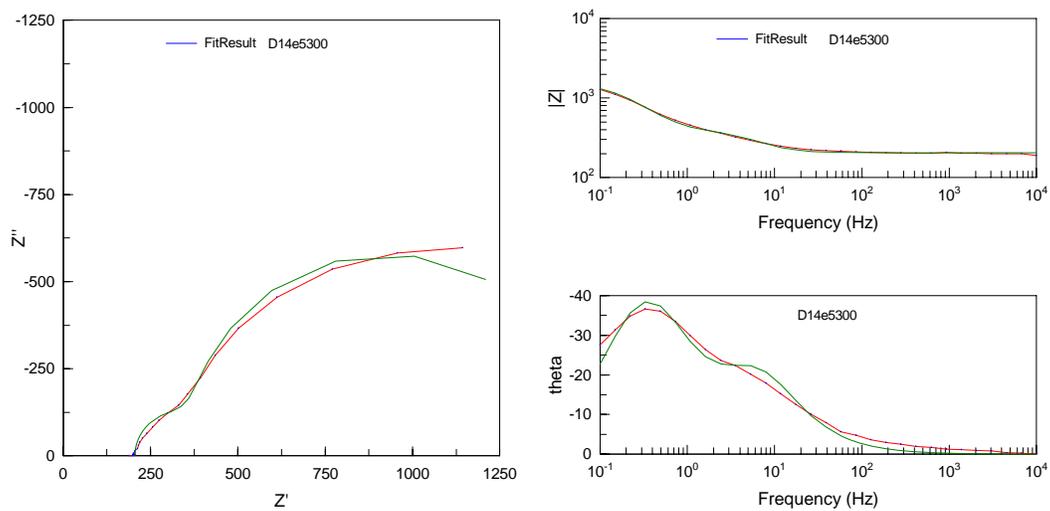
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	31.23	0.95158	3.047
C1	Free(+)	0.00013089	8.3865E-6	6.4073
R1	Free(+)	194.5	13.93	7.162
C2	Free(+)	0.00090214	6.0158E-5	6.6684
R2	Free(+)	1780	211.79	11.898

**Figura 3.3.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1er día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 150 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	28.44	0.76157	2.6778
C1	Free(+)	0.00016342	1.0803E-5	6.6106
R1	Free(+)	104.7	5.828	5.5664
C2	Free(+)	0.0023222	0.00016314	7.0252
R2	Free(+)	611.3	65.692	10.746

**Figura 3.3.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 150 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	204.8	1.5225	0.74341
C1	Free(+)	0.00020439	1.1302E-5	5.5296
R1	Free(+)	156.4	7.0994	4.5393
C2	Free(+)	0.00082339	2.3942E-5	2.9077
R2	Free(+)	1146	33.686	2.9394

**Figura 3.3.6.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 150 °C.**

### 3.4 Ánodo de Mg envejecido por 0.5 h a 250 °C

La figura 3.4.1 presenta una microestructura más afinada en comparación con el ánodo de Mg de llegada. Dentro del grano columnar se muestra se observan precipitados más pequeños distribuidos homogéneamente. Aun se puede observar que también hay precipitados relativamente grandes. Al analizar dichos precipitados, se encontró en su mayoría Mn y Si (Figura 3.4.2). Los precipitados observados se presentan de forma esférica, observarse en forma radial desde centro hacia fuera; también se observó que las partículas de Mn y Si disminuían en tamaño lo que al parecer la composición no es homogénea.

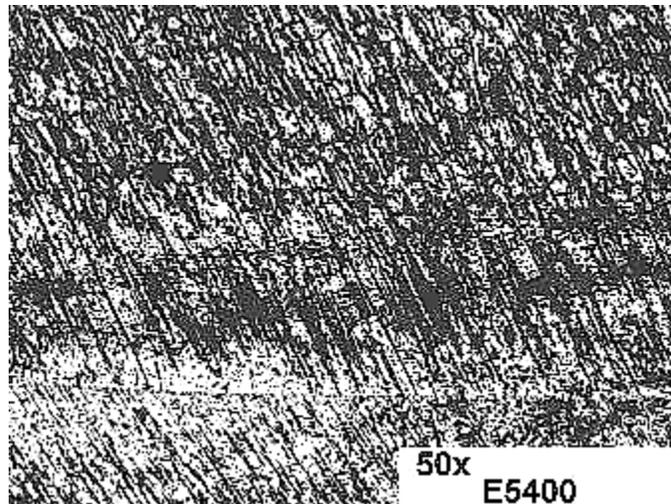
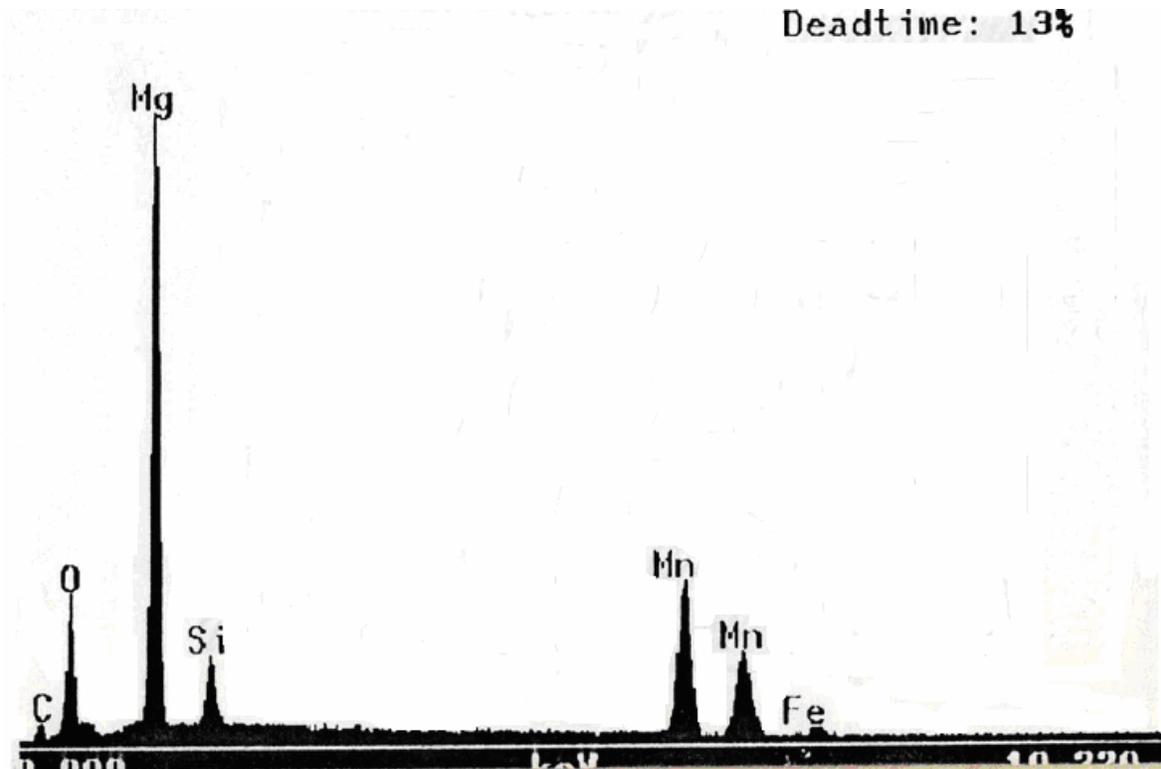


Figura 3.4.1.-Ánodo de Magnesio con tratamiento de envejecimiento por 0.5 h a 250 °C.



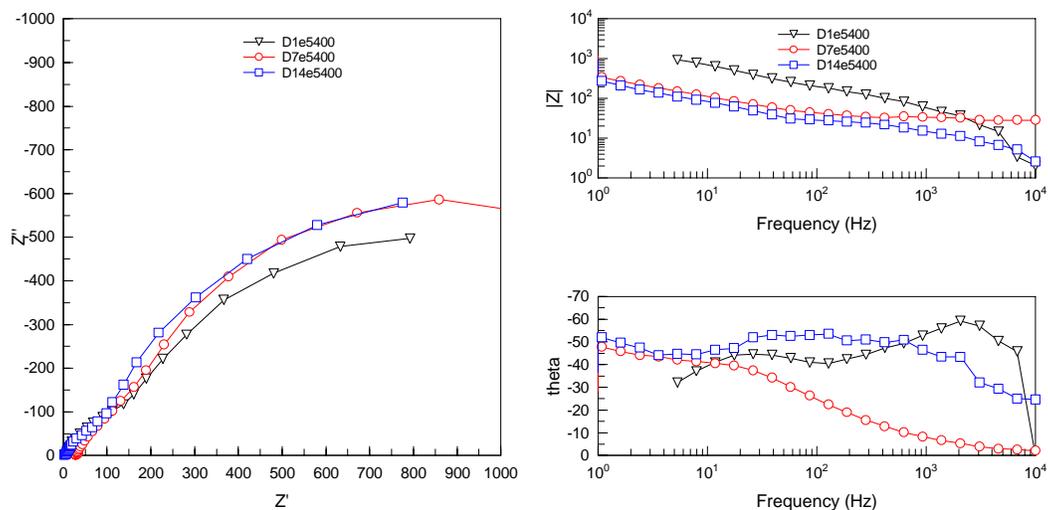
**Figura 3.4.2.- Patrón de microanálisis (EDX) obtenido en un ánodo de Mg envejecido a 250 °C por 0.5 h.**

Analizando el diagrama de Nyquist se forman semicírculos debido a la formación de productos de corrosión durante todo el ensayo, sin embargo, observando el ángulo de fase específicamente en los días 7 y 14 de la prueba posiblemente a bajas frecuencias no es muy claro que presente difusión, quizás con tiempos más largos. No obstante a bajas frecuencias aparentemente presenta capacitancia, lo cual muestra que hay una doble capa electroquímica.

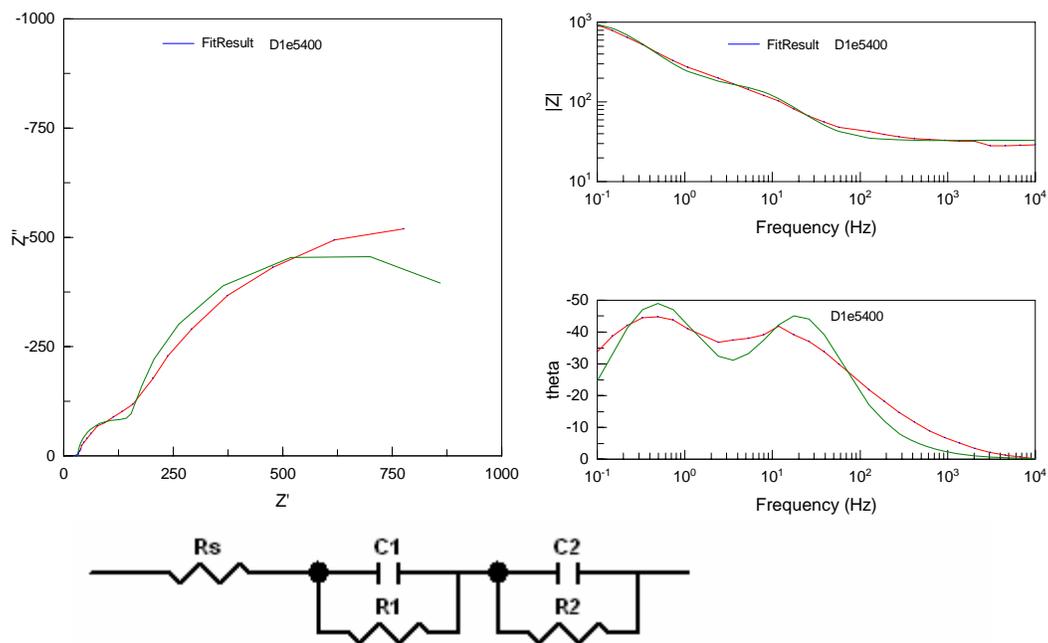
Los valores de Cdl aumentan durante el ensayo, lo cual demuestra una posible corrosión localizada, lo cual que el ánodo presentó baja eficiencia (47.5%).

En cuanto a los valores de Rp y Cp disminuyen debido a que los productos de corrosión se desprendieron o se disolvieron.

En la figuras 3.4.4, 3.4.5 y 3.4.6 se presentan las simulaciones correspondientes al ánodo sometido a tratamiento de envejecido.

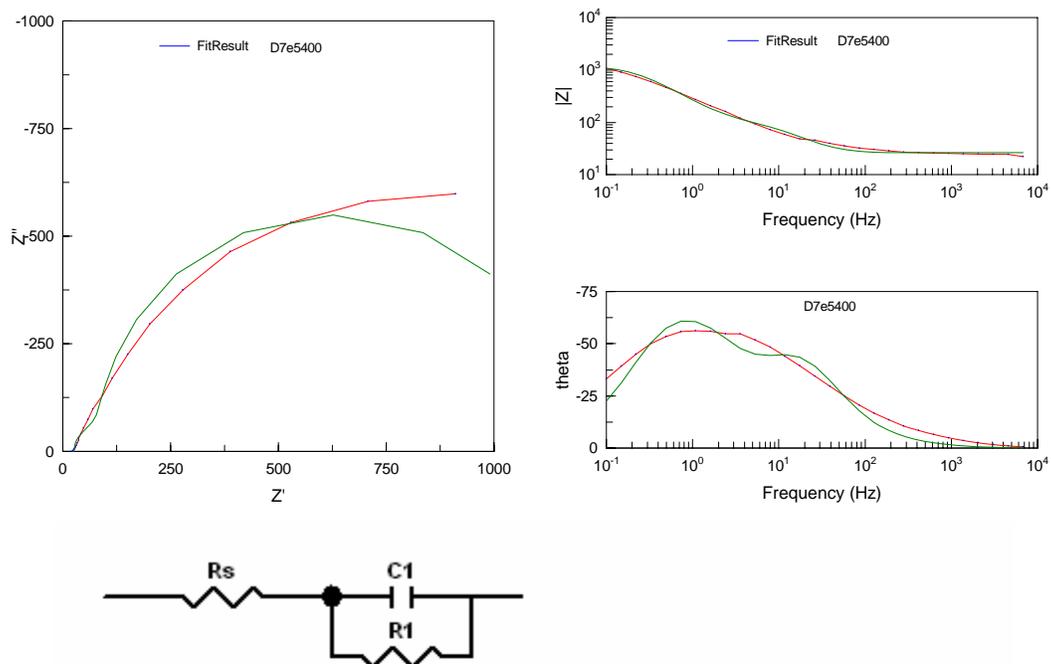


**Figura 3.4.3.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Mg solubilizado a 400 °C y envejecido a 250 °C por 0.5 h.**



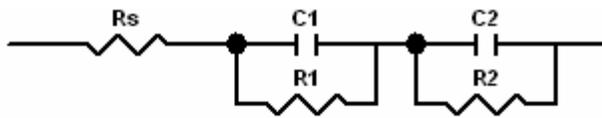
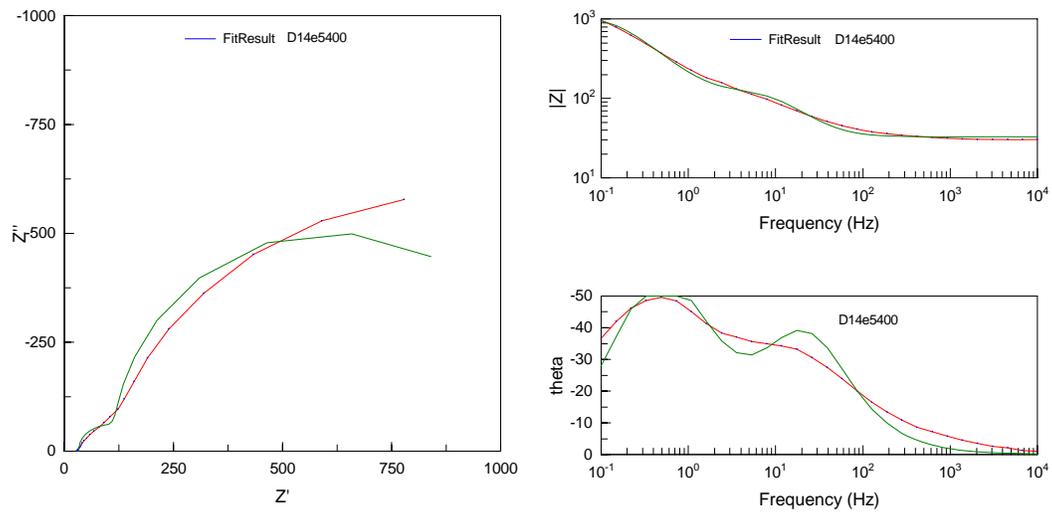
Element	Freedom	Value	Error	Error %
$R_s$	Free(+)	33.13	0.81906	2.4723
$C1$	Free(+)	0.00013466	8.4821E-6	6.2989
$R1$	Free(+)	123.3	7.6599	6.2124
$C2$	Free(+)	0.00095136	5.4773E-5	5.7573
$R2$	Free(+)	922.9	65.154	7.0597

**Figura 3.4.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 250 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	28.43	1.4087	4.955
C1	Free(+)	0.00042285	2.909E-5	6.8795
R1	Free(+)	935.9	87.299	9.3278

**Figura 3.4.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 250 °C.**

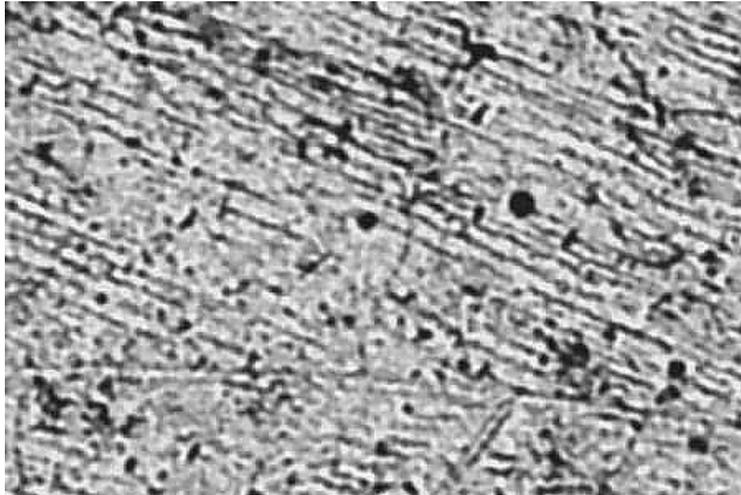


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	32.9	0.6648	2.0207
C1	Free(+)	0.00016984	1.0703E-5	6.3018
R1	Free(+)	81.96	4.6108	5.6257
C2	Free(+)	0.00097852	3.9466E-5	4.0332
R2	Free(+)	1000	57.519	5.7519

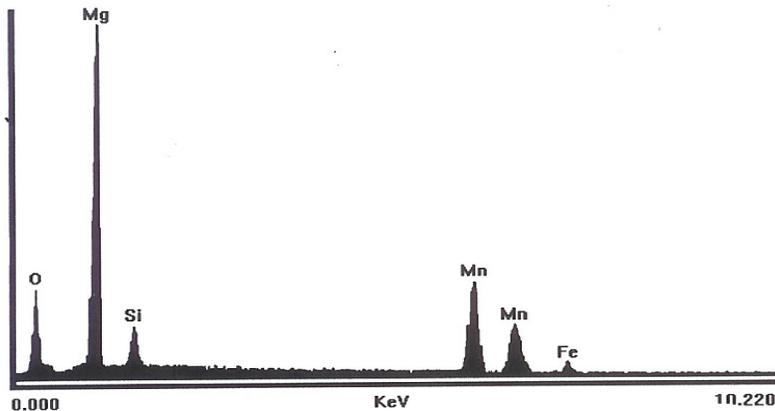
**Figura 3.4.6.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo envejecido por 0.5 h a 250 °C.**

### **3.5 Ánodos de Mg. envejecidos por 5 h a 150 °C**

En la figura 3.5.1 se observan precipitados que corresponden, según el microanálisis realizado en esta muestra (figura 3.5.2), a Mn, Si y menor cantidad de Fe. Dichos precipitados son muy finos y se distribuyen en toda la matriz del grano columnar. De acuerdo con el microanálisis se reportó una segunda fase de Mn segregado alrededor de estos precipitados, por lo que se podría pensar que el Mn, al segregarse por toda la matriz, provoca que el Fe sea más soluble al Mn que al Mg, pasando a solución sólida y de esta forma su efecto disminuye notoriamente y aumento de la eficiencia electroquímica (52.77%).



***Figura 3.5.1.- Ánodo de Magnesio con tratamiento de envejecimiento por 5 h a 150 °C.***



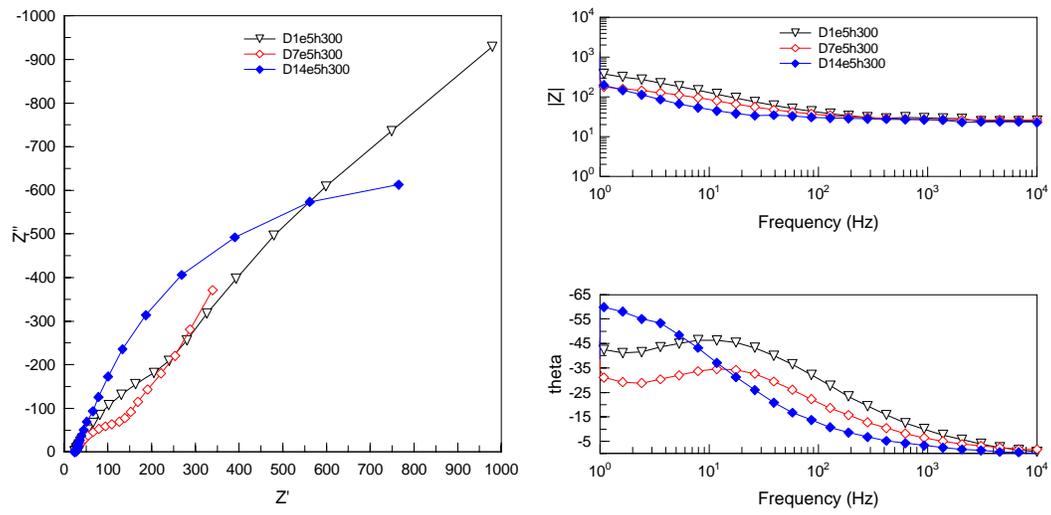
*Figura 3.5.2.- Patrón de microanálisis (EDX) obtenido en ánodos tratamiento térmico de envejecido por 5 h a 150 °C.*

Observando los diagramas de Nyquist de los días 1 y 7, presenta una línea recta lo que sería indicativo de una difusión.

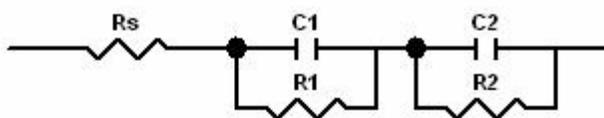
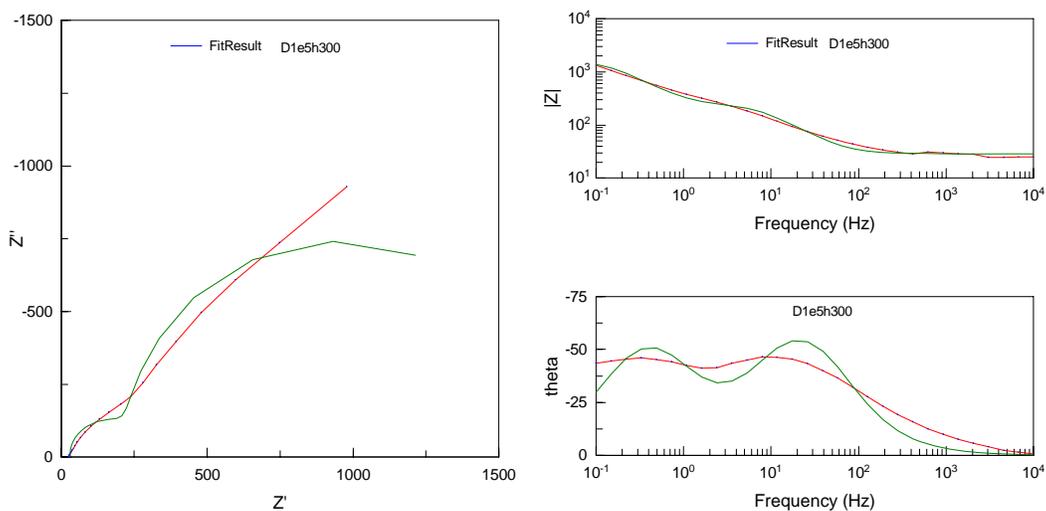
Por otro lado, para el día 14 presenta que posiblemente los productos de corrosión ya no son adherentes y cae debido a la gravedad.

Es importante comentar que el valor de la Capacitancia **Cdl**, disminuye en un orden de magnitud su valor con respecto al ánodo de llegada, corroborado con el aumento de la eficiencia electroquímica (60%).

En la figuras 3.5.4, 3.5.5 y 3.5.6 se presentan las simulaciones correspondientes al ánodo sometido a tratamiento de envejecido.

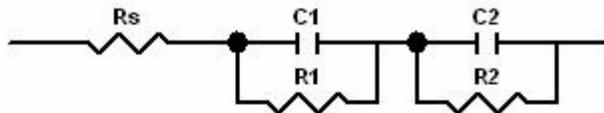
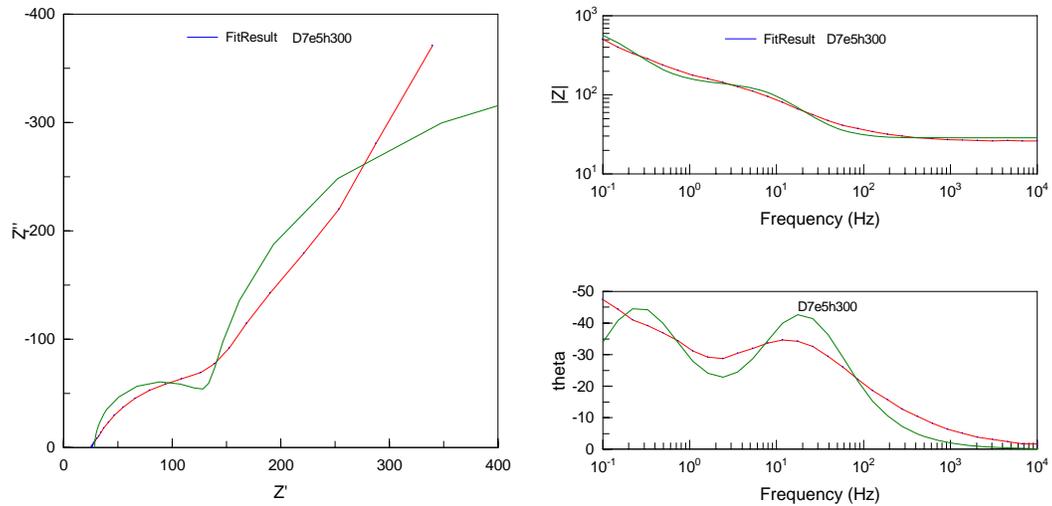


**Fig. 3.5.3.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio solubilizado a 300 °C y envejecido a 150 °C por 5 h.**



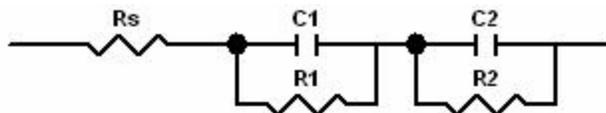
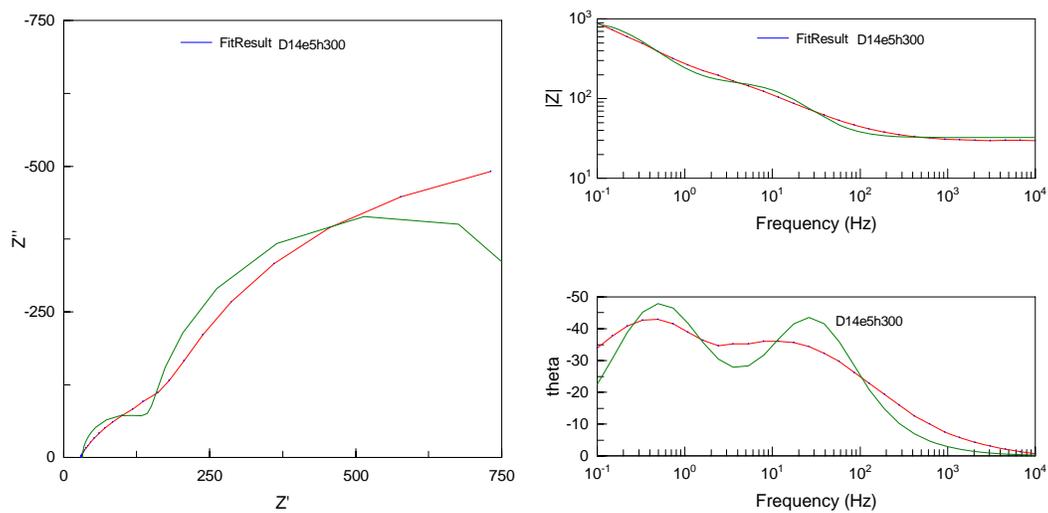
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	28.86	0.93423	3.2371
C1	Free(+)	0.00010757	6.9647E-6	6.4746
R1	Free(+)	191.5	14.17	7.3995
C2	Free(+)	0.00075049	5.3781E-5	7.1661
R2	Free(+)	1475	146	9.8983

**Figura 3.5.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo envejecido por 5 h a 150 °C.**



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	28.6	0.75354	2.6348
C1	Free(+)	0.00016637	1.0845E-5	6.5186
R1	Free(+)	105.8	5.7344	5.42
C2	Free(+)	0.0023689	0.00016143	6.8146
R2	Free(+)	630.1	68.944	10.942

**Figura 3.5.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7<sup>or</sup> día de un ánodo envejecido por 5 h a 150 °C.**



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	32.45	0.8743	2.6943
C1	Free(+)	0.00010623	7.0883E-6	6.6726
R1	Free(+)	116.2	6.9737	6.0015
C2	Free(+)	0.00097419	5.9089E-5	6.0654
R2	Free(+)	830.1	59.734	7.196

**Figura 3.5.6.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo envejecido por 5 h a 150 °C.**

### **3.6 Ánodos de Mg. envejecidos por 5 h a 250 °C**

En la figura 3.6.1, dentro de los granos columnares se observan muchos precipitados esféricos de tamaños variables, aunque predominan los más finos. Dichos precipitados se encuentran localizados tanto en la matriz como cerca de los límites de grano. El microanálisis reportó Al, Mn y Fe.

Los precipitados se encuentran localizados tanto en la matriz como cerca de los límites de grano.

Al analizar el diagrama de Nyquist (Fig. 3.6.2) se observa un probable semicírculo en su primera parte, día 1 y 7. Lo que podría significar que se formaron productos de corrosión y a bajas frecuencias se aprecia una recta aunque no es tajante de que se pensara que hubiera el mecanismo de difusión, quizás tal vez se pudiera presentarse dicho mecanismo a más bajas frecuencias.

Los valores de capacitancia son del orden de  $10^{-3}$  milifaradios, es decir, que son altos, indicando una posible corrosión localizada, por lo que demuestra una baja eficiencia del ánodo de Mg (23.5%).

En la figuras 3.6.4, 3.6.5 y 3.6.6 se presentan las simulaciones correspondientes al ánodo sometido a tratamiento de envejecido.



Figura 3.6.1- Ánodo de Magnesio con tratamiento de envejecimiento por 5 h a 250 °C.

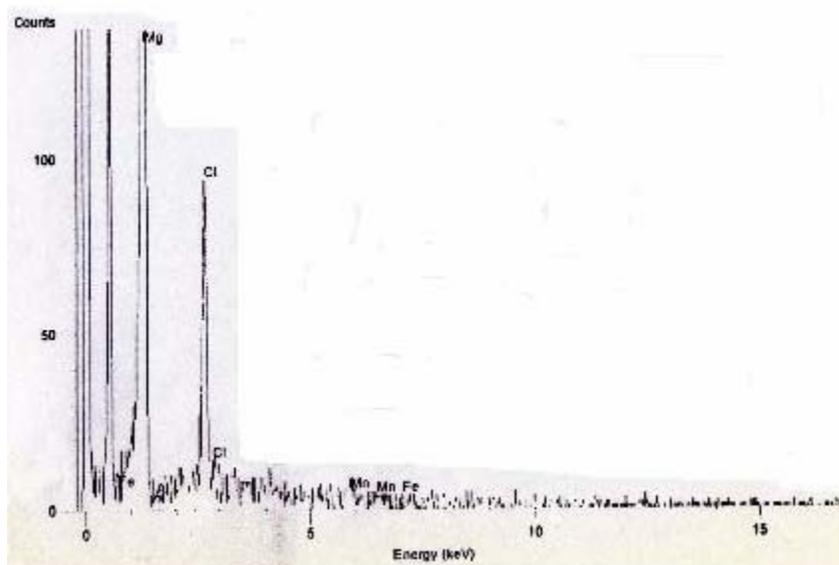
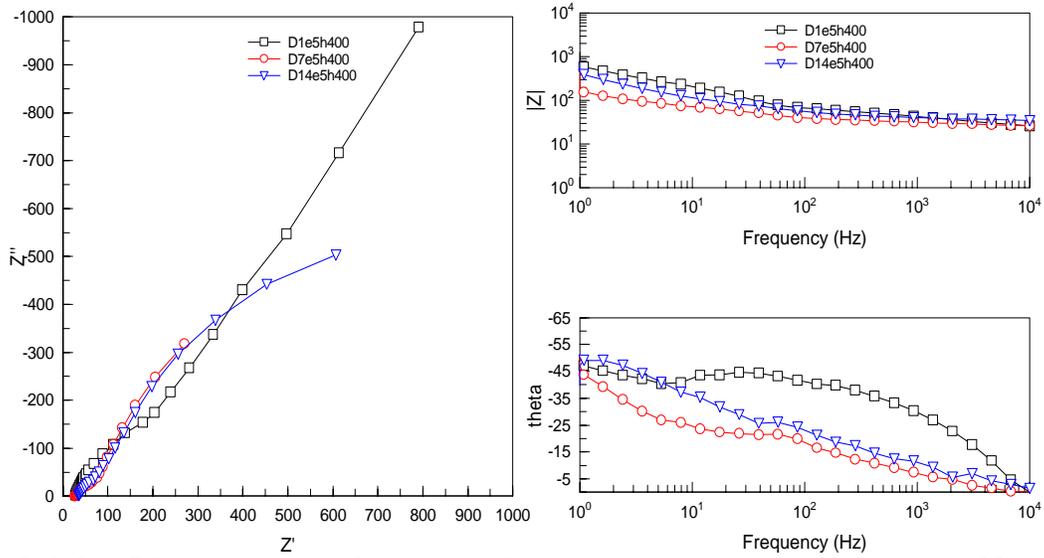
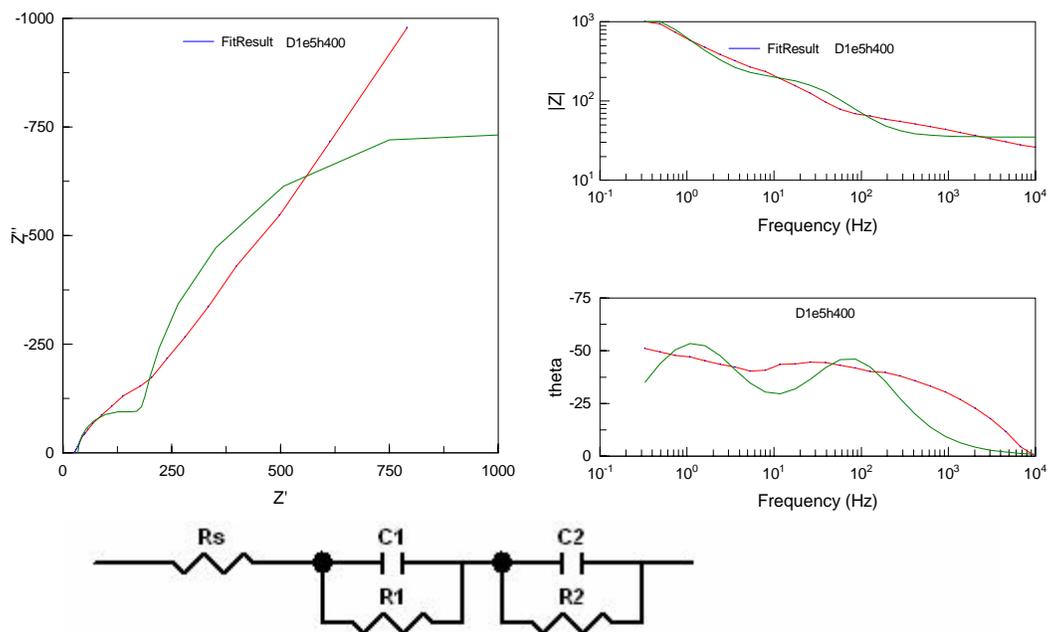


Figura 3.6.2.- Patrón de microanálisis (EDX) obtenido en ánodos tratados a 400 °C /5 h y envejecido 5 h a 250 °C.

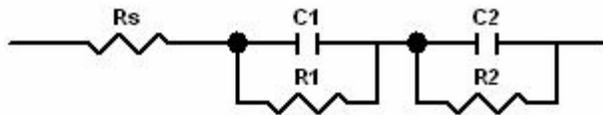
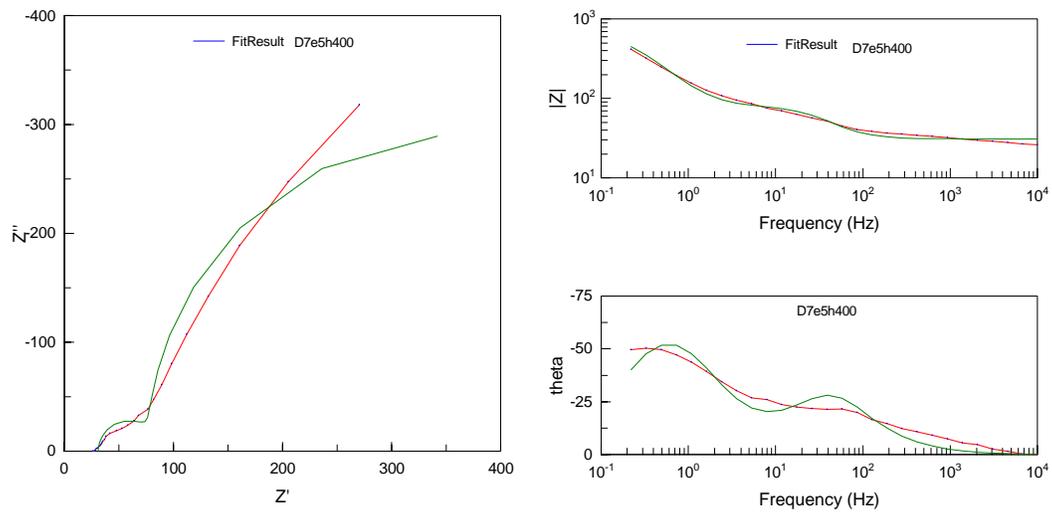


**Fig. 3.6.3.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio solubilizado a 400 °C y envejecido a 250 °C por 5 h.**



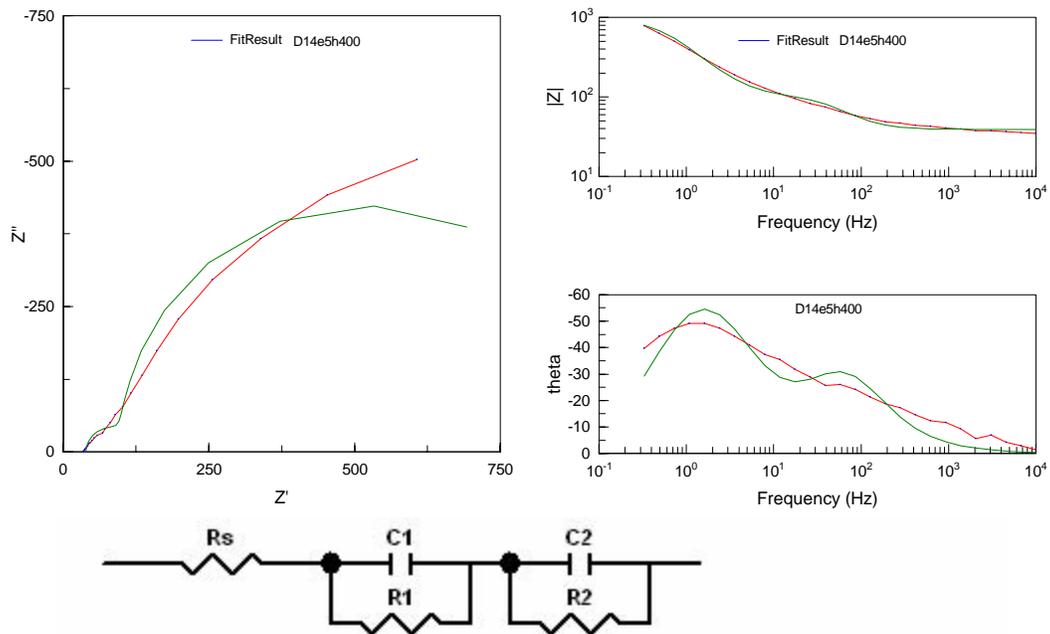
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
$R_s$	Free(+)	35.32	2.2838	6.466
$C_1$	Free(+)	3.2262E-5	4.512E-6	13.985
$R_1$	Free(+)	149.6	18.527	12.384
$C_2$	Free(+)	0.00027701	3.1603E-5	11.409
$R_2$	Free(+)	1480	279.07	18.856

**Figura 3.6.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo envejecido por 5 h a 250 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	31.1	0.72355	2.3265
C1	Free(+)	0.00012718	1.1587E-5	9.1107
R1	Free(+)	45.94	2.7133	5.9062
C2	Free(+)	0.001348	6.2449E-5	4.6327
R2	Free(+)	580.1	54.155	9.3355

**Figura 3.6.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo envejecido por 5 h a 250 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	39.22	0.99524	2.5376
C1	Free(+)	6.6017E-5	6.376E-6	9.6581
R1	Free(+)	59.17	4.3241	7.3079
C2	Free(+)	0.00037023	1.6932E-5	4.5734
R2	Free(+)	845.7	57.124	6.7546

**Figura 3.6.6.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo envejecido por 5 h a 250 °C.**

### 3.7 Ánodos de Mg. envejecidos por 8 h a 150 °C

El microanálisis (Fig. 3.7.2) realizado indica la presencia de precipitados de  $Mg_{17}Al_{12}$  y Mn en segunda fase segregado en la matriz y la combinación de estos elementos y compuestos ayuda al mejoramiento de la eficiencia electroquímica. Siendo el ánodo en el que obtuvo la eficiencia más alta (63.85%) con respecto al ánodo de llegada (45.73%).

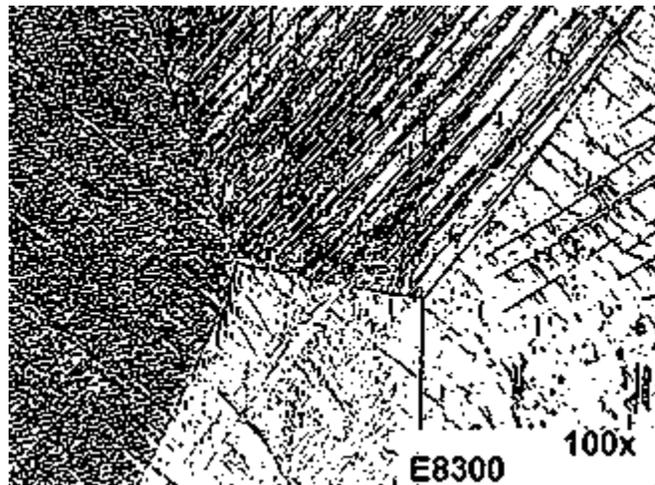


Figura 3.7.1.- Ánodo de Magnesio con tratamiento de envejecimiento por 8 h a 150 °C

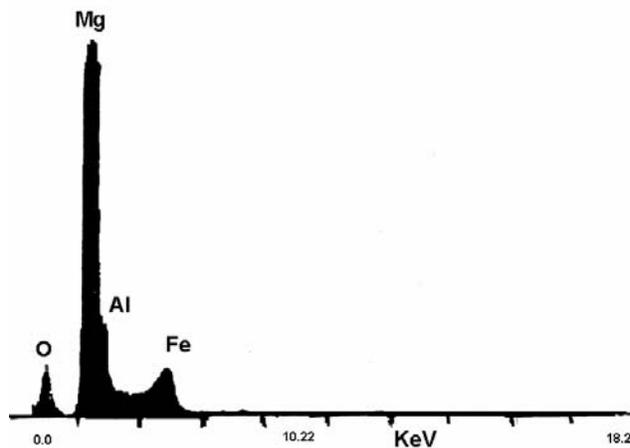
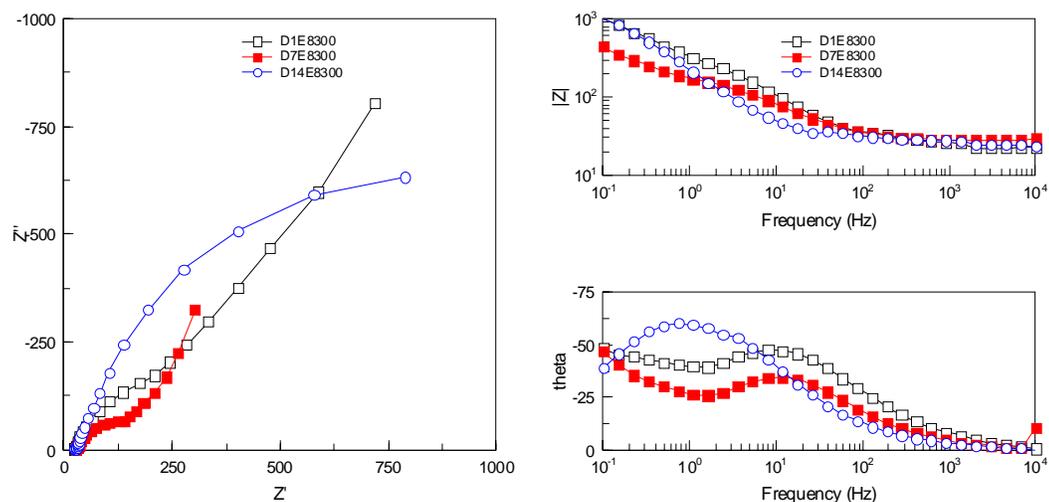


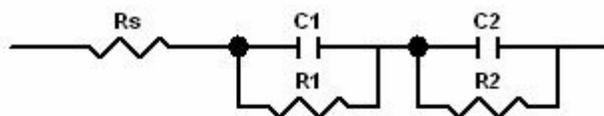
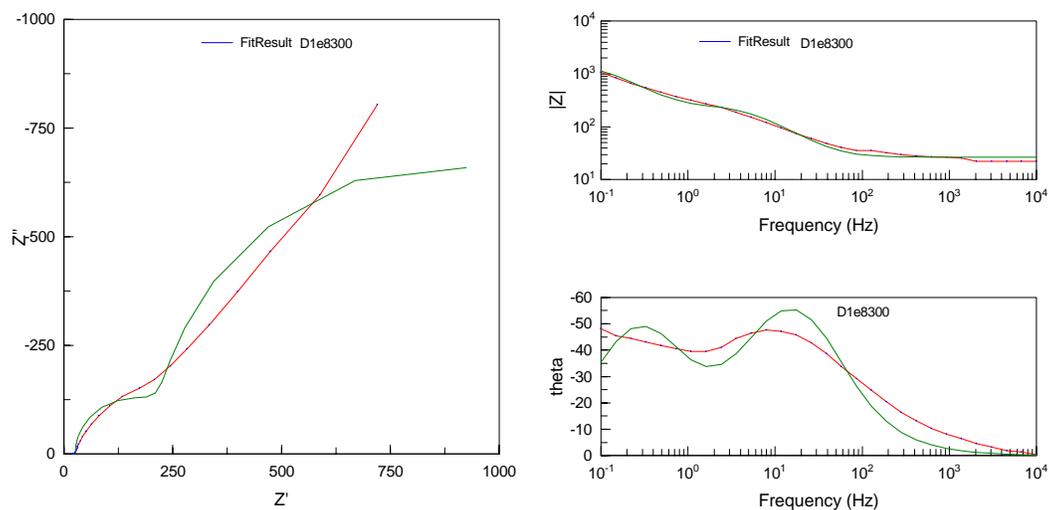
Figura 3.7.2.- Patrón EDX (microanálisis) obtenido en una partícula de Al-Mg que se encontró en el límite de grano de un ánodo tratado a 300 °C/8 h templados en agua y envejecido a 150 °C/8 h.

Por lo que se observa al igual que al anterior (envejecido por 5 h a 150 °C), también presentan difusión a través de la capa porosa. Y los valores **Cdl** disminuyen relativamente, lo cual se puede decir que presenta una corrosión homogénea y por consiguiente un aumento a la eficiencia electroquímica (63.85%).

En la figura 3.7.6 se propone un circuito eléctrico equivalente análogo del sistema estudiado, de los ánodos galvánicos de Mg de llegada y tratados térmicamente.

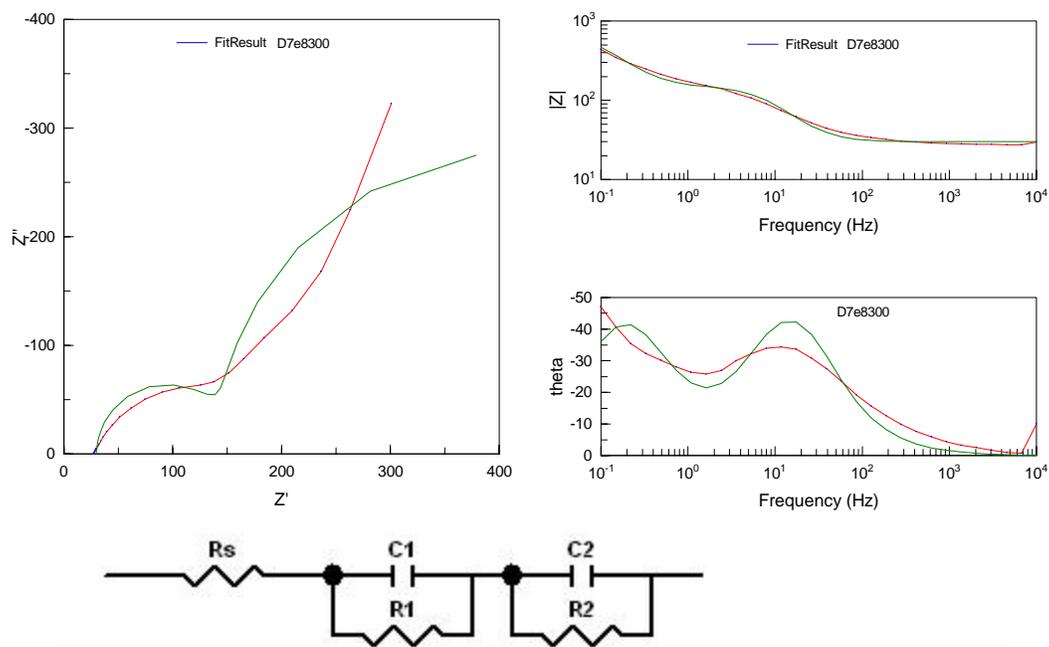


**Figura 3.7.2.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio solubilizado a 300 °C y envejecido a 150 °C por 8 h.**



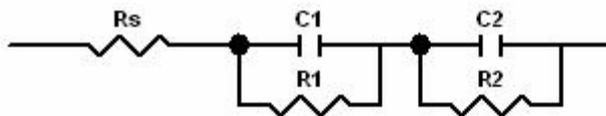
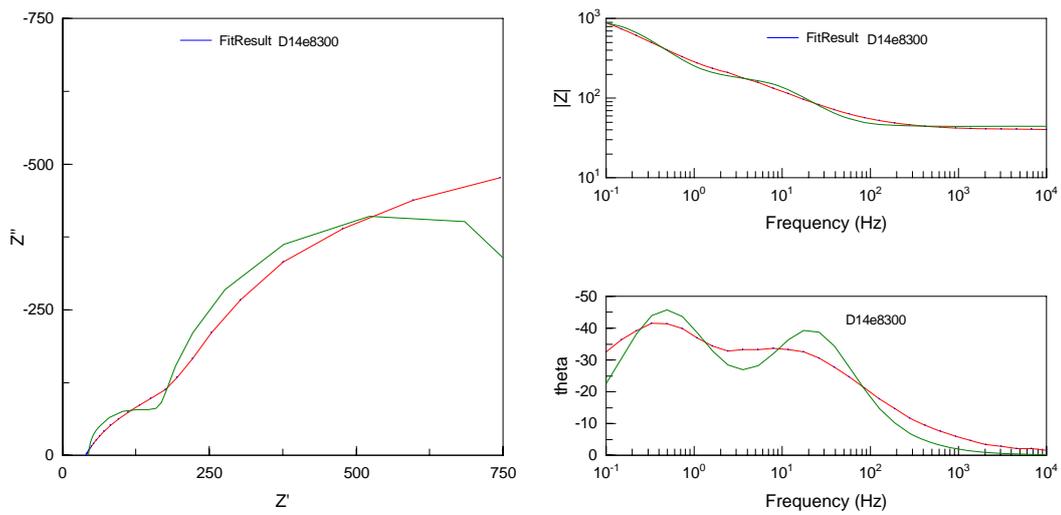
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	26.61	0.84639	3.1807
C1	Free(+)	0.00015379	9.7597E-6	6.3461
R1	Free(+)	193.9	14.521	7.4889
C2	Free(+)	0.0011281	8.865E-5	7.8583
R2	Free(+)	1315	162.46	12.354

**Figura 3.7.3.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo envejecido por 8 h a 150 °C.**



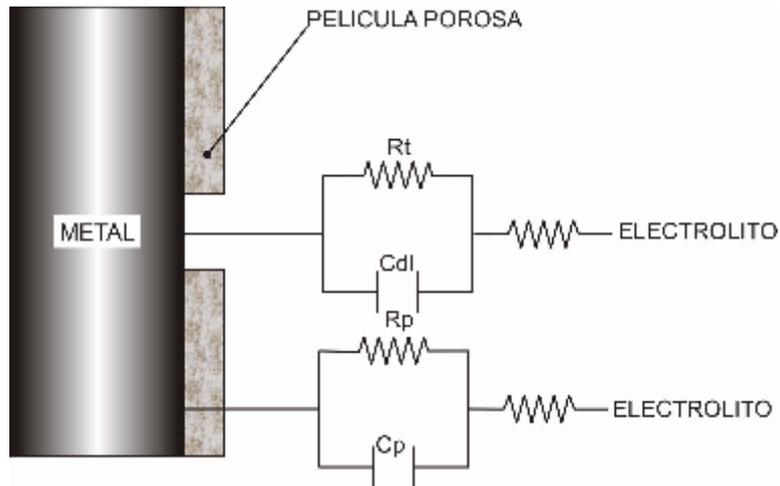
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	30.16	0.68281	2.264
C1	Free(+)	0.00020546	1.167E-5	5.6799
R1	Free(+)	113.2	5.4007	4.7709
C2	Free(+)	0.0033447	0.0002281	6.8197
R2	Free(+)	553.4	66.733	12.059

**Figura 3.7.4.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo envejecido por 8 h a 150 °C.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	44.31	1.0078	2.2744
C1	Free(+)	0.00011588	7.5605E-6	6.5244
R1	Free(+)	124.4	7.0554	5.6715
C2	Free(+)	0.0010031	5.6755E-5	5.658
R2	Free(+)	825.4	54.006	6.543

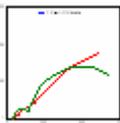
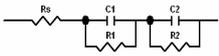
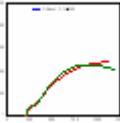
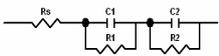
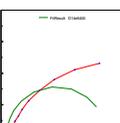
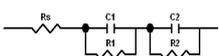
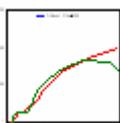
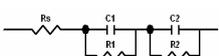
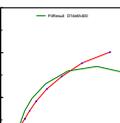
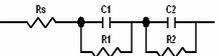
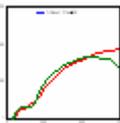
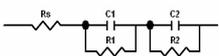
**Figura 3.7.5.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo envejecido por 8 h a 150 °C.**

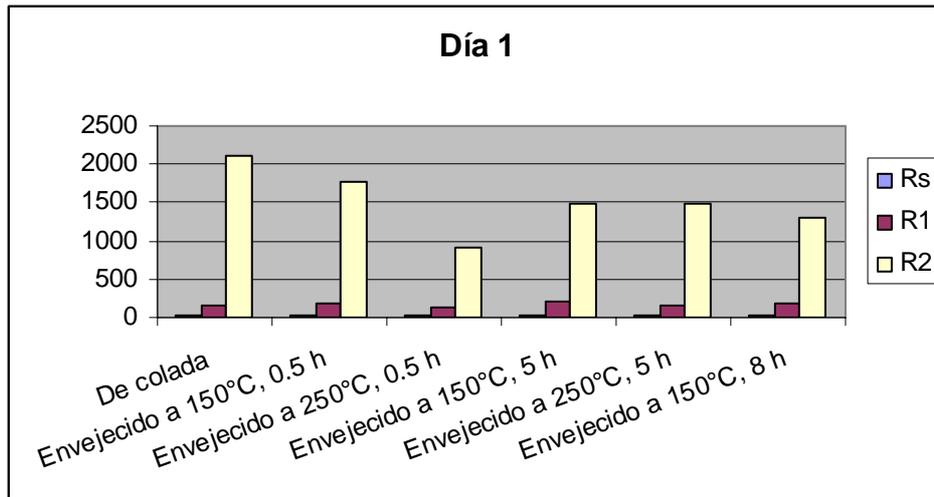


**Figura 3.7.6. Circuito eléctrico equivalente análogo del sistema estudiado, de los ánodos galvánicos de magnesio tratados térmicamente.**

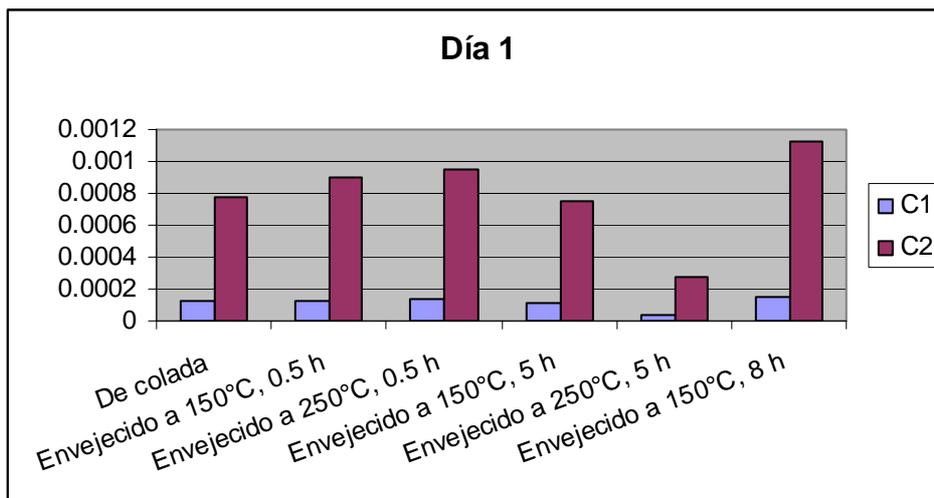
Al analizar los resultados de Impedancia obtenidos de los ánodos galvánicos de Mg, de colada, tratamiento de envejecido y los parámetros microestructurales (tabla 3.7.7), se observa que difícilmente se puede señalar que haya algún parámetro que permita determinar el efecto de la microestructura en la eficiencia electroquímica. Por ejemplo, los diagramas de impedancia no parece ser una herramienta adecuada para el estudio, ya que como se observa en la tabla 3.7.7, los diagramas tienen forma parecida lo cual se pueden modelarse con el mismo circuito eléctrico equivalente, sin mostrar evidencia de la diferente eficiencia que refleje en dichos tratamientos. Sino que con los ciclos térmicos si se ve el efecto con las eficiencias electroquímicas al final de los ensayos.

**Tabla 3.7.7.- Resultados de impedancia en relación con los parámetros microestructurales.**

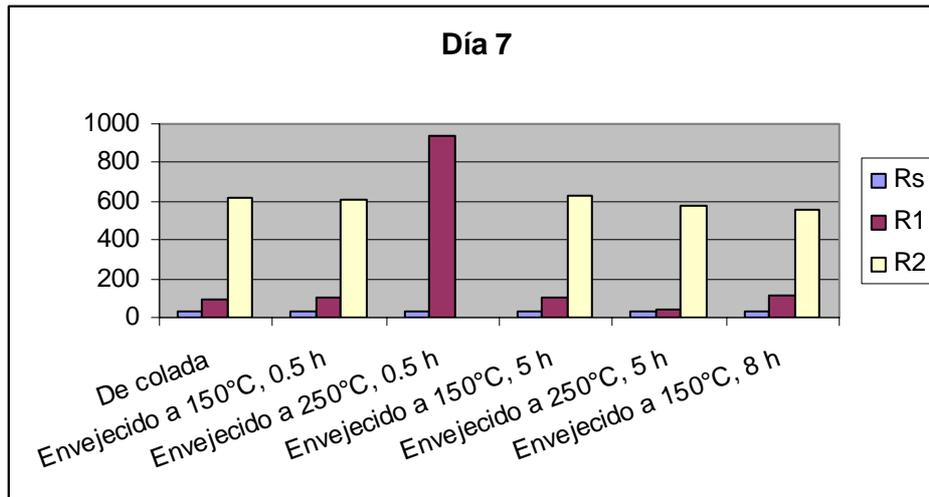
Tratamiento térmico	Diagrama Nyquist	Circuito Eléctrico Equivalente	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ ) Promedio*	Morfología	Eficiencia (%)
De colada	 Día 14 Llegada	 $R_p = 702.1 \Omega\text{-cm}^2$	100-160	Esférica irregular	45.73
Envejecido a 150°C, 0.5 h	 Día 14 Envejecido	 $R_p = 1146 \Omega\text{-cm}^2$	180-250	Esférica	52.77
Envejecido a 250°C, 0.5 h	 Día 14 Envejecido	 $R_p = 1000 \Omega\text{-cm}^2$	180-250	Esférica	47.5
Envejecido a 150°C, 5 h	 Día 14 Envejecido	 $R_p = 830.1 \Omega\text{-cm}^2$	180-250	Esférica	60.77
Envejecido a 250°C, 5 h	 Día 14 Envejecido	 $R_p = 845.7 \Omega\text{-cm}^2$	180-250	Esférica	23.50
Envejecido a 150°C, 8 h	 Día 14 Envejecido	 $R_p = 825.4 \Omega\text{-cm}^2$	180-250	Esférica	63.85



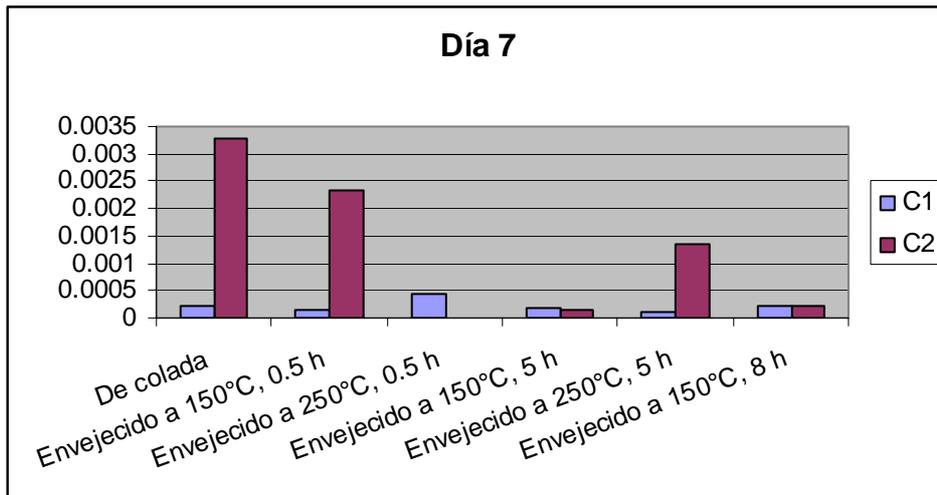
**Figura 3.7.8.- Variación de los valores de resistencia ( $\Omega\text{-cm}^2$ ) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**



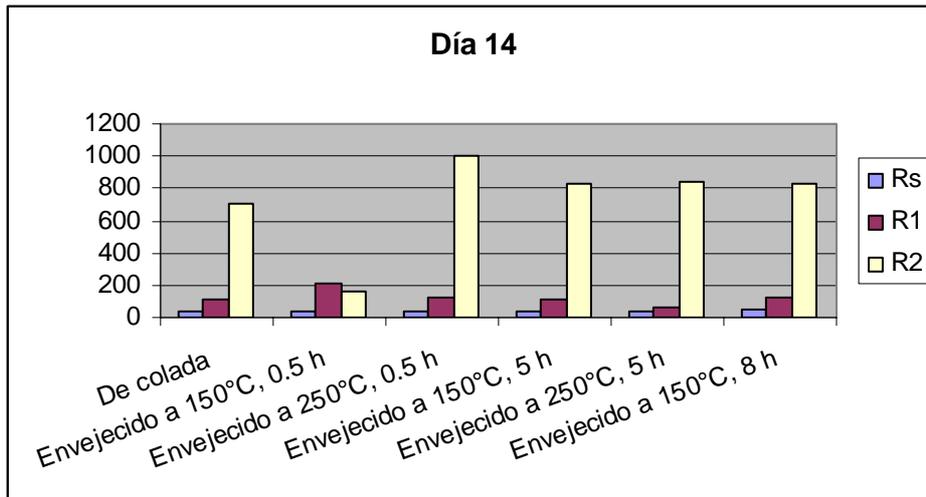
**Figura 3.7.9.- Variación de los valores de capacitancia (milifaradios-cm²) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**



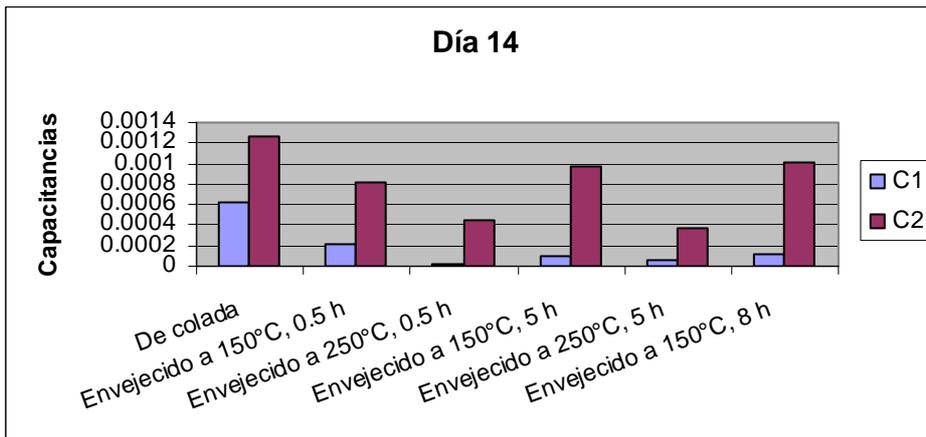
**Figura 3.7.10.- Variación de los valores de resistencia ( $\Omega\text{-cm}^2$ ) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**



**Figura 3.7.11.- Variación de los valores de capacitancia (milifaradios/cm²) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**



**Figura 3.7.12.- Variación de los valores de resistencia ( $\Omega\text{-cm}^2$ ) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**



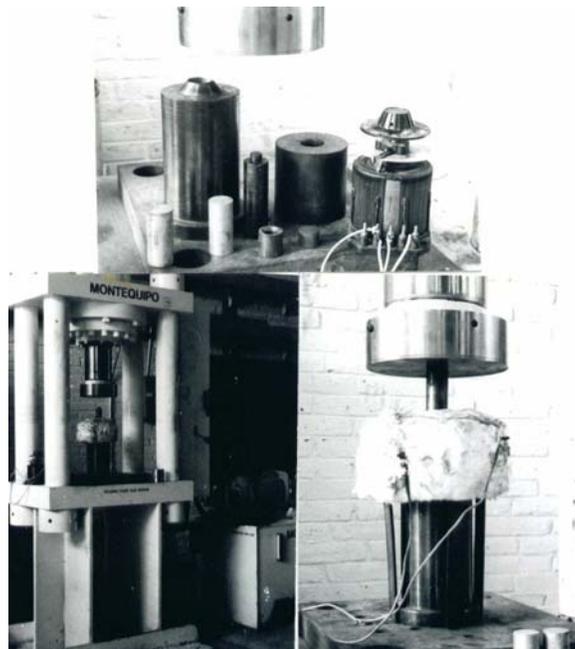
**Figura 3.7.13.- Variación de los valores de capacitancia (milifaradios/cm²) de los ánodos de Mg (de colada y a diferentes ciclos térmicos).**

## CAPÍTULO IV

### 4.1 Termomecánico (Extrusión)

Las probetas de extrusión a partir de ánodos de Mg. de colada, en las cuales se cortaron en varias secciones con las siguientes dimensiones: 80 mm de longitud por 160 mm<sup>2</sup> de sección en forma de rectángulo, de ahí se formaron prismas rectangulares. Dichas prismas se extrudieron mediante una prensa vertical con accionamiento hidráulico para la transmisión de potencia, con una capacidad máxima de 140 toneladas (Figura 4.1.1), de las cuales se obtuvieron en forma cilíndrica las siguientes dimensiones: 30 mm de diámetro por 70 mm de longitud. La relación de extrusión fue de 2:1, lo que al final de la extrusión da un diámetro de la sección de las probetas de Mg. de 15 mm. Las temperaturas en el proceso de extrusión fueron de 200 °C y 300 °C.

El arreglo experimental utilizado para extruir los ánodos de magnesio que se muestran a continuación:

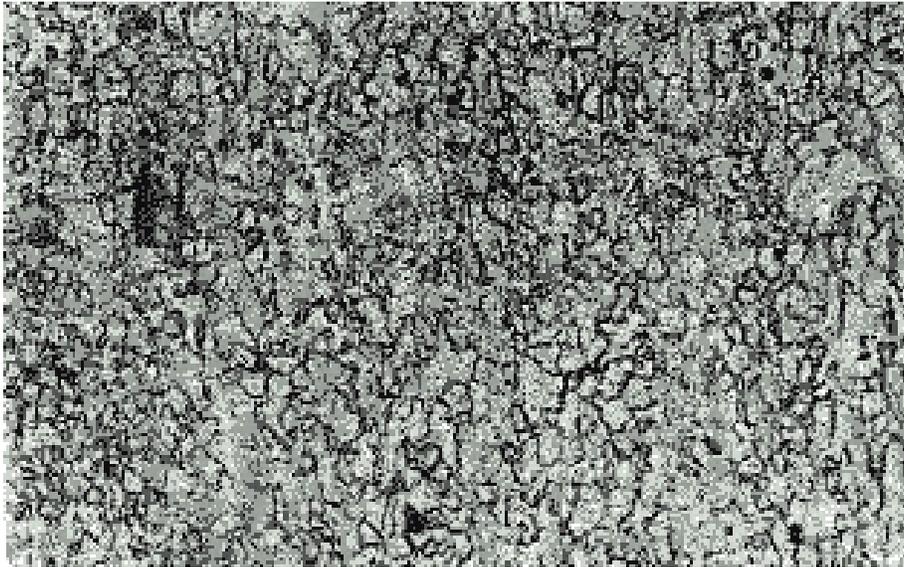


*Figura 4.1.1 - Prensa con accionamiento hidráulico cuya capacidad es de 140 toneladas.*

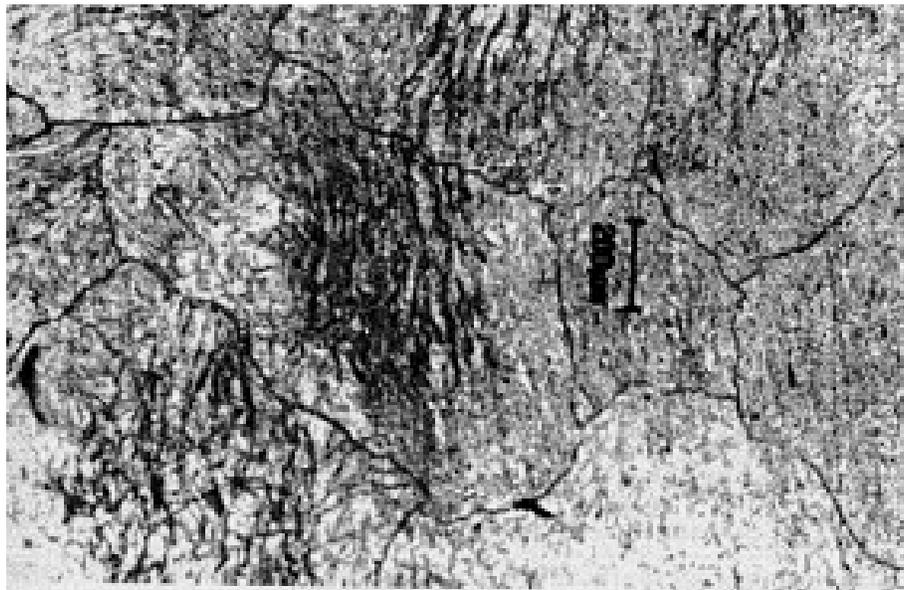
Observando que en la tabla 4.1.5, las propiedades mecánicas de las primeras cinco probetas de Magnesio extruidas a 200 °C y 300 °C de las cuales muestran que hay un aumento considerable del 400 % aproximadamente. Y este aumento se debe a la deformación y la reducción de tamaño de grano que adquieren los ánodos galvánicos de Magnesio.

Para el caso del ánodo extruido a 200 °C, donde presenta una un endurecimiento por deformación (figura 4.1.2) la deformación hacen que mejoren significativamente las propiedades mecánicas, comparado con el ánodo de colada de Mg. En cambio el Mg extruido a 300 °C, resulta que sus propiedades mecánicas se reducen, debido a que posiblemente presenta una recristalización lo cual reduce el tamaño de grano, eliminando esfuerzos residuales y así redistribuyendo las dislocaciones (figura 4.1.3).

Con respecto a las eficiencias electroquímicas obtenidas de los ánodos galvánicos extruidos de Magnesio resultaron ser satisfactorias, por arriba del 50 %. Su buen comportamiento es debido que durante el proceso termomecánico, lo cual hay un rompimiento de la estructura de colada, obteniéndose una estructura deformada y con las partículas en la segunda fase finamente distribuidas.



*Figura 4.1.2. Ánodo extruído a 200 °C*



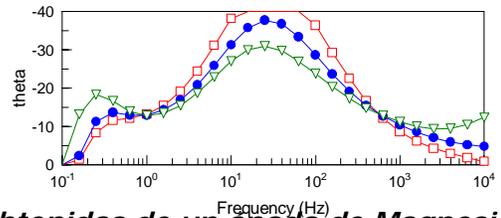
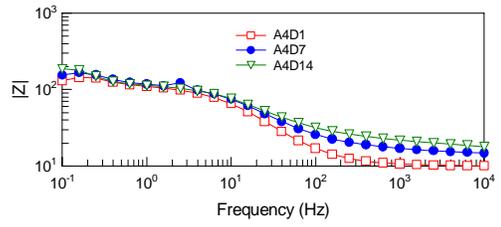
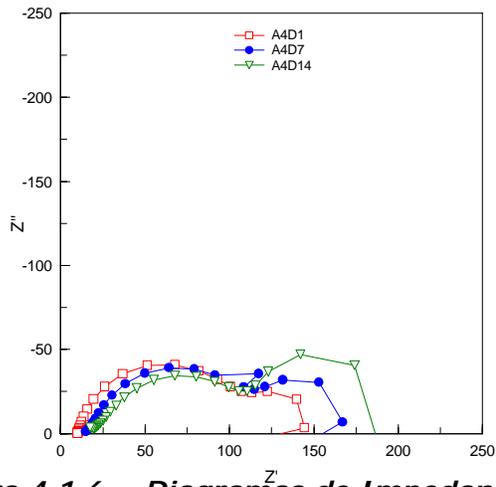
*Figura 4.1.3.- Ánodo extruído a 300 °C*

**Tabla 4.1.4. Eficiencia electroquímica de los ánodos de Mg extruídos (Ánodos comerciales).**

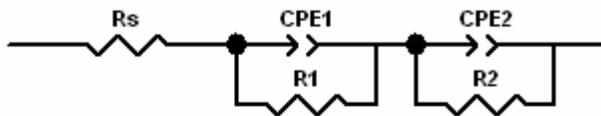
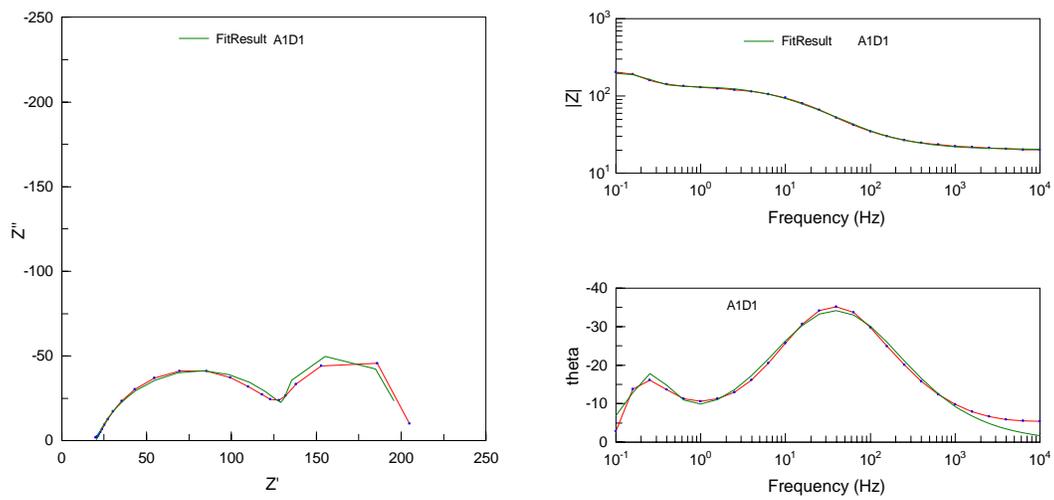
Ánodo de Magnesio	Temperatura del extruido (°C)	CDC (A-h /Kg.)	Eficiencia (%)
1	200	1187.77	53.83
2	300	1039.58	47.12
3	200	1183.47	53.64
4	200	1193.07	54.04
5	200	1214.77	55.05
6*	-----	1325.32	60.06
7*	-----	1128.96	51.16
8*	-----	1247.03	56.51
9*	-----	1194.36	54.12
10*	-----	1186.02	53.75

**Tabla 4.1.5. Comparación de las propiedades mecánicas de los ánodos de Magnesio (colada y extruido).**

Probeta	% de Elongación	Límite elástico MPa	Módulo de elasticidad Gpa	Esfuerzo de fluencia a 0.2 % de Deformación	Esfuerzo de tensión MPa
Magnesio de llegada	7.5	6.19	1.802	7.2	52
Extruido a 200 °C	4.11	132	22.75	165	198
Extruido a 300 °C	3.53	126	17.5	153	189

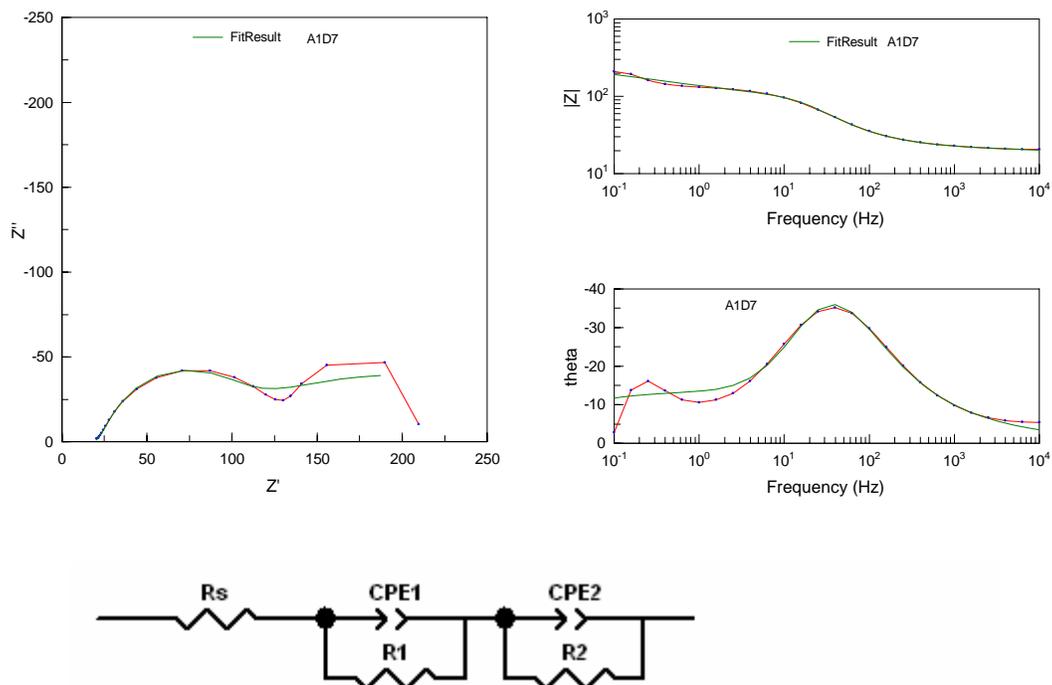


**Figura 4.1.6 -. Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio extruido a 200 ° C.**



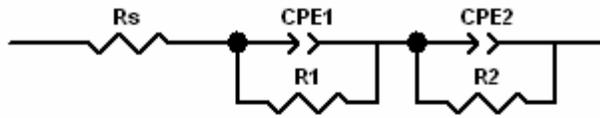
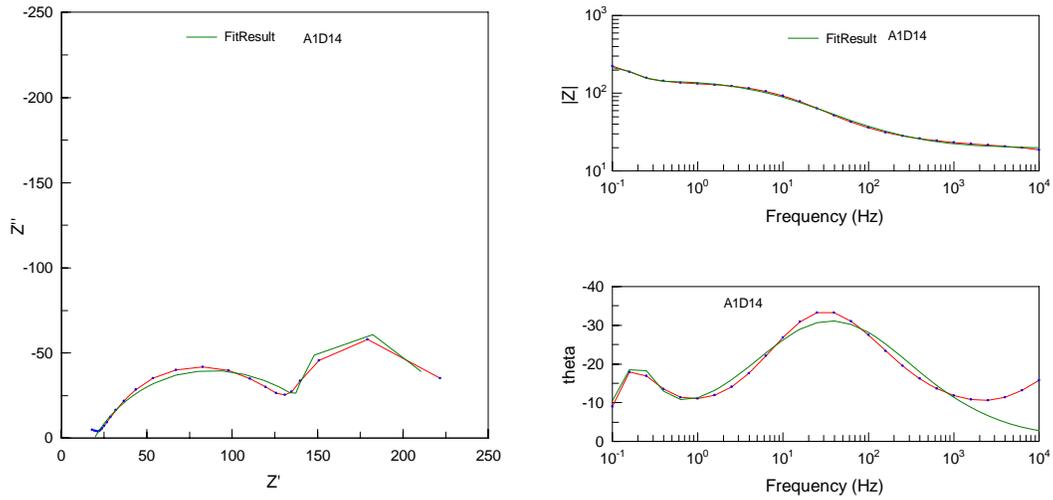
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	20.23	0.21238	1.0498
CPE1-T	Free(+)	0.00033069	1.9349E-5	5.8511
CPE1-P	Free(+)	0.76054	0.010285	1.3523
R1	Free(+)	120.9	2.1555	1.7829
CPE2-T	Free(+)	0.012482	0.00088876	7.1203
CPE2-P	Free(+)	1.332	0.050099	3.7612
R2	Free(+)	52.35	4.1769	7.9788

**Figura 4.1.7.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo extruído a 200°C.**



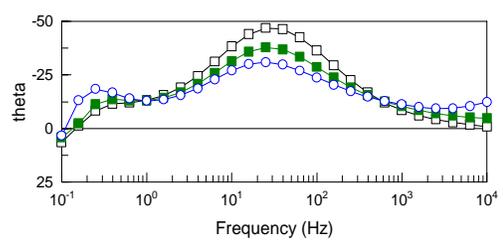
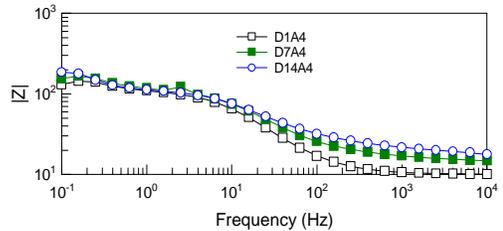
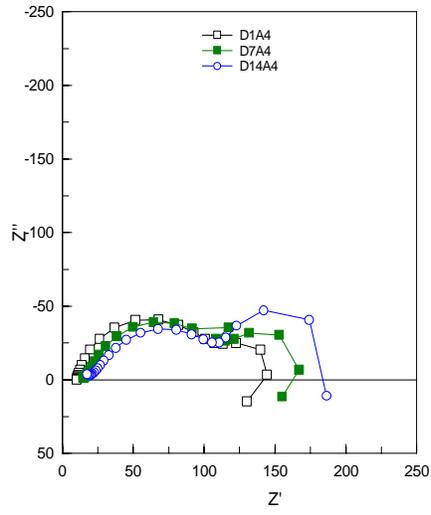
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	18.68	0.72351	3.8732
CPE1-T	Free(+)	0.00017055	3.6984E-5	21.685
CPE1-P	Free(+)	0.96967	0.0551	5.6823
R1	Free(+)	61.51	8.3668	13.602
CPE2-T	Free(+)	0.0060414	0.0015133	25.049
CPE2-P	Free(+)	0.4051	0.030977	7.6468
R2	Free(+)	236	57.861	24.517

**Figura 4.1.8.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo extruído a 200°C.**

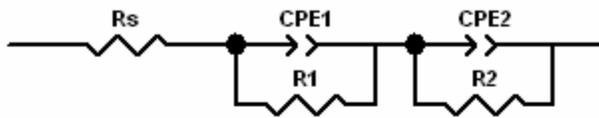
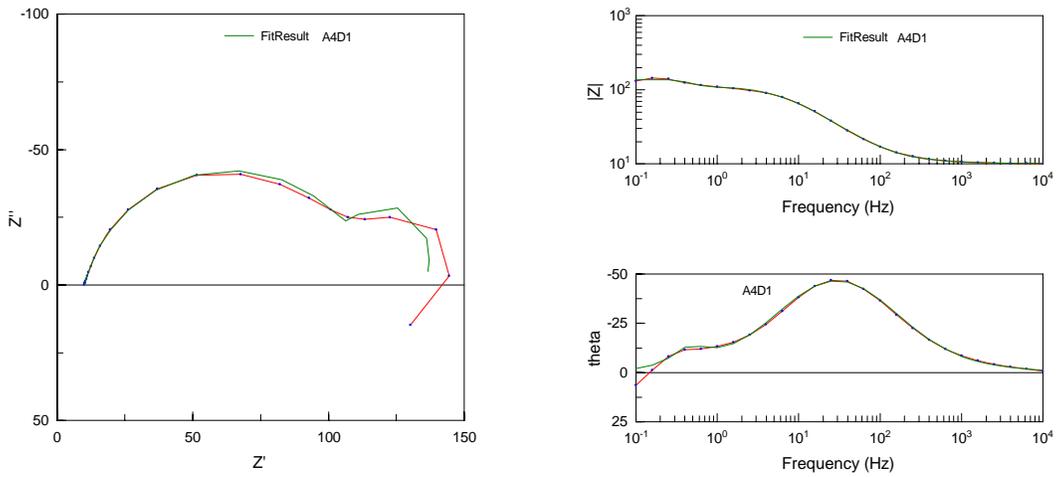


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	19.33	0.53231	2.7538
CPE1-T	Free(+)	0.0005389	6.6763E-5	12.389
CPE1-P	Free(+)	0.66956	0.022024	3.2893
R1	Free(+)	136.4	5.9531	4.3644
CPE2-T	Free(+)	0.016989	0.0029197	17.186
CPE2-P	Free(+)	1.387	0.10865	7.8335
R2	Free(+)	55.45	10.835	19.54

**Figura 4.1.9.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo extruido a 200°C.**

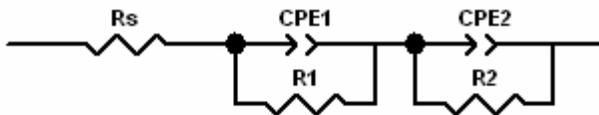
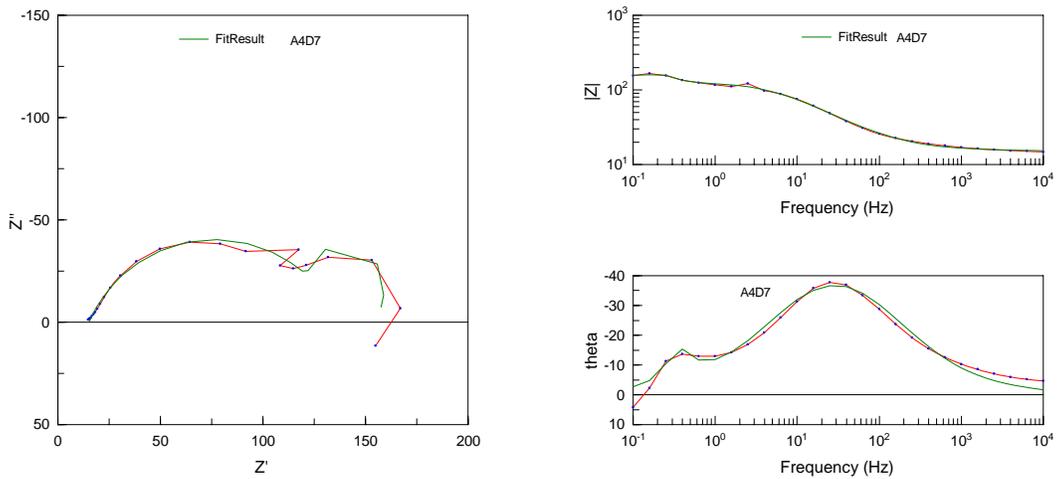


**Figura 4.1.10-. Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio extruido a 200 ° C.**



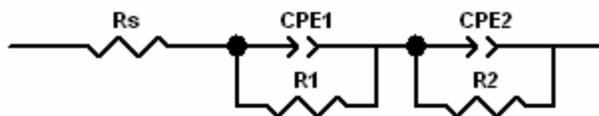
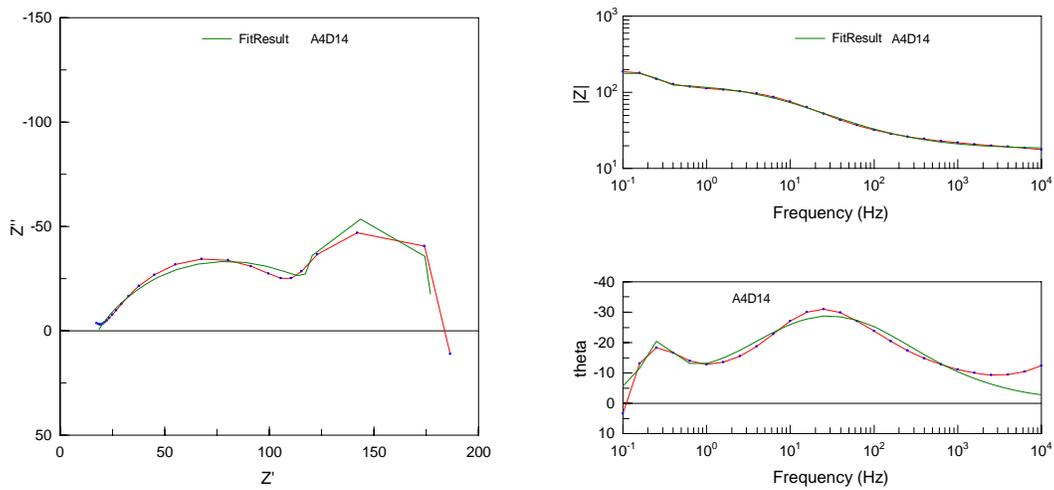
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	10.09	0.10431	1.0338
CPE1-T	Free(+)	0.00037606	1.9068E-5	5.0705
CPE1-P	Free(+)	0.84925	0.0091622	1.0789
R1	Free(+)	106.5	2.2082	2.0734
CPE2-T	Free(+)	0.012935	0.001879	14.526
CPE2-P	Free(+)	1.427	0.090304	6.3282
R2	Free(+)	19.26	2.8646	14.873

**Figura 4.1.11.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo extruído a 200°C.**



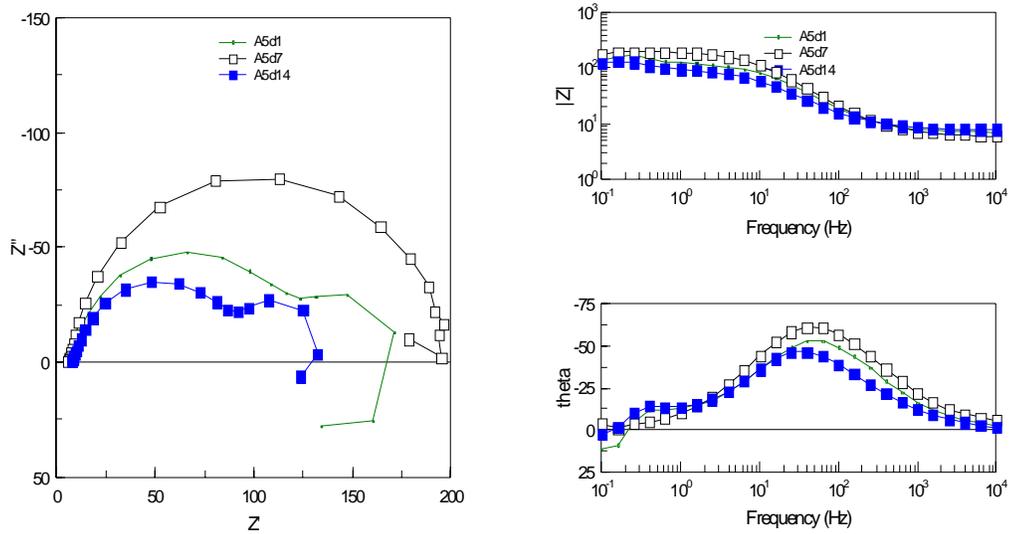
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	15.21	0.24362	1.6017
CPE1-T	Free(+)	0.00050781	3.9823E-5	7.8421
CPE1-P	Free(+)	0.74544	0.014271	1.9144
R1	Free(+)	121.9	3.5397	2.9038
CPE2-T	Free(+)	0.015777	0.0028247	17.904
CPE2-P	Free(+)	1.541	0.098989	6.4237
R2	Free(+)	20.36	3.9164	19.236

**Figura 4.1.12.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo extruido a 200°C.**

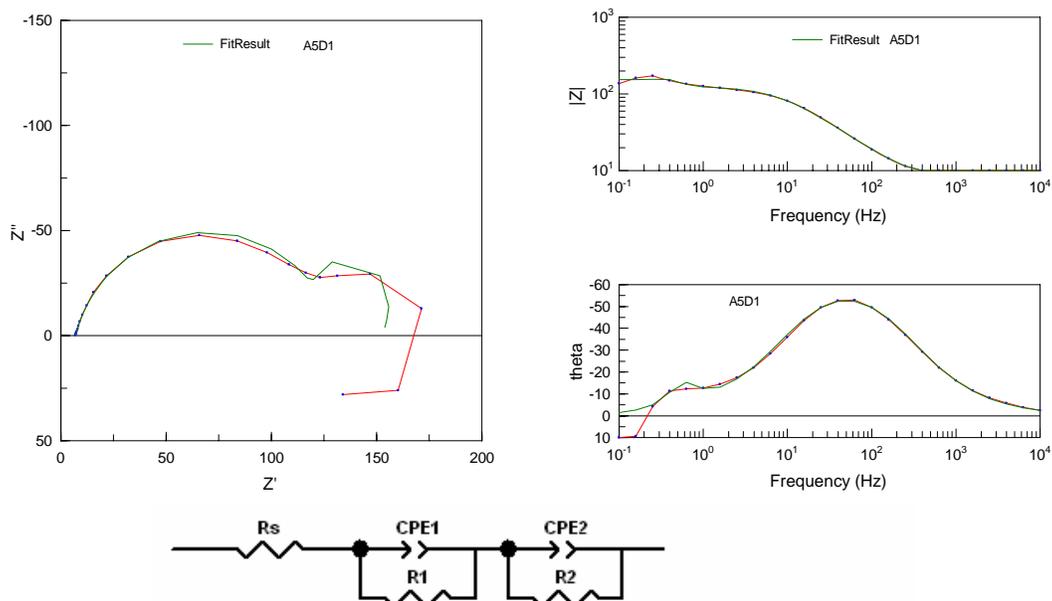


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	18.06	0.47162	2.6114
CPE1-T	Free(+)	0.00083646	0.00010115	12.093
CPE1-P	Free(+)	0.63259	0.021864	3.4563
R1	Free(+)	122.2	6.1012	4.9928
CPE2-T	Free(+)	0.015316	0.0026584	17.357
CPE2-P	Free(+)	1.484	0.097386	6.5624
R2	Free(+)	36.18	6.8001	18.795

**Figura 4.1.13.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo extruído a 200°C.**

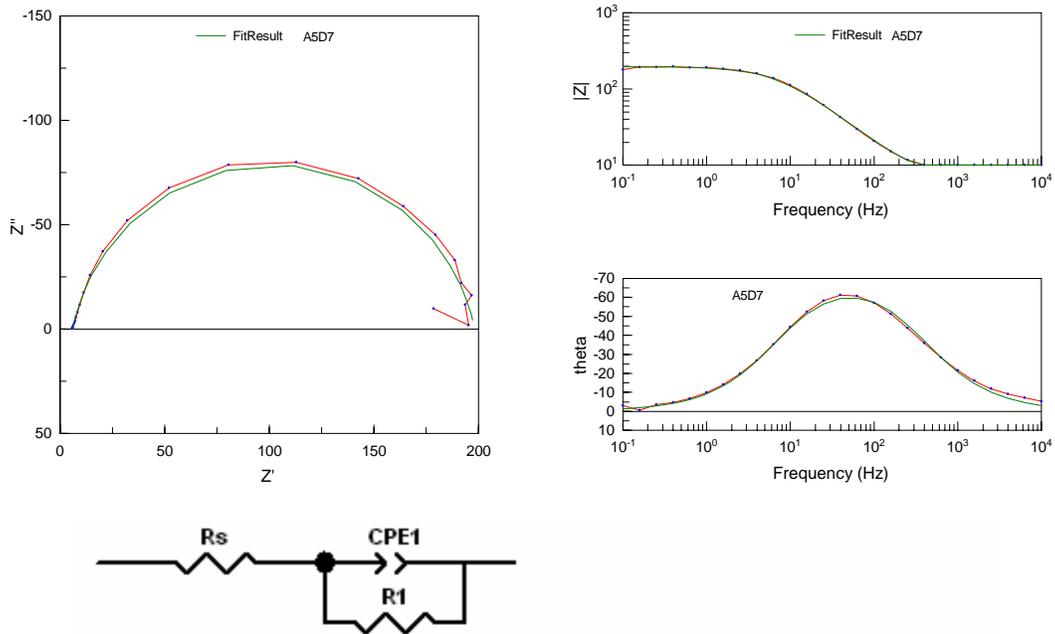


**Figura 4.1.14.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio extruido a 200 ° C.**



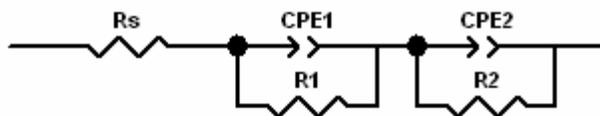
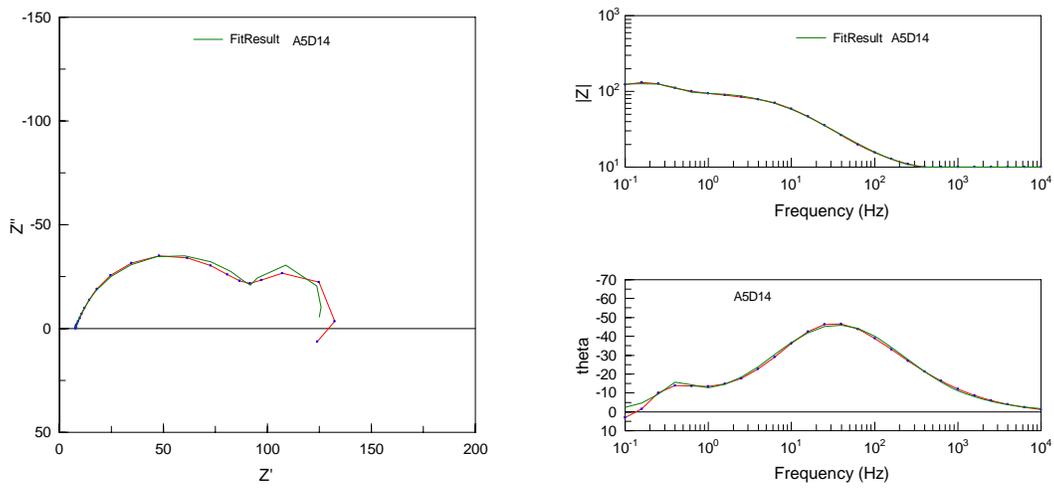
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	7.022	0.15517	2.2098
CPE1-T	Free(+)	0.00025598	2.214E-5	8.6491
CPE1-P	Free(+)	0.85264	0.014346	1.6825
R1	Free(+)	123.9	4.1424	3.3433
CPE2-T	Free(+)	0.0076085	0.0017584	23.111
CPE2-P	Free(+)	1.492	0.13977	9.368
R2	Free(+)	22.24	5.2614	23.657

**Figura 4.1.15.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo extruído a 200°C.**



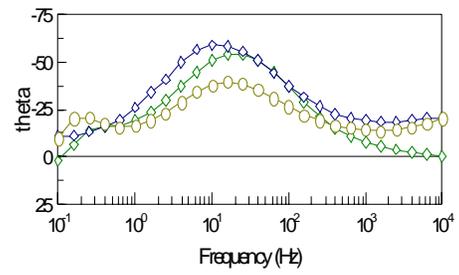
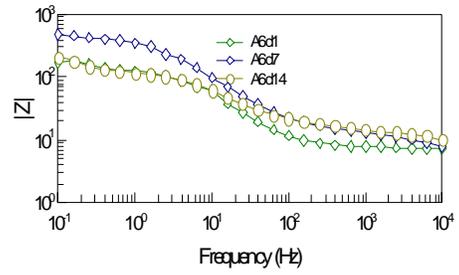
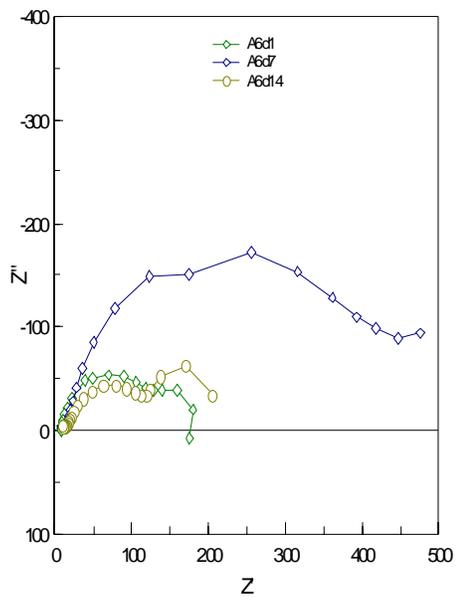
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	6.085	0.067926	1.1163
CPE1-T	Free(+)	0.0001859	5.894E-6	3.1705
CPE1-P	Free(+)	0.87461	0.0052674	0.60226
R1	Free(+)	192.1	1.8938	0.98584

**Figura 4.1.16.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo extruído a 200°C.**

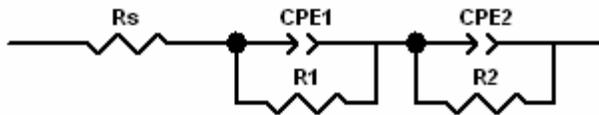
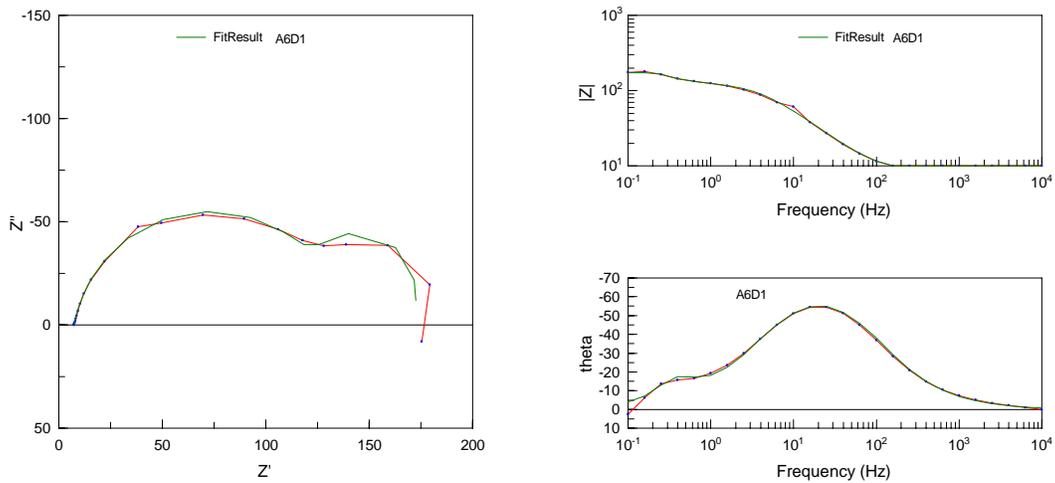


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	7.791	0.074632	0.95793
CPE1-T	Free(+)	0.00044952	1.912E-5	4.2534
CPE1-P	Free(+)	0.81704	0.0074108	0.90703
R1	Free(+)	94.24	1.5926	1.6899
CPE2-T	Free(+)	0.012761	0.001197	9.3801
CPE2-P	Free(+)	1.431	0.059175	4.1352
R2	Free(+)	22.08	2.1397	9.6907

**Figura 4.1.17.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo extruido a 200°C.**

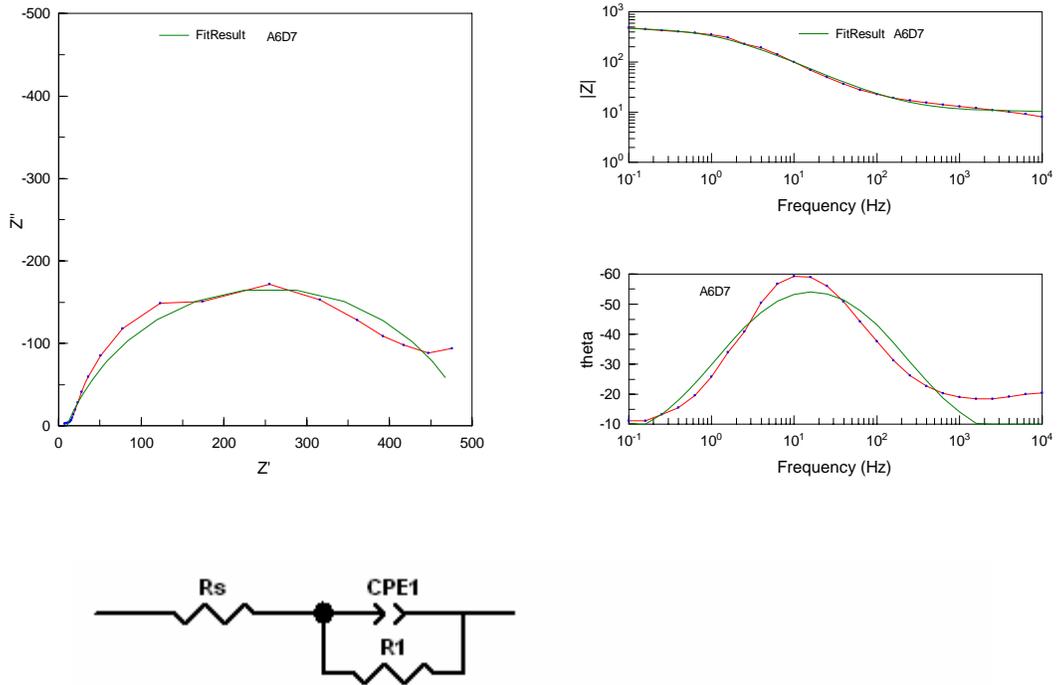


**Figura 4.1.18.- Diagramas de Impedancias obtenidas de un ánodo de Magnesio extruido comercial.**



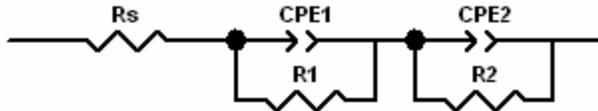
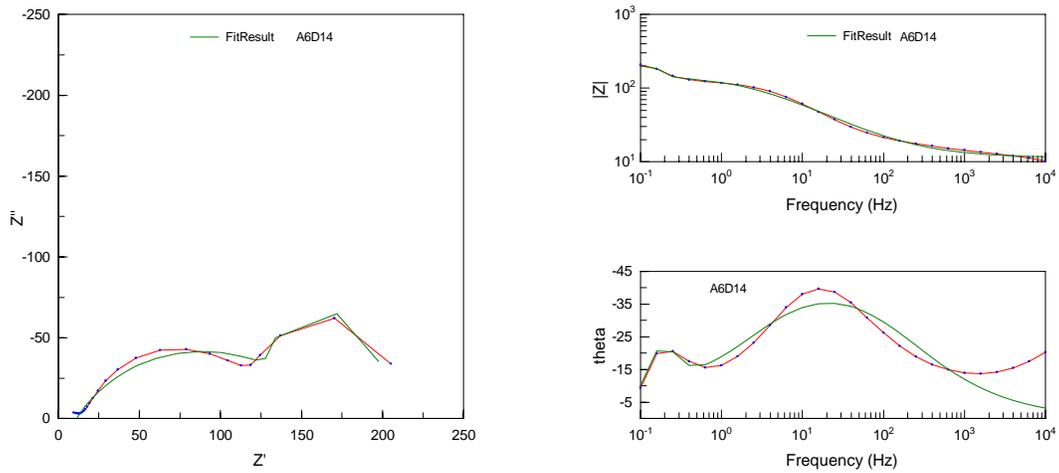
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	7.496	0.082454	1.1
CPE1-T	Free(+)	0.00043862	2.0195E-5	4.6042
CPE1-P	Free(+)	0.88976	0.0088614	0.99593
R1	Free(+)	128.2	3.6349	2.8353
CPE2-T	Free(+)	0.010626	0.0015134	14.242
CPE2-P	Free(+)	1.345	0.089709	6.6698
R2	Free(+)	35.25	5.1644	14.651

**Figura 4.1.19.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo extruído comercial.**



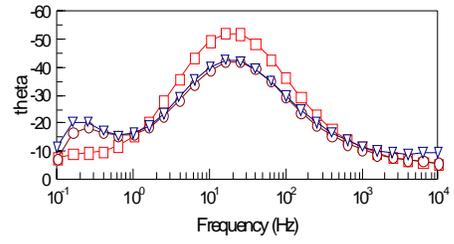
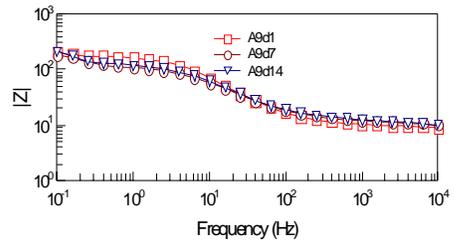
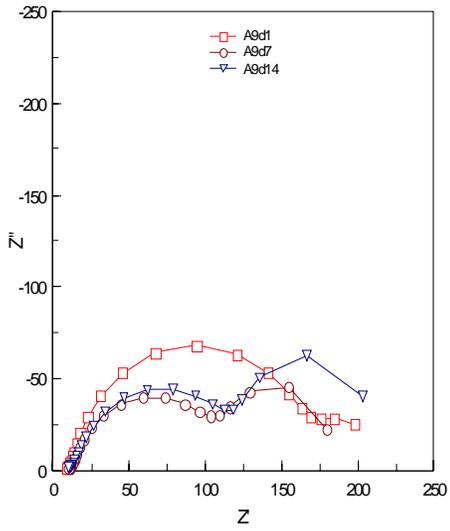
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	10.2	0.47392	4.6463
CPE1-T	Free(+)	0.00042162	3.9399E-5	9.3447
CPE1-P	Free(+)	0.76004	0.018996	2.4993
R1	Free(+)	490.1	28.274	5.769

**Figura 4.1.20 - Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo extruído comercial.**

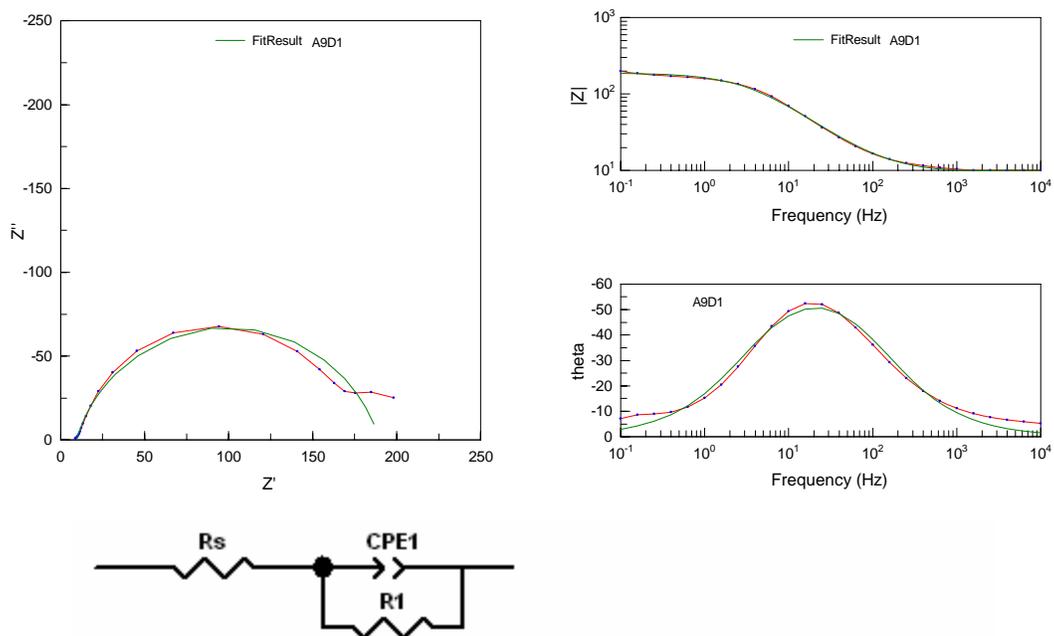


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	11.22	0.47922	4.2711
CPE1-T	Free(+)	0.001124	0.00015953	14.193
CPE1-P	Free(+)	0.63612	0.026787	4.211
R1	Free(+)	150.7	12.062	8.004
CPE2-T	Free(+)	0.024377	0.0083484	34.247
CPE2-P	Free(+)	1.52	0.16431	10.81
R2	Free(+)	37.84	13.377	35.351

**Figura 4.1.21.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo extruído comercial.**

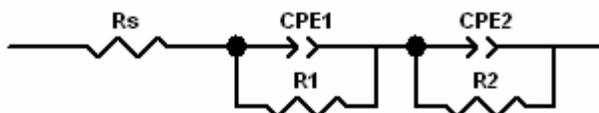
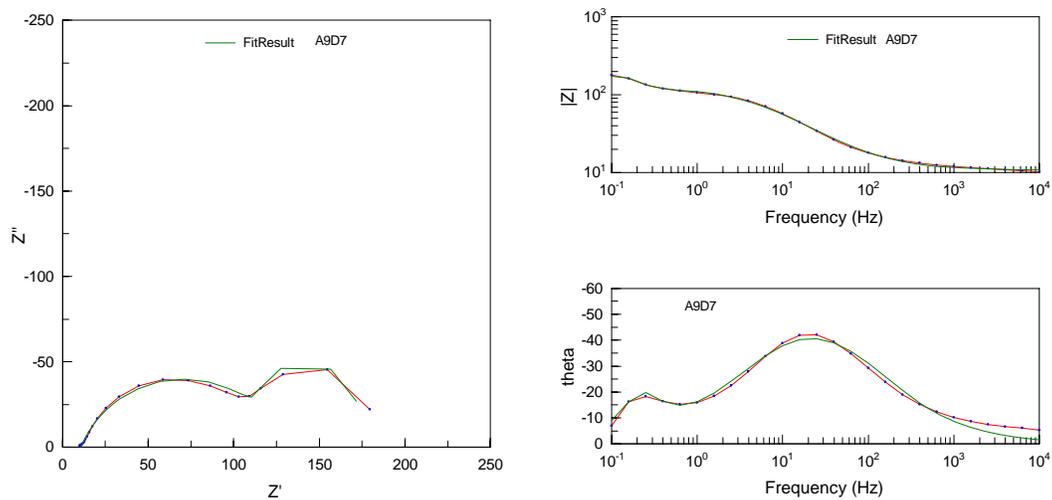


**Figura 4.1.21.- Diagramas de Impedancia obtenidas de un ánodo de Magnesio extruido comercial.**



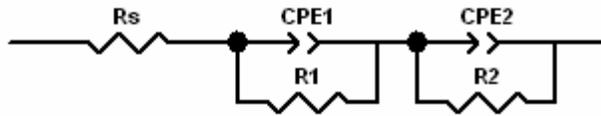
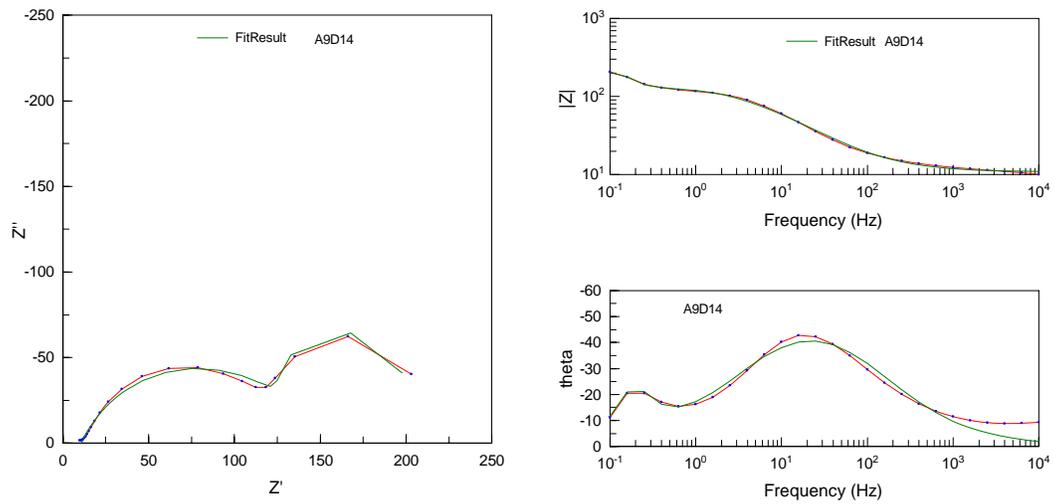
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	9.406	0.13948	1.4829
CPE1-T	Free(+)	0.00046477	2.1505E-5	4.627
CPE1-P	Free(+)	0.81435	0.0090354	1.1095
R1	Free(+)	180.4	3.1756	1.7603

**Figura 4.1.22.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 1<sup>er</sup> día de un ánodo extruído comercial.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	10.76	0.14007	1.3018
CPE1-T	Free(+)	0.0007151	4.0974E-5	5.7298
CPE1-P	Free(+)	0.75271	0.01078	1.4322
R1	Free(+)	117	3.1996	2.7347
CPE2-T	Free(+)	0.017925	0.0020227	11.284
CPE2-P	Free(+)	1.366	0.070526	5.163
R2	Free(+)	43.4	5.3365	12.296

**Figura 4.1.22.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 7° día de un ánodo extruído comercial.**



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	10.8	0.19873	1.8401
CPE1-T	Free(+)	0.00073829	5.4068E-5	7.3234
CPE1-P	Free(+)	0.73215	0.013791	1.8836
R1	Free(+)	133.1	4.7002	3.5313
CPE2-T	Free(+)	0.017763	0.0024335	13.7
CPE2-P	Free(+)	1.404	0.08229	5.8611
R2	Free(+)	54.11	8.2483	15.244

**Figura 4.1.23.- Diagramas de impedancia correspondiente a la simulación del 14° día de un ánodo extruído comercial.**

## **4.2 Análisis general de los resultados de impedancia de los ánodos galvánicos de Magnesio extruídos.**

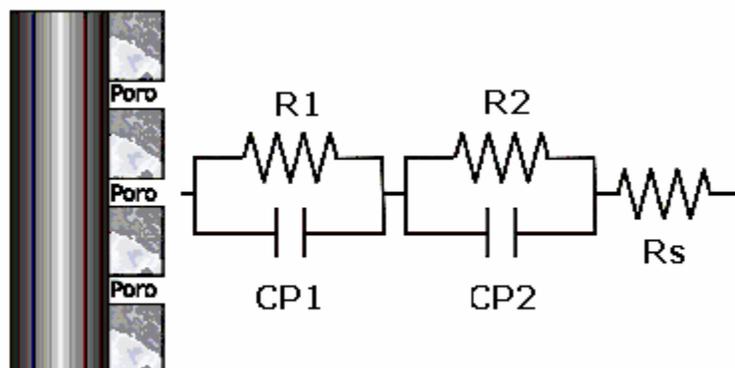
De acuerdo con la simulación que se ha realizado de los resultados de Impedancia de los ánodos extruídos de Magnesio, se encuentra que existen dos constantes de tiempo, cuyas propiedades varían a lo largo de todo el ensayo.

Una posibilidad sería que el primer circuito RC, debido a la presencia de una película porosa, si esto ocurriera sería posible plantear una periodicidad entre el crecimiento de película de productos de corrosión y caída de éstos debida simplemente a gravedad. En este modelo, la segunda constante de tiempo sería la debida a un óxido que es más adherente y menos poroso en la inmediación de la superficie metálica. La adsorción de iones, que resultarían en corrosión localizada en el fondo del poro, llevaría a la presencia de la tercera constante de tiempo, de tipo claramente inductivo. Se trata de un modelo análogo a las películas que se forman en el aluminio anodizado sin sellar.

La segunda posibilidad sería que el primer semicírculo pudiera asociarse con la presencia de un óxido. Si esta película fuera porosa, que no sería imposible dadas las características de los productos de corrosión formados por el Mg, entonces su resistencia resultaría incluida en el valor de la resistencia del electrolito. La segunda constante de tiempo sería asociada a la transferencia de carga.

Existe sin embargo, una tercera posibilidad y esta radica en asumir que en contacto con el electrolito se encuentra directamente el óxido y que la segunda constante de tiempo pudiera asociarse a la presencia de porosidades. Esta posibilidad debería ser descartada pues la última constante de tiempo tendría que asumirse como transferencia de carga y esta circunstancia no resulta en semicírculos de tipo inductivo.

La decisión entre estas tres posibilidades podría ser dilucidada analizando los valores del elemento de fase constante durante las simulaciones y analizando, por ejemplo, las Capacitancias (y en consecuencia las constantes dieléctricas) del óxido u óxidos formados.



**Figura 4.2.1.- Circuito eléctrico equivalente análogo, propuesto con base a los resultados de Impedancia presenta dos constante de tiempo: Resistencia de poro y resistencia de óxido.**

## CONCLUSIONES

Con base a los resultados de los tratamientos térmicos (solubilización y envejecidos) y termomecánicos (extruídos), se puede concluir de la siguiente manera:

1.- Para el tratamiento térmico de solubilización a 300 °C y de envejecimiento a 150 °C, por 8 horas, se logró mejorar de manera sustancial la eficiencia electroquímica de los ánodos galvánicos hasta un 63.85 %.

2.- Para el caso de los ánodos galvánicos de Magnesio sometidos a las mismas temperaturas de solubilización y envejecimiento, pero con un tiempo de tratamiento de 5 horas, dio una eficiencia del 60.77 %, por lo cual se pueden recomendar estas condiciones de tratamiento ya que se ahorra energía, tiempo y costos.

3.- El aumento de la eficiencia electroquímica es debido principalmente a que se pudo redissolver con el tratamiento térmico de solubilización, las partículas de Fe-Mn en donde se encontraron precipitados en el límite de grano. Con el tratamiento de envejecimiento permite que haya una distribución de las partículas de manera uniforme en la matriz del Magnesio.

4.- Por lo que respecta a los ánodos galvánicos de Magnesio, que se sometieron a tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento de 400 °C y 250 °C respectivamente a diferentes tiempos (0.5, 5, 8 y 16 h), se observó que la eficiencia electroquímica bajó de manera drástica (ver tabla 2), lo cual se deba posiblemente a que exista una sobresaturación de partículas en ciertas zonas de la matriz de Magnesio.

5.- Los tamaños de grano obtenidos son menores, esto indica que el ataque corrosivo es homogéneo y por consiguiente presenta un buen rendimiento eléctrico.

6.- En relación a los resultados de impedancia de los ánodos galvánicos de Magnesio, que fueron sometidos a tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento (300 °C y 150 °C respectivamente), se puede decir que con base a los resultados de Impedancia se ajustaron al modelo de la doble capa Cdl, esto indica que esta información proporciona el tipo de ataque corrosivo que sufre los ánodos galvánicos (homogéneo o heterogéneo).

7.- Para los ánodos de llegada de magnesio, presentaron corrosión localizada, lo cual difícilmente con la técnica de Impedancia se puede interpretar, ya que los valores de Capacitancia son altos y no varían desde el primer día hasta el final del ensayo,

8.- La película de  $Mg(OH)_2$  formada en la superficie de los ánodos de Magnesio, aparentemente no se modifica durante el tiempo del ensayo, sin embargo, dicha película pudiera estar formándose y rompiendo continuamente.

9.- En los ensayos termomecánicos a 200 °C y 300 °C se observaron que los ánodos galvánicos de Magnesio, presentaron un aumento considerable en sus propiedades mecánicas mediante el mecanismo de endurecimiento por deformación y reducción de tamaño de grano, después de ser sometidos al proceso de extrusión.

10.- Los ánodos de Magnesio extruídos a 200 °C presenta un comportamiento anisotrópico, es decir, que el esfuerzo mayor pueda resistir sin deformarse, el cual debe de ser aplicado en la dirección a la deformación de los granos. Esto representaría una restricción en las aplicaciones estructurales que pueda tener, sin embargo, el comportamiento anisotrópico se puede eliminar mediante el tratamiento térmico de Revenido.

11.- Los ánodos galvánicos de Magnesio, se hicieron en los laboratorios del Instituto de Investigaciones de Materiales, de las cuales se obtuvieron eficiencias electroquímicas en promedio de 52.73 %.

12.- Para los ánodos galvánicos de Magnesio comerciales, se obtuvieron resultados de eficiencia electroquímica en promedio de 55.12 %, lo cual es muy bueno, sin embargo, no hay información metalúrgica para el proceso de extruido.

13.- Los componentes electroquímicos se obtuvieron mediante la técnica de Impedancia electroquímica

14.- Basado en los en los resultados de impedancia, se proponen mediante un circuito eléctrico equivalente análogamente tres constante de tiempo que son los siguientes: la presencia de la resistencia de poro, la resistencia del óxido y por último la presencia de iones adsorbidos.

15. – Podría ser una alternativa en someter a tratamientos térmicos de los ánodos de Mg, debido a los buenos resultados de eficiencia, sin embargo, habrá que analizar cuál sería el diseño de sistema de colada adecuado para que sea costeable en tiempo y energía.

16. – En el proceso colada de los ánodos galvánicos de Mg, debe tener un control muy riguroso de los elementos aleantes nocivos como: Fe, Cu y Ni principalmente, razón por el cual se verían afectados en la eficiencia electroquímica.

17.- En el proceso termomecánico (extrusión) de los ánodos de Mg, es una buena alternativa en comparación a los tratamientos térmicos (solubilización y envejecido), que en general presentan buenas eficiencias electroquímica.

## **BIBLOGRAFÍA**

1. - J. D. Hanawalt, C. E. Nelson and J. A. Peloubet, "Corrosion studies of Magnesium and its alloys", *Metals Technology*, September 1941.
  
- 2.-J. L. Robinson and P. F. King, "Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 108, No. 1, 1961, pp. 36-41.
  
3. - C. F. Schreiber, "Anodes Sacrificial", in *Cathodic Protection-Theory and Practice*. Crest Hotel, Walsgrave, Coventry, England, 1992
  
- 4.- L. Betancourt, J. C Lee, C. Rodríguez y J. Genescá, "Comportamiento Electroquímico del Mg como Ánodo Galvánico", *Revista Afinidad*, Enero de 1995, Barcelona, España, p. 258-266.
  
- 5.- J. Genescá, L. Betancourt, and C. Rodríguez, "Electrochemical Behavior of Magnesium galvanic anode under ASTM test method G97-89 Conditions", *Corrosion , The Journal of Science and Engineering, NACE International*, Julio de 1996, E.U.A. pp. 502-507.
  
- 6.- B. Campillo, C. Rodríguez, J. Genescá, , J. Juárez-Islas, O. Flores, and L. Martínez, "Effect of heat treatment on the efficiency of Mg Anodes", *Review Journal of Materials Engineering and Performance, ASM International*, Vol 6, No. 4, 1997, pp. 449-453

7- J. Genescá, C. Rodríguez, J. Juárez-Islas, B. Campillo, and L. Martínez, "Assessing and Improving current Efficiency in Magnesium base Sacrificial Anodes by Microstructure control", CORROSION REVIEW, SPECIAL ISSUE ON CORROSION RESISTANCE OF MAGNESIUM ALLOYS, VOL. XVI, NOS. 1-2, ENGLAND. 1998, pp. 95-125.

8. - J. G. Kim and S. J. Koo, "Effect of Alloying Elements on Electrochemical Properties of Magnesium-Based Sacrificial Anodes", Corrosion Science, NACE International, April 2000, pp. 380-388.

9.- G. García, B. Campillo, C. Rodríguez, J. Genescá, J. Juárez-Islas y L. Martínez, "Influencia de los Tratamientos térmicos en un ánodo galvánico de Mg evaluado bajo norma ASTM G97-89", Primer Congreso de Corrosión NACE-Región Latinoamericana y Primer Congreso Venezolano de Corrosión, Maracaibo, Venezuela, Noviembre 1994.

10. – "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications. ASTM G 97-97 (Re-approved 2002), Annual Book of ASTM, Vol. 11.01, USA (1997).

11. - ASTM G 106-89 (Re-approved 1999). Standard Practice for Verification of Algorithms and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, Annual Book of ASTM, Vol. 11.01, USA (1999).

12.- "Ánodos de magnesio empleados en protección catódica", NOM K109-77. Dirección General de Normas Industriales. México, DF. 1977.

13.- Norma NRF-110-PEMEX-2003, "Evaluación de Ánodos de sacrificio galvánicos de Magnesio", Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, Subcomité técnico de Normalización de PEMEX, Exploración y Producción, Diciembre de 2003.

14. - Extrusion Processes Machinery, Tooling. Kurt Lave. Helmut Stenger 1981, ASM Metals, Park Ohio 44073, pp., 1-4, 42-58, 152-155.

15. -J. A. Juárez-Islas, J. Genescá and R. Pérez, JOM, September (1995) p. 42

16.- J. A. Juárez-Islas, L. Martínez and J. Genescá, Corrosion 93, paper No. 536. The NACE Annual Conf. and Corrosion Show (1993)

17.- B. Campillo, C. Rodríguez, J. Juárez-Islas, J. Genescá and L. Martínez, "An improvement of the anodic efficiency of commercial Mg anodes", Corrosion 96, paper No. 201. The NACE Annual Conf. and Corrosion Show (1996)

18. - Extrusion Processes Machinery, Tooling. Kurt Lave. Helmut Stenger 1981, ASM Metals, Park Ohio 44073, pp., 1-4, 42-58, 152-155.

19. - Materials Science and Technology a Comprehensive Treatment. Volume 7. Constitution and properties of Steels, F. Brian Pickering UCH, 1992, pp. 583-591.

20. - Laue, K. y Stenger, H., *Extrusion*, American Society for Metals, U. S. A. 1976

21. - Dieter George G., *Mechanical Metallurgy*, 2a Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Japan, 1976, p. 638-657
22. -Mielnik, E., *Metalworking Science and Engineering*, McGraw-Hill, In., 1991, p 397-413
23. - Prevention of Central Bursting in Cold Extrusions (Chevron Defects), A Technical Report from Bethlehem Steel, Booklet 2913, U.S.A.
- 24.- Sydney H. Avner. "Introducción a la metalurgia Física", 2ª edición, McGraw-Hill, 1981, p. 138, 140-145 y 257.
- 25.- Zimmerman, Z. y Avitzur, B., "Analysis of the Effect of Strain Hardening con Central Bursting Defects in Drawing and Extrusion", Trans. ASME, Vol. 92, Series B, No. 1, Febrero 1970
- 26.- Zimmerman, Z. Darlington, H. y Kottcamp, E. H., "Selections of Operating Parameters to Prevent Central Bursting Defects during Cold extrusion", Mechanical Working and Steel Processing VIII, AIME, 1970
- 27.- Juan Carlos Lee Troncoso, "Estudio del comportamiento electroquímico del Magnesio como ánodo galvánico", tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1992.
- 28.- Luis Fernando Betancourt Sánchez, "Impedancia electroquímica de ánodos galvánicos de Magnesio", tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1992.
- 29.- Gabriel García Rodríguez, "Influencia de la microestructura en una aleación de magnesio usada como ánodo de sacrificio", tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1994.

30.- Leonardo Antonio Núñez Cayeros, "Estudio del comportamiento electroquímico (Norma ASTM G97-89 e Impedancia electroquímica) y tratamientos térmicos de ánodos de sacrificio", tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1995.

31.- Sergio Alonso Serna Barquera, "Diseño y Construcción de una Extrusora para Magnesio", tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Cuernavaca, Morelos, México, 1998.

32.- "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión", Dr. Juan Mendoza Flores<sup>1</sup>, Rubén Durán Romero<sup>1</sup> y Juan Genescá Llongueras<sup>2</sup>, IMP<sup>1</sup>, FQ UNAM<sup>2</sup>, capítulo 3, Primera jornada sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, mayo de 2001, p. 53-91.

## APENDICE

### ***Trabajos publicados en Revistas internacionales y presentados en Congresos en el extranjero, productos de la tesis de Maestría.***

- 1.- "Comportamiento Electroquímico del Mg como Ánodo Galvánico", publicada en la Revista Afinidad, Enero de 1995, Barcelona, España.
- 2.- "Electrochemical Behavior of Magnesium galvanic anode under ASTM test method G97-89 Conditions", publicada en la Revista Corrosion , The Journal of Science and Engineering, NACE International, Julio de 1996, E.U.A.
- 3.- "Effect of heat treatment on the efficiency of Mg Anodes", publicado en la Revista Journal of Materials Engineering and Performance, ASM International, Vol 6, No. 4, 1997.
- 4.- "Assessing and Improving current Efficiency in Magnesium base Sacrificial Anodes by Microstructure control", publicado en la Revista CORROSION REVIEW, SPECIAL ISSUE ON CORROSION RESISTANCE OF MAGNESIUM ALLOYS, VOL. XVI, NOS. 1-2, ENGLAND. 1998
5. - "The Effect of Heat Treatment on Electrochemical Efficiency o commercial Galvomag Anodes". 1er. Simposio Mexicano y 2º. Taller Internacional en CORROSIÓN METÁLICA, celebrado en Mérida, Yucatán, México, los días 7 al 11 de Marzo de 1994.
- 6.- "Influencia de los tratamientos térmicos en el comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio comerciales". Publicado en las Memorias CD ROM (CDIM'97) III Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, celebrado en la Habana, Cuba, los días 23 al 27 de Septiembre de 1997.
- 7.- "Producción y evaluación de eficiencia electroquímica de ánodos de magnesio extruidos". Publicado en CD ROM del III Encuentro de Ingeniería de Materiales, en la Habana, Cuba, los días 12 al 15 de septiembre 2000.
- 8.- "An electrochemical evaluation on extruded magnesium commercial anodes", Publicado en las Memorias y CD ROM del 15<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, Granada, España, los días 22 al 27 de septiembre del 2002.

9.- "Efecto de diferentes procesamientos térmicos y termomecánicos en la eficiencia electroquímica de ánodos de magnesio". Publicado en las memorias y CD ROM del V Congreso de Ingeniería de Materiales, dentro 12ª Convención Científica, Habana, Cuba, celebrado del 30 de noviembre al 4 de diciembre de 2004.

10.- "ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF MAGNESIUM GALVANIC ANODES" Publicado en las memorias y CD ROM del EUROCORR 2005, Lisboa, Portugal, celebrado del 4 de septiembre al 8 de septiembre de 2005.

11.- "Efectos del tratamiento térmico (envejecimiento) y termomecánico (extruidos) en el comportamiento electroquímico de los ánodos galvánicos de coladas". Publicado en las memorias y CD ROM en el *XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica-SIBAE 2006, celebrado del 3 al 7 de abril de 2006 en La Plata, Argentina.*