

24 201



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**EVALUACION ELECTROQUIMICA DE ANODOS
DE Mg.**

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



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA EL CONTROL DE LA CORROSION
Métodos de ensayo para ánodos galvánicos

Contribución núm.: 3

**Laboratorio de Corrosión. Departamento Metalurgia. División
Ingeniería. Facultad Química.**

INDICE

página

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
CAPITULO I FUNDAMENTOS TEORICOS.....	4
1.1 Fundamentos de Protección Catódica.....	4
1.2 Criterios de Protección Catódica.....	5
1.3 Protección Catódica con ánodos galvánicos.....	7
CAPITULO II TECNICA EXPERIMENTAL.....	14
2.1 Potencial a circuito abierto (agua de mar sintética)..	17
2.2 Potencial a circuito cerrado (agua de mar sintética)..	17
2.3 Potencial en Prueba natural (agua de mar sintética)..	18
2.4 Potencial a circuito cerrado (Backfill).....	18
2.5 Potencial en Prueba natural (Backfill).....	19
2.6 Potencial en Prueba natural c/agitación (Backfill)....	19
CAPITULO III RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	24
3.1 Potencial a circuito abierto (agua de mar sintética)..	24
3.2 Potencial a circuito cerrado (agua de mar sintética)..	24
3.3 Potencial en Prueba natural (agua de mar sintética)..	24
3.4 Potencial a circuito cerrado (Backfill).....	24
3.5 Potencial en Prueba natural (Backfill).....	24
3.6 Potencial en Prueba natural c/agitación (Backfill)....	24
3.7 Capacidad de Drenaje de corriente.....	34
CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS.....	39
4.1 Agua de mar sintética.....	39
4.2 Backfill.....	40
CAPITULO V CONCLUSIONES.....	45
BIBLIOGRAFIA.....	47

RESUMEN

RESUMEN

Se ha evaluado por métodos electroquímicos el comportamiento de ánodos galvánicos de Mg (Downmetal H-1) en diferentes medios electrolíticos como: agua de mar sintética y "Backfill" (activador).

Para ello se ha determinado la calidad de los ánodos en base a los parámetros electroquímicos siguientes:

- 1).- Potencial a circuito abierto.
- 2).- Potencial a circuito cerrado.
- 3).- Potencial en Prueba natural.
- 4).- Potencial en Prueba natural con agitación.
- 5).- Capacidad de drenaje de corriente.

Los resultados obtenidos demuestran que el material estudiado presenta un buen comportamiento en los electrolitos mencionados. Las pruebas efectuadas llevan a la aceptación del material anódico.

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION

Uno de los métodos de protección contra la corrosión más utilizados en el mundo es la protección catódica. Su amplio uso en una gran variedad de industrias se debe a su relativamente bajo costo y alta fiabilidad. En efecto, aún cuando la protección catódica no sea completa, de todas maneras disminuye la velocidad de corrosión.

El fundamento de la protección catódica está en el propio mecanismo del proceso de corrosión. Por ello se habla de que es un método electroquímico de protección.

En lo que se refiere a la protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio, uno de los principales problemas que se presenta, especialmente en aquellas industrias que compran grandes cantidades de ánodos para sus sistemas de protección, es el control de calidad de los lotes de ánodos.

Si bien la composición química del ánodo es determinante en cuanto a su comportamiento posterior y en la actualidad constituye prácticamente la única prueba de control que se realiza con una partida de ánodos para su aceptación o rechazo, se hace necesario disponer de pruebas y ensayos que permitan comprobar el comportamiento del ánodo en condiciones más cercanas posibles a la práctica en servicio. En vista de lo anterior es lógico proponer ensayos en los cuales los parámetros a controlar y que permitan caracterizar al ánodo, sean electroquímicos.

En este trabajo se presenta una serie de ensayos electroquímicos que tienen como objetivo estudiar y caracterizar el comportamiento, desde un punto de vista electroquímico, es tanto proponer ensayos de laboratorio para pruebas de control de calidad en condiciones lo más cercanas posible a las de servicio, como disponer de una metodología que permita ensayar nuevos materiales o aleaciones, susceptibles de poder ser empleadas como ánodos galvánicos .

Lo anterior se comprueba con una aleación de Mg del tipo Dowmetal H-1 con el objeto de determinar sus características electroquímicas y al mismo tiempo poder comprobar si cumple las especificaciones requeridas. Esta información, unida a la composición química, permitirá conocer el comportamiento de dicho material en el medio de servicio, con la ventaja de disponer anticipadamente de aquellos parámetros electroquímicos que van a fijar el futuro desempeño del ánodo.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1.- Fundamentos de Protección Catódica.

Para que exista corrosión electroquímica, se conecta una celda galvánica, la cual está constituida por áreas anódicas, donde tiene lugar la disolución del metal y áreas catódicas, en las cuales ocurre la reducción de algún constituyente del electrolito. Estas dos reacciones se llevan a cabo en la intercara metal-solución, con la consiguiente transferencia de electrones a través del metal y de iones a través de la solución.

Es comprensible, que si toda la superficie del metal se transforma en un cátodo de una pila electroquímica, entonces, la estructura no se corroerá mientras mantengamos esa condición.

Para explicar los principios de la Protección Catódica, vamos a considerar la corrosión de un metal M en un medio agresivo acuoso. Las reacciones electroquímicas que ocurren son la disolución del metal y la formación ó desprendimiento de H₂, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Analizando estas ecuaciones, veremos que si se proporcionan electrones al sistema, reducirá su velocidad, mientras que la segunda se verá acelerada; de esta manera, suministramos electrones a la estructura por proteger evitando su disolución. A esto se le denomina "Protección Catódica".

Existen dos maneras diferentes de proteger catódicamente:

- a).- Protección con corriente impresa y,
- b).- Protección con ánodos galvánicos ó de sacrificios.

El primero consiste en conectar una fuente de poder externa de corriente directa o un rectificador a la estructura a proteger; el polo negativo de la fuente de corriente se conecta a la estructura y el polo positivo a un ánodo inerte, por ejemplo: grafito, Fe-Si, Pb-Ag, etc. (Fig 1).

El otro consiste en hacer actuar a la estructura como cátodo ó polo positivo de la pila, mientras el metal más activo, es decir, más negativo en la serie (tabla 1), se disuelve (Fig.2), los ánodos galvánicos más utilizados en la práctica son el Al, Zn, Mg y sus aleaciones.

1.2.- Criterios de Protección Catódica.

Estos criterios sirven para elegir el potencial de protección, con lo cual se reduce o se elimina la corrosión generalizada para determinadas estructuras.

Los criterios se toman desde los puntos de vista: termodinámicos (Diagrama de Pourbaix) y cinéticos (Diagrama de Evans). El criterio termodinámico, se basa en seleccionar el potencial de equilibrio de la reacción de corrosión como potencial de protección. Si consideramos un diagrama potencial-pH para el caso del Fe (acero), se puede observar que están perfectamente delimitadas la zona de corrosión, zona de inmunidad y de pasividad. Para que el Fe se encuentre en la zona inmunidad, debe estar a potenciales

más negativos de -0.62 V. con respecto al electrodo de referencia de H₂, que equivale a $-0.8V$. con respecto al electrodo Ag/AgCl (Fig.3).

Por lo que se refiere al criterio cinético, en un sistema cualquiera, donde se presenta el fenómeno de corrosión, si se asume que existe un perfecto balance entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, entonces se interrelaciona la densidad de corriente con el potencial (Diagrama de Evans). Este diagrama representa ambos procesos, ya sea anódico o de oxidación y catódico o de reducción.

Volviendo al caso del Fe (acero), en base al diagrama de Evans (Fig 4), se puede determinar la densidad de corriente de protección necesaria, se describe en este diagrama E v.s. $\log i$, la línea catódica o de reducción de H₂ y la línea anódica o de oxidación del Fe con una densidad de corriente necesaria para proteger la estructura.

Si se pone en contacto Fe (acero) y un ánodo galvánico o de sacrificio en un medio acuoso, el ánodo se corroe con una determinada velocidad, pero gracias a este fenómeno la estructura de acero se protegerá de la corrosión. Existe el riesgo de que los potenciales sean muy negativos, como se puede comprobar en la fig. 4, teniendo lugar el desprendimiento de H₂ y por tanto la posibilidad de una fragilización de la estructura.

1.3. - Protección Catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.

Revisando la serie galvánica de los metales, se observa que un metal tendrá un carácter anódico con respecto a otro; por ejemplo el Fe será anódico con relación al Cu y catódico con respecto al Zn (Tabla 1). Es decir, se desempeñará como ánodo de sacrificio, se disolverá y actuará en favor del metal que funciona como cátodo; a esto se le llama "Protección Catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio".

Los metales que se utilizan por sus características anódicas son el Zn, Al y Mg, siendo el Zn el material anódico de mayor uso en la práctica, particularmente en agua de mar. Además, debe tener alta pureza para evitar que se polarize el ánodo, ya que ocasionaría acumulación de películas densas y adherentes, lo cual bajaría su rendimiento.

Entre las impurezas más perjudiciales se tiene al Fe y al Pb, por eso se recomiendan porcentajes permisibles máximos de 0.002% máximo y 0.006% respectivamente. Pero, si se adiciona Al, Al-Cd ó Al-Si al Zn, esto permitiría contrarrestar los efectos del Fe como impureza. Se recomienda que los contenidos de Al y Cd sea 0.10-0.50 y 0.025-0.15 respectivamente.

La aleación base Al es un material más negativo en la tabla de fuerza electromotriz, pero tiende a pasivarse en diversos electrolitos, debido a la formación de películas compactas de óxidos sobre su superficie. Sin embargo, las investigaciones hechas en búsqueda de nuevas aleaciones, se refieren a la adición de elementos aleantes como Zn, Hg, Sn e In, los cuales son despasivantes anódicos.

Por otro lado, el Mg tiene gran tendencia a la autocorrosión (formación de micropilas locales), altos potenciales y bajos rendimientos de corriente (50%). Aleándolo con Al, Zn y Mn (Tabla 2) se reducen los problemas anteriores y aumenta la eficiencia. También se debe tener cuidado con (como el caso del Zn y Al) las impurezas como el Fe, Ni Cu que actúan contrariamente, favoreciendo así dicha autocorrosión por la formación de micropilas.

Las características que debe poseer un ánodo galvánico o de sacrificio son:

- 1).- Debe de tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura de acero (material que normalmente se protege) a $-0.80V$. con respecto al electrodo de Ag/AgCl. Sin embargo, no debe de ser excesivamente negativo, ya que eso activará un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a $-1.7V$. con respecto al electrodo de Cu/CuSO₄.

2).- Este ánodo, debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe formar películas pasivantes, protectoras ni tener un elevado sobrepotencial para la formación de H₂.

3).- El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado como A-h/Kg, que constituye su capacidad de drenaje de corriente.

4).- En su proceso de disolución anódica, la corrosión debe ser uniforme.

5).- EL metal o aleación debe ser de fácil adquisición y deberá fabricarse en diferentes formas y tamaños.

6).- El metal deberá tener un costo razonable de modo que en conjunción con unas correctas características electroquímicas, pueda conseguirse la protección a un costo bajo por Ampere-año.

Estas propiedades las reúnen los materiales anódicos más utilizados en la práctica: Zn, Al y Mg y sus aleaciones.

CAPITULO II
TECNICA EXPERIMENTAL

Características electroquímicas de ánodo de sacrificio.

En una reacción electroquímica anódica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, es decir, el paso de una cantidad de corriente de 96500 Cb (No. Faraday) disuelve un equivalente de cualquier elemento químico. Por lo tanto, si pasa una cantidad de electricidad de Q Cb, la cantidad de metal disuelto será:

$$Q \text{ Cb} \div 96500 \text{ Cb} \div n \text{ mol/n equiv} \div \text{P.A./1 mol} = \text{peso en gramos.}$$

Además, $Q = I \div t$ (Ampere-segundo = Cb)
por lo tanto $p = I \div t \div n \div \text{P.A./n} \div 96500$. El cociente es un equivalente electroquímico.

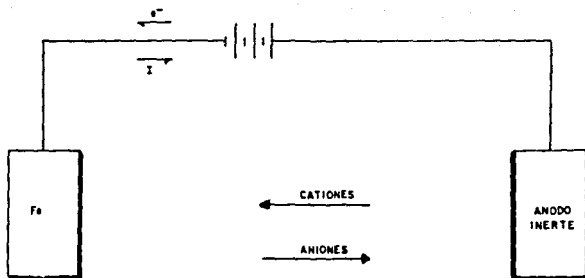


FIG.1 PROTECCION CATODICA CON CORRIENTE IMPRESA

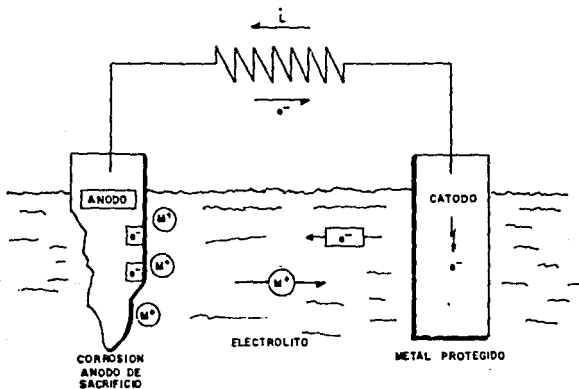


FIG.2 MECANISMO DE PROTECCION CATODICA CON ANODO GALVANICO O DE SACRIFICIO

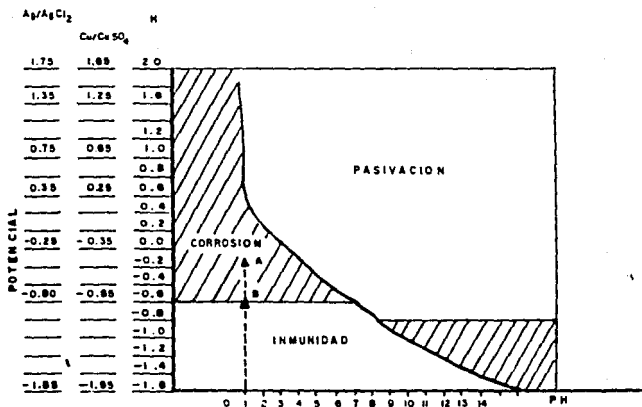


FIG. 3 DIAGRAMA DE POTENCIAL V.S PH PARA EL Fe

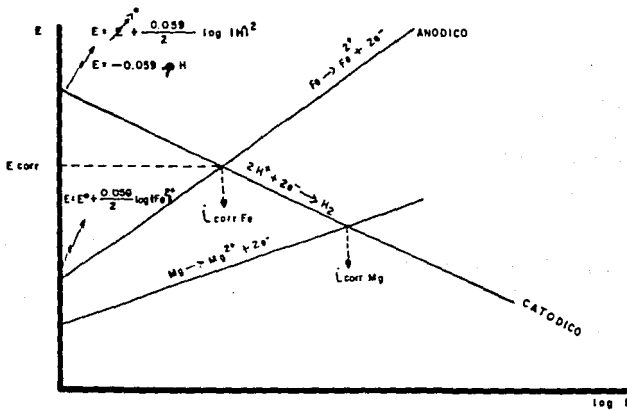


FIG. 4 DIAGRAMA DE EVANS PARA EL Fe EN SOLUCION ACUOSA

Sistema	Semirreacción	Potencial, E ⁰ V. a 25°C.
Hg ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	0.789
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	0.337
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0.00
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0.126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0.136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0.250
In ³⁺ /In	In ³⁺ + 3e ⁻ = In	-0.342
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0.402
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0.990
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0.762
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1.18
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1.66
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2.37

Tabla 1).- Serie Electroquímica de los metales en solución de
de sus iones de actividad = 1.

Las pruebas experimentales se hicieron en agua de mar sintética y "Backfill" (activador) (tabla 4 y 5) como electrolitos en los cuales se obtuvieron lecturas de:

- Potencial a circuito abierto.
- Potencial a circuito cerrado.
- Potencial en Prueba natural.
- Potencial en Prueba natural con agitación.

El material anódico que se utilizó fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo, Div. Corrosión; sin embargo, la composición de este material era desconocido, por lo cual se hizo un análisis por absorción atómica y, de acuerdo con los resultados de dicho material posiblemente corresponda a una aleación comercial Dowmetal H-1 (ver tabla 2 y 3).

Elemento	% en peso
Cu	0.06
Zn	3.30
Fe	0.07
Ni	0.04
Mn	0.30
Al	6.00
Mg	90.23

Tabla 2.- Análisis del material anódico de Mg.

Elemento	% en peso
Cu	<0.007
Zn	3.20
Fe	0.002
Ni	0.004
Mn	0.35
Al	6.50
Mg	89.937

Tabla 3.- Aleación comercial de Mg de la Dowmetal H-1.

Dado que las probetas empleadas en esta tesis se cortaron a partir de ánodos galvánicos comerciales, las herramientas empleadas en el maquinado de las mismas deben estar completamente limpias, para así evitar impurezas que produzcan pares galvánicos. También hay que evitar un sobrecalentamiento porque esto ocasionaría modificación en su microestructura, es decir, que presentaría segregación de sus componentes, variación en los potenciales y por último no habría corrosión homogénea.

Las dimensiones de los ánodos de Mg fueron aproximadamente de 1.9 a 2.0 cm. de diámetro y de 3.6 a 4.4 cm. de longitud (Fig.5). Estos ánodos deben estar aislados en un extremo con resina poliéster o epóxica para evitar un par galvánico, cuando éste se encuentre sumergido en un electrolito. Para tomar lecturas de potenciales, se introduce una varilla roscada con la resina previamente perforada con taladro para que halla contacto eléctrico.

En cuanto al prelavado, secado y pesado, los ánodos se desengrasaron con tricloroetileno y se lavaron con agua destilada. Después, se secaron por espacio de 15 minutos, y se pesaron (gramos con cuatro decimales).

Para simular una estructura a proteger en el laboratorio, se utilizó una lata de conservas, previamente destañada que cumple la condición de un acero de bajo contenido de carbono.

Como medios electrolíticos utilizados, se prepararon en el laboratorio, agua de mar sintética de acuerdo con la norma ASTM D1141-75 y Backfill (ver tablas 4 y 5).

Compuesto	conc. (g/l).	Compuesto	cantidad
NaCl	24.53 g.	CaSO ₄ 2H ₂ O	25 g.
MgCl ₂	5.20 g.	Mg(OH) ₂	1 g.
Na ₂ SO ₄	4.09 g.	H ₂ O dest.	1 l.
CaCl ₂	1.16 g.	Tabla 5. - "Backfill" (activador).	
KCl	0.695 g.		
NaHCO ₃	0.201 g.		
KBr	0.101 g.		
H ₂ SO ₄	0.027 g.		
SrCl ₂	0.025 g.		
NaF	0.003 g.		

Tabla 4. - Agua de mar sintética.

Para evaluar los ánodos de sacrificio en la práctica, se obtiene la medida de las propiedades fundamentales en un ambiente controlado y con una densidad de corriente adecuada para que la duración de la prueba sea de 7 y 14 días.

Para ello se utiliza una fuente de poder que imprime una corriente dada a través de las celdas de prueba conectadas en serie. Cada celda está constituida por un ánodo (Mg) y un cátodo (lata de acero) y un medio electrolítico.

Durante la prueba, se toman lecturas de potencial del ánodo y cátodo con un multímetro con respecto al E.C.S. a intervalos definidos. Los Ampere-hora son medidos mediante un coulombímetro de Cu. Un coulombímetro sencillo que se puede construir en el laboratorio está constituida por dos placas paralelas delgadas de Cu (ánodos) y en el centro un alambre de Cu (cátodo) (Fig. 6a y 6b).

Al final de la prueba se determina la pérdida de peso del ánodo y el peso ganado del cátodo, lo cual está relacionado con el equivalente electroquímico de Cu, 0.8433 A-h/g calcular el valor de Capacidad de drenaje de corriente práctica. La relación de áreas ánodos-cátodos empleada fue de 1:30 a 1:40 aproximadamente.

2.1.- Potencial a circuito abierto (agua de mar sintética).

Esta medida se efectúa con ayuda de un multímetro de alta impedancia de entrada, conectado en uno de sus polos al ánodo a través de una varilla que hace contacto eléctrico con el mismo, y al otro con un electrodo de referencia (Fig. 7). Esta prueba se hace para determinar la autocorrosión del ánodo de sacrificio.

2.2.- Potencial a circuito cerrado (agua de mar sintética).

Este tipo de prueba que se lleva a cabo con corriente impresa, constituye una prueba acelerada del ánodo. Para ello se utilizó un potencióstato en función de galvanostato, que nos proporciona una corriente continua y constante al sistema.

A continuación se describen las conexiones de la prueba: la punta electrométrica del potencióstato va conectado con el E.C.S. La terminal negra del mismo va al electrodo de trabajo (que en este caso es el ánodo de sacrificio); la roja es conectada al cátodo del coulombímetro y el bote como cátodo se conecta al ánodo del coulombímetro, cerrando el circuito (Fig 8). Se manejó una densidad de corriente de $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$.

2.3.- Potencial en Prueba natural (agua de mar sintética).

Para esta prueba, se simulan condiciones de trabajo, donde el ánodo de sacrificio se conecta al cátodo del coulombímetro y el ánodo de éste se conecta al cátodo (bote), cerrando el circuito (Fig.9).

Con un multímetro se toman lecturas de potencial, tanto del ánodo de sacrificio como el cátodo (bote) con respecto al electrodo de referencia. También se toman lecturas de salidas de corriente anódica.

2.4.- Potencial a circuito cerrado (Backfill).

Se usó este electrolito para simular condiciones de suelos (activador), sin olvidar que el Backfill debe ejercer tres funciones:

- Reducir la resistencia de contacto ánodo-suelo.
- Estabilizar el potencial del ánodo, evitar la polarización y asegurar fuente segura de corriente.
- mejorar el rendimiento, disminuyendo la corrosión espontánea y consiguiendo un ataque del ánodo uniforme.

Las conexiones para esta prueba son las mismas descritas en la sección 2.2, pero con una densidad de corriente de 0.04 mA/cm^2 .

2.5.- Potencial a Prueba natural (Backfill).

Las mismas condiciones para esta prueba, también descritas en la sección 2.3.

2.6- Potencial a Prueba natural (Backfill) con agitación.

Para esta prueba se utilizó un vaso de precipitado de 2000 ml, una lata de acero debajo C, una parrilla, un imán (Fig.10).

Esta prueba se hizo con el fin de evitar la formación de precipitados en el "Backfill" lográndose lo anterior con una mínima agitación magnética.

CAPITULO III
RESULTADOS EXPERIMENTALES



FIG. 5 DIBUJO DE LAS PROBETAS EMPLEADAS
(VISTA FRONTAL Y LATERAL)

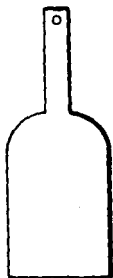


FIG. 6A PLACA DE COBRE UTILIZADA EN EL COULOMBIMETRO

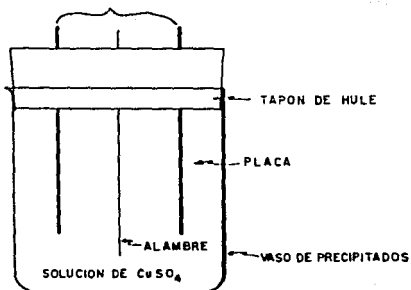


FIG. 6B ESQUEMA DEL COULOMBIMETRO DE COBRE UTILIZADO EN LA EXPERIMENTACION

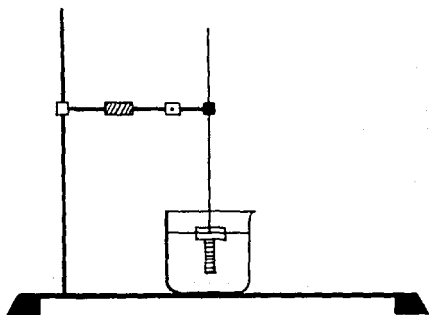


FIG. 7 ESQUEMA DE LA DISPOSICION DE MATERIAL UTILIZADO PARA LAS PRUEBAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

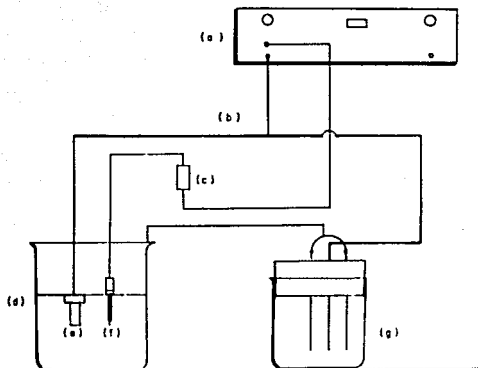


FIG. 8 ESQUEMA DE LA DISPOSICION DEL MATERIAL UTILIZADO PARA EFECTUAR LAS PRUEBAS DE POTENCIAL EN CIRCUITO CERRADO CON CORRIENTE IMPRESA
 a) POTENCIOSTATO; b) ELECTRODOS DE TRABAJO; c) PUNTA ELECTROMETRICA
 d) BOTE; e) PROBETA; f) ELECTRODO DE CALOMEL; g) COULOMBIMETRO DE COBRE

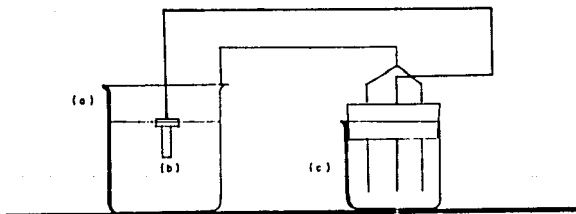


FIG. 9 ESQUEMA DE LA DISPOSICION DEL MATERIAL UTILIZADO PARA EFECTUAR LAS MEDICIONES DE POTENCIAL EN "PRUEBA NATURAL"
 a) ESTRUCTURA POR PROTEGER; b) PROBETA; c) COULOMBIMETRO DE COBRE

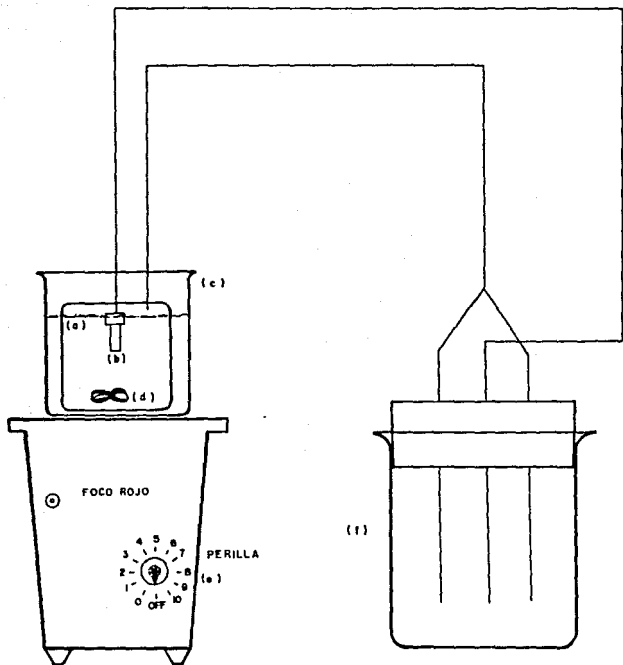


FIG. 10 ESQUEMA DEL MATERIAL UTILIZADO PARA EFECTUAR LAS MEDICIONES DE POTENCIAL EN "PRUEBA NATURAL" (BACKFILL) CON AGITACION
 a) ESTRUCTURA POR PROTEGER ; b) PROBETA ; c) VASO DE PRECIPITADO
 d) IMAN MAGNETICO ; e) AGITADOR MAGNETICO ; f) COULOMBIMETRO DE COBRE

Los resultados obtenidos para las pruebas electroquímicas son las siguientes:

3.1. - Potencial a circuito abierto.

En la gráfica 1 y la tabla 5 se reporta la variación de potencial durante 14 días a temperatura ambiente.

3.2 Potencial a circuito cerrado.

En la gráfica 2 y la tabla 6 se presentan la variación de potencial del ánodo y cátodo bajo condiciones galvanostática con una densidad de corriente aplicada de $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$ durante un periodo de 6 días.

3.3. - Potencial a Prueba natural.

Las gráficas 3 y 4 y la tabla 7 reportan la variación de potencial del ánodo y cátodo y la salida de corriente anódica durante 5 días.

3.4. - Potencial a circuito cerrado (Backfill).

En la gráfica 5 y la tabla 8 se muestra la variación de potencial, aplicando una densidad de corriente de $0.04\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 7 días.

3.5. - Potencial a Prueba natural (Backfill).

En las gráficas 6 y 7 y la tabla 9 se reportan la variación de potencial anódico y catódico y salida de corriente anódica durante un estudio de 7 días.

3.6. - Potencial a Prueba natural con agitación (Backfill).

En las gráficas 8 y 9 y la tabla 10 se muestran los valores de potencial anódico y catódico y salida de corriente con un periodo de prueba de 7 días.

Día	Horas transcurridas	Potencial E v.s. E.C.B. (mV)
	0	-1650
	1	-1568
1o.	3	-1540
	4	-1539
	5	-1545
2o.	24	-1530
3o.	47	-1521
4o.	72	-1522
5o.	102	-1522
6o.	124	-1523
7o.	148	-1521
8o.	170	-1522
9o.	196	-1522
10o.	221	-1523
11o.	244	-1521
12o.	268	-1525
13o.	293	-1521

Tabla 5.- Potencial anódico a circuito abierto en agua de mar sintética.

Días	Horas transc.	P(cátodo)E v.s. E.C.S. (mV).	P(ánodo)E v.s. E.C.S. (mV).
1o.	0	-923	-1530
2o.	22	-1043	-1492
3o.	44	-1052	-1482
4o.	75	-1060	-1483
5o.	99	-1066	-1489
6o.	120	-1072	-1486
7o.	144	-1078	-1485

Tabla 6. - Potencial anódico y catódico a circuito cerrado
en agua de mar sintética.

Día	Horas transc.	P(cátodo)E v.s. E.C.S. (mV).	P(ánodo)E v.s. E.C.S. (mV).
1o.	0	-790	-1420
2o.	18	-1194	-1470
3o.	42	-1229	-1455
4o.	66	-1170	-1478
5o.	90	-1161	-1473
6o.	114	-1146	-1480

Tabla 7. - Potencial anódico y catódico en "Prueba natural",
en agua de mar sintética.

Día	Horas transc.	P(cátodo)E v.s. E.C.S. (mV).	P(ánodo)E v.s. E.C.S. (mV).
	0	-658	-1453
	1	-681	-1455
	2	-686	-1456
1o.	3	-692	-1458
	4	-696	-1468
	5	-701	-1469
2o.	14	-716	-1469
3o.	39	-710	-1464
4o.	64	-712	-1463
5o.	88	-711	-1463
6o.	118	-706	-1465
7o.	137	-710	-1465
8o.	160	-710	-1466

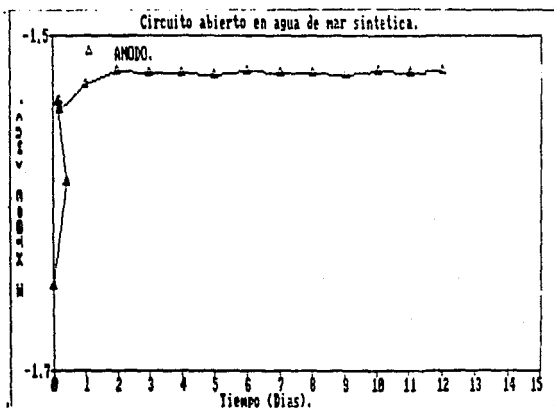
Tabla B.- Potencial a circuito cerrado en "Backfill"(activador).

Día	Horas transc.	P(cátodo) E v.s. E.C.S. (mV).	P(ánodo) E v.s. E.C.S. (mV).	Salida de corriente (mA).
	0	-795	-964	-30.18
1o.	1	-903	-1023	-25.75
2o.	17	-1106	-1209	-15.75
3o.	41	-1125	-1214	-14.85
4o.	67	-1135	-1225	-14.39
5o.	95	-1128	-1230	-15.95
6o.	121	-1129	-1250	-14.70
7o.	139	-1112	-1257	-14.52
8o.	163	-1131	-1243	-14.26

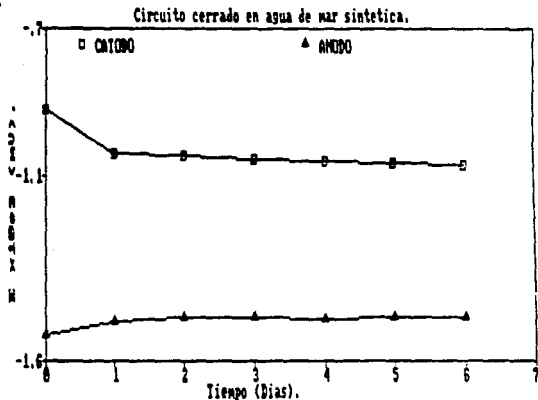
Tabla 9.- Potencial a "Prueba natural" en "Backfill" (activador).

Día	Horas transc.	P(cátodo) E v.s. E.C.S. (mV).	P(ánodo) E v.s. E.C.S. (mV).	Salida de corriente (mA).
1o.	0	-870	-857	-24.0
2o.	22	-1109	-1135	-17.28
3o.	46	-1096	-1148	-17.08
4o.	70	-1119	-1166	-16.03
5o.	103	-1138	-1177	-15.74
6o.	122	-1146	-1182	-15.25
7o.	144	-1136	-1186	-15.38
8o.	168	-1187	-1191	-14.68

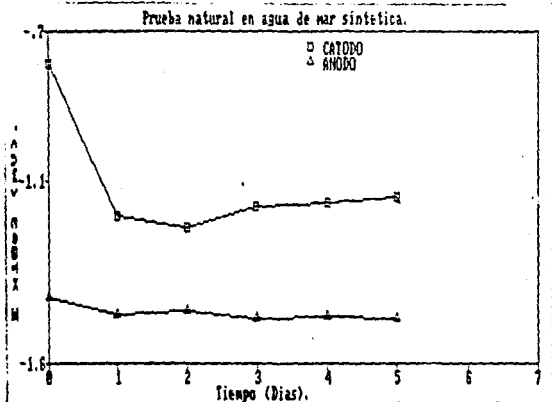
Tabla 10.- Potencial a "Prueba natural" en "Backfill" (activador) con agitación.



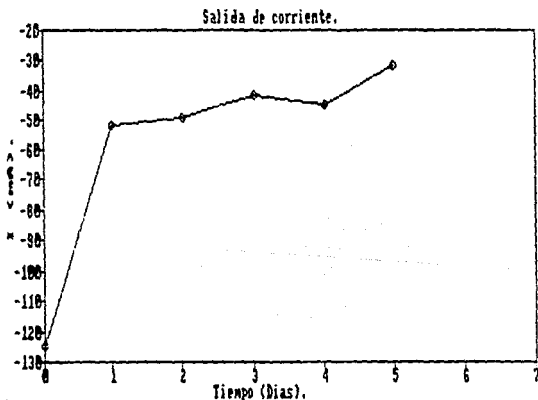
Gráfica 1.-Variación de potencial del ánodo de Mg. con respecto al tiempo en "circuito "abierto" en agua de mar sintética.



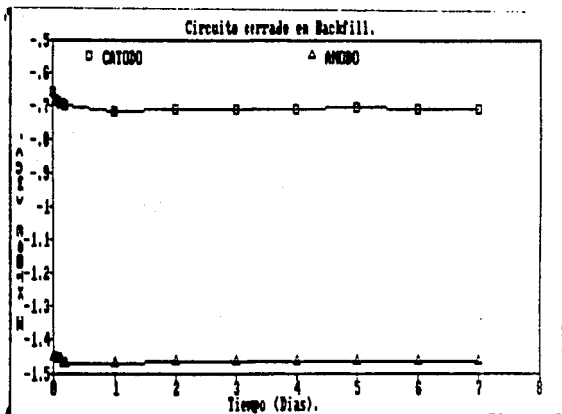
Gráfica 2.- Variación de potencial del ánodo de Mg. con respecto al tiempo con "corriente impresa" ($i = 0.8 \text{ mA/cm}^2$).



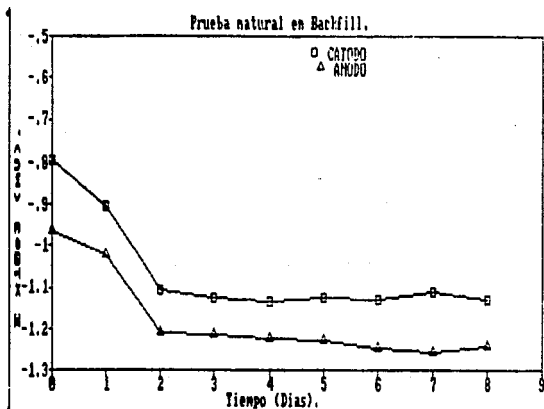
Gráfica 3.- Variación de potencial del ánodo de Mg. con respecto al tiempo en "Prueba natural" en agua de mar sintética.



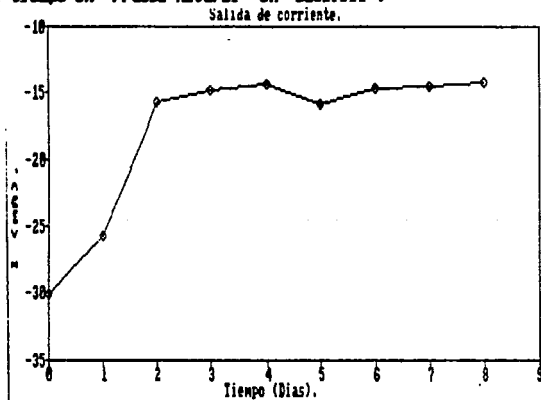
Gráfica 4.- Variación de la salida de corriente anódica.



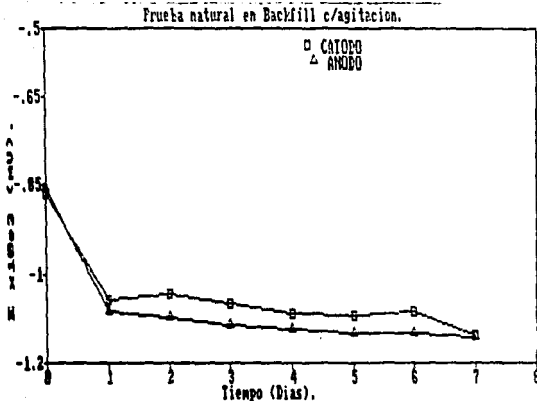
Gráfica 3.- Variación de potencial del Anodo de Mg. con respecto al tiempo con "corriente impresa" en "Backfill" ($i = 0.04 \text{ mA/cm}^2$).



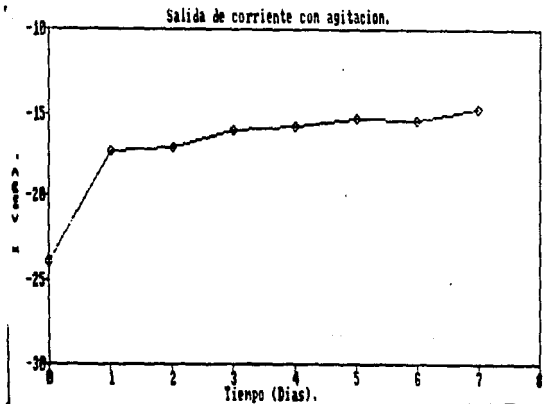
Gráfica 6.- Variación de potencial del Anodo de Mg. con respecto al tiempo en "Prueba natural" en "Backfill".



Gráfica 7.- Variación de salida de corriente anódica.



Gráfica B.- Variación de potencial del Anodo de Mg. con respecto al tiempo en el ensayo de "Prueba natural" con agitación en "Backfill".



Gráfica B.- Variación de salida de corriente con agitación.

3.7 Capacidad de drenaje de corriente.

I.- Prueba a circuito cerrado (agua de mar sintética).

Densidad de corriente : 0.8 mA/cm².

Corriente impresa : 24.6 mA.

Peso inicial del ánodo: 44.1065 g.

Peso final del ánodo : 40.5290 g.

Pérdida de peso : 3.5775 g.

Área anódica : 30.78 cm².

Área catódica : 952.91 cm².

Relación de Áreas : 1:30 (ánodo-catodo).

COULOMBIMETRO:

Peso inicial del cátodo: 7.5098 g.

Peso final del cátodo : 10.5477 g.

Ganancia de peso : 3.0379 g.

Cálculos:

$$0.8433 \text{ A-h/g} \times 3.0379 \text{ g Cu} = \frac{2.5618 \text{ A-h}}{3.5775 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 716.103 \text{ A-h/Kg.}$$

Eficiencia:

$$\frac{716.103 \text{ A-h/Kg}}{2205.76 \text{ A-h/kg}} \times 100 = 32.46 \%$$

II.- Prueba natural (agua de mar sintética).

Peso inicial del ánodo: 38.1098 g.

Peso final del ánodo : 31.1512 g.

Pérdida de peso : 6.9586 g.

Área anódica : 25.5 cm².

Área catódica : 952.91 cm².

COLOMBIMETRO:

Peso inicial del cátodo (Cu): 4.7474 g.

Peso final del cátodo (Cu) : 16.5872 g.

Ganancia de peso : 11.8398 g.

Cálculos:

$$0.8433 \text{ A-h/g} \times 11.8398 \text{ g} = \frac{9.98456 \text{ A-h}}{6.9586 \times 10^{-4} \text{ kg}} = 1434.84 \text{ A-h/Kg.}$$

Eficiencias:

$$\frac{1434.84 \text{ A-h/Kg}}{2205.76 \text{ A-h/Kg}} \times 100 = \underline{65.0\%}$$

III.- Prueba a circuito cerrado (Backfill).

Densidad de corriente : 0.04 mA/cm².
Corriente impresa : 1.05 mA.
Peso inicial del ánodo : 38.3518 g.
Peso final del ánodo : 38.2206 g.
Pérdido de peso : 0.1312 g.
Área anódica : 26.389 cm².
Área catódica : 766.89 cm².
Relación de Áreas (ánodo-catodo): 1:30.

COLUMBIMETRO:

Peso inicial del cátodo (Cu) : 4.5883 g.
Peso final del cátodo (Cu) : 4.7765 g.
Ganancia de peso : 0.1902 g.

Cálculos:

$$0.8433 \text{ A-h/g} \times 0.1902 \text{ g} = \frac{0.160398 \text{ h}}{0.1312810^{-3} \text{ Kg}} = 1222.52 \text{ A-h/Kg.}$$

Eficiencias:

$$\frac{1222.52 \text{ A-h/Kg}}{2205.76 \text{ A-h/Kg}} \times 100 = 55.42\%$$

IV.- Prueba natural (Backfill).

Peso inicial del ánodo : 42.1201 g.
Peso final del ánodo : 40.3882 g.
Pérdida de peso : 1.7319 g.
Área anódica : 27.45 cm².
Área catódica : 952.95 cm².
Relación de Áreas (ánodo-cátodo) : 1:34.

COULOMBIMETRO:

Peso inicial del cátodo (Cu): 3.3289 g.
Peso final del cátodo (Cu) : 6.0319 g.
Balanza de peso : 2.7030 g.

Cálculos

$$0.8433 \text{ A-h/g} \times 2.7030 \text{ g.} = \frac{2.280 \text{ A-h}}{1.7319 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 1316.47 \text{ A-h/Kg.}$$

Eficiencia:

$$\frac{1316.47 \text{ A-h/Kg}}{2205.76 \text{ A-h/Kg}} \times 100 = \underline{59.68\%}$$

V.- Prueba natural con agitación (Backfill).

Peso inicial del ánodo	: 37.4745 g.
Peso final del ánodo	: 35.4045 g.
Pérdida de peso	: 2.070 g.
Área anódica	: 20.14 cm ² .
Área catódica	: 646.54 cm ² .
Relación de Áreas (ánodo-cátodo)	: 1132.

COLLOIDIMETRO:

Peso inicial del cátodo (Cu)	: 4.7777 g.
Peso final del cátodo (Cu)	: 7.5094 g.
Ganancia de peso	: 2.7317 g.

Cálculos:

$$0.8433 \text{ A-h/g} \times 2.7317 \text{ g} = \frac{2.3036 \text{ A-h}}{2.070810^{-2} \text{ Kg}} = 1112.85 \text{ A-h/Kg.}$$

Eficiencias:

$$\frac{1112.85 \text{ A-h/Kg}}{2205.76 \text{ A-h/Kg}} \times 100 = \underline{50.0\%}$$

CAPITULO IV
DISCUSION DE RESULTADOS

La discusión de los resultados se realiza de acuerdo con el siguiente orden:

4.1.- Agua de mar sintética.

4.2.- "Backfill" (activador).

a).- Potencial a circuito abierto.

b).- " " " " cerrado.

c).- " " " " en Prueba natural.

d).- " " " " " con agitación.

e).- Capacidad de drenaje de corriente.

4.1.- Agua de mar sintética.

La gráfica 1 muestra que no hay tendencia a la polarización anódica, permaneciendo el potencial casi constante a excepción del 1er día en el cual posiblemente hubo falso contacto. El potencial del ánodo se mantiene muy negativo durante todo el período de la prueba. Por lo tanto, este comportamiento nos permite aceptar este material para otras pruebas electroquímicas subsiguientes llevadas a la práctica. Como se muestra en la fig. 11, la corrosión del ánodo es de características homogéneas.

Aplicando una densidad de corriente de 0.8 mA/cm^2 , para una relación de áreas de 1:30, en poco tiempo se alcanza el potencial de protección del cátodo, mientras que el ánodo no presenta tendencia a polarizarse manteniéndose muy negativo (Gráfica 2). Sin embargo, este ánodo presenta una corrosión poco homogénea (Fig 12), debido a que se formó un par

galvánico en el cual se observa una lámina de Cu incrustada en el ánodo. En estas condiciones la capacidad de drenaje de corriente es de 716.103 A-h/Kg. con una eficiencia de 32 % .

En las gráficas 3 y 4 se presenta la variación de potencial del ánodo-cátodo y salida de corriente anódica como función del tiempo. En pocos segundos se polarizó el cátodo , mientras que el ánodo no presenta tendencia a pasivarse, mostrando un buen comportamiento durante todo el ensayo (Fig 13). Además, este material anódico presenta corrosión homogénea con una Capacidad de drenaje de corriente de 1434.84 A-h/Kg y una eficiencia de 65.0 % (relación de áreas 1:40).

4.2.- "Backfill" (activador).

Se aplicó una densidad de corriente de 0.04 mA/cm^2 , para una (gráfica 5) relación de áreas de 1:30. Durante las primeras cuatro horas la estructura (cátodo) no se llega a polarizar, aun cuando el ánodo se mantiene más negativo en este transcurso de tiempo, pero al final de la prueba el cátodo no alcanza a protegerse completamente. La Capacidad de drenaje de corriente fue de 1222.52 A-h/Kg y con un rendimiento anódico de 55.42 % (Fig 14).

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos decir que el ánodo presenta un buen comportamiento, sin embargo esta prueba no es concluyente dadas las características de la misma, ya que la densidad de corriente (como se recomienda en la referencia 1) de 389 mA/a^2 no es la

adecuada, ya que como se mencionó antes, no alcanza a polarizarse completamente la estructura catódica.

En el ensayo de Prueba natural, el cual se muestra en la gráfica 6, se puede observar que el cátodo se polariza en poco tiempo, mientras que el ánodo se mantiene en valores de -1.2V. con respecto al E.C.S. con una diferencia de potencial de 120 mV aproximadamente durante toda la prueba. También presenta corrosión homogénea (Fig 15), con la salida de corriente anódica estable a partir del segundo día de la prueba (gráfica 7).

La Capacidad de drenaje de corriente es de 1316.47A-h/Kg y una eficiencia anódica de 59.68 %, lo cual es bastante aceptable para este tipo de prueba en "Backfill".

Para esta misma prueba pero con agitación, se puede observar que los potenciales anódicos y catódicos se mantienen con una diferencia de potencial 30 mV aproximadamente durante el periodo de la prueba (gráfica 8), aplicando una agitación mínima. No obstante que la estructura (cátodo) se polarizó en poco tiempo, no quiere decir que esta prueba sea aceptable, porque nos da una Capacidad de drenaje de corriente de 1112.85 A-h/Kg y una eficiencia de 50 % en que nos indica que esta prueba se rechaza (Fig.16).

El criterio normalmente aceptado está basado en que las características de polarización o potencial en circuito cerrado de un ánodo determinan su utilidad práctica y permiten conocer el efecto de la densidad de corriente sobre el potencial de operación. El ánodo debe mantener su potencial operativo constante lo más posible en el tiempo, manteniendo una diferencia de potencial de cuando menos 100 mV más negativo respecto al cátodo.

Esta diferencia de potencial de 100 mV, es la que se considera necesaria para en el caso de requerir una mayor corriente de protección, debido por ejemplo a una despolarización catódica, que el ánodo sea capaz de suministrarla manteniendo a la estructura protegida.

En la prueba efectuada bajo condiciones de agitación, es evidente que siendo la reacción catódica la reducción del O_2 disuelto en el electrolito, tienen lugar una energía de despolarización de esta reacción. Para mantener el mismo nivel de protección, el ánodo debe suministrar más corriente, para lo cual, en términos de la ley de Ohm, lleva consigo una polarización anódica y por tanto una disminución de la diferencia de potencial ánodo-cátodo.

En el caso estudiado, el ánodo no puede responder a la mayor demanda de corriente sin polarizarse por lo cual debe considerarse su rechazo.

CAPITULO V CONCLUSIONES



Fig. 11.-Fotografía del Anodo de Mg. luego de la prueba a "circuito abierto".



Fig. 12.- Fotografía del Anodo de Mg. de la prueba con "corriente impresa".



Fig. 13.- Fotografía del Anodo de Mg. después de la "Prueba natural".



Fig. 14. - Aspecto del Anodo de Mg. con "corriente impresa" en "Backfill".



Fig. 15. - Aspecto del Anodo de Mg. a "Prueba natural" en "Backfill".



Fig. 16. - Aspecto de Anodo de Mg. a "Prueba natural" con agitación en "Backfill".

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

1.- Las pruebas electroquímicas propuestas para la caracterización de ánodos galvánicos:

-Potencial a circuito abierto.

- " " " " cerrado.

- " " " " en Prueba natural.

- " " " " " con agitación,

demuestran ser válidas como ensayos de laboratorio en los medios estudiados.

2.- Estas pruebas permiten conocer el comportamiento del material anódico desde el punto de vista de rechazo o aceptación mediante ensayos electroquímicos en condiciones muy cercanas a la práctica.

3.- Para el caso de los ánodos de Mg estudiados (según la composición química de este material anódico, se asemeja a una aleación comercial, Dometal H-1), permiten determinar la aceptación de este material, ya que cumple con las especificaciones de composición química requeridas.

4.- En lo referente a las pruebas en agua de mar sintética, se puede decir que esta aleación presenta unas buenas características como ánodo galvánico: distribución uniforme del ataque anódico, corrosión homogénea, no presenta tendencia a la polarización con el tiempo y su eficiencia es alta (65%).

Hay que hacer notar que en la prueba a circuito cerrado se obtuvo un rendimiento muy bajo debido a la formación de un par galvánico entre el Mg y el "alea" de Cu.

5.- Por lo que respecta a las pruebas en "Backfill", la aleación de Mg también presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, sin tendencia a la polarización con el tiempo y un rendimiento bueno en comparación con lo reportado en la literatura. Sin embargo, en la prueba con agitación del electrolito su eficiencia baja, presentando una diferencia de potencial menor a 30 mV durante todo el periodo del ensayo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Petroleos Mexicanos, Norma PEMEX NDM-1109-1977
México (Noviembre 1977)
- 2.- Avila Mendoza, Javier y Senescá Llongueras, Joan.
Más allá de la Herrumbre II. Luchando contra la Corrosión.
Co. La Ciencia desde de México. Num. 79 FCE. SEP.CONACYT.
México D.F. (1990).
- 3.- "Dow Chemical. Laboratory Procedure for testing
Sacrificial Magnesium Anodes".
Dow Chemical Co.U.S.A. (1980).
- 4.- A.S.T.M.
Annual A.S.T.M. Standards.
Part 31. Water.
1977.
- 5.- Ailor, M. H.
"Handbook on corrosion testing and evolution".
John Wiley & Sons. U.S.A., New York.
- 6.- Bockris, John O' M. and Reddy A.
"Electroquímica moderna". Volumen 2. Editorial Reverté, S.A.
Madrid, España (1980).
- 7.- Champion, F. A.
"Ensayos de Corrosión". Ediciones Urco. S.A.
Bilbao, España (1976).
- 8.- Evans, Ulick R.
"The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and
Practical Applications". Edward Arnold (Publishers) Ltd.
London (1977).

9.- Fontana, Mars G. and Greene, N.

"Corrosion Engineering". 2nd. Edition.

Mc Graw-Hill International Book Company. New York (1984).

10.- LaQue, Francis L.

Marine Corrosion. Causes and Prevention.

John Wiley & Sons.

U.S.A. (1975).

11.- Mantell, C. L.

"Ingeniería Electroquímica".

4a Edición.

Editorial Reverté, S.A.

México (1962).

12.-Dow Chemical.

"Magnesium Alloy Anodes and Their Influence on the Economics of Cathodic Protection".

The Dow Chemical Company U.S.A.

13.- Milazzo, Giulio.

"Electrochemistry: Theoretical Principles and Practical Applications".

Elsevier.

Amsterdam (1963).

14.- Coordinador Gonzalez Fernández, José A.

"Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión.

páginas 593-623.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

Madrid, España (1984).

15.- National Association of Corrosion Engineering (N.A.C.E.)

"Corrosion Basics. An Introduction" Houston (1984).

16.- Pourbaix, Marcel.

"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions".

Pergamon Press

Great Britain (1966).

17.- Reesette, Richard W.

"Chemical Equilibrium and Analysis".

Addison-Wesley Publishing Co.

U.S.A. (1981).

18.- Sheir, L. L. (ed.)

"Corrosion", Volumen 2. Corrosion Control

2nd Edition . Newnes-Butterworths.

Singapore (1979).

19.- Todt, Fritz.

"Corrosión y Protección".

Ediciones Aguila.

Madrid (1959).

20.- Martin, Brian A.

"Magnesium anode performance". Materials Performance

(N.A.C.E.). Australia (1987).

21.- H. H., Uhlig.

"Corrosión y Control de la Corrosión".

Editorial Urea.

Bilbao, España (1975).

- 22.- J. T. N., Atkinson & H. , Van Droffelaar.
"Corrosion and its control. An Introduction to the Subject".
N.A.C.E., Houston, (1982).
- 23.- W. T., Byran.
Desingning impressed current cathodic protection systems.
Ed. The Duriron Co., Dayton (1970).
- 24.-M., Roche.
"Protection contra la corrosion des ouvrages maritimes
petroliers".
Technip, Paris (1979).
- 25.- Vásquez Medrano, Rubén Cesar.
"Métodos de ensayo para determinar la eficiencia
electroquímica de ánodos de sacrificio".
Tesis U.N.A.M. Facultad de Química.
México D.F. (1988).
- 26.- Rodríguez Gómez, Francisco Javier.
"Caracterización electroquímica de ánodos galvánicos de Al".
Tesis U.N.A.M. Facultad de Química.
México D.F. (1988).