

16
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO·
SOBRE LA ESTRUCTURA Y LA VELOCIDAD DE
CORROSION DE ANODOS DE SACRIFICIO
DE MAGNESIO OBTENIDOS POR FUNDICION"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
RICARDO PARDAVE CABRERA



México, D.F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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

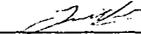
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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 :

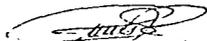
Presidente : Profr. Guillermo Salas Banuet.
Vocal : Profr. Teresita Robert Nuñez.
Secretario : Profr. José Alejandro García Hinojosa.
1 er. suplente : Profr. Darío Yamamoto Angel.
2 do. suplente : Profr. Jorge Antonio González Sánchez.

Sitio donde se desarrolló el tema : Laboratorio de solidificación del edificio " D " ,
Facultad de Química, UNAM.



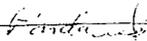
I. Q. M. Guillermo Salas Banuet.

Asesor del tema



I.Q.M Carlos Rodríguez Rivera

Supervisor Técnico.



Ricardo Pardavé Cabrera

Sustentante

ÍNDICE.

Tema	Página
Resumen _____	1
Introducción _____	1
Objetivo _____	5
Antecedentes _____	6
Bases Teóricas _____	8
Técnica Experimental _____	23
Resultados Experimentales _____	27
Análisis de resultados _____	33
Conclusiones _____	38
Bibliografía _____	39
Apéndice _____	42

" Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la estructura y la velocidad de corrosión de ánodos de sacrificio de Magnesio obtenidos por fundición " .

La corrosión es un problema milenario que nos afecta a todos directamente o indirectamente, por lo cual se han buscado variadas formas de tratar de evitarla, o cuando menos de controlarla o retardarla.

El objetivo del presente trabajo, es el de determinar de que manera se altera la corrosión cuando se modifica y refina la estructura controlando la velocidad de enfriamiento durante la solidificación (observando la eficiencia) de ánodos de sacrificio de magnesio, ya que el magnesio es un metal con una muy alta cedencia de corriente por unidad de masa (y ésta se relaciona a su vez con la eficiencia), lo cual lo hace un metal muy útil en la protección de estructuras metálicas enterradas, además de que su costo de mantenimiento es muy bajo.

El gran problema que presenta el magnesio, es su baja eficiencia de trabajo, motivo que ha llevado a algunos investigadores a revisar ciertos aspectos microestructurales [1, 2], que cambian el comportamiento del metal ante la corrosión. En este trabajo se modificó la estructura controlando la velocidad de enfriamiento durante la solidificación.

Por lo general, las impurezas se ven segregadas a los límites de grano, lo que provoca que estos sean lugares donde preferencialmente se generen pares galvánicos, teniendo como consecuencia corrosión interna y picaduras, disminuyendo así la eficiencia de los ánodos.

La hipótesis planteada es que con la presencia de granos columnares, la eficiencia de los ánodos debe elevarse debido a la existencia de menor número de límites de grano, en comparación con los ánodos comunes que tienen granos equiaxiales, por lo cual presentan una mayor cantidad de límites de grano, y por lo tanto, una eficiencia más baja.

CAPITULO UNO.

INTRODUCCION.

1.1. El Magnesio

El Magnesio y sus aleaciones no son resistentes a la corrosión. Este metal sólo es relativamente resistente a la corrosión en atmósfera seca. A temperatura elevada se oxida intensamente e incluso se inflama espontáneamente. Por esto, cuando se emplean el Magnesio y sus aleaciones, sobre todo durante la colada, deben tomarse medidas contra la oxidación e inflamación.

Cabe hacer notar, que el trabajo se realiza comparativamente, debido a que no es igual el trabajar con un ánodo de un metro y medio de altura que el trabajar con uno de diez centímetros de alto, lo cual implica tamaños de grano completamente diferentes y, por consiguiente, un comportamiento diferente ante la corrosión.

1.2. Corrosión.

1.2.1. Corrosión localizada.

Es un ejemplo de corrosión no uniforme motivada por la falta de homogeneidad del metal, la cual puede ser debida a inclusiones, segregaciones, zonas distorsionadas, diferentes componentes, etc.

La distinción entre corrosión localizada microscópica y localizada macroscópica es que en la microscópica la cantidad de metal disuelto es mínima y puede ocurrir un daño

considerable antes de que el problema de corrosión sea notado visualmente, en cambio en la macroscópica si es posible notarlo.

En el caso que vamos a estudiar, son muy factibles dos tipos de corrosión, los cuales definiremos a continuación.

1.2.1.1 Corrosión por picadura.

Se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada y las picaduras pueden tener varias formas.

Para reducir la corrosión por picaduras se necesita una superficie limpia y homogénea: un metal puro con una superficie bien pulida deberá ser generalmente mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos, tensiones o rugosidad[14].

1.2.1.2 Corrosión intergranular.

Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuece en un molde, su solidificación comienza con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales.

Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente[14] por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite de grano. La corrosión generalmente ocurre porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia adecuada a la corrosión.

En un caso severo de corrosión intergranular, se desprenden granos enteros debido a la deterioración completa de sus límites.

1.3. Importancia del Magnesio en el combate contra la corrosión.

Generalmente se manejan ánodos de Magnesio, Aluminio y Zinc, pero todos y cada uno de ellos tienen sus especificaciones en cuanto a tipo de uso, eficiencia y factor de utilización.

Las aleaciones de Magnesio son de mucho interés como ánodos galvánicos, gracias a que son especialmente confiables por su alta resistencia al medio ambiente, debido a su inherente potencial negativo, por su alta cedencia de corriente por unidad de masa y su bajo costo.

Otra gran ventaja, es que a diferencia del Zinc y del Aluminio, el Magnesio no se pasiva, lo cual garantiza la protección de la estructura en cuestión. Es importante hacer notar que los ánodos de Magnesio son los únicos cuya utilización se especifica para usos subterráneos.

1.3.1. Mejoramiento de la eficiencia de los ánodos de Magnesio.

El incremento en la demanda de protección catódica, tanto en estructuras domésticas como estructuras industriales, ha dado lugar a una carrera desenfadada por obtener ánodos cada vez más eficientes, lo cual ha provocado la atención de los investigadores que día a día verifican distintos aspectos (macroestructurales y microestructurales)[15], utilizando diversos métodos de modificación para lograr elevar las eficiencias en los ánodos de Magnesio.

Desde el punto de vista de la metalurgia física, existen dos parámetros de interés que pueden afectar considerablemente la resistencia a la corrosión, los aspectos microestructurales y los aspectos macroestructurales.

Hay que hacer un paréntesis, se ha comprobado que los parámetros micro y macroestructurales juegan un papel determinante en el comportamiento de la corrosión[6], por lo cual se piensa que en el magnesio debe de suceder lo mismo, es decir, de alguna manera alterar el comportamiento de la misma.

1.3.1.1 Los límites de grano.

La importancia de los límites de grano, radica en que es ahí precisamente donde por lo general los sitios catódicos son localizados, debido a la diferencia de potencial que se genera entre la matriz y las impurezas, lo cual provoca pequeñas pilas galvánicas y disminuye sobremanera la resistencia a la corrosión.

CAPITULO DOS.

OBJETIVO.

- **Determinar el comportamiento de ánodos de sacrificio, sometidos a un tratamiento de solidificación unidireccional que modifica la micro y la macroestructura, ante un proceso de corrosión en un medio salino.**

ANTECEDENTES.

La composición es un aspecto básico para los ánodos de magnesio en su comportamiento ante la corrosión, ya que determina casi en su totalidad el funcionamiento de dicho ánodo[3].

Esto es debido a que los elementos de aleación o impurezas inherentes en dichos ánodos influyen de una forma importante en el comportamiento de éste bajo la corrosión, lo que provoca una disminución de la eficiencia.

Se consideran como impurezas, entre otros, al hierro, cobre, níquel y cobalto[4], que son los más perjudiciales para el magnesio, y, como elementos de aleación al manganeso, aluminio y zinc, pero estos últimos dos en cantidades menores a 6% de Al y 3% de Zn pasarían a ser impurezas[4].

Por otra parte, el níquel, según trabajos anteriores[3, 4, 5], es bien tolerado cuando se manejan cantidades alrededor del 0.003%, pero si se requiere obtener eficiencias cercanas al 50% con densidades de corriente prevalientes bajo servicio, el níquel no debe exceder de 0.002%.

Si los contenidos de manganeso son altos, se esperaría que el efecto del hierro fuera inhibido por la presencia del manganeso[3], ya que hace a los cátodos locales inactivos; esto sucede debido a que el manganeso reemplaza electroquímicamente al hierro como el cátodo local efectivo, pero en realidad lo que sucede es que el manganeso envuelve al hierro, haciéndolo de esta forma inactivo, al evitar que entre en contacto directo con el magnesio. La diferencia de potencial entre el manganeso y el hierro es mayor que la diferencia de potencial entre el manganeso y el magnesio.

Antecedentes.

Si se tiene que el contenido de níquel es alto, aunado a altos contenidos de hierro, se llega a un resultado realmente catastrófico para los ánodos de sacrificio de magnesio[5]. La pureza de los ánodos de sacrificio debe de ser muy elevada para evitar que la eficiencia se encuentre por debajo del 50%, así, ánodos con menor eficiencia no sirven debido al alto costo de operación que representan.

Los tratamientos a que se ven sometidos los ánodos de sacrificio de magnesio (terminado superficial, tratamientos térmicos, etc.) son también muy importantes, ya que estos deben elevar su eficiencia.

Los ánodos de sacrificio de magnesio son los que mejor trabajan bajo tierra, debido a que su comportamiento ante la corrosión en estos medios es mejor que el del aluminio y el del zinc, además de que tiene una alta cedencia de electrones o una alta corriente de intercambio. Sin embargo, existe un problema que ha movido a algunos investigadores a interesarse en este tópico, y es la baja eficiencia de trabajo, la cual por lo general es del 50 %.[5, 6].

CAPITULO TRES .

BASES TEORICAS.

3.1.- Solidificación Unidireccional.

Un ingenioso método de fundición que permite obtener un producto de excepcionales cualidades es el de solidificación direccional. En la solidificación direccional, sucede que el líquido solidifica lentamente en una dirección determinada.

La solidificación es uno de los métodos que se emplean para obtener un compuesto de matriz metálica y fibras. El resultado deseado es el crecimiento de una fase sólida en forma de diminutas barras orientadas en la dirección de la solidificación, y embebidas o alojadas en la matriz sólida. Otra clase de morfología, que depende de la rapidez de crecimiento y de la composición de la aleación, consta de plaquetas delgadas orientadas en forma similar y de una fase en otra. Una aplicación técnica de la solidificación direccional está en la producción de álabes de turbina a partir de superaleaciones a base de níquel, capaces de operar a temperaturas elevadas. En este caso, la ventaja es el crecimiento de granos columnares largos en la dirección de la solidificación[7].

3.2.- Relación de la microestructura y el comportamiento de la corrosión en lingotes y fundiciones de Magnesio.

La historia del proceso metalúrgico determina en las aleaciones solidez, limpieza y composición final, al igual que parámetros microestructurales, tales como tamaño de

grano, distribución de segundas fases, espaciamiento dendrítico secundario (DAS), etc.. Estos factores juegan un papel importante en el entendimiento y predicción del comportamiento de la corrosión con experiencias de servicio posteriores[8].

Es posible modificar los procesos de solidificación de un metal o aleación por tres diferentes formas básicas :

- * Control de la velocidad de enfriamiento.
- * Agitación mecánica.
- * Adición de elementos químicos.

La modificación puede resultar en diferentes tamaños y formas de macro y microestructuras; estas estructuras también producirán un incremento o decremento en las propiedades mecánicas. También, es posible cambiar totalmente la microestructura de una aleación durante un tratamiento térmico (una transformación en el estado sólido). Este cambio microestructural involucra la formación o anulación de fases y defectos cristalinos.[6]

3.3.- Comportamiento electroquímico de los ánodos de magnesio[5].

El ánodo de magnesio puede ser considerado con un comportamiento electroquímico normal, si cumple con : A) Trabaje a potenciales en estado estable, ya que es usualmente más noble que a potencial estándar de -2.43 V [11]. B) Que en algunos medios el potencial en estado estable sea relativamente insensible al incremento de corriente anódica (Robinson [9] muestra que esto es cierto a cantidades menores de $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ en electrolitos de sulfuros y cloruros). C) Que el ánodo de magnesio

también muestre un comportamiento transitorio pasando de un estado estable a otro, esto fue mencionado primero por Kirk y Fry[10].

Gally y Spooner [11] intentan explicar la marcada desviación del potencial en circuito abierto del valor teórico. Este punto es imposible de reportar por la magnitud de ésta polarización debida a la alta actividad del ión Magnesio en la superficie del Magnesio. Para explicar la nobleza del potencial observado ellos postularon la formación de una película de hidruro $Mg / MgO / OH^-$.

Robinson [9] puntualiza que el incremento en la velocidad de corrosión del Magnesio a bajos valores de pH se debe a la depolarización del ánodo local por rompimiento de la película protectora de $Mg(OH)_2$ y a la depolarización del cátodo por el incremento en la disponibilidad de protones para descarga. Él muestra que el pH decrece apreciablemente con el incremento de la concentración del ión Magnesio y sugiere que la velocidad local de corrosión del ánodo de Magnesio debe elevarse con el incremento de la densidad de corriente aplicada desde que la concentración del ión Magnesio a la intercara ánodo-solución es incrementada.

Straumanis y Wang [12] apoyan esta explicación, pero Straumanis también dice que "la mayoría de metales activos (Mg, Al y Ti) reaccionan con el electrolito (Metal-disolución) en lugares donde la película protectora superficial se rompe.

3.4.- Fundamentos de protección catódica[17].

El principio fundamental para que exista un proceso de corrosión, es establecer una pila o celda de corrosión la cual incluye la presencia de un ánodo, un cátodo, un electrolito,

un conductor metálico y una diferencia de potencial entre los electrodos. Si alguna de estas partes llega a fallar, la corrosión se detendrá. Por esta razón la mayoría de los métodos que existen para la protección, intentan interferir con el mecanismo de corrosión, haciéndolo lo más ineficientemente posible. Para evitar la corrosión existen tres métodos principalmente.

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

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

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

3.4.1.- Los principios de la protección catódica[15].

La Protección catódica es sin duda el método más importante, y el más empleado para la protección de estructuras metálicas que se encuentran enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos. Su principio consiste en eliminar todos los ánodos de la

superficie a proteger volviéndola una superficie catódica. Existen dos métodos para lograr lo anterior:

3.4.2.- Protección catódica impresa.

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

3.4.3.- Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.

Este método consiste en conectar el metal que se quiere proteger a uno menos noble (más activo) que él, esto es más negativo según la clasificación en la serie electromotriz. Mediante esta acción el metal a proteger actuará como cátodo, y el otro actuará como un ánodo que se sacrifica disolviéndose. Este método es muy útil porque podría decirse que el ánodo es una fuente de energía portátil y por esto podría utilizarse en lugares donde no se puede conseguir una fuente de corriente continua, o cuando instalar una línea de corriente para esta aplicación sea muy costoso. La protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio, se lleva a cabo generalmente con tres metales: Zinc, Magnesio y Aluminio, y sus respectivas aleaciones[17].

3.5.- El Magnesio como ánodo galvánico[15].

Las propiedades que recomiendan al Magnesio para su uso como ánodo galvánico son:

- 1) Su potencial de solución altamente anódico.
- 2) un equivalente electroquímico pequeño y,
- 3) excelentes características de polarización anódica.

3.5.1.- Potencial de solución.

El Magnesio y sus aleaciones son los más anódicos de los metales comunes. El Magnesio puro sumergido en soluciones salinas diluidas, tiene un potencial anódico de 1.4 volts referido al electrodo de Hidrógeno Estándar. Este es equivalente a un potencial de más de 1.7 volts medidos contra una media celda de sulfato de cobre-cobre saturado, comúnmente usado para mediciones de campo.

En el voltaje desarrollado durante la protección catódica entre el Magnesio y estructuras metálicas tales como el acero, plomo y cobre, el intervalo que va desde 0.5-1.5 volts, depende del metal, su historia de corrosión y el grado de polarización producida por la corriente protectora de el ánodo. Con la mayoría de los metales una fracción bastante grande (0.6-0.8 volts) de la diferencia de potencial inicial, es aprovechada para corriente motriz después de que la estructura ha sido polarizada a un potencial protector[14].

3.5.2.- Equivalente electroquímico.

El equivalente electroquímico del magnesio es teóricamente 2.2026 gramos / ampere-hora, pero a causa de corrosión parasitaria local, no es fácilmente alcanzado en la práctica un coeficiente de corrosión de uno. En servicio bajo tierra donde los ánodos son instalados con "backfill" y la densidad de corriente varía ampliamente debido a que la

resistividad del terreno cambia, el equivalente electroquímico está dentro del intervalo de 1-1.2 A-h / g para densidades de corriente arriba de 0.02 mA / cm². En agua fresca, tal como en la protección de tanques de calentamiento de agua doméstica, se han obtenido consistentemente eficiencias de ánodo equivalentes a 1.3 A-h / g, mientras que se han reportado recuperaciones de 1.5-2 A-h / g.

En agua de mar, donde es fácil de obtener densidades de corriente altas, el ánodo de magnesio fácilmente proporciona 1.2-1.4 A-h / g de metal consumido[15].

3.5.3.- Características de polarización.

El Magnesio es en cierto grado, único con respecto a su comportamiento de polarización y a su susceptibilidad de polarización en casi todos los medios ambientes naturales:

1.- Donde el suministro de aniones que forman sales solubles de Magnesio, por ejemplo, cloruros y sulfatos, es amplio, la curva de polarización anódica raramente es corta.

2.- Los aniones que forman sales solubles de Magnesio (cloruros, sulfatos y bromuros) y tienden a facilitar la reacción anódica, son relativamente abundantes en electrolitos naturales tales como terrenos, ríos y mares.

3.- Los aniones que forman sales de magnesio insolubles (hidróxidos, fluoruros, carbonatos, boratos y fosfatos) y tienden a polarizar el ánodo, no se presentan en altas concentraciones en la mayoría de los medios ambientes naturales o bien, están acompañados por cantidades compensantes de aniones.

La mayor excepción ocurre donde el ánodo funciona sin ventaja del "backfill" en aguas o terrenos de resistividades altas. En tales casos la concentración de sólidos disueltos es tan baja que el ión hidroxilo derivado del agua determina grandemente por sí mismo el comportamiento de polarización del ánodo.

3.6.- Reacciones en el ánodo.

Las películas protectoras de óxido e hidróxido sobre el Magnesio expuestas a agua o aire húmedo, son penetrables fácilmente por los iones cloruros y sulfatos, consecuentemente la transferencia de electricidad a través de los productos de corrosión del ánodo de Magnesio es acompañada por una pequeña polarización o no hay polarización, siempre y cuando el medio ambiente inmediato contenga un amplio suministro de estos aniones.

Después de dos o tres años de operación, los ánodos de Magnesio en servicio bajo tierra, desarrollan cáscaras relativamente gruesas de productos de corrosión ($Mg(OH)_2$) entre ánodo y "backfill" [15].

Los productos de corrosión tienden a enriquecerse con el tiempo con respecto a los aniones dominantes del medio ambiente inmediato, como resultado de la migración de aniones inducida por el gradiente de potencial alrededor del ánodo, tal que la concentración del electrolito activo (sales ionizadas) en el producto de corrosión, puede exceder a la concentración del electrolito de la tierra adyacente o del "backfill". Esto es, los productos de corrosión, eventualmente se hacen un "backfill" secundario el cual es más conductor y en algunos aspectos más eficiente que el original.

El $Mg(OH)_2$ es normalmente el producto principal de corrosión de la reacción del ánodo, aunque no necesariamente el producto inicial. En soluciones neutras o débilmente alcalinas cuya concentración del ión sulfato o cloruro es alto en relación a la del ión hidroxilo, el producto primario de la reacción del ánodo es probablemente una de las sales solubles de Magnesio ($MgCl_2$ o $MgSO_4$) en forma ionizada, como el ión Mg^{2+} el cual producido así emigra o se difunde hacia el cátodo, eventualmente se encuentra bastante ión hidroxilo, como para causar su precipitación como $Mg(OH)_2$; el predominio del hidróxido de magnesio en los productos de corrosión aún en la presencia de otros aniones capaces de precipitar Mg^{2+} puede ser atribuido a su mayor insolubilidad y a su mayor movilidad del ión OH^- .

3.6.1.- Efectos de la densidad de corriente del ánodo.

La eficiencia del ánodo, expresada en términos de $A-h$ / g de metal consumido, se incrementa con el incremento de la densidad de corriente.

La distribución del ataque de la corrosión se desarrolla con el incremento en densidad de corriente dando como resultado un consumo más uniforme del ánodo. A muy baja densidad de corriente, la muestra de corrosión se caracteriza por considerables picaduras, mientras que a altas densidades de corriente es relativamente uniforme.

La densidad de corriente tiene poco efecto sobre el potencial del ánodo en circuito cerrado en soluciones que contienen suficiente ión cloruro o ión sulfato, pero con cantidades apreciables de iones sulfito, hidróxido, carbonato, fluoruro, borato o fosfato, el potencial de "trabajo" del ánodo, cae rápidamente con el incremento de la densidad de corriente[17].

3.6.2.- Efecto de la composición del ánodo.

Los ánodos de magnesio que son usados en servicio bajo tierra, están compuestos de una aleación de alta pureza de Mg - 6% Al - 3% Zn - 0.2% Mn.

Esta relación particular fue seleccionada después de una extensa investigación de laboratorio, involucrando la mayoría de aleaciones de Magnesio comerciales existentes, cuya composición pudiera dar el mejor funcionamiento total como ánodo galvánico.

El magnesio comercial puro ("celda") también ha sido investigado extensamente tanto en laboratorio como en el campo.

Tiene un potencial cerca de 0.1 volt más anódico que la aleación Mg - 6% Al - 3% Zn - 0.2% Mn y ordinariamente exhibe una muestra de corrosión de ataque uniforme.

3.7.- Efecto de las impurezas y los elementos de aleación en ánodos de Magnesio obtenidos por fundición[16].

La resistencia a la corrosión del magnesio y sus aleaciones depende de la formación de una capa protectora, motivo por el cual se considera el efecto de los elementos de aleación e impurezas de los ánodos.

Cuando los ánodos de Magnesio fueron introducidos al mercado, se asumió que generalmente los límites de impurezas eran gobernados por las especificaciones de composición reportada anteriormente por Hanawalt, Nelson y Peloubet [3, 16]. Con niveles de impurezas normales en agua salada, la resistencia a la corrosión no es un problema, ya que los ánodos alcanzan eficiencias satisfactorias[18].

Pero pueden asignarse algunas razones para el caso contrario.

Si la exposición en agua salada de una naturaleza no galvánica y la segregación de la impureza causa ataque corrosivo a todo lo largo de las fronteras, el resultado final es que el flujo corrosivo tiende a caer marcadamente con el tiempo a un nivel de equilibrio más bajo. En contraste, cuando el magnesio es corroído como un ánodo galvánico, la formación de la capa protectora es inhibida y una superficie limpia es constantemente expuesta, así que las oportunidades para la polarización de cátodos localizados es definitivamente menos favorable.

Investigaciones de laboratorio [3, 6, 16] han mostrado que la eficiencia de los ánodos de magnesio puede ser severamente afectada por ciertas impurezas a niveles de concentración muy claros [16] e indicados previamente por datos en agua salada.

Elementos de aleación como aluminio y zinc no tienen un efecto significativo en los intervalos ordinarios especificados. El berilio, a las concentraciones empleadas para prevenir la oxidación, del mismo modo que el aluminio y el zinc, se presentan sin ningún efecto.

El fierro a niveles tan altos como 0.02-0.035% es bien tolerado con manganeso a concentraciones altas de 0.2%, pero sacrificando un poco la eficiencia.

Los efectos del cobre son inconsistentes. Es necesario el indicar que el efecto del cobre puede ser confundido o enmascarado por la presencia de otros elementos, como el silicio[15].

La adición de manganeso no solo controla los efectos del fierro, sino también compensa parcialmente el efecto del cobre.

El níquel puede afectar adversamente la eficiencia del ánodo a niveles distintos a los límites reconocidos por investigaciones anteriores; se ha observado un efecto apreciable con contenidos tan pequeños como 0.0005% de níquel.

El silicio exhibe un efecto perjudicial a concentraciones mayores a 0.1%, provocando una tendiente reducción en el porcentaje de eficiencia del ánodo.

Las impurezas menores, plomo y estaño (0.04 %, por lo general), tienen efectos perjudiciales cuando se presentan en cantidades superiores a las que se encuentran normalmente[16].

3.7.1.- Efecto del aluminio y del zinc.

El aluminio tiene un pequeñísimo efecto en la eficiencia, sino es que ningún efecto.

El zinc solo con contenidos mayores al 3% se nota un pequeño descenso en la eficiencia.

3.7.2.- Efecto del manganeso.

Siempre se ha sabido que el manganeso es un elemento de una gran utilidad como aleante en magnesio para controlar los efectos de las impurezas, especialmente fierro. El manganeso contrarresta al fierro de dos formas :

- 1) A bajos contenidos de fierro desde el fundido.
- 2) Durante la solidificación, haciendo a los cátodos locales inactivos, donde el manganeso reemplaza al fierro como el cátodo local efectivo. Se ha demostrado que la diferencia de potencial entre el manganeso y el magnesio es menor que la diferencia de potencial entre el fierro y el magnesio. Esto es, que el manganeso produce un efecto muy deseable y este efecto va a ser más pronunciado cuando el contenido de fierro es alto[6].

El efecto del manganeso en la eficiencia del ánodo también depende de algún grado de la cantidad de cobre en la aleación.

Se puede concluir que el manganeso es esencial en este metal para una eficiencia confiable del ánodo. Si el hierro y el cobre se mantienen muy bajos, y el ánodo no es usado en un electrolito salino, se esperarían buenas eficiencias. Pero debido a que ninguno de estos factores pueden ser enteramente reunidos, el manganeso llega a ser un elemento muy importante de aleación[16].

3.7.3.- Efecto del níquel.

Trabajos anteriores en agua salada demuestran que la resistencia a la corrosión de aleaciones con composición aproximada Mg - 6% Al - 3% Zn, fue bien tolerada con un contenido cercano al 0.003% de níquel[4].

En general, los datos que se reportan muestran un mejoramiento significativo en la eficiencia de los ánodos bajo niveles mínimos de níquel e indican que, para densidades de corriente prevaletientes bajo servicio, el níquel no debe exceder de 0.002% si las eficiencias deben ser mantenidas al 50%.

3.7.4.- Efecto del cobre.

El efecto del cobre sobre la eficiencia del ánodo ha sido y continuará siendo una gran controversia porque su efecto depende de la presencia o ausencia de otras impurezas. Además se ha observado que altos contenidos de cobre se presentan asociados con otras impurezas, notablemente silicio, y en ocasiones, con estaño y plomo. Los efectos de estas impurezas asociadas sobre la tolerancia del cobre, no se conocen, pero aparecen más por coincidencia que por los efectos adversos del cobre.

Datos de corrosión en agua salada indican que el cobre es bien tolerado por el Magnesio puro a niveles tan altos como 0.13%[19].

3.8.- Sistema de ánodos galvánicos[17].

Los ánodos galvánicos son metales puros o aleaciones de zinc, aluminio o magnesio. Estos tres elementos tienen valores de potencial de equilibrio muy negativos, por lo cual son metales muy activos.

Para tuberías enterradas los ánodos de sacrificio utilizados son de magnesio.

Para plataformas marinas se utilizan aleaciones de aluminio y ánodos de zinc.

Los ánodos de magnesio son muy utilizados debido a que son muy activos y poseen una salida de corriente muy alta. Por esta razón, pueden proveer una buena protección con un mínimo de ánodos. El problema que presentan es su corto tiempo de vida para un determinado peso, por esta razón no son adecuados en lugares donde un reemplazo constante resulta impráctico.

Los ánodos galvánicos requieren una inversión inicial alta, pero un costo de mantenimiento muy bajo.

3.9.- Capacidad de drenaje de corriente[18].

La Capacidad de Drenaje de Corriente Teórica (CDCT) es la cantidad de electricidad en A-h que están disponibles por unidad de masa de material anódico. Esta propiedad puede también estar relacionada a una determinada unidad de volumen o área.

Para que un ánodo galvánico sea adecuado debe tener, en principio, un valor elevado de CDCT.

Ahora bien, un material que es usado como ánodo galvánico, regularmente no proporciona el valor de CDCT debido a que presenta zonas anódicas y catódicas internas, provocadas por impurezas o bien, por la naturaleza de los componentes de la aleación que originan pilas internas. Las zonas catódicas internas utilizan parte de los electrones cedidos por el material anódico, por lo que es necesario conocer la Capacidad de Drenaje de Corriente Práctica (CDCP) con la cual se puede determinar la cantidad real de A-h que están disponibles por unidad de masa anódica.

El cociente entre la CDCP y la CDCT es denominado como EFICIENCIA ANÓDICA. Un ánodo de sacrificio necesita tener una alta eficiencia.

Una de las normas de control de calidad con que debe de cumplir un ánodo de sacrificio, es la pureza, con el propósito de evitar pares galvánicos los cuales disminuyen el valor de CDCP.

CAPITULO CUATRO.

TECNICA EXPERIMENTAL.

4.1.- Metodología.

Se trabajó con cuatro composiciones diferentes de ánodos de sacrificio de magnesio comercial.

La composición de los aleantes e impurezas de los ánodos de sacrificio de magnesio comercial se da en la tabla 1.

TABLA 1. La tabla nos muestra la composición de cada ánodo de magnesio que fue utilizado en el desarrollo de este experimento.

Anodo	% Cu	% Fe	% Ni	% Mn	Fe / Mn
2	0.006	0.146	0.008	1.492	0.098
3	0.005	0.153	0.018	1.639	0.093
4	0.004	0.113	0.009	1.758	0.064
1	0.005	0.06	0.144	1.250	0.048

Fueron solidificadas usando tres diferentes velocidades de enfriamiento (ver tabla 2), con el objeto de obtener solidificación unidireccional.

Las velocidades de enfriamiento se obtuvieron manejando dos variables,

- 1) la temperatura del agua de enfriamiento (25 y 60 °C), y,
- 2) la temperatura del molde, mantenida a 660 °C en algunas pruebas mediante una resistencia que se colocaba alrededor de este, en la parte exterior.

Posteriormente se mandaron al taller mecánico eliminando aproximadamente 2 mm. superficiales a cada probeta muestra, esto con dos motivos:

1) para eliminar el ángulo de inclinación que se les indujo para facilitar su salida del molde y para obtener unas medidas específicas en el momento de sumergir las muestras en la solución al someterlas al ensayo de corrosión y,

2) para obtener una superficie lo más lisa posible, ya que cuando la superficie es muy porosa o rugosa, se afecta los resultados, generalmente haciendo a la muestra más susceptible a la corrosión.

Las muestras obtenidas tenían las siguientes medidas al ser sometidas a las pruebas de corrosión:

Diámetro de la probeta: 18 mm.

Altura de la probeta: 60 mm.

Las pruebas de corrosión se llevaron a cabo siguiendo la norma G 97 - 89 de la ASTM, la cual es un ensayo cualitativo de laboratorio para ánodos de sacrificio de magnesio simulando condiciones de servicio subterráneo.

Y como último, se realizaron a las muestras las pruebas metalográficas para determinar el tipo de macroestructuras obtenidas, esperando obtener estructuras columnares para las probetas cuyo enfriamiento se forzó a ser más rápido.

Se tomaron las fotografías correspondientes y se procedió al análisis de los resultados tratando de relacionar y tomando en cuenta aspectos tanto macroestructurales, como aspectos microestructurales.

Debido a la gran susceptibilidad del magnesio a ser contaminado por el hierro, el níquel y el cobre, la fundición se llevó a cabo en un crisol de grafito, así mismo, para el vaciado y solidificación del magnesio se usó un molde también de grafito.

Se obtuvieron por fundición doce muestras de ánodos de sacrificio de magnesio, los cuales estuvieron sujetas a las siguientes condiciones de trabajo:

Tabla 2. Condiciones de enfriamiento durante la solidificación de los ánodos de sacrificio de magnesio.

DENOMINACION	TEMP AGUA (°C)	TEMP MOLDE (°C)
2A	sin agua	Temp. Ambiente
3A	sin agua	Temp. Ambiente
4A	sin agua	Temp. Ambiente
1A	sin agua	Temp. Ambiente
2B	25	660
3B	25	660
4B	25	660
1B	25	660
2C	60	660
3C	60	660
4C	60	660
1C	60	660

Para obtener la solidificación unidireccional se colocó el molde (ver apéndice) sobre un sistema de enfriamiento (fig. 1) con el objeto de eliminar calor lo más rápidamente posible desde la base hacia la parte superior de molde y así evitar que el metal fundido se solidificara primero en las paredes; fue necesario mantener la temperatura del fundido dentro del molde para obtener la solidificación unidireccional, debido a lo cual se usó un

horno de resistencia (ver fig. 2, apéndice) que estaba conectado a un controlador de temperatura que sostenía la temperatura del horno en los 600 °C (necesarios para la realización de este experimento), la que se colocaba alrededor del molde, es decir, se creó un gradiente de temperatura lo suficientemente grande como para inducir solidificación unidireccional en las últimas ocho muestras.

CAPITULO CINCO.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.1.- Resultados de las pruebas de corrosión.

Las características de las muestras ensayadas, y del material usado para las pruebas de corrosión, se pueden observar en la tabla 3, y son las siguientes :

Tabla 3 .- Pceso probetas ensayadas antes y después del ensayo.

Denominación	Masa inicial de Mg	Masa final de Mg
1A	42.5346 g	41.2352 g
2A	51.9556 g	51.1000 g
3A	31.4127 g	30.6420 g
4A	36.2256 g	35.4110 g
1B	45.3100 g	44.1320 g
2B	53.8868 g	53.1450 g
2B	51.3691 g	50.6061 g
4B	41.9830 g	41.2231 g
1C	34.7696 g	33.2591 g
2C	39.1632 g	35.2612 g
3C	54.5830 g	53.6487 g
4C	52.9265 g	51.9324 g

Tabla 4.- Las probetas A y B, usaron unos alambres de cobre con un peso de :

Alambre	Peso inicial	Peso final
1	0.2808 g	0.8595 g
2	0.2686 g	0.8594 g

Tabla 5.- Las probetas C usaron alambres con los pesos de :

Alambre	Peso inicial	Peso final
1	0.5254 g	1.1267 g
2	0.4024 g	1.0087 g

Se usaron dos series de alambres de cobre porque las probetas se mandaron a los ensayos de corrosión en dos momentos diferentes.

Usando la metodología descrita anteriormente, se seleccionaron los datos y se llevaron a cabo las operaciones pertinentes (ver apéndice), cuyos resultados se mostrarán a continuación.

Tabla 6.- Los resultados de masa ganada, capacidad de drenaje de corriente práctica, porcentaje de pérdida de peso y porcentaje de eficiencia.

Denomin.	M _{Cu} ganada	M _{Mg} perdida	CDCP	% Perd. Peso	% Efic.
1A	0.5808 g	1.2994 g	376.7 A-h/kg	3.055	17
2A	0.5808 g	0.8556 g	572.4 A-h/kg	1.64	25.95
3A	0.5808 g	0.7707 g	635.5 A-h/kg	2.45	28.81
4A	0.5808 g	0.8146 g	601.3 A-h/kg	2.25	27.25
1B	0.5808 g	1.1780 g	415.8 A-h/kg	2.6	18.85
2B	0.5808 g	0.7418 g	660.3 A-h/kg	1.4	29.93
3B	0.5808 g	0.7230 g	677.5 A-h/kg	1.41	30.71
4B	0.5808 g	0.7600 g	644.6 A-h/kg	1.81	29.21
1C	0.6063 g	1.5105 g	338.5 A-h/kg	4.34	15.34
2C	0.6063 g	3.9020 g	131.0 A-h/kg	9.96	5.94
3C	0.6063 g	0.9343 g	547.3 A-h/kg	1.71	24.8
4C	0.6063 g	0.9941 g	514.3 A-h/kg	1.88	23.38

* Donde las siglas A, B y C significan el tratamiento al que fueron sometidas, es decir, :

A : Temperatura del molde a temp. ambiente, enfriamiento al aire.

B : Temperatura del molde a 660 °C, enfriados con agua a 25 °C (vel. unidireccional).

C : Temperatura del molde a 660 °C, enfriados con agua a 60 °C (vel. unidireccional).

* El cálculo del porcentaje de eficiencia se hizo comparando el valor de CDCP con el valor de CDCT del magnesio, que es de 2205.16 A-h / kg.

Si se acomodan los por ciento de eficiencias en orden ascendente (tabla 7), el análisis se simplifica y permite ver más claramente el efecto de cada una de las impurezas y el tratamiento sobre el comportamiento del magnesio en los ánodos de sacrificio.

Tabla 7.- Las eficiencias colocadas en orden ascendente.

Probeta	% Efic.	% Cu	% Fe	% Mn	% Ni	Fe / Mn
2C	5.94	0.006	0.146	1.492	0.008	0.098
1C	15.34	0.005	0.060	1.250	**0.144**	0.048
1A	17	0.005	0.060	1.250	**0.144**	0.048
1B	18.85	0.005	0.060	1.250	**0.144**	0.048
4C	23.38	0.004	0.113	1.758	0.009	0.064
3C	24.8	0.005	0.153	1.639	0.018	0.093
2A	25.95	0.006	0.146	1.492	0.008	0.098
4A	27.25	0.004	0.113	1.758	0.009	0.064
3A	28.81	0.005	0.153	1.639	0.018	0.093
4B	29.21	0.004	0.113	1.758	0.009	0.064
2B	29.93	0.006	0.146	1.492	0.008	0.098
3B	30.71	0.005	0.153	1.639	0.018	0.093

A continuación se muestran los datos tabulados de los potenciales de las probetas "1" (A, B y C , respectivamente), su gráfica de potencial vs. tiempo, puede observarse en el apéndice, y ahí puede determinarse como evolucionó el potencial de protección durante los catorce días que se mantuvo la prueba de corrosión.

Tabla 8.- Potenciales de protección de las probetas de composición 2.

Día	E Corr Cat. ** 2A	E Corr Cat ** 2B	E Corr Cat ** 2C
1	- 560 mV	- 557 mV	- 644 mV
2	- 882 mV	- 915 mV	- 756 mV
3	- 938 mV	- 993 mV	- 865 mV
4	- 945 mV	- 986 mV	- 854 mV
5	- 981 mV	- 993 mV	- 922 mV
6	- 990 mV	- 980 mV	- 934 mV
7	- 993 mV	- 977 mV	- 918 mV
8	- 998 mV	- 990 mV	- 933 mV
9	- 1004 mV	- 940 mV	- 943 mV
10	- 1003 mV	- 964 mV	- 949 mV
11	- 1000 mV	- 930 mV	- 928 mV
12	- 944 mV	- 963 mV	- 960 mV
13	- 994 mV	- 940 mV	- 1026 mV
14	- 900 mV	- 900 mV	- 1010 mV

** Los potenciales son potenciales de corrosión del cátodo a circuito cerrado.

Como podrá observarse, los potenciales se mantuvieron relativamente constantes después de los cuatro días, variando sólo un poco, pero aún así, se puede notar que los especímenes alcanzaron rápidamente el potencial de protección catódica (-790 mV) para siempre mantenerse por debajo de este número (ver gráficos en apéndice).

El gráfico muestra claramente que el proceso de corrosión se mantuvo prácticamente constante para cada una de las composiciones (apéndice).

Esto se observa más claramente cuando se calcula la eficiencia del proceso, la cual en la primera prueba se encuentra por encima del 98 %.

Eficiencia del proceso, primera prueba : $(0.8594 / 0.8595) \times 100 = 99.98 \%$

Eficiencia del proceso, segunda prueba : $(1.0087 / 1.1267) \times 100 = 89.52 \%$

Los datos que se usan para calcular la eficiencia del proceso, son los pesos de los alambres de cobre al terminar las pruebas.

Tabla 9.- Por ciento de eficiencia para cada proceso y composición.

Muestra / Proceso	A	B	C
1	17	18.85	15.34
2	25.95	29.93	5.94
3	28.81	30.71	24.8
4	27.2	29.21	23.4

5.2.- Resultados metalográficos.

En los resultados metalográficos, primero se observó la superficie de las probetas, las cuales sufrieron un ataque corrosivo por picaduras, variando según la velocidad de enfriamiento a que se sometieron las muestras; en general, se puede relacionar a la macroestructura de las probetas, habiéndose obtenido macroestructuras columnares longitudinales para las muestras sometidas a los procesos B y C, y para las muestras sometidas al proceso A se obtuvieron estructuras columnares transversales (fotos 1 y 2 de apéndice).

CAPITULO SEIS.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se tienen dos factores que determinaron todo el desarrollo del proceso, y que es por demás complicado el tratar de atacarlos por separado, ya que uno conlleva al otro, por lo que lo haremos en conjunto.

Por el momento, hablaremos de la composición química, ya que se manejaron cuatro composiciones de ánodos de magnesio (tabla 6), encontrándose diferencias en contenidos de níquel, hierro y cobre entre probetas con un mismo tratamiento, que como se describió anteriormente [10], afectan al comportamiento de los ánodos de sacrificio ante la corrosión, disminuyendo en extremo su eficiencia cuando se encuentran por encima de los límites permisibles.

Inicialmente, observando la superficie de las probetas (foto 2 del apéndice), es claro que la corrosión fue por picaduras, observándose que éstas en las probetas sometidas al proceso "C" (velocidad de enfriamiento más baja), son muy pequeñas y están en gran cantidad, uniéndose unas con otras llegando a formar surcos sobre la superficie, lo cual resulta ser perjudicial para los ánodos debido a que pueden desprenderse grandes secciones provocando menor tiempo de protección.

Mientras, las picaduras de las probetas sometidas al proceso "B" (con la velocidad de enfriamiento intermedia) son las mayores en tamaño pero menores en número, resultando lo más deseable, y las probetas testigo "A" (velocidad de enfriamiento más alta), presentaron un número intermedio de picaduras en tamaño y en número.

Analizando la tabla 7 se puede determinar, en términos generales y comparativamente entre las composiciones y el tratamiento, que las eficiencias se encuentran colocadas claramente según el proceso al que fueron sometidos las muestras, siendo las probetas "B" (la velocidad de enfriamiento intermedia) las que mayor eficiencia muestran, las probetas "A" con la más alta velocidad de enfriamiento, con una eficiencia intermedia, y las probetas "C" presentando las menores eficiencias.

Se observa también una tendencia, en la que las probetas de composición 1 se encuentran en la parte superior de la tabla presentando bajas eficiencias. Hay que hacer notar que tienen la relación Fe/Mn más baja; a su vez, el contenido de níquel más alto, lo cual se puede relacionar a las bajas eficiencias, ya que el níquel es una impureza detrimental para el magnesio.

Por otro lado, de la misma tabla 7 se puede determinar que en contenidos de níquel menores a 0.02%, se obtienen las mayores eficiencias, teniéndose contenidos de fierro mayores a 0.1% y relaciones Fe/Mn cercanas a 0.11, y cuando el contenido de níquel es mayor a 0.02% y el contenido de fierro es menor al 0.08%, se presentan las menores eficiencias, es decir, que en este caso se puede deducir que el níquel es un elemento mucho más nocivo que el fierro, aunque en realidad lo que juega un papel importante aquí, es la relación Fe/Mn, no el contenido de fierro.

Además, se tiene en la tabla 9 el porcentaje de eficiencias para cada una de las composiciones según el proceso al que fueron sometidas, y puede observarse que las probetas sometidas al proceso C son las que menores eficiencias presentan (comparativamente entre los procesos).

Es aquí donde se puede explicar el comportamiento de la probeta 2C, la cual presenta la peor eficiencia, debido a que tiene una alta relación de Fe/Mn, a la vez que fue sometido

al proceso C y tiene un alto contenido de níquel, por lo cual estos aspectos se combinaron para producir la peor eficiencia.

El tratamiento inferido refinó la estructura de las muestras de una forma específica (según las condiciones de enfriamiento), lo cual se puede determinar observando las estructuras (Apéndice). Las probetas sometidas a los procesos "B" y "C" (velocidad unidireccional), muestran estructuras longitudinales columnares, teniendo las probetas "C" granos más delgados y en mayor número, lo cual implica un mayor número de límites de grano.

Los granos de las probetas "B" son más gruesos y en menor número, lo que significa un menor número de límites de grano, lugar donde se segregan todas las impurezas y se generan pares galvánicos[14], los cuales ocasionan la corrosión del magnesio, y a su vez, la baja de eficiencia.

El hecho de que a mayor número de límites de granos corresponda una menor eficiencia, viene de esperar que, cuando se refina a la estructura, se refina también a las impurezas, lo que implica que se tiene impurezas segregadas en los límites en proporción al tamaño o grosor de los granos o al nivel de refinamiento de la estructura, es decir, que se tendrá a las impurezas colocadas en los límites en tamaños pequeños pero en gran número, llegando a aglutinarse cerca unos de otros, motivo por el cual se presenta gran número de picaduras en pequeños tamaños y logrando unirse éstas en algunos puntos.

A menor número de límite de grano, corresponde una mayor eficiencia porque las impurezas se segregan en los límites ocupando un mayor espacio y aisladas unas de otras, presentándose las picaduras en menor cantidad, distanciadas y de mayor tamaño y profundidad.

Las probetas sometidas al proceso "A", presentan estructura transversal columnar.

Observando todos los gráficos (apéndice), se nota que en todos los casos las probetas "C" muestran una menor pendiente en su curva hasta el tercer día, lo cual debe significar que alcanzan lentamente el potencial de protección (-790 mV), y que una vez alcanzado, lo estuvieron abajo de él por muy poco, encontrándose menos protegidas que las otras probetas. Tal vez se deba a esto el que presenten las menores eficiencias; mientras que las probetas "A" y "B" alcanzaron el potencial de protección desde el primer día, sin embargo, las probetas "B" presentan una mayor eficiencia, a la vez que la pendiente de la recta en los primeros tres días es mayor que la pendiente de "A".

También hay que hacer notar que la curva de las probetas que menor eficiencia tienen, se encuentra situada en la parte superior del gráfico, así mismo, la curva de las probetas "A" se encuentra en medio, entre las otras dos curvas, y tienen una eficiencia intermedia, mientras que la curva de las probetas "B", que presentan una mayor eficiencia, se encuentra situada en la parte baja del gráfico.

Contrario a las probetas "C", tal vez, las probetas "A" y "B" se encontraron mejor protegidas, por el hecho de encontrarse muy por debajo del potencial de corrosión, por lo cual presentan las mayores eficiencias.

Puede relacionarse esto a los límites de grano, y por consiguiente, a las picaduras, ya que como se menciona en las bases teóricas[22], la capacidad de drenaje de corriente es la cantidad de electricidad en A-h que están disponibles por unidad de masa de material anódico.

Cuando existen impurezas, estas se van a depositar en los límites de grano, pero la cantidad de impurezas no depende del tamaño de grano, la cantidad de impurezas es determinada por la composición o el proceso de fundición, en función con esto, ya se puede tener un número fijo, debido a lo cual es fácil pensar que cuando se tienen

Capítulo 6.- Análisis de resultados.

muchos límites de grano, las impurezas estarán segregadas en menor tamaño pero en mayor cantidad a todo lo largo de los mismos, y su tamaño depende del grado de refinamiento del grano, además si estas zonas de impurezas se encuentran muy cerca unas de otras, van a generar picaduras en la superficie de una forma generalizada, es decir, que se distribuyen por casi toda la superficie y en algunos puntos llegan a unirse, formando grietas o surcos que provocan una gran pérdida de masa, y a la vez, una gran pérdida de corriente, lo cual hace que el potencial de protección comience a hacerse más positivo, lo cual tiende a bajar la eficiencia.

Por otra parte, el níquel no debe exceder del 0.002 % si se quiere tener eficiencias cercanas al 50 % [10], por lo que es comprensible las bajas eficiencias.

CAPITULO SIETE.

CONCLUSIONES.

- 1.- Se puede modificar la velocidad de corrosión, y por lo tanto la eficiencia, modificando el proceso de solidificación, y en consecuencia la estructura.**

- 2.- Las muestras con contenidos altos de níquel disminuyeron las eficiencias y por lo tanto, el efecto de la solidificación unidireccional y el efecto estructural.**

- 3.- Un alto contenido de níquel combinado con una alta relación Fe/Mn y el proceso C, resulta en la peor eficiencia para las muestras estudiadas.**

CAPITULO OCHO.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J.A. Juárez-Islas, J. Genescá and R. Pérez "Improving the Efficiency of Magnesium Sacrificial Anodes", JOM , p 42- 45 , September 1993.
- 2.- "Velocidad de Corrosion" , Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica , Sección de Metalúrgica Extractiva. 1979.
- 3.- J.D. Hanawalt, C.E. Nelson and J.A. Peloubet "Corrosion Studies of Magnesium and its Alloys" , Metals Technology, September 1941
- 4.- Sidney H. Avner "Introducción a la Metalúrgia Física"
2ª Edición, McGraw-Hill, 1979.
- 5.- J.L. Robinson and P.F. King, "Electrochemical Behavior of the Magnesium Anodes",
Journal of the Electrochemical society, Vol 108, Nº1, p. 36-40, January 1961.
- 6.- G. Salas, J. Ramírez, M.E. Noguez, T. Robert and J. Genescá, "Cooling Rate in the as Cast Magnesium Sacrificial Anodes Structure and its Corrosion Evaluation".
Depto. de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.

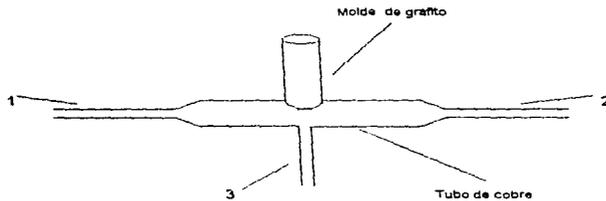
Capítulo 8.- Bibliografía.

- 7.- Y. Minkoff "Solidification and cast structure"
Jhon Wiley and Sons, 1986, p.p. 138-142.
- 8.- D. L. Albright , "Relationship of Microstructure and Corrosion Behavior in Magnesium Alloy Ingots and Castings", AMAX Research and Development Center, Golden, CO 1989.
- 9.- H.A. Robinson "Trans Electrochemical Soc.", p. 96,499 (1946)
- 10.- R.C. Kirk and A.B. Fry "Electrochemical society", p 94, 277. (1948)
- 11.- O. Gatty and E.C.R. Spooner "The Electrode Potencial Behavior of Corroding Metals in Aqueous Solutions", p. 424, Oxford and The Clarendon Press.
- 12.- M.E. Straumanis and Y.N. Wang "This Journal", p 102, 304 (1955)
- 13.- Bockris J.O.M. Bonciocat y F. Gutman, "An introduction to Electrochemical Science", Wykchamphub, Londres 1974.
- 14.- Ávila J. y J Genescá, "Más allá de la Herrumbre II"; FCE-SEP-CONACYT, México 1980, 160 p.p.
- 15.- Tesis "Diseño del Sistema de Protección Catódica a Base de Ánodos Galvánicos del Oleoducto Castarrical-Tupilco". Hugo Mendoza Loiza, 1971. UNAM, Facultad de Química

- 16.- H.A. Robinson and P.F. Georhe "Effect of Alloying and Impurity Elements in Magnesium Alloy Cast Anodes" , Vol 127, Nº 18 , p 2-8 , June 1968.
- 17.- Tesis "Influencia de la Microestructura en una Aleación de Magnesio usada como Anodo de Sacrificio". Gabriel García Rodríguez, 1994. UNAM, Facultad de Química.
- 18.- Tesis "Métodos de ensayo para determinar la eficiencia electroquímica de un ánodo de sacrificio". Vásquez Medrano Rubén César, 1978. UNAM, Facultad de Química.
- 19.- Oliver Osborn and H.A.Robinson "Corrosion" , Vol 8, Nº4, p 114-129. (1952 april).

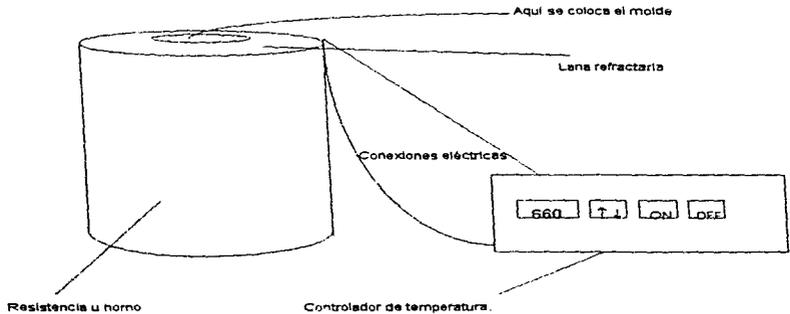
APENDICE.

Fig. 1) Sistema de enfriamiento usado para eliminar el calor del molde de abajo hacia arriba, e inducir solidificación direccional.



1,2 y 3 son mangueras de plástico que recirculaban el agua y enfriaban el molde.

Fig. 2) Homo o resistencia utilizado para calentar las paredes del molde.



Prueba de corrosión.

El ensayo de corrosión que se aplicó, fue siguiendo la norma G 97 - 89 de la ASTM que trata de lo siguiente:

Este es un método de laboratorio que describe el procedimiento que mide dos propiedades fundamentales de los ánodos de sacrificio operando en una solución saturada de sulfato de calcio y en un ambiente saturado de hidróxido de magnesio.

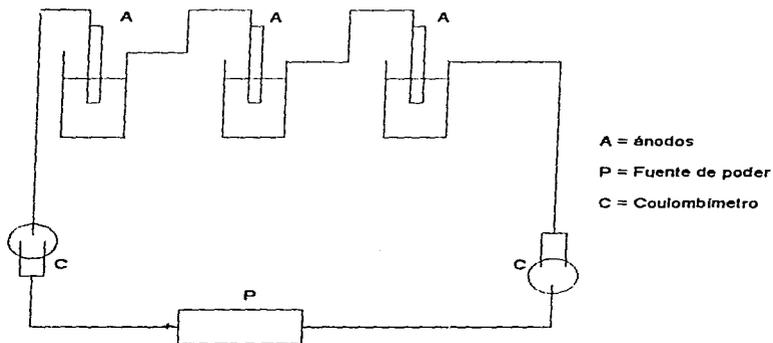
Las dos propiedades fundamentales son el potencial de oxidación y la capacidad de drenaje de corriente (A-h /g).

Este ensayo es solo una guía para evaluar la eficiencia de ánodos de magnesio. El grado de correlación entre este ensayo y el resultado en servicio no ha sido determinada completamente.

Realización del ensayo.

Una corriente directa es pasada a través de unas celdas conectadas en serie (fig. 3). Esta celda consiste de un ánodo de magnesio pesado previamente, un cátodo contenedor de acero, y un electrolito conocido. El potencial de oxidación es medido diariamente durante 14 días y una hora después de que la corriente se deja de aplicar al final del ensayo. El total de A-h pasados a través de las celdas son medidos. Para la conclusión del ensayo, cada muestra es limpiada y pesada. Los A-h obtenidos por unidad de masa perdida por espécimen es calculada.

Fig. 3.- Circuito eléctrico que debe seguirse para la conexión de los ánodos.

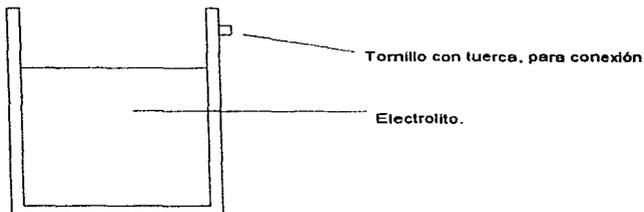


Aparatos requeridos.

El equipo necesario para la realización de este ensayo, consiste de lo siguiente:

- * Fuente de poder, capaz de entregar, cuando menos, 2 mA y 12 V.
- * Un cátodo contenedor de acero (fig. 4).
- * Un coulombímetro de cobre (fig. 5).
- * Un electrodo de referencia saturado.
- * Una muña u horno capaz de alcanzar los 110 °C o más.

Fig. 4.- Frasco cátodo contenedor, de acero inoxidable, capacidad de 625 ml.



Soluciones requeridas.

- * Electrolito para la celda: solución saturada de sulfato de calcio - hidróxido de magnesio.
- * Solución del coulombímetro: solución base de sulfato de cobre, ácido sulfúrico y alcohol etílico.
- * Solución para limpiar los ánodos: solución de trióxido de cromo.

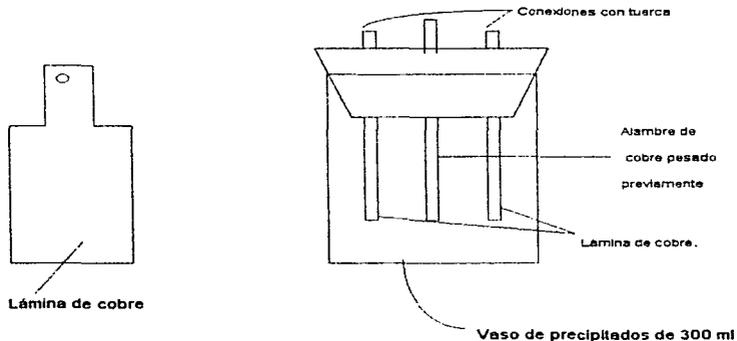
Precauciones.

- * Debe evitarse en lo posible el contacto con los ojos y la piel cuando se manejen la solución del coulombímetro y la solución limpiadora. Esta parte del ensayo debe hacerse en un laboratorio bien ventilado.

Procedimiento para limpiar las muestras.

- 1.- Primeramente, se prepara la solución limpiadora agregando 125 g de trióxido de cromo en 500 ml.
- 2.- Se calienta la solución a 80 °C y se depositan ahí los ánodos sucios durante 10 minutos.
- 3.- Se sacan y se colocan durante una hora en un vaso de precipitados con agua hirviendo.
- 4.- Se extraen del agua y se colocan en la mufia a 110 °C durante 15 minutos.
- 5.- Se sacan y se dejan enfriar.
- 6.- Ya fríos, se procede a pesarlos.

Fig. 5.- Coulombímetro de cobre.



4.6.- Cálculos.

Se calculan y reportan los A-h que pasaron a través de las celda durante los 14 días de ensayo.

Los A-h se calculan de la forma siguiente:

$$A-h = (0.8433 \text{ A-h / g Cu}) (M_2 - M_1)$$

donde: _____

M_2 = masa final del alambre del coulombímetro de cobre, en gramos.

M_1 = masa inicial del alambre del coulombímetro de cobre, en gramos.

Cálculo y reporte de los A-h por unidad de masa perdida por cada probeta, lo cual se hace de la siguiente manera:

$$CDCP = A-h / g = (A-h) / (M_{Mg1} - M_{Mg2})$$

donde:

M_{Mg1} = masa inicial del ánodo de magnesio ensayado, en gramos.

M_{Mg2} = masa final del ánodo de magnesio ensayado, en gramos.

Por último se calcula la eficiencia en base a la CDCT del magnesio, habiendo sido calculados previamente las CDCP. Esto se hace de la siguiente forma:

$$CDCT = 2206 \text{ A-h / g}$$

$$CDCP = CDCP \text{ de espécimen}$$

$$EFICIENCIA = (CDCP \text{ de espécimen}) / CDCT \quad , \text{ y}$$

$$\% \text{ EFICIENCIA} = ((CDCP \text{ de espécimen}) / CDCT) * 100$$

Metalografía.

Como último paso se realiza la metalografía a las muestras ensayadas para verificar la macroestructura obtenida, y para relacionarla con los resultados obtenidos.

Corte y desbaste.

- 1.- Se corta las probetas en forma transversal.
- 2.- Se desbastan hasta lija 600, si se quiere pulir, se puede hacer un pulido grueso, aunque no es necesario.

Ataque.

1.- Primeramente se aplica una solución que se encarga de un pulido químico, con el objeto de eliminar las maclas de pulido. Dicha solución se prepara de la siguiente manera :

Pulido químico .-

solución acuosa de ácido nítrico al 75 %.

Solución de ataque químico.-

- 20 ml de ácido acético
- 1 ml de ácido nítrico
- 60 ml de dietilenglicol
- 20 ml de agua destilada.

Tiempo de ataque.

En realidad no existe un tiempo de ataque definido, ya que este depende de la calidad del pulido químico, es decir, entre mejor se lleve a cabo el pulido químico, menos tiempo de ataque se requerirá para los especímenes y mejores resultados de nitidez se obtendrán, además de que se visualizan mejor las probetas.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Apéndice.

Los tiempos recomendables para el pulido y el ataque químico, serían de :

Tiempo de pulido:

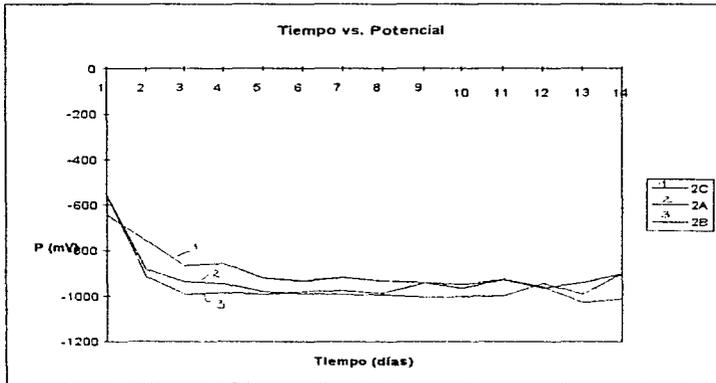
aproximadamente 7 minutos.

Tiempo de ataque:

aproximadamente 3 minutos.

Después de realizar el ataque, es conveniente lavar la superficie atacada con abundante agua, ya que el magnesio es muy sensible al ácido nítrico y si se dejan residuos del mismo, las probetas se picarán, se oxidarán y se echarán a perder las metalografías.

Gráfica 1.- El gráfico nos muestra la forma en que varía el potencial de protección con respecto al tiempo de ensayo.



Puede observarse en el gráfico como los procesos se mantuvieron relativamente constantes para cada una de las composiciones, además puede observarse como la composición C se mantiene en la parte superior del gráfico, mientras la composición se mantiene en la parte inferior del mismo, lo cual corresponde a las eficiencias, es decir, arriba se tienen las menores eficiencias y en la parte inferior, se tiene a las mayores.

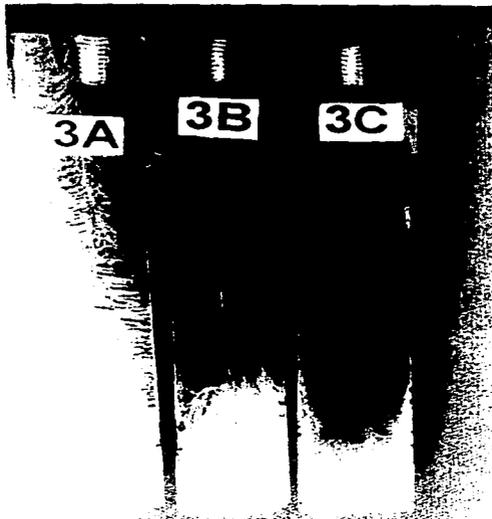


Foto 1.- Pueden observarse dos tipos diferentes de granos, los granos de la muestra 3A son granos columnares transversales, mientras que las muestras 3B y 3C muestran granos columnares longitudinales, con la diferencia de que los granos de la muestra 3B son más gruesos que los granos de la muestra 3C, lo cual es consecuencia de una velocidad de enfriamiento más alta.



Foto 2.- Puede observarse claramente como varia la cantidad y forma de las picaduras sobre la superficie de las probetas, dichas formas dependen del proceso al que fueron sometidas. Al igual que las formas, se cree que la cantidad de picaduras viene directamente relacionada con la macroestructura.