



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION QUIMICA, ELECTROQUIMICA Y  
MICROESTRUCTURAL DE ANODOS DE MAGNESIO"

TESIS DE LICENCIATURA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
P R E S E N T A :  
**MIGUEL ANGEL GINORI REYES**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2004



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: Juan Genescá Llongueras

Vocal: Francisco Javier Rodríguez Gómez

Secretario: Carlos Rodríguez Rivera

1<sup>er</sup> Suplente: Pedro Roquero Tejeda

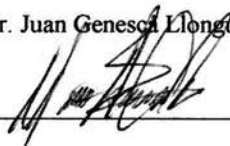
2<sup>do</sup> Suplente: Ricardo Orozco Ruíz

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Edificio "D"  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión



---

Asesor : Dr. Juan Genescá Llongueras



---

Sustentante: Miguel Ángel Ginori Reyes

## **DEDICATORIAS:**

**A mis papas *MARIA GUADALUPE REYES GIL Y SALVADOR GINORI M.* por todo el apoyo y las ganas de verme triunfar, que con su respaldo, me han dado la oportunidad de ser un mejor ser humano**

**A mis hermanos *YENNY, SALVADOR Y SAMUEL* que aunque pase el tiempo y tomemos rumbos distintos, crecimos con mucho amor, alegría y sobre todo con la grandeza de siempre ayudarnos**

**A *MARCELA* por la paciencia, confianza y ayuda, gracias por estar en esos momentos de felicidad y amor.**

**A mi tía *MARIELENA* por el apoyo brindado sin esperar nada a cambio**



## **AGRADECIMIENTOS:**

**A mis sobrinos Salvador y Samuel, y a mis cuñadas Alejandra y Lucia por traerlos al mundo, y así engrandecer la familia.**

**A mi amigo de la preparatoria, Ricardo Mendoza A. por tu apoyo incondicional y por ser parte de la familia.**

**A mis asesores el Dr. Juan Genescá Llongueras por todo el apoyo brindado en la carrera y para la realización de la presente tesis, al Dr. Francisco J. Rodríguez por su valiosa revisión de la prueba escrita y al prof. Carlos Rodríguez por su colaboración y revisión de la presente tesis y al M.C. Rubén Duran por la supervisión de la parte experimental de la tesis.**

**A mis amigos de la escuela (por orden alfabético), Alejandro, Armando, Emilio, Enrique, Erik, Erika, Francisco, Karla, Lorena, Juan, Mariana, Mario, Miguel, Palencia, Pedro, Valeria, Vanessa, Veronica, wendy, por todos los momentos de alegría que pasamos y pasaremos juntos.**

**A mis compañeros de la carrera A. Solis, Jacobo, Luis Miguel, Armando, Omar, Carmen, Fernanda. Por el hecho de compartir y superar las pruebas que se nos presentaron a través de la carrera.**

**A mis amigos y compañeros del IMP, Amaro, Genaro y Magno, por la oportunidad de aprender y compartir su aprendizaje conmigo.**

**INDICE**

	PAGINA
RESUMEN	I
OBJETIVOS	III
HIPÓTESIS	IV

**CAPÍTULO 1****MARCO TEORICO**

1.1	Introducción	1
1.2	Antecedentes	2
1.3	Concepto teórico	2
1.4	Celdas galvánicas	3
1.5	Fundamentos de protección catódica	4
1.6	Aspectos electroquímicos y metalúrgicos	12
1.7	Cinética electroquímica	14
1.8	Ensayos de corrosión	19
1.9	Composiciones y aleaciones de magnesio	23
1.10	Influencia de los elementos de aleación en las aleaciones de Mg para la protección catódica	26
1.11	El costo de la corrosión	30

**CAPÍTULO 2****ENSAYO EXPERIMENTAL**

2.1	Ensayo experimental	32
2.2	Metodología	32
2.3	Estudio metalográfico	34
2.4	Estudio electroquímico	37
2.5	Criterios de aceptación de propiedades electroquímicas según normas K-109 y NRF-110 Pemex	40

---

<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>RESULTADO EXPERIMENTAL</b>	
3.1	Resultado experimental 42
3.2	Parte A: Estudio metalográfico 42
3.3	Parte B: Estudio electroquímico 46
3.3.1	Curvas potencial circuito abierto contra tiempo 46
3.3.2	Curvas potenciodinámicas 50
3.3.3	Curvas galvanodinámicas 54
3.3.4	Estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra 74 54
<b>CAPÍTULO 4</b>	
	Análisis y discusión de resultados 62
<b>CAPÍTULO 5</b>	
	Conclusiones 67
<b>CAPÍTULO 6</b>	
	Bibliografía 68
	Apéndice metalográfico

---

**RESUMEN**

La protección catódica a base de ánodos de magnesio es un complemento del sistema de recubrimientos anticorrosivos o en el caso de que no exista tal sistema protege contra la corrosión exterior a las tuberías y estructuras de acero enterradas o sumergidas. Es un método de prevención efectivo y comúnmente usado.

Los ánodos galvánicos de magnesio de alto potencial utilizados en las instalaciones de Petróleos Mexicanos deben cumplir con parámetros normativos, así como requisitos y criterios establecidos.

El presente trabajo trata de explicar como el comportamiento electroquímico se ve influenciado por las características microestructurales en un estudio realizado a un lote de ánodos de Magnesio.

Las técnicas empleadas en el presente estudio se dividen en dos partes:

a) Metalográfica; b) Electroquímica, Curvas potenciodinámicas, Curvas galvanodinámicas.

Se muestreó un lote de ánodos recuperados de estudios realizados por parte del IMP a instalaciones de Pemex. De aquí se hizo una clasificación de los mismos tratando de obtener un criterio de selección, partiendo de puntos tales como: composición química y propiedades electroquímicas.

En total las muestras obtenidas por este criterio fueron 15, las cuales fueron posteriormente estudiadas solo en la parte metalográfica. En este punto se realizó un segundo filtro, para obtener sólo 4 muestras para el estudio electroquímico, partiendo de la selección de microestructuras obtenidas ( en función del tipo de grano, tamaño de grano y precipitados observados).

El estudio electroquímico consistió de un arreglo sencillo, es decir, una probeta del ánodo a ensayar, en una solución electrolítica de  $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ , según la norma ASTM G-97.

La información proporcionada por las diferentes técnicas electroquímicas provee información de la cinética de corrosión y demuestra la gran relación existente entre esta parte y la microestructura.

Los resultados obtenidos de la medición de potencial indican que los materiales analizados adquieren un potencial estable a partir de las 4 horas de haber iniciado las mediciones.

Las pruebas siguientes arrojaron evidencias sobre su comportamiento en cuanto a la polarización catódica y anódica. En las zonas catódicas el comportamiento es similar al esperado para este tipo de ánodos de alto potencial denominados comercialmente tipo GALVOMAG.

Sin embargo, en cuanto al comportamiento anódico del material se logra apreciar en las gráficas galvanostáticas una fuerte polarización, debida posiblemente a la película que se forma de  $Mg(OH)_2$ , lo que supone que el proceso es controlado por la transferencia de carga en la interfase metal-electrolito, la cual se comprobó en todos los ánodos estudiados.

Este comportamiento se presenta especialmente a un cierto valor de densidad de corriente aplicado.

De esta manera se ha comprobado que una forma de manejar el comportamiento electroquímico es controlando los factores metalúrgicos como: la solidificación, control de calidad de los elementos aleantes, y la utilización de tratamientos térmicos postfabricación.

**OBJETIVOS**

- Evaluar electroquímica y metalográficamente ánodos de magnesio.
- Analizar el comportamiento químico, electroquímico y microestructural de diferentes ánodos de magnesio.
- Estudiar la cinética de corrosión de ánodos de sacrificio de magnesio y las diferencias en su conducta anódica, mediante técnicas potencioestáticas y galvanodinámicas.

**HIPOTESIS**

- El comportamiento electroquímico de un ánodo de magnesio está en función de su microestructura, y por lo tanto, la velocidad de corrosión del mismo se verá afectada por factores metalúrgicos.
- La concentración de elementos aleantes e impurezas presentes determinará las características electroquímicas de los ánodos de magnesio.

# **CAPÍTULO 1**



## 1.1 INTRODUCCION

La palabra corrosión evoca en muchas personas la imagen tan conocida de la “herrumbre”, propia de los metales ferrosos, como si solo el hierro fuera susceptible de presentar este fenómeno.

La corrosión metálica es el desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos. Los compuestos químicos que constituyen los productos de tal desgaste son parientes cercanos de las rocas minerales metalíferas que se encuentran en la corteza terrestre. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta los tiempos modernos, como efecto de los avances de la civilización en general y de la técnica en particular. El desarrollo de los métodos de extracción y uso de los combustibles, muy especialmente del petróleo, así como la expansión de la industria química, han modificado la composición de la atmósfera de los centros industriales y de las aglomeraciones urbanas.

La producción de acero y la mejora de sus propiedades mecánicas han hecho posible su empleo en los dominios más variados. Desgraciadamente, el desarrollo en la utilización de los productos siderúrgicos va acompañado, paralelamente, de un aumento en el tributo que cada año se paga a la corrosión. Para tener una pequeña idea de lo que esto puede suponer, sépase que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión.

La corrosión de los metales constituye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna.

## 1.2 ANTECEDENTES.

### MAGNESIO.

El magnesio es un elemento químico de símbolo Mg y número atómico 12. Es el séptimo elemento en abundancia constituyendo del orden del 2% de la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar. En 1808 fue descubierto por Humprey Davy. Se obtiene mediante la electrólisis de cloruro de magnesio fundido con cloruro de calcio y cloruro de sodio a una temperatura de 700 - 720 °C en celdas Dow (el magnesio se produce en el cátodo y el cloro en el ánodo).

El potencial de solución de los ánodos de magnesio en agua de mar sintética, medido en circuito abierto y referido a un electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> debe ser de -1.65volts mínimo.<sup>(2)</sup>

El magnesio es un metal extremadamente ligero. Sus propiedades son contabilizadas en la siguiente tabla 1.<sup>(1)</sup>

**Tabla 1 –Propiedades del Magnesio-**

Peso Atómico.....	24.3gr
Valencia.....	2 ó posiblemente 1
Densidad Relativa.....	1.74g/cm <sup>3</sup>
Punto de Fusión.....	650°C
Ampere hora por libra a valencia 2.....	1000

## 1.3 CONCEPTO TEÓRICO.

### CORROSIÓN.

La corrosión es la degradación de un metal mediante reacción química o electroquímica con su ambiente.

La corrosión ha sido clasificada en dos tipos:

- 1) Corrosión química o corrosión seca
- 2) Corrosión electroquímica o corrosión húmeda

La corrosión y la formación de óxidos son la tendencia termodinámica de los metales a volver a su estado natural. La corrosión representa, por lo tanto, un colosal desperdicio de recursos y de esfuerzo humano.<sup>(3)</sup>

### 1.4 CELDAS GALVÁNICAS.

La corrosión de naturaleza electroquímica es un proceso que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica, un contacto eléctrico entre ambas zonas y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos 4 elementos para que exista este tipo de corrosión.

Uno de los electrodos de la celda electroquímica es conocido como ánodo. Este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. El otro electrodo es llamado cátodo y es la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies y/o iones presentes en el electrolito.

**Significado del Potencial.** En estudios de corrosión, una medida de potencial puede orientar de forma cualitativa sobre la tendencia a la corrosión de un metal en un determinado medio agresivo.

En la protección catódica la medida de potencial tiene un valor semicuantitativo, ya que permite conocer en cualquier momento de una forma simple y no destructiva, si la estructura está o no protegida.<sup>(4)</sup>

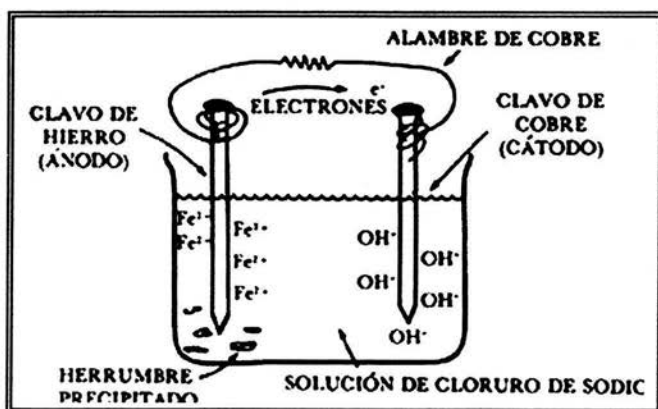


Figura 1.1 Celda de corrosión galvánica

## 1.5 FUNDAMENTOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

Se atribuye al inglés Davy la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824, para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó, por primera vez, bloques de zinc, con lo que se inició lo que se conoce en la actualidad como protección catódica.

Como se sabe, para que exista la corrosión electroquímica o “húmeda”, es fundamental que se ponga en funcionamiento una pila galvánica que denota la existencia de un ánodo, un cátodo, un electrolito y un conductor eléctrico. En el momento en que uno de estos cuatro elementos básicos para que el funcionamiento de una pila falle, ésta dejará de funcionar y por tanto se detendrá la corrosión.

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

El procedimiento que elimina los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, se le conoce con el nombre de protección catódica.

Para que suceda esto existen dos formas diferentes de lograrlo:

- a) Conectando el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica (Tabla 1.1) sistema conocido como protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en que el metal a proteger actúa forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el material anódico se “sacrifica”, es decir, se disuelve (figura 1.2). Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se puedan conectar a dicho acero y que deben tener un potencial más negativo quedan reducidos en la práctica al Zinc (Zn), Aluminio (Al), Magnesio (Mg) y a sus aleaciones.
  
- b) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc.

Este sistema se conoce con el nombre de protección catódica con corriente impresa. ver (figura 1. 2).

Tabla 1.1 Serie electroquímica de los metales

Sistema	Semireacción	Potencial, E°, V a 25°C Respecto al ENH
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Li	-3.045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = K	-2.925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1.18
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cr	-0.913
V <sup>3+</sup> /V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = V	-0.876
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0.44
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> /In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = In	-0.342
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0.126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Fe	-0.036
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	-0.000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	0.337
Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub>	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg	0.789
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Ag	0.799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg	0.857
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pt	1.19
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	1.50

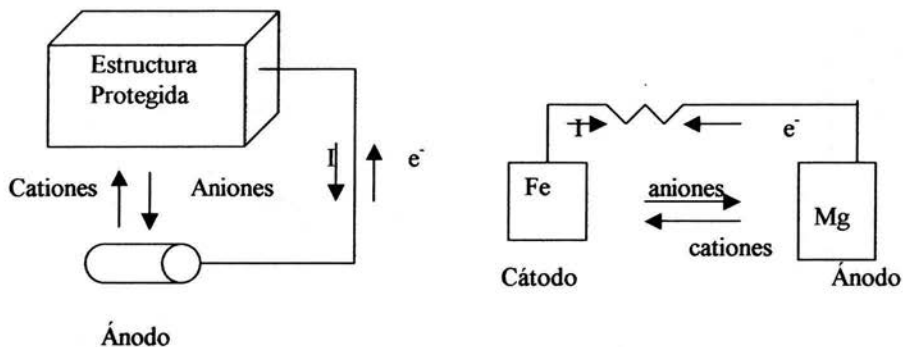


Figura 1.2 Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio

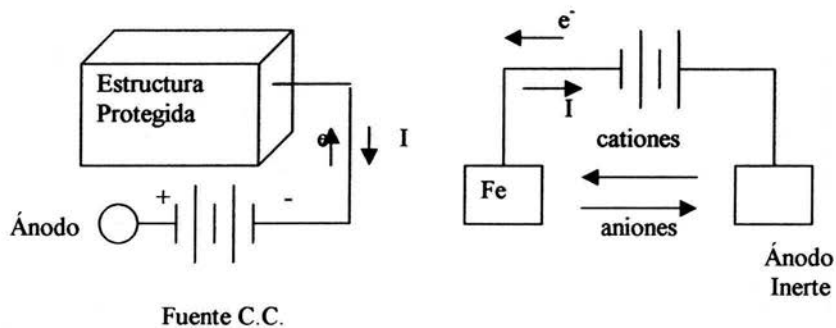


Figura 1.3 Protección catódica con corriente impresa.

### Protección Catódica con Anodos Galvánicos

La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: Zinc (Zn), Magnesio (Mg), Aluminio (Al) y sus aleaciones.

### Propiedades de un material anódico

Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales (Tabla 1.1) se puede explicar más detalladamente el siguiente caso: un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra abajo de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al Zinc. Es decir, el metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo, por esto el sistema se conoce como *Protección catódica con ánodos de sacrificio*.

Las propiedades que debe reunir un material anódico son las siguientes:

- 1) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero ( que es el metal que se protegerá) a  $-0.80$  V. Sin embargo, el potencial no debe ser tan negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre  $-0.95$  V y  $-1.7$  V.
- 2) Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por Kg de material (A-h/Kg) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- 4) En su proceso de disolución anódica, la corrosión debe ser uniforme
- 5) El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- 6) El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser consideradas como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio.<sup>(5)</sup>

Propiedades	Mg	Zn	Al
Peso atómico(g)	24.32	65.38	26.97
Peso espec. a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	1.74	7.14	2.70
Punto de fusión (°C)	651	419.4	660.1
Resistiv. Eléctrica(Ω-cm)	4.46 E-6	6 E-6	2.62 E-6
Valencia	2	2	3
Equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
Equivalente elq. (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
Cap. Elec. Teórica(A-h/Kg)	2204	820	2982
Cap. Elec. Teórica(A-h/dm <sup>3</sup> )	3836	5855	8051
Cap. Elec. Práctica(A-h/Kg)	1322	738	1491
Rendimiento de corriente %	50	90	95
Consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
Potencial normal a 25°C (V vs Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.10
Potencial disolución en H <sub>2</sub> O de mar(V vs Ag/AgCl)	-1.55	-1.05	-1.85

**Tabla 1.2.** Propiedades físicas y electroquímicas del Mg, Zn y Al

Las características electroquímicas del Mg pueden ser obtenidas a partir de las leyes de Faraday. Esos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utiliza íntegramente en la producción de corriente.

El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada (10 000 ohms-cm) tal como es el caso de un suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos. Su mejor campo de aplicación es en medios de resistividad elevada (entre 5000 y 2000 Ohms-cm)



### Potencial de Solución.

El magnesio y sus aleaciones son los materiales anódicos más usados comúnmente como ánodos de sacrificio. El Mg puro sumergido en soluciones de sales acuosas diluidas presenta un potencial de solución mayor de  $-1.75V$ , con respecto a una media celda de  $Cu/CuSO_4$  saturado. El ánodo de Mg es capaz de suministrar de dos a tres veces más corriente que el resto de metales anódicos una vez que la estructura ha sido polarizada apropiadamente.

### Drenaje de Corriente.

El drenaje de corriente del magnesio y sus aleaciones, utilizados como ánodos galvánicos es teóricamente de 2203 amp-hr/kg. En la práctica se obtienen eficiencias del orden del 50% debido a la corrosión parásita que se desarrolla en los ánodos por formación de pilas locales.

El drenaje de corriente práctico alcanzado está entre los límites de 992 amp-hr/kg a 1211 amp-hr/kg, para densidades de corriente superiores a  $0.0215 \text{ mA/cm}^2$ .

En aplicaciones de agua para uso doméstico, tal como la protección de tanques calentadores, se han obtenido drenajes de corriente de 1321 amp-hr/kg. También se han reportado valores de 1542 a 1982 amp-hr/kg cuando se utilizan ánodos de magnesio con las composiciones químicas más favorables y tratados térmicamente. En agua de mar los drenajes de corriente obtenidos son del orden de 1211 amp-hr/kg a 1432 amp-hr/kg.

### Ventajas y desventajas de la protección catódica por ánodos de sacrificio.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
No requieren potencia externa	Corriente limitada
La interferencia con estructuras vecinas es prácticamente despreciable	Tienen potencial eléctrico de aplicación fijo
Instalación fácil	Aplicación para casos de requerimientos de corrientes pequeños.
Bajo costo de mantenimiento	

**Tabla 1.3.** Ventajas y desventajas de la utilización de ánodos de sacrificio

### Características de Polarización.

El magnesio en algunos casos, es el único material anódico en relación tanto a su comportamiento electroquímico como a la susceptibilidad de polarización en casi todos los medios ambientes naturales.

Se clasifican de la siguiente manera:

- En medios tales que el intercambio de aniones forme sales solubles de magnesio, por ejemplo  $\text{Cl}^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ , el ánodo tiende a polarizarse fácilmente.
- Los aniones que forman sales solubles de Mg ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Br}^-$ ) tienden a facilitar la reacción anódica, son relativamente abundantes en electrolitos naturales, tal como suelos, aguas de ríos y aguas de mar.
- Los aniones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , tienden a polarizar el ánodo, no se encuentran en altas concentraciones en la mayoría de los medios ambientes naturales. Además, casi siempre están acompañados por cantidades de aniones depolarizantes que sirven de compensación.<sup>(6)</sup>

### Reacciones Anódicas

Las películas de hidróxidos y óxidos protectoras que se forman sobre el magnesio en contacto con agua o aire húmedo son penetradas fácilmente por los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , consecuentemente, la transferencia de electricidad a través de los productos de corrosión del ánodo de magnesio es afectada por una polarización despreciable, permaneciendo en tales condiciones si la concentración de estos aniones es abundante en el medio. Después de 2 o 3 años de operación, los ánodos de magnesio en servicio bajo el suelo desarrollan depósitos o sedimentos densos de productos de corrosión  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entre el ánodo y el relleno. Con todo, no existen evidencias para indicar que esos productos de corrosión impidan seriamente el flujo de corriente requerido.

Como resultado de la migración del anión, inducido por el gradiente de potencial alrededor del ánodo, los productos de corrosión en un periodo determinado tienden a enriquecerse con los aniones dominantes del medio inmediato, tal que los productos de corrosión se convierten en un relleno secundario conductivo y eficiente.

El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es el producto esencial de la reacción anódica, pero no necesariamente el producto inicial. En soluciones neutras o medianamente alcalinas cuya concentración de aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , es alta con relación a los iones  $\text{OH}^-$ , el producto primario de la reacción anódica es probablemente una de las sales solubles de magnesio,  $\text{MgCl}_2$  ó  $\text{MgSO}_4$  en forma ionizada. En forma de ión  $\text{Mg}^{2+}$ , migra o difunde alrededor del cátodo, donde eventualmente encuentra un ión  $\text{OH}^-$ , precipitando como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .<sup>(6)</sup>

La preponderancia del  $Mg(OH)_2$  en los productos de corrosión, al igual que la presencia de otros aniones capaces de precipitar el ión  $Mg^{2+}$ , puede ser atribuida, principalmente, a su alta insolubilidad y a la mayor movilidad del ión  $OH^-$ . El ión  $CO_3^{2-}$ , por ejemplo, es abundante en muchos medios naturales, pero el  $MgCO_3$  es cerca de diez veces más soluble que el  $Mg(OH)_2$ ; de donde la concentración del ión  $CO_3^{2-}$  debe ser relativamente alta para producir la precipitación preferencial del  $MgCO_3$ .(6)

## 1.6 ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS Y METALÚRGICOS

El magnesio puro y muchas de sus aleaciones se corroen rápidamente en soluciones acuosas. El metal puro se disuelve en ácidos diluidos con una rápida evolución de hidrógeno y generación de calor considerable; el metal no es anfotérico y no es atacado por los álcalis (bases).

En electrolitos acuosos la disolución es realizada por el desplazamiento directo de los iones hidrógeno



Esta reacción procede irreversiblemente a potenciales más negativos, que están sugeridos por la teoría, y a causa de esto la concentración de sales metálicas en el electrolito tiene un efecto pequeño en el potencial del ánodo. Tres propiedades electroquímicas del magnesio indican su aprovechamiento como ánodo de sacrificio: posee un alto voltaje para proteger el acero, tiene un bajo equivalente electroquímico y buenas propiedades de polarización anódica.

El magnesio es muy abundante y tiene una gran amplitud de aplicaciones en la industria aeronáutica y militar, debido a que se le puede dar forma con medios de trabajo tales como el conformado mecánico. El magnesio se endurece rápidamente mediante un conformado a temperatura ambiente, pero comercialmente se maquina a elevada temperatura, donde las velocidades de recristalización y eliminación de tensiones exceden a la velocidad de endurecimiento.(7)

La corrosión era un problema que limitaba la utilidad de las aleaciones de magnesio. Han sido muchos los desarrollos técnicos que han contribuido a disminuir al mínimo este problema, al extremo de que la corrosión ya no es una limitación para el uso del magnesio, como ánodo, en la mayoría de los ambientes normales.

Por alguna razón no bien conocida, la presencia de manganeso disminuye mucho el efecto nocivo del hierro sobre la resistencia a la corrosión, y por esta razón todas las aleaciones comerciales de magnesio contienen manganeso, hasta 3%. Este elemento no afecta directamente a las propiedades mecánicas.

Las aleaciones de magnesio se corroen ligeramente en el aire y se cubren con un producto de corrosión gris poco atractivo. Las soluciones salinas y el agua de mar pulverizada las corroen de modo grave. A esto se debe que el magnesio en servicio esté con frecuencia pintado.

Para mejorar la acción protectora, el Mg se puede alea con la mayoría de los metales, a excepción del hierro, cromo y, en menor proporción al manganeso, que generalmente se emplea con el aluminio; se alea con el cinc, cobre silicio, etc.

Los metales que principalmente se utilizan para alea con magnesio son aluminio, como principal elemento de aleación, y cinc, que actúan como endurecedores por mejorar las propiedades físicas, y algunas veces se añaden pequeñas cantidades de manganeso, cobre, níquel y estaño para aumentar la resistencia a la corrosión.

La ventaja real del magnesio como metal de construcción es su densidad, por lo cual es esencial que sus aleaciones mantengan ésta tanto como sea posible.

La resistencia del magnesio y sus aleaciones a la corrosión atmosférica depende del elemento de aleación, de la cantidad presente y de la humedad. La resistencia a la corrosión de las aleaciones al magnesio en soluciones acuosas salinas depende de la presencia de impurezas, como hierro, cobre, níquel y cobalto.

El magnesio tiene estructura cristalina c.p.h (hexagonal compacta). El magnesio comercialmente puro o magnesio primario tiene un máximo de pureza del 98.0%, suele contener impurezas en pequeñas cantidades de aluminio, hierro, manganeso, silicio y cobre. Los ánodos de magnesio proporcionan protección efectiva contra la corrosión en calentadores de agua, ductos subterráneos, cascos de barco y tanques para lastrar.<sup>(7)</sup>

## 1.7 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de una gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos (como la pérdida de peso o bien los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas, en la cual requieren de tiempos relativamente largos) están generalmente restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objetivo de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos están basados en las Leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área, y el tiempo con el flujo de corriente.

Las técnicas electroquímicas ofrecen una manera rápida de acelerar el proceso de corrosión de un sistema metálico. Las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para medir la velocidad de corrosión del material sin retirar al espécimen de su entorno o sin perturbarlo. Las técnicas electroquímicas son muy atractivas debido a que arrojan resultados casi instantáneos, aun con perturbaciones muy bajas.<sup>(8)</sup>

### Método de Extrapolación de Tafel.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , en el potencial  $E = E_{corr}$ .

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta_a = a + b \log i$$

$$\eta_c = a - b \log i$$

En donde  $b$ , es la pendiente de Tafel.

Las ecuaciones anteriores corresponden a la forma general de una recta

$$y = mx + b$$

Desde luego, una representación grafica de  $\eta$  vs  $\log i$ , debe ser una línea recta de pendiente  $m$  y ordenada en el origen  $b$ .

Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación grafica  $\eta$  vs  $\log i$  como se muestra en la fig. 1.3

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

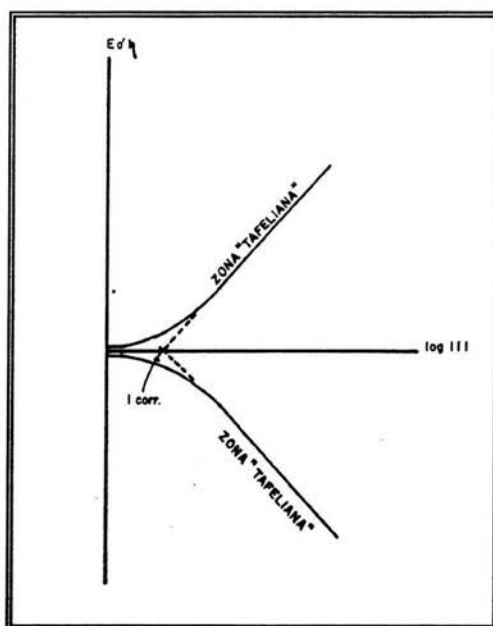


Figura 1.4 Técnica de extrapolación de Tafel

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{\alpha nF \eta_a}{RT} - \frac{(1 - \alpha) nF \eta_c}{RT} \right]$$

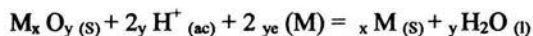
Para  $\eta_c > 120$  mV se tiene:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) nF \eta_c}{RT} \right]$$

$$\eta_c = a - b \log i$$

### Diagrama de Pourbaix: Diagrama Potencial - pH.

Hace algunas décadas, el investigador belga Marcel Pourbaix, obtuvo información termodinámica que describe el comienzo de la formación de películas pasivas, y las representó de una manera útil en la forma de un diagrama de fases isotérmico. El equilibrio de interés, expresado en la forma de reducción, es la siguiente:<sup>(3)</sup>



$$E = E^{\circ}_{\text{óxido}} + (RT/F) \ln h_{H^+}$$

De manera que las variables experimentales son el potencial y el pH. Los diagramas para el sistema metal/agua se conocen generalmente como los diagramas de Pourbaix.

El diagrama de Pourbaix se simplifica generalmente en función de los dominios del comportamiento de corrosión. Las regiones de la figura 1.4 que corresponden con los estados iónicos estables  $Mg^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mg(OH)_2$ , se denominan zonas de "corrosión"; las correspondientes a los compuestos sólidos pasivantes ( $MgO$ ,  $MgO_2$ ), se denominan zonas de "pasivación"; mientras que el estado metálico ( $Mg$ ) se designa como zona de "inmunidad".<sup>(9)</sup>

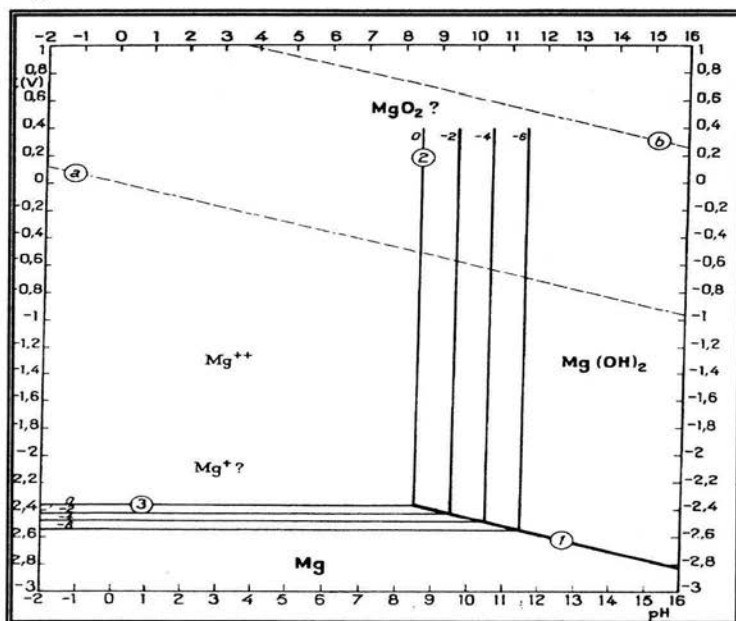


Figura 1.5 Diagrama de equilibrio E-pH a 25°C para el Magnesio

### Diagrama de Evans.

Para evaluar la rapidez de corrosión en función del sobrepotencial de transferencia de carga, es necesario tomar en cuenta el diagrama mostrado más adelante, en el cual se indica como la rapidez de corrosión, representada por la densidad de corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$  en el punto de intersección de las curvas de polarización lo cual depende de la FEM promotora y de las pendientes de las dos curvas de polarización.

En resumen, el diagrama de Evans es una gráfica lineal del potencial contra la corriente o densidad de corriente. En el diagrama se grafican tanto la curva de polarización catódica para el proceso de reducción, esto es, el agente oxidante responsable de la corrosión, como la curva de polarización anódica para el proceso de disolución del metal.

El punto de intersección de estas dos curvas proporciona la rapidez de ataque medida en amperes o en  $A/m^2$ .

Esto demuestra que la rapidez de corrosión, depende de la separación existente entre los potenciales individuales de equilibrio.<sup>(3)</sup>

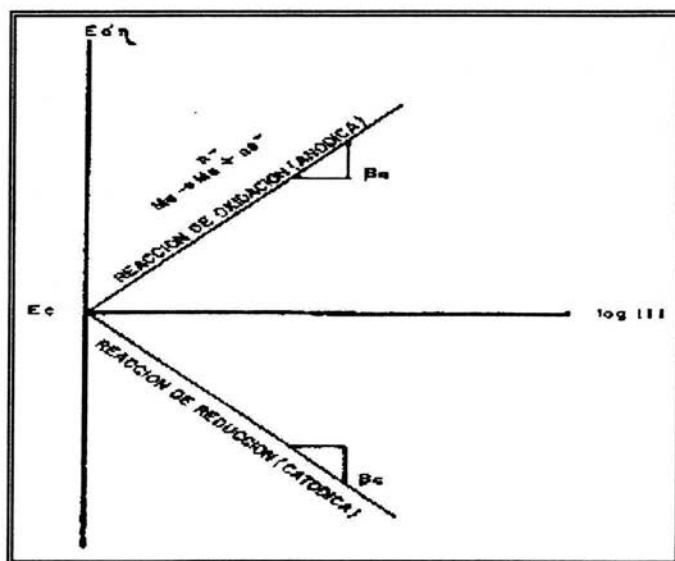


Figura 1.6. Diagrama de Evans típico de un proceso de corrosión de un metal



### Curvas de Polarización

La determinación y estudio de las curvas de polarización es fundamental en los trabajos de corrosión, ya que para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, hay que conocer la cinética de cada una de las reacciones que lo componen. Las curvas de polarización muestran la relación existente entre el potencial del electrodo y la densidad de corriente pudiéndose llamar a estas curvas potencial (mV) -densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

Existen dos métodos de obtención de curvas de polarización:

- Galvanostático.- Es una técnica simple, que consiste en aplicar una corriente constante al sistema en estudio, a diferentes intervalos y midiendo el potencial en cada caso. Esta técnica solo puede utilizarse cuando la variación de E-I es monótona y por tanto no es adecuada en estudios de metales susceptibles a la pasivación.

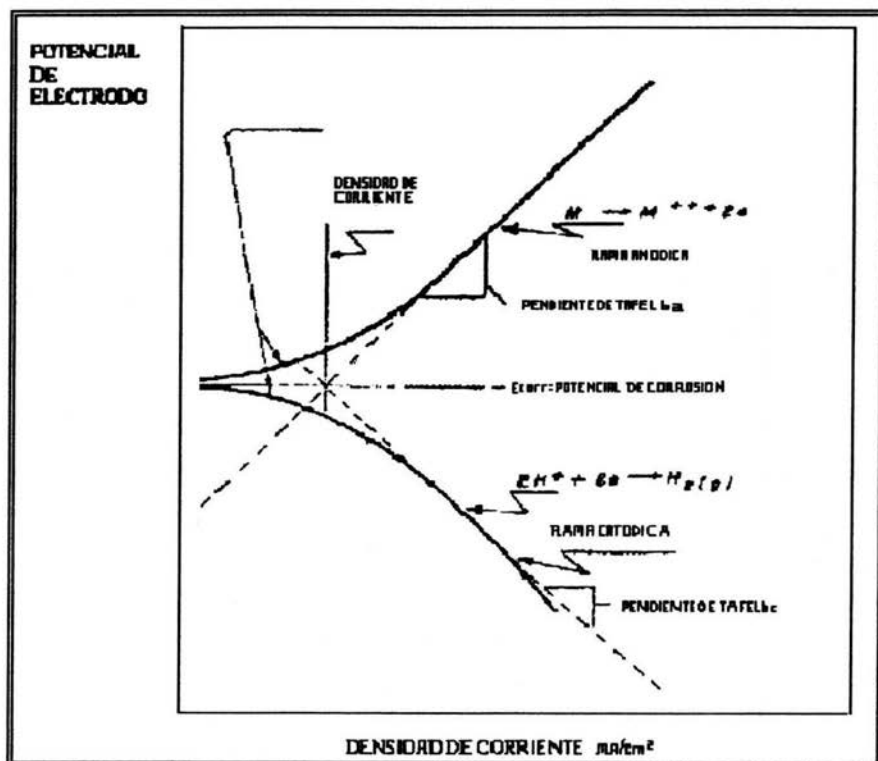


Figura 1.7 Curvas de polarización

- b) Potenciostático.- Este método consiste en aplicar un potencial constante al sistema en estudio y determinar la forma en que varía la corriente.<sup>(10)</sup>

### 1.7 ENSAYOS DE CORROSIÓN

Los ensayos de corrosión en el laboratorio son utilizados para una gran variedad de finalidades. En general, los ensayos de corrosión de laboratorio pueden ser divididos en función de su uso en 5 tipos:

- 1) Para estudiar el mecanismo de corrosión.
- 2) Para seleccionar el material apropiado para resistir un medio ambiente definido.
- 3) Para determinar los medios en que un material dado pueda ser empleado satisfactoriamente.
- 4) Para desarrollar nuevas aleaciones.
- 5) Para servir como un ensayo de control, para lograr la uniformidad de un producto (control de calidad).

Existen diferentes formas de ensayar ánodos para determinar sus propiedades electroquímicas. Sin embargo, los ensayos deben estar dentro de una de las tres categorías siguientes:

- a) Control de producción.
- b) Control de la aleación utilizada como ánodo (ensayos de laboratorio de corta o larga duración con el objeto de evaluar las propiedades del ánodo).
- c) Ensayos de campo (servicios).

La mayoría de los métodos para medir la cantidad e intensidad de la corrosión, así como para determinar cualitativa y cuantitativamente la cantidad de corrosión, puede ser vista en la tabla 1.3. Se incluye breve información de cada uno de ellos, bosquejando los campos de utilidad, las ventajas y defectos de varios métodos. Muchas veces, el uso de 2 o más métodos podrá eliminar muchas de las críticas que se dan para los métodos individuales.<sup>(11)</sup>

Tabla 1.4 Métodos para evaluar la corrosión

METODO	CAMPOS DE APLICACION	VENTAJAS DEL METODO	DEFECTOS DEL METODO
<b>Observación visual</b>	Para ensayos de campo de especímenes muy grandes. Para ensayos en servicio, por ejemplo, en equipos de plantas industriales, para determinar si ocurre o no un ataque. (Inhibidores, aceros inoxidables, etc). Para determinar si el ataque es localizado o uniforme.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Es simple</li> <li>2) Se puede evaluar junto con otros métodos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Error personal</li> <li>2) Es imposible una estimación cuantitativa del daño</li> </ol>
<b>Pérdida de peso</b>	Para ensayos de laboratorio y campo de metales y aleaciones que no sean susceptibles a tipos especiales de ataque y que sus productos de corrosión puedan ser fácilmente removidos.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Es simple</li> <li>2) Es posible hacer una estimación cuantitativa de la pérdida del metal corroido en promedio.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Puede haber error debido a la incompleta remoción de los productos de corrosión y pérdida de metal no corroido.</li> <li>2) Tipos especiales de ataque no son medidos.</li> <li>3) Es necesario un gran número de especímenes para realizar una gráfica de corrosión con respecto al tiempo.</li> </ol>
<b>Ganancia en peso</b>	El método es similar al de pérdida de peso, excepto que no ocurre la pérdida de los productos de corrosión. Una aplicación particular se da en la corrosión atmosférica y en estudios de oxidación a temperaturas elevadas.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Se puede emplear solo un espécimen para encontrar varios puntos en una gráfica en función del tiempo.</li> <li>2) Son eliminados los errores debido a la incorrecta remoción de productos de corrosión para determinar la pérdida del metal</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) La humedad en los productos de corrosión puede variar e influir en los resultados.</li> <li>2) Tipos especiales de ataque no son medidos</li> <li>3) La pérdida accidental de los productos de corrosión introduciría un error</li> <li>4) Se analizan los productos de corrosión para determinar la pérdida del metal.</li> </ol>

<b>Evolución de hidrógeno</b>	Para ensayos de laboratorio donde la corrosión toma lugar solo con la evolución de hidrógeno	Lecturas de la evolución de hidrógeno se realizan sin perturbar al espécimen.	No es determinada la distribución del ataque.
<b>Absorción de oxígeno y evolución de hidrógeno</b>	Para ensayos en laboratorio en donde la corrosión toma lugar principalmente con la absorción de oxígeno.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Las lecturas se realizan fácilmente sin perturbar al espécimen.</li> <li>2) Se puede determinar la cantidad de ataque debida a cada uno de los dos mecanismos diferentes.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) No son medidos la distribución y tipo de ataque.</li> <li>2) Dificultad en el análisis de los productos de corrosión, debido a los metales que pueden estar en más de un estado iónico.</li> </ol>
<b>Desarrollo de picadura</b>	Para ensayos en laboratorio y campo, para determinar la utilidad de metales en servicio como contenedores de fluidos (Tanques, tubos, etc.).	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Se emplea con otros métodos para determinar un ataque total.</li> <li>2) Es una medida correcta de la penetración en un metal corroído, excepto cuando el ataque es intergranular.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Se requieren muchos especímenes para determinar gráficas de tiempo vs penetración.</li> <li>2) Dificultad de obtener medidas exactas</li> </ol>
<b>Microscópico</b>	Para determinar el ataque intercrystalino, deszincificación, etc. Para medir el desarrollo de las picaduras. Para identificar a los constituyentes de la aleación donde se inicia el ataque.	Es una excelente herramienta para suplir a otras mediciones.	Generalmente no se aplica para hacer mediciones cuantitativas.
<b>Electroquímico:</b> <b>a) Potencial de electrodo</b>	Para estudiar la estabilidad, formación y rompimiento de la película de un metal o aleación en un medio. Es un método importante cuando se emplea con otros para determinar la corrosión total.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Determinar al mismo tiempo con otras mediciones, si el control de operación es catódico y anódico.</li> <li>2) Determina cualitativamente la estabilidad de películas superficiales.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) No permite cuantificar el ataque.</li> <li>2) Interpretación difícil</li> </ol>
<b>b) Polarización catódica y anódica</b>	Para ensayos de laboratorio, para estudios galvánicos. Para determinar la corriente necesaria para polarizar los 2 electrodos a un valor de E.	Es simple de interpretar y proporciona una estimación semicuantitativa de la velocidad de corrosión	No hace medición de la distribución de ataque.

<b>Métodos ópticos</b>	Para estudiar el desarrollo de manchas y otras películas superficiales.	Se puede estudiar la formación y crecimiento de películas sin perturbar el sistema	1) Requiere de aparatos relativamente complicados. 2) Difícil de interpretar cuantitativamente los resultados.
<b>Influencia del ambiente en el metal</b>	Para determinar si los productos de corrosión de un metal son nocivos.	En muchos casos, esta medición es esencial para determinar la utilidad de un metal.	Como medición nunca determina la naturaleza del ataque de un metal.

Es de gran importancia para productores y usuarios de ánodos galvánicos el poder comparar las propiedades, especialmente por lo que se refiere al potencial, capacidad de corriente y tipo de corrosión, en diferentes medios.

Los ensayos más fiables son los de larga duración en condiciones de servicio, a los cuales se les puede objetar el tiempo de exposición y la dificultad de obtener resultados reproducibles y comparables, a menos que los diferentes materiales anódicos fuesen ensayados al mismo tiempo y con las mismas dimensiones.<sup>(11)</sup>

Hay una evidente necesidad de métodos de ensayo estandarizados, especialmente para los puntos 1 y 2 de la anterior clasificación. Para establecer tales métodos es necesario realizar un gran número de ensayos patrón.

Los diferentes métodos señalados en la literatura pueden dividirse de la siguiente manera:

- a) Ensayos galvanostáticos
- b) Ensayos potencioestáticos
- c) Ensayos potenciodinámicos
- d) Ensayos galvanodinámicos

Las técnicas electroquímicas ofrecen una manera rápida de acelerar el proceso de corrosión de un sistema metálico. Las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para medir la velocidad de corrosión del material sin retirar el espécimen de su entorno o sin degradarlo. Las técnicas electroquímicas son muy atractivas debido a que arrojan resultados casi instantáneos, aun a perturbaciones muy bajas.<sup>(11)</sup>

## 1.9 COMPOSICIONES Y ALEACIONES DE MAGNESIO

### Composición de ánodos de magnesio y su importancia

Muchos de los trabajos iniciales sobre ánodos de magnesio fueron hechos usando magnesio comercial, comúnmente conocido como magnesio electrolítico. Este material tiene un potencial cercano a 0.1V más anódico que la aleación Mg-6% Al-3% Zn actualmente en uso y que ordinariamente exhibe un comportamiento uniforme de corrosión anódica.

Las aleaciones de magnesio están sujetas a una extremada variabilidad, debida a las altas cantidades de corrosión parásita que vuelven al magnesio un material anódico limitado. Al mismo tiempo se han hecho pruebas donde el magnesio electrolítico ha funcionado tan eficientemente como la aleación de alta pureza Mg-6% Al-3%Zn; sin embargo, datos generales obtenidos en el campo y en el laboratorio indican que rara vez su eficiencia será mayor de 550 amp-hr/Kg. Aproximadamente la mitad de la eficiencia desarrollada por la aleación Mg-6% Al-3% Zn.

La impureza más común encontrada en el magnesio comercialmente puro es el hierro. Existen varios medios prácticos de eliminarlo haciendo con ello que el magnesio exhiba mejor eficiencia anódica. Sin embargo, eliminando únicamente al hierro, los valores de eficiencia anódica alcanzados son bajos comparados a los niveles obtenidos por la aleación de Mg- 6% Al- 3% Zn. Al parecer otras impurezas en adición con el hierro deben ser controladas para obtener los resultados mencionados.<sup>(12)</sup>

### Aleaciones Magnesio- Manganese

El comportamiento anódico de las aleaciones magnesio-manganese es muy similar al del magnesio puro. La aleación comercial magnesio-manganese MI de la Cía Dow Chemical, tiene una composición nominal de Mg-1% Mn, pero existen varias modificaciones con límites que van de 0.1% a 1.5% de Mn, que también han sido sometidas a estudios.

Todas estas aleaciones se acercan en comportamiento al magnesio electrolítico, tienen altos potenciales de solución pero sus eficiencias son relativamente bajas, solo un poco superior al magnesio puro. Aunque la adición de manganese al magnesio electrolítico normalmente eleva la eficiencia anódica, aproximándose algunas veces a la de la aleación Mg- 6% Al- 3% Zn, el efecto es errático y difícil de reproducir.<sup>(12)</sup>

### **Aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Mn**

Adicionando aluminio al magnesio comercial decrece la tolerancia de fierro y se disminuye drásticamente su velocidad de corrosión. Tan pronunciado es este efecto que en las aleaciones Mg-Al con 5% de aluminio o más, el fierro tolerable es menor al 0.001% para una baja velocidad de corrosión (buena eficiencia anódica). Esta situación es en parte corregida por la adición de manganeso a la aleación, pues se eleva la tolerancia del hierro a niveles más prácticos (cerca de 0.002%Fe).

Las aleaciones de alta pureza Mg-Al-Mn (con 0.002%Fe) tienen potenciales de solución cerca de -0.1 V menos anódico que el magnesio electrolítico y funcionan eficientemente, pero solo para tiempos relativamente cortos. En densidades de corriente obtenidas bajo condiciones de servicio se nota un decremento de la eficiencia con el tiempo. Esto ocurre porque el ataque de corrosión está también poco distribuido debido a la considerable segregación de los residuos sobrantes, si el ánodo opera hasta su agotamiento.

### **Aleaciones de Magnesio-Zinc**

Las aleaciones de magnesio con zinc, conteniendo de 0.3 a 3% Zn, muestran eficiencias anódicas intermedias entre el magnesio electrolítico y la aleación Mg-6%Al-3%Zn de alta pureza. La adición de zinc al magnesio de alta pureza, baja la eficiencia de este último en proporción a la cantidad de zinc agregada.

### **Aleación Galvomag**

Las necesidades en la industria petrolera y de la transformación para evitar problemas de corrosión exigieron la obtención de un ánodo de magnesio con un potencial alto. De esta manera es como la Compañía Dow Chemical, después de varios años de investigación dirigida a estas necesidades, fabrica un nuevo ánodo de alto potencial, mismo que introduce al mercado con el nombre comercial de GALVOMAG (ver tabla 1.5 y 1.6). Esta aleación que produce de 20 a 30% más corriente que otras aleaciones es una aleación con bajo contenido de manganeso y las cantidades de impurezas están estrictamente controladas.

Las ventajas sobresalientes que tiene este material anódico son:

1. Debido a su alto potencial son capaces de drenar una cantidad de corriente superior que permite disminuir el número de ánodos utilizados en un sistema de protección catódica determinado.
2. Los ánodos de alto potencial pueden ser usados económicamente en suelos de elevada resistividad, previamente considerada alta para ánodos de magnesio ordinarios.
3. En suelos de menor resistividad, el incremento de la corriente de salida de un ánodo de alto potencial puede ser utilizado sacrificando el tiempo de vida de los mismos.<sup>(12)</sup>

**Tabla 1.5** Composición química característica del magnesio y sus aleaciones utilizadas como ánodos de sacrificio.

Denominación	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
Galvomag	0.10 max.	0.02	0.03	0.001	0.5-1.3	---
Magnesio cell	0.01	0.01	0.027	0.001	0.10	0.01
Dowmetal Fs-1	2.6	0.003	0.005	0.001	0.1	1.1
Dowmetal H	6.0	0.01	0.009	0.001	0.26	2.5
Dowmetal H-1	6.5	0.01	0.001	0.001	0.24	3.4
Dowmetal J-1	6.5	0.005	0.001	0.001	0.23	0.78

**Tabla 1.6** Composición comercial típica de los ánodos de Mg.

Elementos	MIL-A-21412	Comercial	Comercial
Cu	0.1	0.02 max.	0.02 max.
Al	5-7	5.3-6.7	0.01 max.
Si	0.3 max.	0.10 max.	-----
Fe	0.003 max.	0.003 max.	0.003 max.
Mn	0.15 min.	0.15 min.	0.5 -1.3
Ni	0.003 max.	0.002 max.	0.001
Zn	2-4	2.5-3.5	-----
Otros	0.3 max. (c/u)	0.3 max. (c/u)	Pb,Sn 0.01 max.
Rendimiento	50%	50%	50%
Potencial (V)	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.50 vs Ag/AgCl	-1.70 vs Ag/AgCl
Cap. (A-h/kg)	1100	1230	1230



## 1.10 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LAS ALEACIONES DE Mg PARA LA PROTECCIÓN CATÓDICA

### El efecto de las impurezas

El magnesio comercial y sus aleaciones están sujetos a contaminación por varias impurezas metálicas, algunas de las cuales pueden catalizar la descarga de hidrógeno y acelerar el proceso de corrosión. Las impurezas comúnmente encontradas en aleaciones de magnesio incluyen elementos como estaño, plomo, cadmio, fierro, silicio, calcio, níquel y cobre. El manganeso, zinc y aluminio pueden también ser mencionados en el caso de magnesio puro.

Estas impurezas pueden aumentar o disminuir el potencial de hidrógeno. Algunas veces el hidrógeno es desplazado con facilidad a bajos potenciales y se dice que tiene un bajo sobrepotencial de hidrógeno, y cuando se desplaza a altos potenciales se dice que tiene un alto sobrepotencial de hidrógeno.

En este sentido existen dos tipos de impurezas: las de bajo sobrepotencial y de alto sobrepotencial. Las impurezas de bajo sobrepotencial incluyen metales tales como níquel, fierro y cobre. El estaño, plomo y zinc pertenecen a las impurezas de alto sobrepotencial.

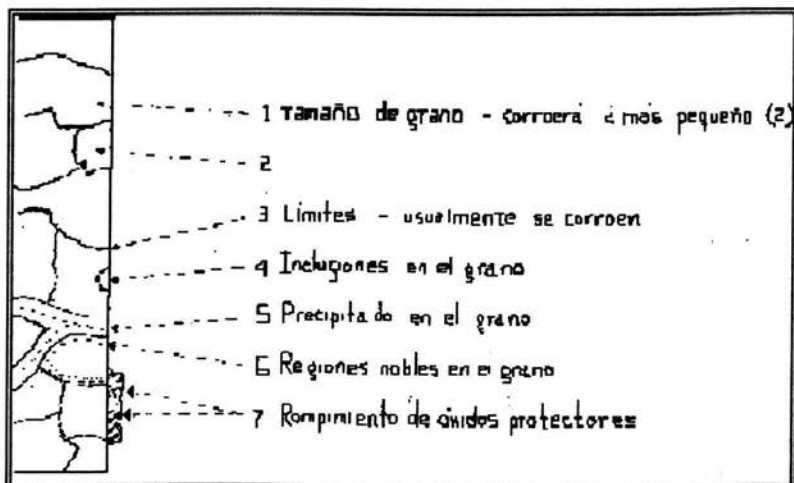


Figura 1.8 Vista de las irregularidades en las superficies de los metales que son causantes de la corrosión.(13)

En cualquier lugar que las impurezas sean expuestas sobre la superficie del magnesio, pueden crear celdas galvánicas localizadas. En estos puntos cada partícula de impureza actúa como un diminuto cátodo. Estando en contacto íntimo con el magnesio, en pequeñas áreas y dispersos en la superficie, tales cátodos minúsculos producen una alta polarización, con un potencial cercano al del mismo magnesio. Bajo estas condiciones, cuando el magnesio es sumergido en un electrolito, el hidrógeno es liberado rápidamente en los puntos donde se encuentran estas impurezas (de bajo sobrevoltaje). El efecto que producen está fuera de proporción con respecto a la cantidad de impurezas. Las impurezas de alto sobrevoltaje tienen menos efecto, ya que para que el hidrógeno sea liberado, estas impurezas deben ser previamente polarizadas a potenciales más altos.<sup>(12)</sup>

Por las razones explicadas anteriormente se ve la necesidad de un control estricto sobre los niveles de impurezas de los materiales anódicos, para no permitir que sobrepasen los rangos tolerables para cada aleación.

Las impurezas más dañinas en el funcionamiento de los ánodos de magnesio son níquel, hierro y cobre.<sup>(5)</sup>

#### **Efecto de la composición sobre el funcionamiento del ánodo.**

El magnesio comercial es utilizado como metal puro y en forma de varias aleaciones con base de magnesio, teniendo una variedad de propiedades dependiendo del uso que se intente darles.

Aunque el magnesio puede ser aleado con diferentes metales, los materiales más utilizados de base magnesio son hechos de aleación con manganeso, aluminio y zinc, por separado o en combinación. Estas aleaciones comerciales de base magnesio puro, y muchas otras aleaciones especiales han sido probadas como ánodos galvánicos.

Los ánodos de magnesio desarrollados para servicio en el suelo son fabricados de aleaciones de magnesio de alta pureza con adiciones de aluminio y zinc.

La mayoría de los metales son catódicos en relación con el Mg. Así, pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea. Si se desean obtener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados. El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña en tanto no exceda el .014%, pero si sube hasta .03%, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El níquel ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de Mg. Se ha comprobado que contenidos superiores a .001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos).

El cobre es otro elemento que ejerce una acción nociva en el Mg. Si el contenido de cobre permanece menor a .5%, no se observan cambios notables en el potencial de disolución. Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una estructura determinada. Cuando el contenido de cobre alcanza 4% el potencial de disolución del magnesio se vuelve tan positivo, que se produce una inversión de la polaridad del Mg.<sup>(5)</sup>

La acción que ejerce el Al como elemento de aleación del Mg es eliminar gran parte del Fe durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El Zn produce efectos favorables como elemento de aleación de Mg. Por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente con contenidos entre 2.5 y 3.5% y por otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas; se puede admitir hasta un .01% de Fe sin afectar el rendimiento.

Por último, el Mn ejerce, en general, una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos del Fe y a compensar los de Cu.<sup>(5)</sup>

### **El efecto de la densidad de corriente sobre el ánodo.**

La influencia de la densidad de corriente sobre el ánodo ha sido estudiada en el laboratorio y en el campo. Los resultados tanto del laboratorio como de campo concuerdan en general y los efectos observados son:

- La eficiencia anódica se incrementa ligeramente con el aumento de la densidad de corriente
- La distribución del desgaste corrosivo sobre la superficie del ánodo se hace más uniforme a medida que se incrementa la densidad de corriente. A muy bajas densidades de corriente se observa la formación de picaduras que son zonas donde se concentra la disolución anódica. En cambio, a altas densidades de corriente, se obtienen desgastes uniformes del ánodo en toda su superficie.
- La densidad de corriente tiene un efecto pequeño sobre el potencial a circuito cerrado del ánodo en soluciones que contienen suficientes iones cloruro o sulfato ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ). En soluciones que carecen de estos iones, pero que contienen cantidades apreciables de iones  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , el potencial de trabajo del ánodo cae rápidamente con el incremento de la densidad de corriente.<sup>(12)</sup>

### Diagrama de fases binario Mg-Mn.

La figura 1.9 muestra el diagrama de fases binario del sistema Mg-Mn.

Muestra principalmente 2 soluciones sólidas  $\alpha$  y  $\beta$  e insolubilidad del Mn en el magnesio. También se observa que la fase que puede coexistir a temperatura ambiente y a la composición del Mn establecida por los ánodos tipo Galvomag en el magnesio es la fase ( $\alpha$ Mn).<sup>(14)</sup>

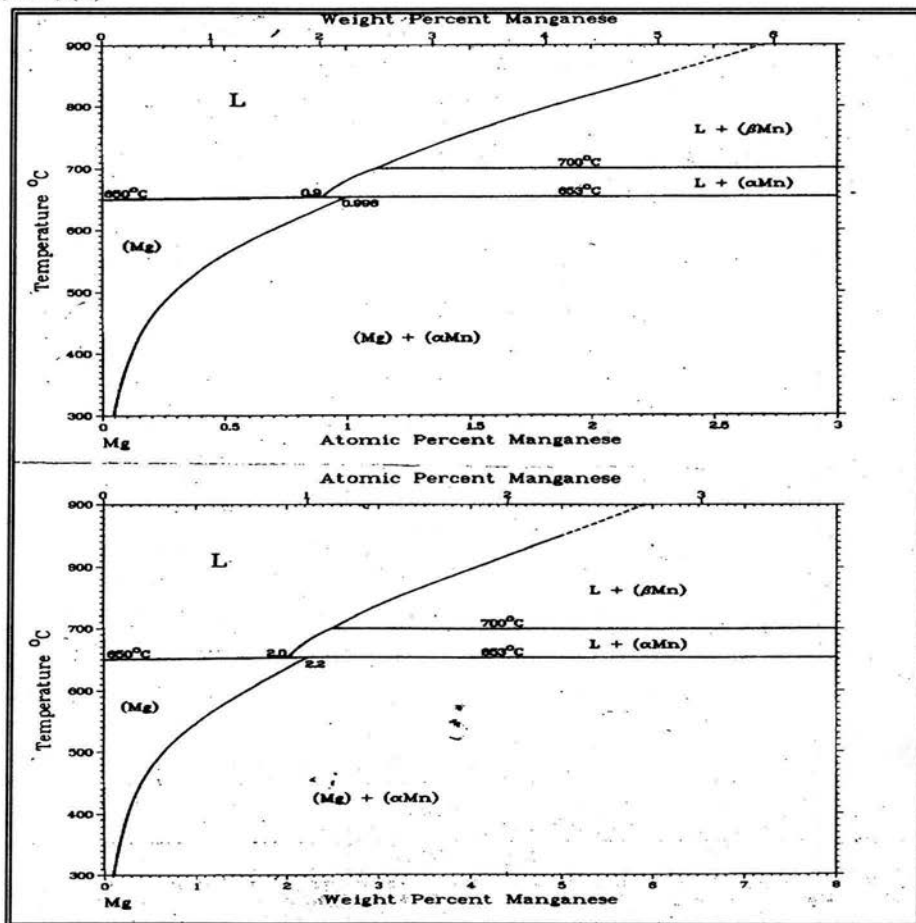


Figura 1.9 Diagrama de Fases Mg-Mn

## 1.10 COSTO DE LA CORROSION

En Estados Unidos se realizó un estudio para ver las proporciones y costos de la corrosión. El estudio fue realizado por CCTechnologies, en cooperación con NACE International y auspiciado por la (FHWA). El estudio muestra los costos de los sistemas de protección contra la corrosión en la industria de los Estados Unidos, generados anualmente.

Los sistemas de protección contra la corrosión que fueron considerados para este estudio incluyen los recubrimientos (metálicos y orgánicos), los metales y aleaciones resistentes a la corrosión, inhibidores de la corrosión, polímeros, protección catódica y anódica, servicios de control y medición de la corrosión, los costos de investigación y desarrollo en las áreas de la corrosión, los costos por educación y entrenamiento de personal. Resultando en un costo total de \$121.41 mil millones de dólares o 1.381% (\$8,790.1 mil millones de dólares) del Producto Interno Bruto (PIB), para el año de 1998.<sup>(15)</sup>

Ver tabla 1.6 Costos de los sistemas de protección contra la corrosión anualmente.

**Tabla 1.6 Costos anuales por sistema de protección contra la corrosión**

MATERIALES Y SERVICIOS	INTERVALO	COSTO PROMEDIO	
	(\$ x billon)	(\$ x billon)	(%)
<b>Protección por Recubrimientos</b>	40.2 – 174.2	107.2	88.3
Recubrimientos Orgánicos	1.4	1.4	1.2
Recubrimientos Metálicos			
<b>Metales y Aleaciones</b>	7.7	7.7	6.3
<b>Inhibidores de Corrosión</b>	1.1	1.1	0.9
<b>Polímeros</b>	1.8	1.8	1.5
<b>Protección Catódica y Anódica</b>	0.73 – 1.22	0.98	0.8
<b>Servicios</b>	1.2	1.2	1.0
<b>Recursos y Desarrollos</b>	0.020	0.02	<0.1
<b>Educación y Entrenamiento</b>	0.01	0.01	<0.1
<b>TOTAL</b>	\$ 54.16 - \$ 188.65	\$ 121.41	100 %

Nota: El costo es en dólares

Por otra parte, el costo de la protección catódica y anódica en Estados Unidos de estructuras metálicas sujetas a la corrosión se puede dividir en dos partes: el costo por materiales y el costo de instalación y operación. Los datos de la industria de los sistemas de protección catódica para el control de la corrosión mostraron que en 1998 las ventas de componentes de equipo para el control de la corrosión ascendieron a \$146 millones de dólares. La parte más grande del mercado en la protección catódica es acaparada por los ánodos de sacrificio, los cuales obtienen ganancias alrededor de \$60 millón de dólares anuales. De estos, los ánodos de magnesio son los que mayor uso tienen en la industria de la protección catódica. Los mayores mercados para los ánodos de magnesio son el mercado de los calentadores de agua y el de los tanques de almacenamiento enterrados. Los costos de instalación de los diversos componentes de la protección catódica para estructuras subterráneas varían significativamente dependiendo de la localización, situación y los detalles específicos de construcción de los mismos. Para 1998, el costo promedio total por instalación de sistemas con PC, se estimó en \$0.98 mil millones de dólares (el rango: \$0.73 mil millones a \$1.22 mil millones de dólares). El costo total por reemplazar los ánodos de sacrificio en los calentadores de agua y el costo por el reemplazo de los daños ocasionados por la corrosión de calentadores de agua se estimó en \$1.24 mil millones por año. Por consiguiente, el costo total estimado por los sistemas de protección catódica y anódica aplicados anualmente es de \$2.22 mil millones de dólares.<sup>(15)</sup>

# **CAPÍTULO 2**

## CAPITULO 2

## TECNICA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se desarrolló tomando en cuenta el siguiente criterio de selección de ánodos:

Se dispuso de un lote de ánodos de magnesio tipo "Galvomag" de diferentes características físicas y químicas. Previamente a estos ánodos se les realizaron ensayos electroquímicos y químicos. Tomando en consideración lo anterior, se realizó un muestreo de un total de 50 ánodos. De esta cantidad solo se tomaron 15, aquellos que cumplieron con ciertas características de trabajo, expuestas a continuación, para poder realizar el presente trabajo.

Las consideraciones que se tomaron en cuenta fueron:

- La composición química del ánodo
- El porcentaje de eficiencia del ánodo
- El potencial del ánodo

Para ser analizados los ánodos, química y electroquímicamente, se utilizó la Norma NMX K-109-1977 "Ánodos de Magnesio empleados en Protección Catódica". El estudio se realizó en los laboratorios del IMP.

Para su evaluación, los ánodos fueron sometidos al siguiente procedimiento:

- Clasificación y registro. Incluye la recepción de la muestra, identificación y asignación de clave, registro y peso del ánodo.
- Maquinado. Incluye la realización de cortes, obtención de rebabas, maquinado y terminado de probetas.
- Las probetas elaboradas fueron en forma cilíndrica con las siguientes dimensiones:  
8 cm de longitud por 1.6 cm de diámetro, todas las probetas tuvieron una área de 40.21 cm<sup>2</sup>.
- Análisis químico. Realización de los análisis mediante absorción atómica de los siguientes elementos: Aluminio (Al), Manganeso (Mn), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Hierro (Fe), Zinc (Zn) y Magnesio (Mg).



La norma específica para la composición el concepto de “otros”, dando cabida a un máximo de impurezas no especificadas del 0.3%. En este caso el zinc está dentro del concepto de “otros”.

La composición química de los materiales fue realizada por la técnica de Absorción Atómica y los resultados se muestran en la tabla No.2

No. ANODO	ELEMENTO (% en peso)							Total
	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Otros (Zn)	Mg	
7 A	7.12	0.13	0.06	0.18	0.004	3.92	85.94	97.35
8	0.01	0.001	0.002	0.75	0.001	0.01	94.94	95.71
14	0.01	0.001	0.01	0.07	0.001	0.01	99.1	99.20
26	0.01	0.003	0.002	0.65	0.001	0.003	88.23	88.92
35	0.01	0.002	0.001	0.75	0.001	0.03	99.34	100
39	0.01	0.001	0.001	0.26	0.001	0.005	99.68	99.98
42	0.01	0.005	0.005	0.8	0.001	0.03	91.17	91.99
44	0.01	0.002	0.006	1.8	0.001	0.005	98.16	99.98
51	0.01	0.002	0.002	0.72	0.001	0.01	99.25	99.99
53	0.01	0.002	0.006	0.23	0.001	0.007	99.69	99.94
65	0.01	0.001	0.003	0.45	0.001	0.004	99.53	100
67	0.009	0.002	0.005	0.36	0.001	0.01	99.6	99.99
74	0.01	0.002	0.002	0.7	0.001	0.005	99.28	99.99
77	0.01	0.002	0.01	0.65	0.001	0.005	99.31	99.99
78	0.01	0.002	0.01	0.58	0.002	0.01	99.37	99.98
<b>REFERENCIA NMX K 109-77</b>	<b>0.01 máx.</b>	<b>0.02 máx.</b>	<b>0.03 máx.</b>	<b>0.5-1.3 máx</b>	<b>0.001 máx.</b>	<b>0.3 máx.</b>	<b>98.33 Balance</b>	<b>Restante</b>

**Tabla 2 .** Resultados del análisis químico de los ánodos para su clasificación. Al final de la tabla se incluyen las composiciones especificadas por la Norma NMX K-109-1977.

La prueba electroquímica se realizó aplicando una densidad de corriente de 1.25 mA/cm<sup>2</sup> con una duración de 120 horas, a fin de obtener la capacidad de drenaje de corriente de los ánodos en Ampere-hora por unidad de masa (Ah/kg ó Ah/lb) y el por ciento de eficiencia de los mismos.

La determinación del potencial de los ánodos fue realizada a circuito abierto en el electrolito especificado por la norma NMX K 109-1997. Las pruebas se realizaron por duplicado y los valores reportados son el valor promedio.

No. ANODO	CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE (Ah/Kg)	EFICIENCIA (%)	POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO VS Cu/CuSO <sub>4</sub> sat
7 A	380.61	17.28	-1.43
8	852.42	38.7	-1.58
14	1244.49	56.5	-1.71
26	735.02	33.40	-1.69
35	497.37	22.60	-1.63
39	1100.28	50.31	-1.70
42	840.74	38.23	-1.67
44	1107.24	50.31	-1.69
51	642.29	29.19	-1.66
53	995.24	45.22	-1.70
65	977.07	44.40	-1.67
67	460.17	20.91	-1.64
74	1325.99	60.2	-1.90
77	1418.50	64.4	-1.93
78	1332.59	60.5	-1.86
<b>REFERENCIA NMX K 109-77</b>	<b>1101.32 mínimo</b>	<b>50.0 mínimo</b>	<b>-1.65 V mínimo</b>

**Tabla 2.1** . Resultados de la prueba electroquímica de los ánodos para su selección. Al final de la tabla se incluyen los valores electroquímicos especificados por la Norma NMX K-109-1977.

## PARTE 1. ESTUDIO METALGRÁFICO

El ensayo metalográfico consistió de las siguientes partes:

### CORTE

Después de realizado el análisis químico y electroquímico, se procedió a realizar el corte de los 15 ánodos para el estudio metalográfico. Cabe resaltar que se utilizó pedacería sobrante de los ánodos (previamente identificada), los cortes fueron hechos transversal y longitudinalmente.

La selección y extracción del corte se realizó siguiendo la metodología de la norma A.S.T.M. G-97. Esto es de gran importancia, ya que influye de manera directa en el estudio metalográfico.

Los cortes se realizaron con una segueta automática y la pedacería utilizada se cortó con segueta manual, teniendo cuidado de no calentar demasiado la superficie de la pieza, para no afectar la estructura por un sobrecalentamiento.

### DESBASTE

El desbaste, operación inmediata al corte, tiene por objeto preparar la superficie plana a examinar.

Se efectuó utilizando papeles de esmeril (lijas) usando de la serie más gruesa a la más fina, es decir, desde el # 120, 240, 320, 400, 600 y 1200.

Todo esto se realizó manualmente, teniendo cuidado de no forzar la pieza demasiado con la lija para evitar un calentamiento de la pieza y partículas de esmeril que puedan contaminarla.

### PULIDO.

Todo el proceso de preparación de una probeta, pero sobre todo el pulido final, es un pequeño arte que requiere: a) conocimiento del material a pulir; b) saber para qué se pule; c) habilidad para realizarlo; d) limpieza; e) paciencia.

La superficie de la probeta fue desbastada hasta el grado más fino, después se realizó el proceso de pulido. Esta etapa de pulido se realizó en paños y abrasivos especiales. Por el tipo de material estudiado, estos paños son especiales para metales blandos. Y fueron de dos tipos: paño texmet (celulosa y nylon) para pulir a escalas de 6 – 3 micras y el paño microcloth (algodón) para pulir superficies de 3 micras a .03 micras. Los abrasivos que se utilizaron en forma secuenciada en la etapa del pulido fueron los siguientes: Pasta de diamante de 3 micras, pasta de diamante de .25 micras. Junto con la pasta de diamante se utilizó un dispersante líquido para evitar aglomeraciones de la misma, y finalmente, alumina de .05 micras. Para la alumina el dispersante utilizado fue el agua, todo esto con la finalidad de eliminar totalmente las líneas producidas por los pasos anteriores. Cabe destacar que el material estudiado es muy blando, por lo que la microestructura obtenida tiende a observarse rayada, aunque no lo esté.

Después de realizada esta etapa se secó la pieza con aire seco y posteriormente con alcohol, para evitar que el material se oxidara superficialmente y se vea afectada la microestructura al observarla en el microscopio.

## ATAQUE.

Una superficie pulida revela ya una serie de hechos interesantes, inclusiones, fases, etc., pero normalmente, hay que atacar la probeta con un reactivo que actúa de forma selectiva sobre los diferentes constituyentes (fases, límites de grano, impurezas, etc.)

Antes de atacar las muestras se limpiaron nuevamente con un algodón para evitar que tuvieran grasa (por el manipuleo de las mismas). Posteriormente se preparó el ataque específico para las piezas de Magnesio. El reactivo se denomina "glicol" y es un macro ataque especial para caracterizar la solidificación de piezas obtenidas por fundición en lingotes. También se utilizó el reactivo llamado nital, para una probeta (7A), ya que no cumplía con las características químicas, y no se logró atacar con el primer reactivo.

Los tiempos de macroataque fueron entre 30 a 45 segundos para todas las piezas, exceptuando la probeta (7A) que el tiempo de ataque fue entre 5-10 segundos.

## □ GLICOL

- 75 ml etilen-glicol
- 24 ml H<sub>2</sub>O
- 1 ml HNO<sub>3</sub>(conc)

## \* NITAL

- 3 ml HNO<sub>3</sub> (conc)
- 97 ml etanol (95%)

En el Apéndice B (Metalográfico), se muestra la serie de fotos a diferentes aumentos de las 15 probetas analizadas.

Posteriormente a esta primera etapa experimental, se analizaron las 15 fotos de los ánodos obtenidas por el estudio metalográfico, de aquí se seleccionaron solo 4 muestras para ser evaluadas mediante el ensayo electroquímico (parte B). La selección de estas muestras se realizó en función de las siguientes condiciones analizadas:

- a) Tamaño de grano
- b) Forma del grano
- c) Presencia de inclusiones-precipitados.
- d) Características químico y electroquímicas

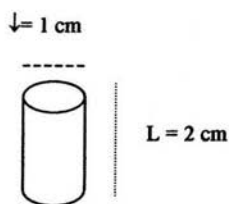
## PARTE 2. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Los ánodos fueron analizados electroquímicamente mediante las técnicas potencial contra tiempo, pruebas potencioestáticas, y pruebas galvanodinámicas.

◆ Preparación de las probetas para el ensayo.

Las muestras 8, 35, 44, 74 que se estudiaron se tomaron en función de las condiciones analizadas anteriormente. Las piezas fueron maquinadas para poder adaptarlas al estudio en la celda electroquímica, ver figura 2.

Las probetas tienen la siguiente forma y dimensiones:



**Fig. 2** Dimensiones de la sección maquinada

- Posteriormente a que las 4 probetas fueron maquinadas y teniendo las dimensiones especificadas, fueron embebidas en baquelita (sujetas a cierta temperatura y presión).
- Se barrenó una cavidad de 0.5 cm de profundidad a un costado de la parte lateral de la probeta, y se le hizo rosca al interior de la misma para poder introducir la varilla metálica (conductor eléctrico) y el tubo de vidrio aislante del medio (solución electrolítica).
- Para evitar el contacto con la solución electrolítica se utilizó resina epóxica, la cual se añadió entre la parte de la varilla-tubo y la probeta, y se dejó secar durante 24 horas.

**Preparación de los aparatos e instrumentos de ensayo.**

El equipo utilizado para estos ensayos fue un potenciostato GILL AC Serial 775 y el Solartron modelo 1280B.

Para la celda de ensayo se utilizó el siguiente equipo:

- a) Un vaso de precipitados con un volumen de 500 ml
- b) Soporte universal
- c) Pinzas sujetadoras
- d) Capilar de Luggin
- e) Electrodo de Referencia (Electrodo Saturado Calomelanos)
- f) Electrodo Auxiliar (Platino)
- g) Electrodo de Trabajo (ánodo de magnesio)

La solución electrolítica utilizada fue la que se expone en la norma ASTM G-97.

- 0.1 gr. de  $Mg(OH)_2$  por cada litro
- 5 gr de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  por cada litro

Se prepararon aproximadamente 20 litros de solución, la cual fue mezclada aproximadamente 2 horas, antes de utilizarla para el ensayo.

La celda fue llenada con la solución (electrolito), posteriormente se introdujo el electrodo de trabajo, el contraelectrodo (platino), capilar de Luggin-(electrodo de referencia). Ver figura 2.1.

La celda se muestra a continuación en la figura 2.1.



**Figura 2.1 Celda de Trabajo**

Las pruebas que se realizaron al ánodo de Magnesio fueron tres:

- Potencial vs Tiempo
- Ensayo Potenciostático
- Ensayo Galvanodinámico

En el primer ensayo se mantuvo la probeta inmersa en el electrolito durante aproximadamente 12 horas, para poder determinar el potencial estable de cada muestra.

Continuando con el segundo ensayo se controló el potencial, y se realizó un barrido de  $-250\text{ mV}$  a  $250\text{ mV}$  a partir del potencial de corrosión.

En el tercer ensayo se controló la corriente, y se realizó un barrido con las siguientes condiciones:

Una densidad de corriente inicial de  $-0.5$  a  $0.5\text{ mA/cm}^2$ , a una velocidad de barrido  $0.1\text{ mA/min}$ , 72000 lecturas por ensayo, . Ver figura 2.2.

También se tomo el pH a la solución para determinar su alcalinidad.

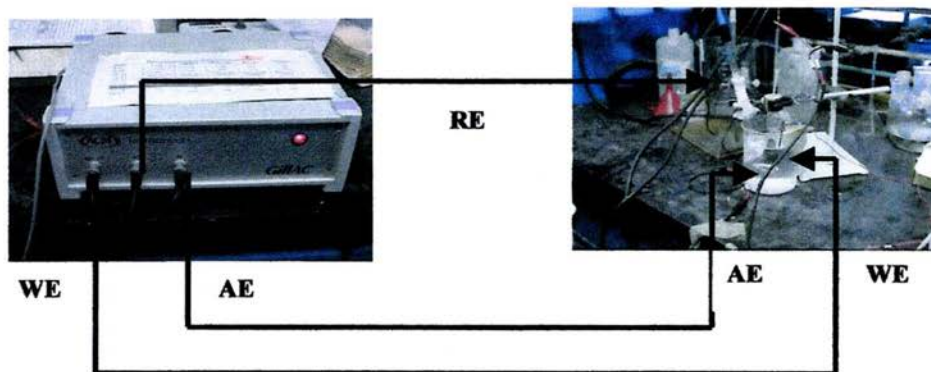


Figura 2.2 Arreglo experimental utilizado



Para verificar los ensayos realizados con el equipo Gill AC para la tercera técnica experimental (prueba galvanodinámica), se decidió realizar la comprobación de la misma con una interfase electroquímica Solartron 1280B. Los ensayos se realizaron con el mismo arreglo experimental ya descrito.

Las fotografías fueron tomadas en un microscopio metalográfico (Wilson) a 100 X. El tiempo de exposición fue de aproximadamente 30 segundos. El rollo utilizado fue de la marca Fuji 35 mm.

**Tabla 2.2** Propiedades fisicoquímicas y tipo de superficie analizada (Metalografía) de los ánodos finales estudiados.

ANODO	PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS			ESTUDIO METALOGRAFICO	
	Composición Química <sup>(a)</sup>	% <sup>(b)</sup> Eficiencia	Potencial a Circuito <sup>(b)</sup> Abierto vs (Cu/CuSO <sub>4</sub> )	Corte Transversal	Corte Longitudinal
8	No Aceptable	38.7	-1.583		♦
35	Aceptable	22.60	-1.635		♦
44	No Aceptable	50.31	-1.690		♦
74	Aceptable	60.2	-1.900	♦	

Nota:

- (a) La composición química esta en función de la Norma NMX K-109-1977, y los criterios de aceptación o rechazo, indica si cumplen o no con los requerimientos especificados por la misma.  
 (b) Los valores mínimos de eficiencia y potencial a circuito abierto que especifica la Norma NMX K-109-1977, son [50% Eficiencia y un potencial de circuito abierto de 1.65V vs (Cu/CuSO<sub>4</sub>) ]

**Tabla 2.3** Valores mínimos requeridos de composición química para ánodos de magnesio según Normas NMX K-109-1977 y NRF-110 PEMEX.

Elemento (%)	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Otros (Zn)	Mg
<b>NRF-110 PEMEX</b>	0.01 máx.	0.02 máx.	0.03 máx.	0.5-1.3 máx.	0.001 máx.	0.30	98.288 Mínimo
<b>REFERENCIA NMX K 109-77</b>	0.01 máx.	0.02 máx.	0.03 máx.	0.5-1.3 máx.	0.001 máx.	0.3 máx.	Restante

Nota:

La Norma NRF-110 Pemex refiere que otras impurezas metálicas deben tener un máximo de 0.05% cada una. Por ende las impurezas totales no deben sobrepasar la suma de 0.3% en peso.



**Tabla 2.4** Valores mínimos requeridos de propiedades electroquímicas para ánodos de Magnesio según Normas NMX K-109-1977 y NRF-110 PEMEX.

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS	CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE (Ah/Kg)	EFICIENCIA (%)	POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO VS Cu/CuSO <sub>4</sub> sat
NRF-110 PEMEX	1100 mínimo	50.0 mínimo	-1.70 V mínimo <sup>(a)</sup>
REFERENCIA NMX K 109-77	1100 mínimo	50.0 mínimo	-1.65 V mínimo

Nota:

- (a) La Norma NRF-110 Pemex requiere un valor mínimo -1.70V de potencial a circuito abierto con respecto al Cu/CuSO<sub>4</sub>, mayor al requerido por la norma K-109-1977.

También se midió el pH de las soluciones después del ensayo galvanodinámico de cada probeta en el electrolito estudiado, obteniendo los siguientes valores. Ver tabla 2.5.

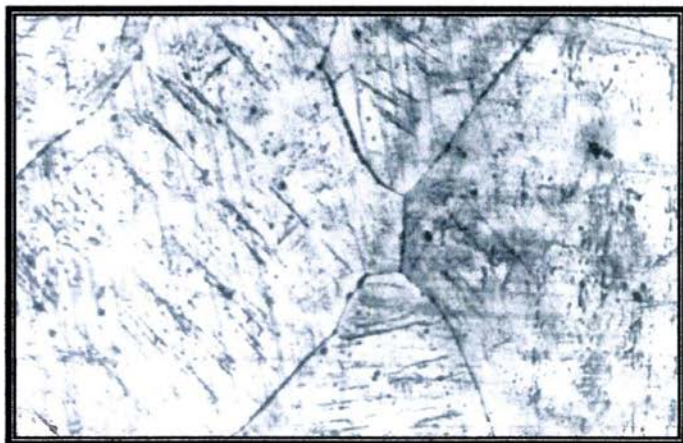
PROBETA	8	35	44	74
pH	10.26	10.29	10.18	10.24

**Tabla 2.5** Valores de pH de las muestras estudiadas

# **CAPÍTULO 3**

**RESULTADO EXPERIMENTAL****PARTE A. ESTUDIO METALOGRAFICO**

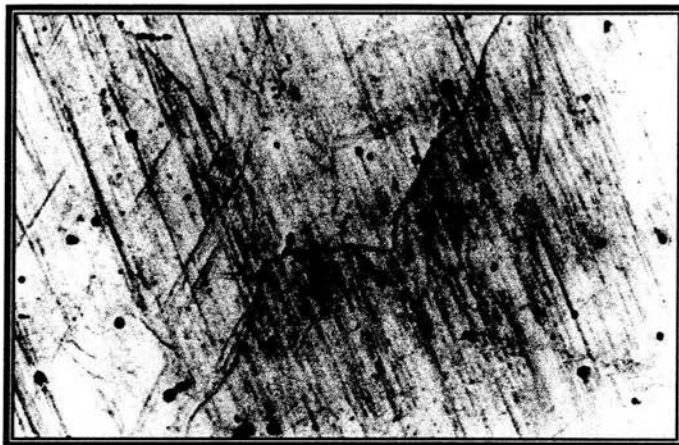
Las fotografías tomadas a las muestras de los 4 ánodos estudiados arrojaron las siguientes microestructuras, comentadas al pie de las mismas.



100X

**Fig. 3 A FOTOMICROGRAFIA ÁNODO 8**

Microestructura del ánodo 8 constituida por macrogranos poligonales, con precipitados posiblemente de segunda fase en forma de agujas y esféricos constituidos de  $\alpha$ Mn presentes en los límites de grano y en el interior del grano.



100 X

**Fig. 3.1 A FOTOMICROGRAFIA ÁNODO 35**

Microestructura del ánodo 35 constituida por macrogranos poligonales. Se observa la presencia posiblemente de precipitados de  $\alpha$ Mn de segunda fase en los límites y en el interior de los granos. Cabe resaltar que los precipitados en los límites de grano son más finos y pequeños que en el interior del grano.



100 X

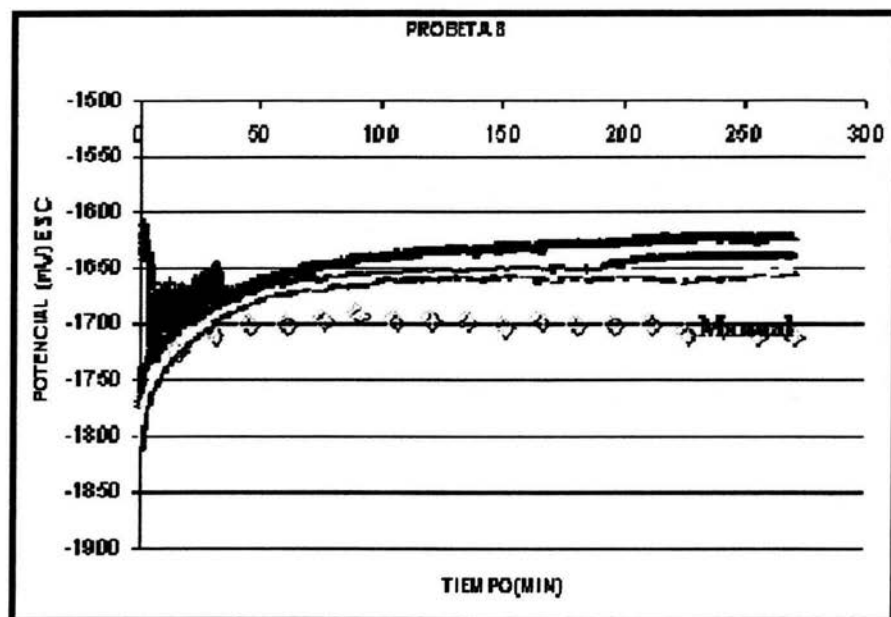
**Fig. 3.2 A FOTOMICROGRAFIA ÁNODO 44**

Microestructura del ánodo 44 constituida por macrogranos poligonales, en presencia posiblemente de precipitados de segunda fase en forma esférica uniformemente. Se observa que estos se presentan tanto en el interior como en los limites de grano, siendo estos últimos de menor tamaño que los observados en el interior del grano.



Fig. 3.3 A FOTOMICROGRAFIA ÁNODO 74 100 X

Microestructura del ánodo 74 constituida por granos columnares, propios del proceso de solidificación. Se puede observar que tanto en los límites de grano, como en su interior existe la presencia de una segunda fase, la cual se presenta en forma esferoidal, posiblemente por precipitados de  $\alpha$ Mn en el interior de los granos principalmente.

**PARTE B. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO****CURVAS POTENCIAL CIRCUITO ABIERTO CONTRA TIEMPO****Fig. 3 B .** Probeta 8-Gráfica potencial contra el tiempo

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de la probeta 8 en el electrolito ASTM G-97, aumenta de un valor de  $-1775$  mV/ sce a un valor estable aproximado de  $-1640$  mV/ sce. Este valor constante se alcanza después de un tiempo cercano a 4 horas. Las pruebas se realizaron por triplicado en el equipo denominado Gill AC, y para comparar estos resultados se realizó una cuarta medición de manera manual. Las lecturas obtenidas mediante el equipo tienen la tendencia a orientarse a potenciales ligeramente más positivos. Lo que indica la tendencia a polarizarse en forma mínima. Condición no deseable en este tipo de materiales. La lectura manual se vuelve constante en menor tiempo, siendo este el potencial más negativo, con respecto a las lecturas obtenidas digitalmente.

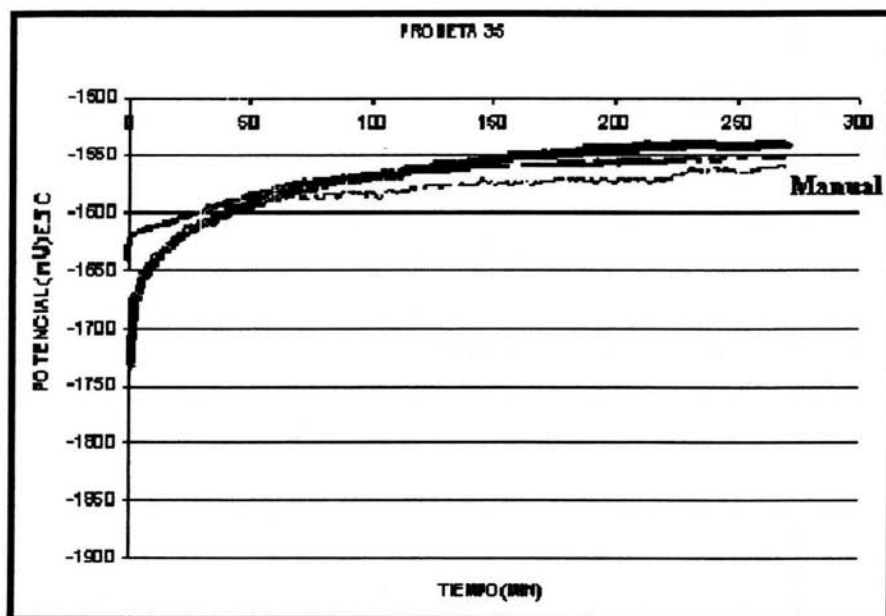


Fig. 3.1 B. Probeta 35-Gráfica potencial contra el tiempo

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de la probeta 35 en el electrolito ASTM G-97, cambia de un valor de  $-1725$  mV/ sce a un valor estable aproximado de  $-1550$  mV/ sce después de un tiempo cercano a 4 horas. De igual manera que la gráfica 3B la tendencia del potencial es a orientarse a valores más positivos. Lo que indica la tendencia del ánodo a polarizarse, condición no deseable para los sistemas de protección catódica con ánodos galvánicos. La orientación de la lectura manual es a tornarse ligeramente menos positiva con respecto a las lecturas obtenidas digitalmente, aunque la diferencia entre éstas es mínima.



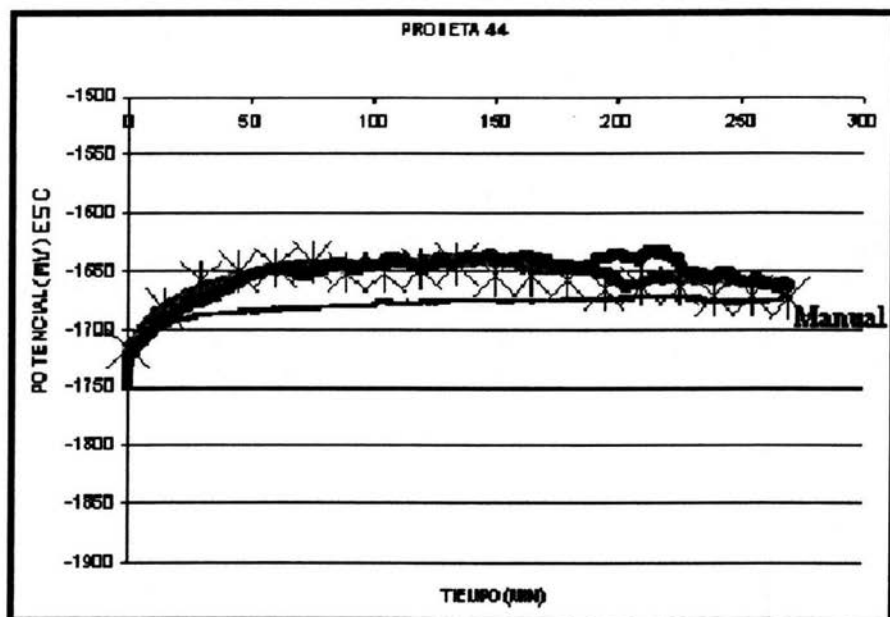


Fig. 3.2 B. Probeta 44-Gráfica potencial contra el tiempo

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de la probeta 44 en el electrolito ASTM G-97, cambia de un valor de  $-1750$  mV/ sce a un valor estable aproximado de  $-1660$  mV/ sce después de un tiempo cercano a 4 horas. En este caso las cuatro curvas presentan la misma tendencia del potencial a volverse más positivo al inicio de las curvas, después desciende ligeramente, hasta que alcanza un potencial constante a las 4 horas de haber iniciado el ensayo. Lo que indica que el ánodo tiene un buen comportamiento electroquímico.

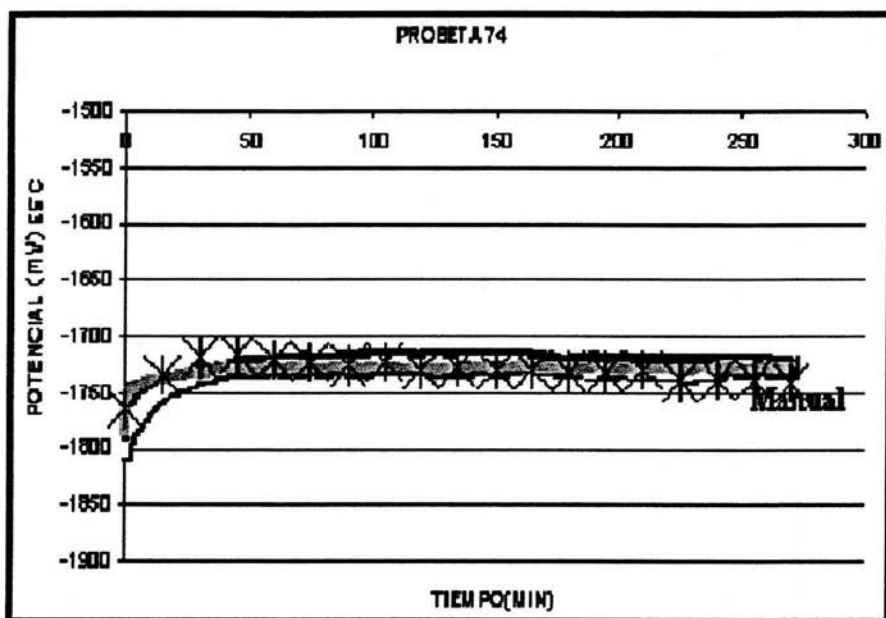
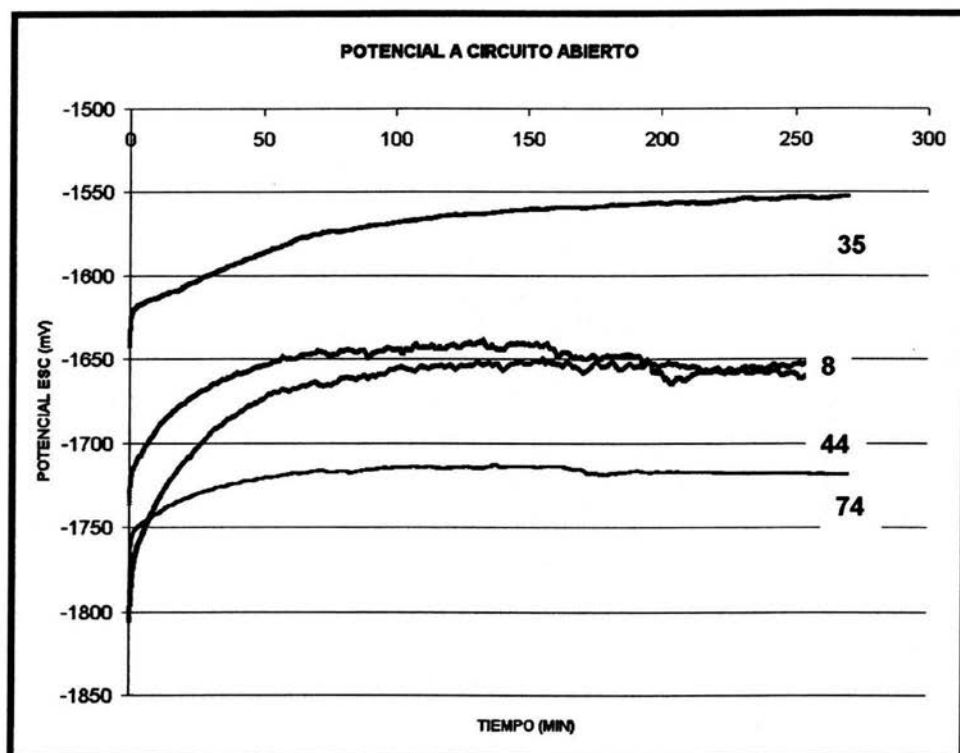


Fig. 3.3 B. Probeta 74-Gráfica potencial contra el tiempo

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de la probeta 74 en el electrolito ASTM G-97, se desplaza de un valor de  $-1800$  mV/ scc a un valor estable aproximado de  $-1725$  mV/ scc después de un tiempo cercano a 1 hora. En este gráfico se aprecia el comportamiento tan definido de las curvas generando una mínima diferencia entre las mismas. Lo que indica el buen comportamiento electroquímico del ánodo. Es importante puntualizar que este ánodo es el que presenta las mejores condiciones químicas y electroquímicas de los ánodos estudiados.



**Fig. 3.4 B.** Potencial de corrosión a circuito abierto de los ánodos 8,35,44 y 74 en solución de ASTM G 97-97.

## CURVAS POTENCIOSTÁTICAS

Para realizar el ensayo potencioestático, se eligió el tiempo de 4 horas, en el cual de acuerdo a lo observado en las figuras 3B a 3.2B, el potencial se mantiene constante a ese tiempo. Aunque en la figura 3.3B de la probeta 74 se alcanza el potencial constante en 1 hora, se decidió realizar todas las pruebas después de 4 horas de estar en el respectivo electrolito.

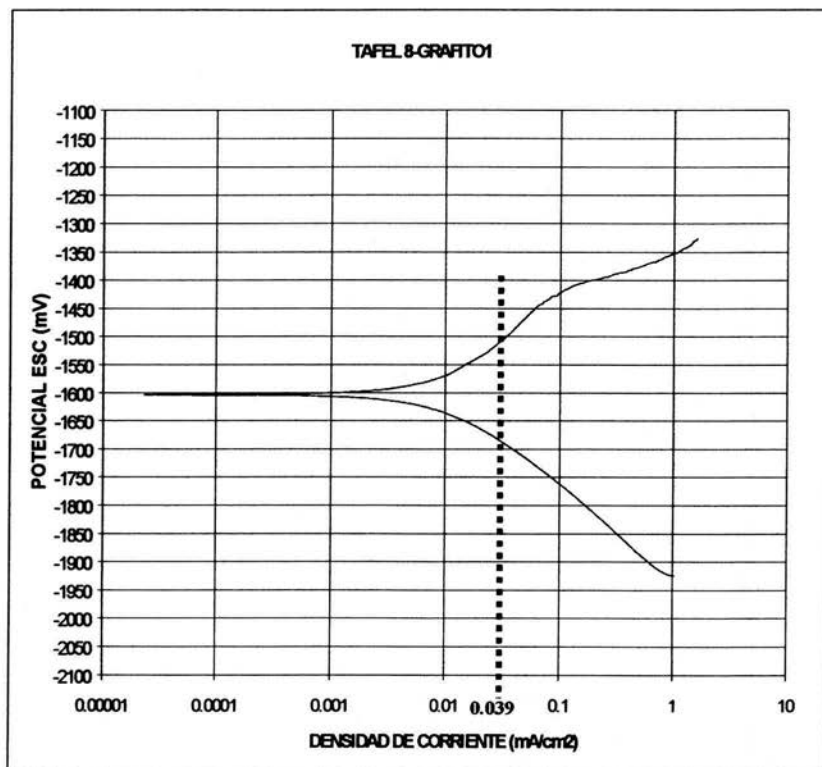


Fig. 3.5 B. Probeta 8-Gráfica potencial contra  $i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) en solución ASTM G-97

La gráfica potencial  $\text{mV}/\text{sce}$  contra densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), de la probeta 8, muestra en la rama anódica y en la catódica, el sistema controlado por la transferencia de carga. En la rama anódica se observa un cambio de pendiente, debida posiblemente al rompimiento de la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  presente en la superficie del ánodo, que al parecer es muy débil. Asimismo, en la rama anódica se observa que al valor de densidad ( $0.039 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) propuesto por ASTM G-97, se obtiene el potencial suficiente de protección para estructuras de acero ( $E_P = -780 \text{ mV}/\text{sce}$ ).

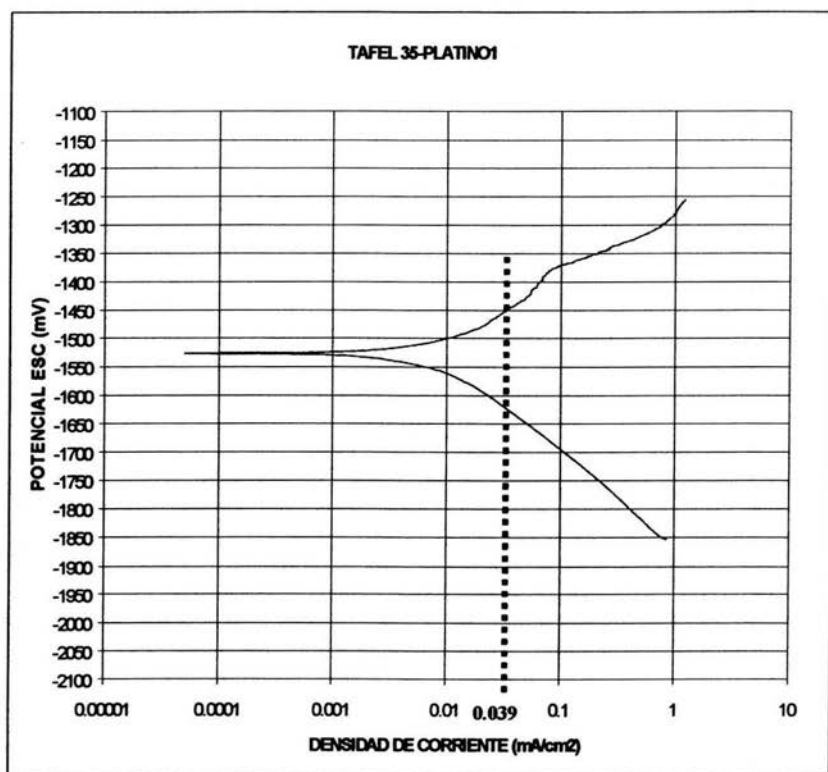


Fig. 3.6 B. Probeta 35-Gráfica potencial contra  $i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

La gráfica de la probeta 35, muestra que el proceso controlante es el de transferencia de carga. Se observa la tendencia de polarizarse del electrodo de trabajo en la rama anódica, es decir, la variación del potencial con respecto a la densidad de corriente es grande, el cual es característico de las aleaciones con alto potencial de corrosión (Galvomag). En la rama anódica se observa que al valor de densidad de corriente ( $0.039 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) propuesto por ASTM G-97, se obtiene el potencial suficiente de protección para estructuras de acero ( $E_p = -780 \text{ mV}/\text{sce}$ ).

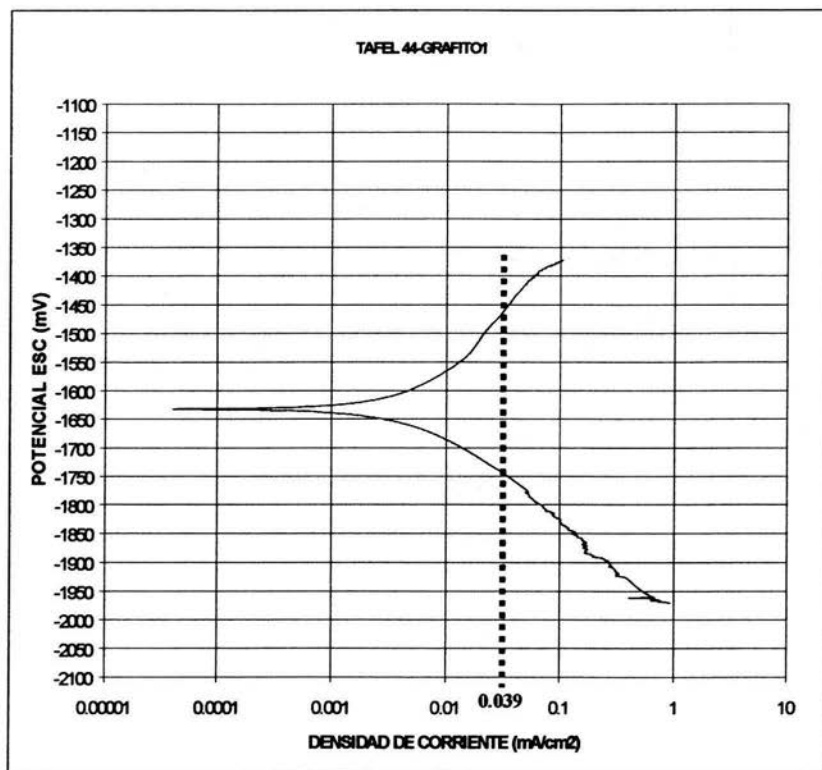


Fig. 3.7 B. Probeta 44-Gráfica potencial contra  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>)

La figura potencial mV/sce contra densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>), de la probeta 44, muestra un ligero desplazamiento de la gráfica hacia la rama catódica. Esta tendencia puede deberse a una excesiva polarización del ánodo de trabajo, al momento de iniciar la prueba. Aunado a esto, se observa el incremento de la densidad de corrosión con respecto al potencial, parte catódica, y por lo tanto influye en la pobre polarización de la rama anódica. Se observa que el proceso está controlado por la transferencia de carga en la parte anódica y catódica. A su vez se observa que al valor de densidad (0.039 mA/cm<sup>2</sup>) propuesto por ASTM G-97, se obtiene el potencial suficiente de protección para estructuras de acero (E<sub>p</sub> = -780 mV/sce).

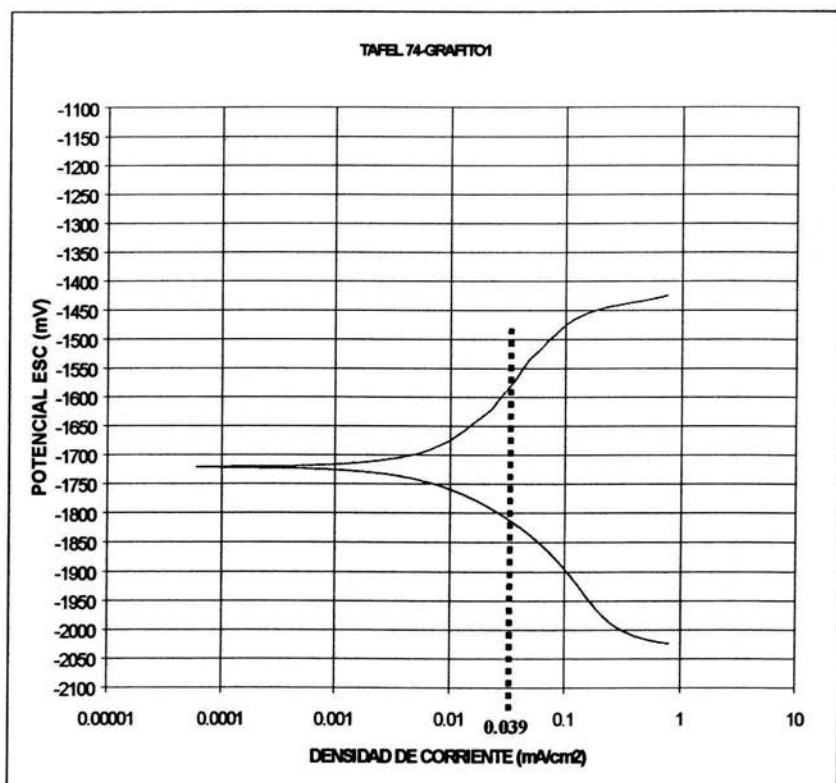


Fig. 3.8 B. Probeta 74-Gráfica potencial contra  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>)

En esta figura se observa que el sistema tiende a polarizarse, tanto en la rama catódica como en la anódica. El proceso controlante es nuevamente el de transferencia de carga. La rama anódica presenta un cambio de pendiente significativo, debido posiblemente a la formación de la película de  $Mg(OH)_2$  que para mantenerse a potenciales constantes, es necesario, altas densidades de corrientes. Por otra parte, en la rama catódica se observa un ligero cambio de pendiente, debida posiblemente a la reacción de reducción de hidrógeno. Así mismo, en la rama anódica se observa que al valor de densidad de corriente (0.039 mA/cm<sup>2</sup>) propuesto por ASTM G-97, se obtiene el potencial suficiente de protección para estructuras de acero ( $E_P = -780$  mV/sce).

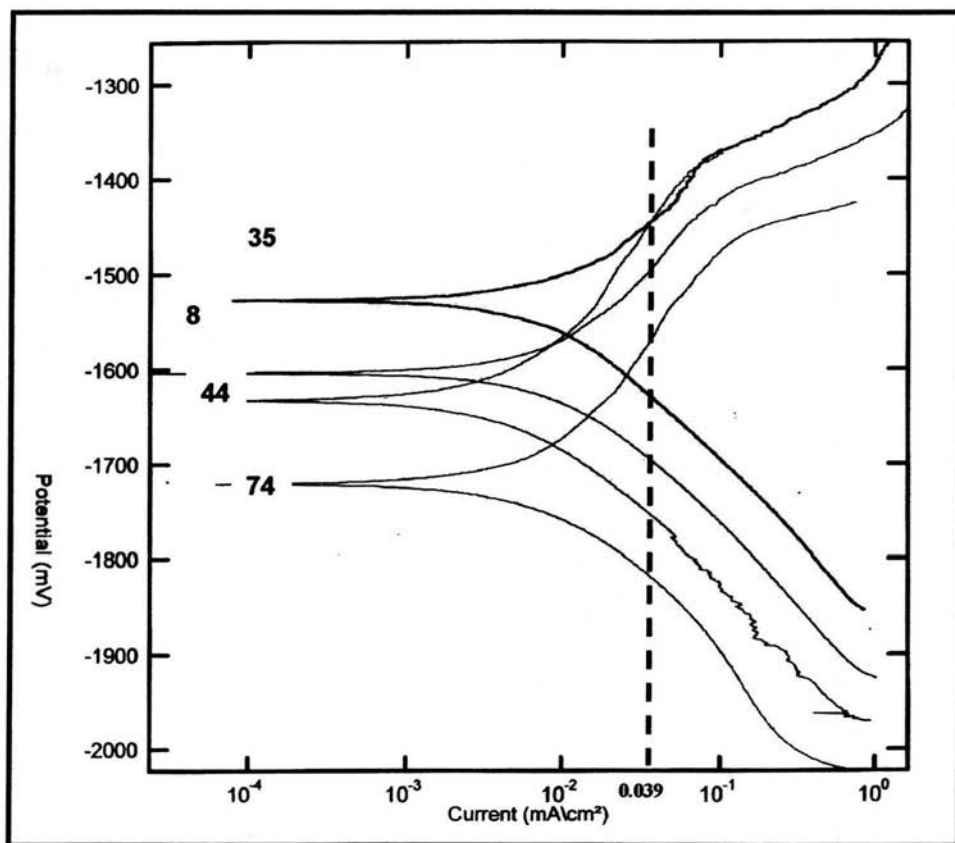


Fig. 3.9 B. Esquema general de las curvas potencial (mV) contra  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>) de las muestras 8, 35, 44 y 74 de los ánodos de aleación de magnesio en solución ASTM G 97-97.



## CURVAS GALVANODINÁMICAS

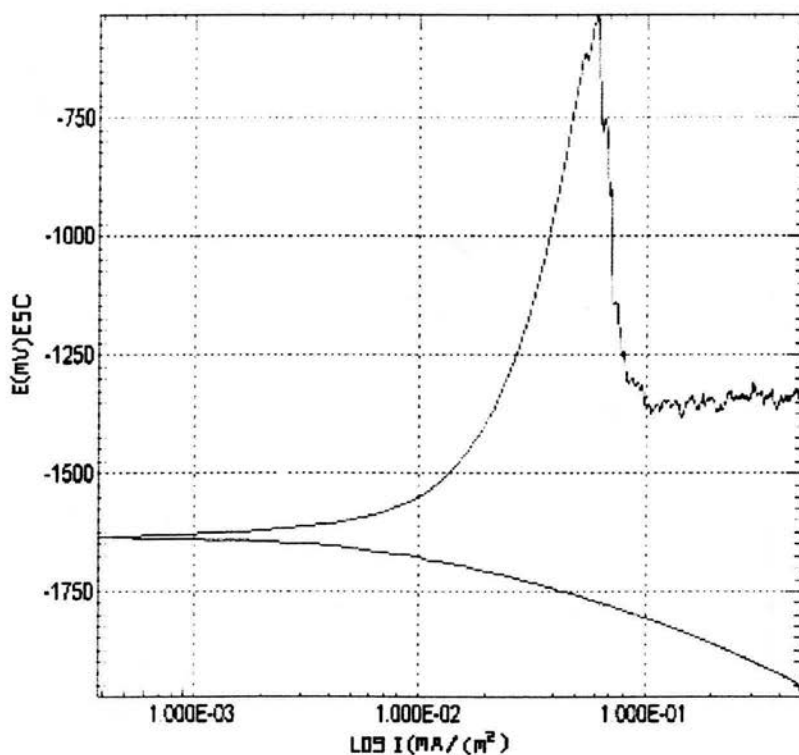


Fig. 3.10 B Probeta 8 Gráfica E (ECS) VS Log i (mA/cm<sup>2</sup>)

La curva galvanodinámica de la probeta 8 muestra un comportamiento de transición en la rama anódica con una caída fuerte del potencial, para posteriormente volverse constante a un potencial aprox. de -1300 mV/sce. Esto demuestra que la película responsable de la pasivación del metal se rompe a determinado valor de corriente aproximado entre (0.04 - 0.05 mA/cm<sup>2</sup>), el cual fue característico de todos los ensayos realizados por esta técnica.

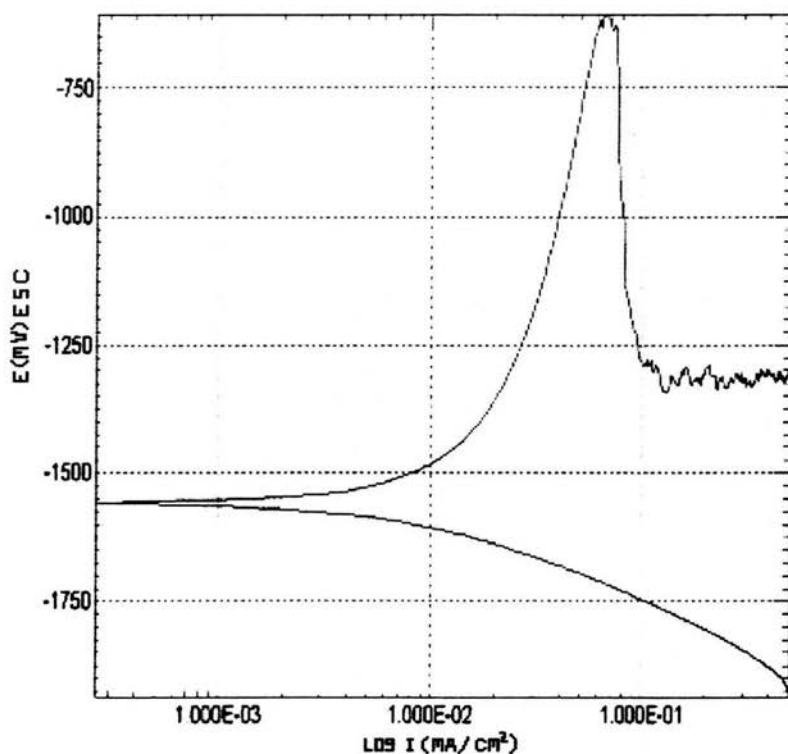


Fig. 3.11 B Probeta 35 Gráfica E (ECS) VS Log i (mA/cm<sup>2</sup>)

La curva galvanodinámica de la probeta 35 muestra un comportamiento de transición en la rama anódica con una caída fuerte del potencial, para posteriormente volverse constante a un potencial aprox. de -1300 mV/sce. Esto demuestra que la película de pasivación del metal se rompe a determinado valor de corriente aproximado entre (0.04 - 0.05 mA/cm<sup>2</sup>), el cual fue similar al de la probeta 8 y de los ensayos realizados por esta técnica.

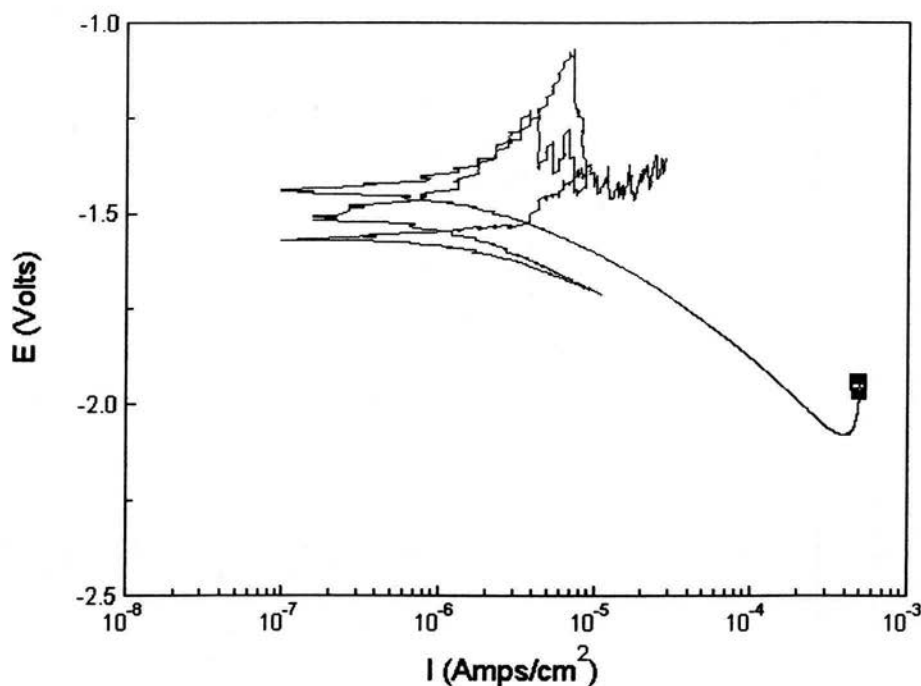


Fig. 3.12 B Probeta 44 Gráfica E (ECS) VS Log  $i$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )

Nuevamente la curva galvanodinámica de la probeta 44 muestra un comportamiento de transición en la rama anódica con una caída fuerte del potencial, para posteriormente volverse constante a un potencial aprox. de  $-1.3$  V/sce. Esto demuestra que la película de pasivación del metal se rompe a determinado valor de corriente aproximado entre ( $1\text{E}-04 - 1\text{E}-05$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ), el cual fue característico de todos los ensayos realizados por esta técnica.

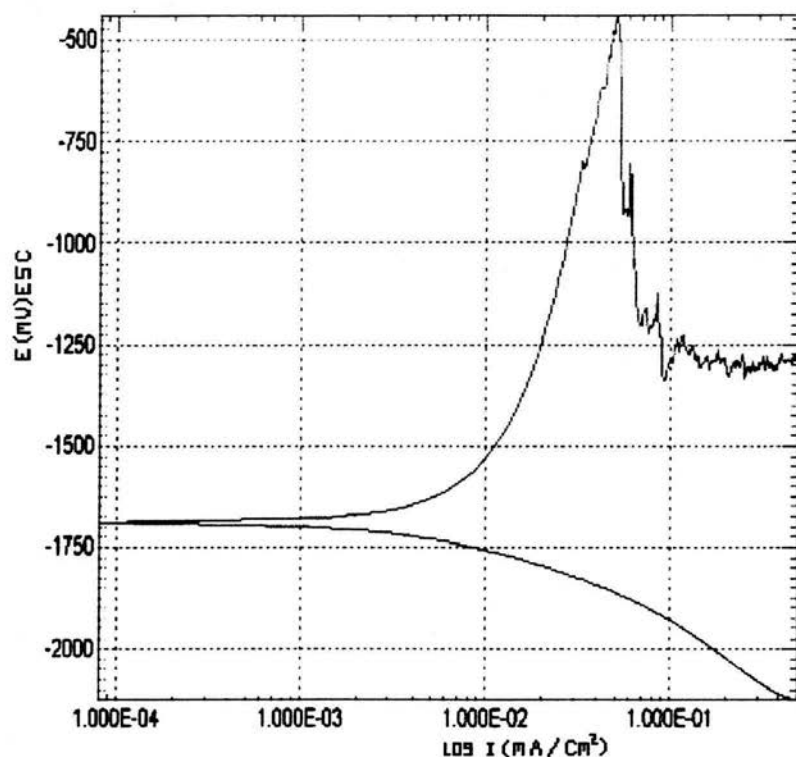


Fig. 3.13 B Probeta 74 Gráfica E (ECS) VS Log i ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

Finalmente también la curva galvanodinámica de la probeta 74 muestra un comportamiento de transición en la rama anódica con una caída fuerte del potencial, para posteriormente volverse constante a un potencial aprox. de  $-1300 \text{ mV}/\text{sc}$ . Esto demuestra que la película responsable de la pasivación del metal se rompe a determinado valor de corriente aproximado entre  $(0.04 - 0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2)$ , el cual fue característico de todos los ensayos realizados por esta técnica.

## ANÁLISIS DEL ANODO 74 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

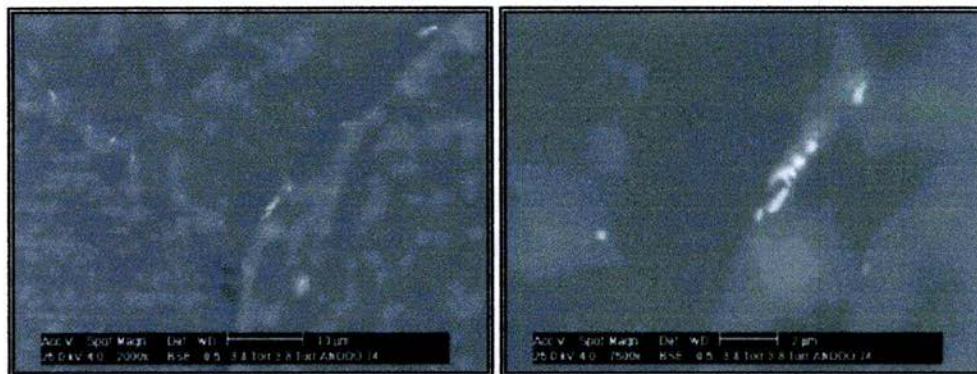


FIG. 3.14-3.15B Fotomicrografías de precipitados en el límite de grano de morfología alargada

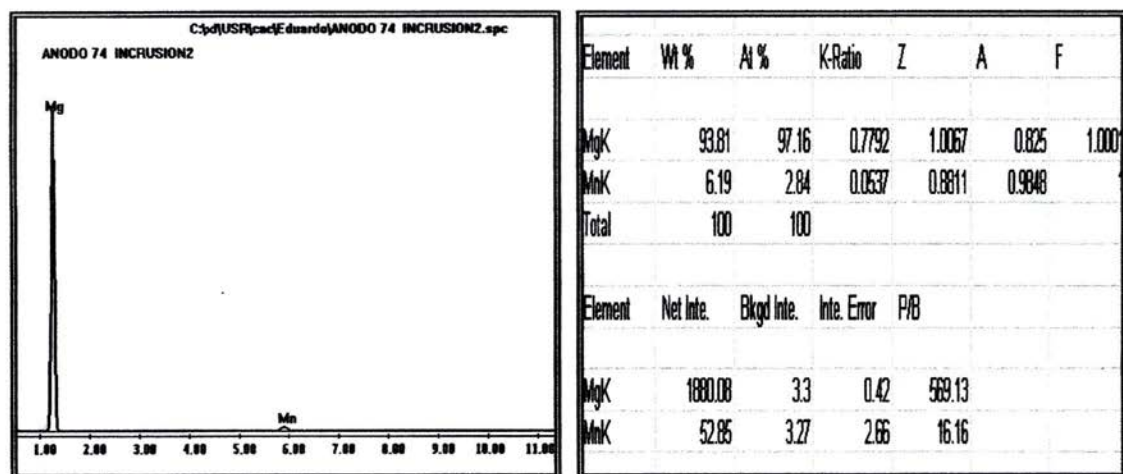


FIG. 3.15-3.16B Microanálisis químico puntual en el precipitado encontrado en el límite de grano del ánodo 74

Un resumen de los resultados experimentales del ensayo potencioestático se presenta en la tabla 3.

**TABLA 3.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo potencioestático

No. Ánodo	$i = 0.039$ (A/cm <sup>2</sup> ) <sup>(1)</sup> ASTM G-97	Sobrepotencial (mV)	Más polarizable <sup>(2)</sup>
8	0.039	117.75	3
35	0.039	82.39	4
44	0.039	197.48	1
74	0.039	160.24	2

**Nota:** (1) La densidad de corriente  $I = 0.039 \text{ mA/cm}^2$  es propuesta por la norma ASTM G-97, los valores obtenidos de sobrepotencial son valores cercanos a esta densidad de corriente.

(2) En la tabla se observa que los ánodos más polarizables van en orden ascendente, es decir 1,2,3,4 respectivamente.

# CAPÍTULO 4

El ensayo metalográfico arrojó las siguientes características microestructurales:

Las fotografías obtenidas de las 4 microestructuras muestran una singular formación y tamaño de los granos, macrogranos poligonales típicos de una colada del ánodo por lingotes. Debido a la irregularidad de los tamaños de grano de las probetas estudiadas, no fue posible obtener un resultado específico de estos. Aunque si se clasificaron en tres grupos: los de grano fino, probetas (7, 8, 14, 42, 44, 65); los de grano mediano, probetas (26, 35, 39, 67) y los de grano grande, probetas (51, 53, 74, 77, 78).

Todas las fotomicrografías obtenidas desde la 3-A hasta la 3.3-A, indican que las estructuras presentan precipitados, tanto en el límite de grano como en el grano mismo.

Basándose en el diagrama de fases binario para el sistema Mg-Mn, puede decirse que los precipitados obtenidos son de segunda fase del ( $\alpha$ Mn), ya que observando el diagrama son los más estables y posibles de coexistir en dicha fase.

Los precipitados obtenidos se presentan tanto en el límite como en el interior del grano. En este último, el tamaño es mayor que en los límites de grano, aunque su forma tiende a ser la esférica.

Se sabe que mientras mayor sea la dispersión de partículas precipitadas de segunda fase y mayores las tensiones de coherencia en las interfases de las partículas, mayor es la rapidez de corrosión.<sup>(3)</sup>

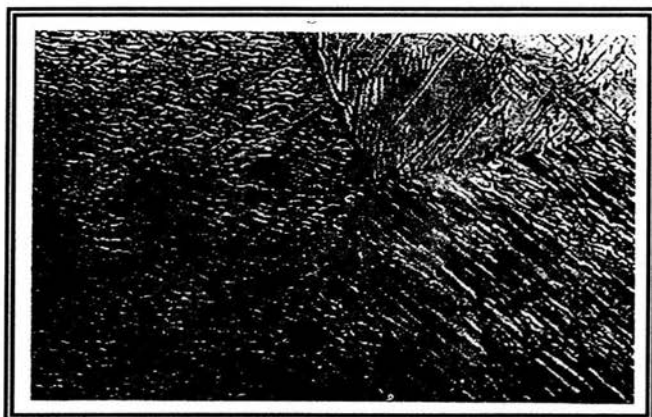
Esto trae como consecuencia que los límites de grano sean más propensos al ataque que los propios granos, ya que, cristalográficamente, los átomos de los bordes de grano se encuentran débilmente empaquetados, generando corrosión galvánica, por supuesto también intervienen los efectos galvánicos por las diferencias químicas existentes entre la matriz y el precipitado.

Los precipitados que se forman en los límites de grano son asimismo importantes, ya que generan micropilas locales.

Es por eso que es importante aclarar que se deben controlar mucho los factores de composición química, solidificación del lingote, velocidad de enfriamiento, y tener en cuenta que, después de fabricado el lingote, es necesario realizar un tratamiento térmico para estabilizar y distribuir el precipitado presente en las aleaciones, y lograr homogeneizar el tamaño de grano. Estudiando la bibliografía se propone realizar un tratamiento térmico de envejecimiento a 300°C por un tiempo de 8 horas, propuesto en la tesis "Influencia de la microestructura en una aleación de magnesio usada como ánodo de sacrificio" realizada por G. García R.<sup>(12)</sup>



Con base en la tesis anterior, se presentan a continuación las características estructurales que debe cumplir un ánodo para tener una composición química aceptable y propiedades electroquímicas adecuadas, a las requeridas por las normas K-109-1977 y NRF-110. Las cuales se observan en la figura 4.



500 X

**Fig. 4** Fotomicrografía que revela la microestructura aceptable mediante tratamiento térmico de envejecido a 300°C en un tiempo de 8 horas, lo cual arroja eficiencias y potenciales aceptables conforme a la Norma ASTM G-97.

Para validar los resultados que debe presentar un ánodo Galvomag con las características mínimas, para ser aceptables tanto en las propiedades químicas y físico-químicas, hay que hacer referencia a la Norma K-109-1977 y a la más reciente Norma NRF 110-Pemex. Ver apéndice normas.

En este punto, es necesario comparar los requerimientos mínimos de cada una de estas normas con las características químico-electroquímicas obtenidas de los 4 ánodos estudiados, ver tabla 2.2, 2.3 y 2.4, las cuales, al compararlas, se observó que de estos cuatro ánodos estudiados, los ánodos (44 y 8), no cumplen con las especificaciones de la norma K-109-1997 y de la norma NRF-110, en cuanto a composición química. Los ánodos 44 y 74 cumplen con los valores mínimos requeridos por las normas anteriormente descritas (Ver tabla 2).

Los ánodos 44 y 74 cumplen con los valores electroquímicos mínimos propuestos por la Norma NMX K-109-1977, no así el ánodo 44 en cuanto al valor del potencial a circuito abierto referido por la norma NRF-110 Pemex, que requiere un valor mínimo de aceptación de  $-1.70 \text{ V/ Cu/CuSO}_4$ . Lo contrario a todos los demás ánodos estudiados, el ánodo 74 cumple con todos los parámetros referidos y exigidos por las dos normas.

Comparando las dos normas NRF-110 Y K 109-1977, esta última es menos restrictiva que la primera, en el sentido electroquímico, especialmente en el valor de potencial mínimo a circuito abierto, ya que la NRF-110 exige un valor mínimo de aceptación de  $-1.70 \text{ V/ Cu/CuSO}_4$  y la norma K-109-1977 un valor de  $-1.65 \text{ V/ Cu/CuSO}_4$ . Siendo este punto el que hace la diferencia entre estas normas.

En relación a los resultados experimentales obtenidos de los ensayos electroquímicos, es importante mencionar los siguientes puntos.

En el ensayo de potencial contra tiempo a circuito abierto se observa en las figuras (3B a 3.4B), que la muestra 8 tiene un valor de potencial de corrosión más electropositivo con respecto a las demás probetas estudiadas, lo que no es muy satisfactorio para la utilización de estos ánodos para los sistemas con protección catódica. Las probetas 35 y 44 muestran ligeras oscilaciones de potencial entre 5-10 mV, además de una ligera tendencia a volverse más electropositivos en el transcurso de la prueba, al cabo de 4 horas de transcurrido el ensayo se alcanza una estabilización del potencial. La probeta 74 muestra un comportamiento diferente a los demás ánodos estudiados. El potencial constante se logra en un tiempo de 1 hora. La diferencia de potencial de corrosión de la probeta 8 con respecto a la muestra 74 es de aproximadamente 375 mV. Cabe mencionar que la muestra 74 es la única que cumple con los valores electroquímicos y de composición química establecidos por las normas mencionadas anteriormente.

En las gráficas 3.5B a 3.9B para las 4 probetas evaluadas se observa la forma tan pronunciada y similar que tienen las curvas en la parte anódica. Esto indica que el electrodo de trabajo presenta un comportamiento ligeramente polarizable. Se observa que el comportamiento anódico y catódico está controlado por el proceso de transferencia de carga, y la parte que controla el sistema es la anódica en todas las probetas evaluadas. También se aprecian cambios de pendiente en la rama anódica, generados posiblemente por la formación y poca estabilidad de la película de  $\text{Mg(OH)}_2$  que se forma en la superficie del ánodo. Indicando que para mantenerse esta película a potenciales constantes, necesita de densidades de corriente altas.

Estas características pueden estar influenciadas por las propiedades de las películas formadas en la superficie del ánodo, aunado a la interacción de los iones que se encuentran en el electrolito con la superficie del ánodo, que tienen efectos polarizantes, como es el caso de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y los efectos despolarizantes causados por los iones  $\text{OH}^-$ .

La gráfica 3.7B presenta mayor desplazamiento en la zona catódica que en su contraparte anódica, esto puede ser derivado de una fuerte polarización catódica, que a la vez genera una pequeña densidad de corriente, produciendo un gran cambio de potencial, resultando a su vez en un sobrepotencial insignificante.

Las curvas 3.7B presentan un comportamiento muy definido y similar, tanto en la parte anódica, como en la catódica, es decir la misma tendencia a polarizarse y posteriormente a mantener un potencial constante. Hay que decir que este ánodo es el que mejores propiedades electroquímicas proporcionó.

Con respecto a las gráficas (3.10B a 3.13B) obtenidas mediante el análisis galvanostático, se observó una excesiva tendencia del electrodo de trabajo a polarizarse en la parte anódica, en tanto que en la parte catódica el comportamiento es estable. El comportamiento obtenido en la parte anódica de las 4 probetas analizadas mediante el ensayo galvanodinámico, es probablemente causado por la corriente aplicada, que desestabiliza y destruye la película que se forma en la superficie del ánodo. Cabe recalcar que en todas las curvas galvanodinámicas, a un valor aproximado de densidad de corriente de (0.05 mA/cm<sup>2</sup>), se genera esta desestabilización.

Aunado a esto, la pasivación se pudo ir incrementando debido a que el potencial de corrosión se vuelve más positivo. Esto favorece la formación de óxidos e hidróxidos presentes en el ánodo de Mg. También hay que apuntar que la corriente en la zona anódica se ve afectada por las propiedades de los óxidos existentes.

Por último, esto puede indicar que las películas que se están formando en la superficie del ánodo son inestables a cierta densidad de corriente suministrada, y su formación depende en gran medida de que no se vea afectada por una polarización externa al medio.

Una vez finalizados los ensayos metalográficos y electroquímicos de los ánodos estudiados, se decidió analizar, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), la estructura de la probeta 74, principalmente la morfología de los precipitados observados en los límites de grano, ya que fue el único ánodo que cumple con los requisitos que marca la norma K-109-1977 y la NRF-110. Aunado a esto, se realizó un microanálisis químico puntual del precipitado observado. Las figuras 3.14 y 3.15B muestran la morfología de los precipitados en el límite de grano, donde se puede ver que se encuentran en forma alargada (aguja) y en forma esférica, aunque estos últimos en menor proporción. Se encontró que los precipitados, en su mayor parte, están compuestos por manganeso y que posiblemente también existe la posibilidad de formación de un compuesto intermetálico de Mn-Fe. Esto es debido a la falta de tratamiento térmico que favorece la segregación del manganeso en la superficie, y puede dar lugar a una estructura heterogénea que favorece la corrosión localizada. Por ende es necesario evaluar la posibilidad de realizar un tratamiento térmico posterior al proceso de colada.

En la tabla 4, se resumen los valores cinéticos obtenidos de las curvas potencioestáticas. Los valores del potencial de corrosión de cada una de las probetas, además de los valores de las pendientes anódicas y catódicas. Estos últimos valores indican que tanto el sistema se esta polarizando y determinan que parte de la rama anódica o catódica esta controlando el sistema estudiado. Por lo tanto, de esta manera se puede obtener el ánodo con mejores propiedades electroquímicas, confirmando que el ánodo 74 cumple con los requerimientos de las normas K-109 y NRF-101, tanto en el estudio de metalografía, como en el estudio electroquímico.

### PARÁMETROS CINÉTICOS

MUESTRA DE ÁNODO ELECTROLITO ASTM G-97-97	E <sub>corr</sub> ESC (mV)	PARÁMETROS ANÓDICOS (mV/dec)	PARÁMETROS CATÓDICOS (mV/dec)
8	-1606	37.6	39.17
35	-1529	29.8	14.89
44	-1634	27.7	41
74	-1722	44.97	34.8

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos obtenidos de los ensayos electroquímicos.

# CAPÍTULO 5

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

- El estudio metalográfico realizado indica que las 4 estructuras analizadas presentan precipitados, tanto en los bordes como en el interior de los granos. La Probeta 74, presenta granos columnares, las probetas 8,35 y 44 presentan granos poligonales. Por lo que la diferencia de las propiedades electroquímicas entre la probeta 74 y las probetas 8,35 y 44 no sea solo la parte metalográfica, sino sea debido al estricto control en la composición química. Lo cual resulta en una corrosión más uniforme y aumento de la eficiencia electroquímica.
- El ánodo 74 es el único que cumple con los requisitos de calidad que marcan las normas K-109-1977 y NRF-110 para ser aceptado como ánodo galvánico de magnesio.
- Al localizar la densidad de corriente que recomienda la norma ASTM G-97-97 sobre las curvas potencioestáticas de las muestras de los ánodos estudiados, se observó que a mayor valor de pendiente (parámetros anódicos) será mejor el comportamiento electroquímico del ánodo.
- Probablemente las interferencias o irregularidades encontradas en el ensayo galvanodinámico indiquen que la película formada en la superficie de los ánodos ensayados que se está generando sea muy inestable y delgada y se rompe a determinada densidad de corriente suministrada.
- Un factor que puede influir en el comportamiento del ánodo es la composición química y concentración de los elementos aleantes. Cabe resaltar que el papel que juegan los elementos aleantes repercute significativamente en las características de formación de películas y celdas de acción local.
- Ya que el Mn es catódico con respecto al Mg (serie electroquímica), los precipitados de Mn (identificados en el análisis por microscopía electrónica de barrido) pueden ser catódicamente protegidos por la matriz de Magnesio, y conducir a la formación de celdas de acción local, donde el ánodo se consume por sí mismo, disminuyendo la eficiencia del ánodo. Los precipitados a lo largo de los límites de grano causan que los granos de Mg se separen y disuelvan, bajando así la eficiencia. Por lo que es indispensable realizar un tratamiento térmico posterior al proceso de colada (para poder controlar los parámetros metalográficos como: el tamaño y forma del grano), o en su defecto por el costo del mismo, es necesario controlar factores como: la composición química, la cantidad de impurezas, el proceso de colada, la temperatura de solidificación del ánodo, y así poder obtener un ánodo con características electroquímicas y metalográficas excelentes.

# **CAPÍTULO 6**

## CAPÍTULO 6

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Morgan. Cathodic Protection H-Lemar-Hill Book London, 1959.
- 2.- Secretaria del Comercio y Fomento Industrial Norma Mexicana NMX K-109-1977, "Ánodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica".
- 3.- J. M. West. Fundamentos de corrosión y oxidación. Editorial Limusa. México, 1986.
- 4.- J. Avila, J. Genescá. Más allá de la Herrumbre. La ciencia para todos. Vol I. Fondo de Cultura Económica. Segunda Edición. México, 1986.
- 5.- J. Avila, J. Genescá. Más allá de la Herrumbre. La ciencia para todos. Vol II. Fondo de Cultura Económica. Segunda Edición. México, 1997.
- 6.- L. A. Nuñez C. "Evaluación de ánodos de magnesio". Tesis de licenciatura Facultad de Química. UNAM. 1995.
- 7.- S. H. Avner. Introducción a la Metalurgia Física. Segunda Edición. Ed. Mc Graw- Hill México D.F. 1988.
- 8.- J. A. Solís G. "Análisis comparativo en la velocidad de corrosión de un ánodo de Aluminio por medio de técnicas electroquímicas en función de la concentración de NaCP". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2002.
- 9.- M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE publication. Houston, 1974.
- 10.- ASM Handbook. Corrosion. Vol. 13 9<sup>th</sup> edition. USA, 1994.
- 11.- A.Zavala. "Evaluación electroquímica de ánodos galvánicos de aluminio mediante el procedimiento NACE TM 0190". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2001
- 12.- G. García R. "Influencia de la microestructura en una aleación de magnesio usada como ánodo de sacrificio". Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1994.



- 13.- Curso. "PROFE" Programa de Formación de Especialistas. IMP. México, 2002
- 14.- ASM International. Volume 3. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition. Thadders B. Massalski. 1990.
- 15.- [www.corrosioncosts.com](http://www.corrosioncosts.com)
- 16.- O. Yague M. "Evaluación del comportamiento electroquímico de ánodos galvánicos de magnesio en agua de mar". Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1975.

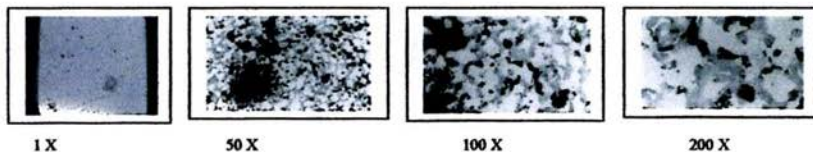
#### Citas Bibliográficas.

- 1.- Comité de normalización de petróleos mexicanos y organismos subsidiarios Evaluación de ánodos de sacrificio galvánicos de magnesio NRF-110 Pemex-2003.
- 2.- ASTM G97-97. Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anodes Test Especimens for Underground Applications. 2002.
- 3.- Metals Handbook. Volume 9. Metallography and Microstructures. Ninth Edition. AMS. EUA, 1978.
- 4.- Current efficiency distribution in aluminum anode metallurgical and electrochemical studies. Department of Materials Science and Engineering. Taiwan June 2000. Corrosion Prevention & Control.
- 5.- Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. 2000.
- 6.- Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy. Laboratory of Metallurgy. France May 1989. Electrochimica Acta, Vol.35, No. 2.
- 7.- José Fidel Guadarrama Muñoz. "Comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio en soluciones de NaCl y  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{OH})_2$ ". Tesis de maestría. Facultad de Química. 2003.
- 8.- Gabriel Garcia Rodriguez. "Influencia de la microestructura en una aleación de magnesio usada como anodo de sacrificio". Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1994.

- 9.- ASTM B843-98. Standard Specification for Mg Alloy Anodes for Protection Cathodic. 1998.
- 10.- NFPA 480. Standard for the Storage Handling and processing of Mg solids and Powders. USA., 1998.

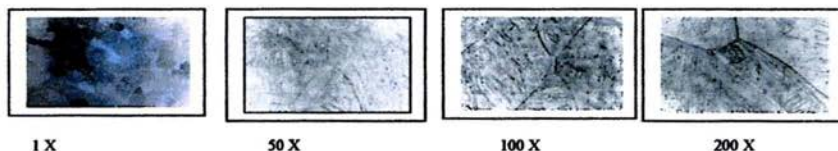
## APÉNDICE METALOGRÁFICO

### MUESTRA 7-A



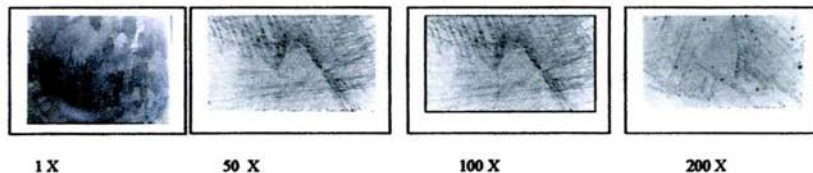
Estructura constituida por tamaños uniformes de grano. Se presenta una matriz de magnesio, una segunda fase en forma de precipitados en la frontera de grano ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), e inclusiones de color negro producidas por las zonas galvánicas, debidas posiblemente a la presencia de elementos en demasiado porcentaje como el hierro, multiplicándose la corrosión espontánea, formando zonas catódicas, con respecto a las zonas anódicas (Mg); estos defectos posiblemente se deben a una deficiente temperatura de colada, aunque cabe resaltar que en esta foto se produjo una mala escoriación del metal líquido. Todas las muestras fueron atacadas con el reactivo llamado glicol, exceptuando esta muestra "7 A".

### MUESTRA 8



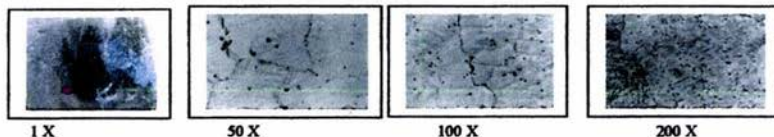
Vista central que muestra una microestructura formada por macrogranos poligonales y precipitados en forma de agujas y esféricos constituidos de  $\alpha$  Mn presentes en los límites de grano y en el interior del grano

### MUESTRA 14



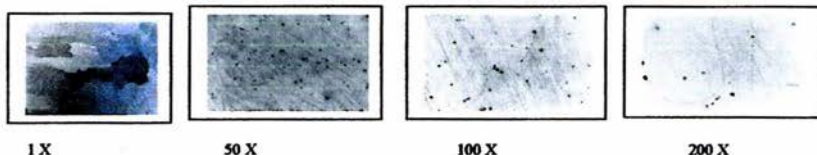
La estructura que presenta esta muestra corresponde a granos columnares, propios del proceso de solidificación de un metal puro. Se puede observar también presencia de precipitados en el interior y en los límites de grano en forma esferoidal; también se observan agujas debidas a un posiblemente sobreenfriamiento.

**MUESTRA 26**



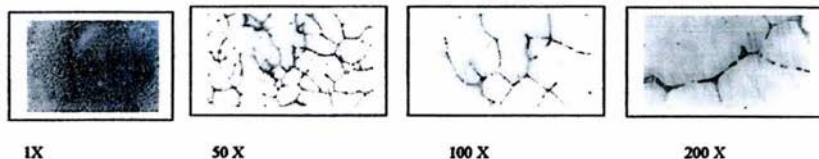
La estructura presenta macrogranos "poligonales" más o menos homogéneos, la matriz es una solución sólida rica en Mg con precipitados esferoidales en los límites de grano. Así como en el interior de los mismos, compuestos formados en su mayoría por  $\alpha$  Mn , así como la presencia de una segunda fase en forma de bandas alineadas aleatoriamente

**MUESTRA 35**



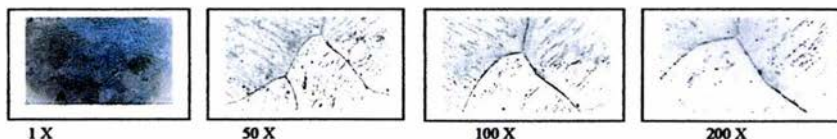
En esta muestra también se observan macrogranos poligonales, esto en la parte central de la muestra; también se observa la presencia de precipitados  $\alpha$  Mn en los límites y en el interior de los granos, aunque cabe resaltar que los precipitados en los límites de grano son más finos y pequeños, que los del interior del mismo.

**MUESTRA 39**



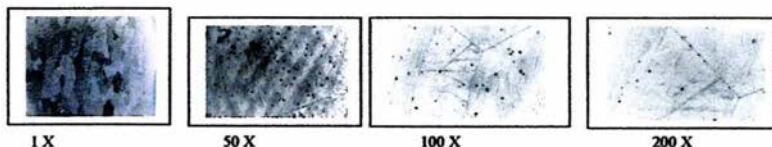
Microestructura formada por granos poligonales, formada por una matriz de solución sólida rica en magnesio y un compuesto segregado (pp continuo) en las fronteras de grano, y al enfriamiento lento del lingote. También se encuentran precipitados de segunda fase  $\alpha$ Mn en el interior de los granos. Esta forma de ribete que presentan los límites de grano propician grietas y defectos posteriores a la colada.

**MUESTRA 42**



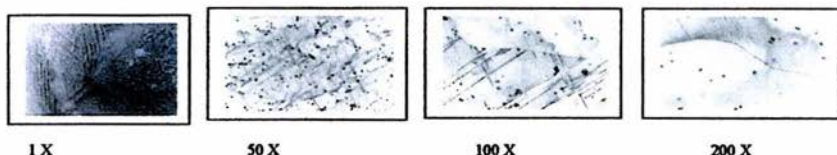
Microestructura formada por macrogranos poligonales. Nuevamente se pone de manifiesto que el proceso de fabricación favorece la precipitación del  $\alpha$  Mn durante el proceso de colada. Este precipitado se pone de manifiesto en forma de agujas negras en el interior de los granos, aunque también se observan de forma esférica en los límites de grano.

**MUESTRA 44**



Se observan macrogranos poligonales en presencia de una segunda fase en forma acicular y esférica, esta última de mayor tamaño que la primera; en el interior de los granos y en los límites de grano.

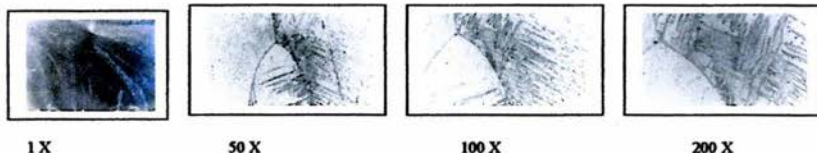
**MUESTRA 51**



Se observan granos del tipo columnar, existiendo la presencia de precipitados de segunda fase de forma esférica. En los límites de grano y en el interior de los mismos, estos últimos de menor tamaño a los primeros. También se observa la presencia de una segunda fase en forma acicular, debida posiblemente al proceso de colada.

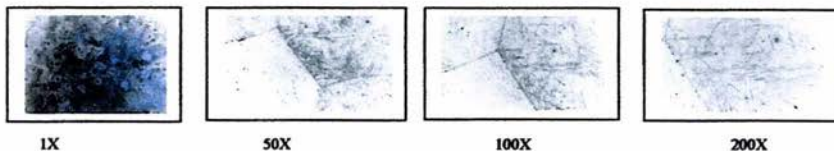


**MUESTRA 53**



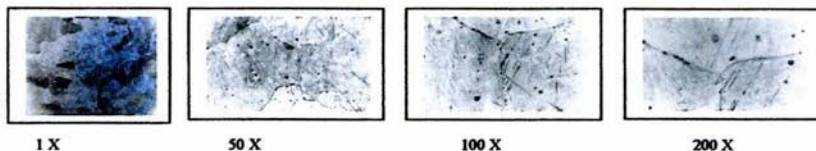
En esta muestra también se observan macrogranos de tipo poligonal, esto en la parte central de la muestra. Se observa la presencia de una segunda fase en forma esférica en el interior de los granos y en los límites de grano. Así como la presencia de una segunda fase en forma de agujas en los límites de grano producidas posiblemente por un deficiente proceso de colada.

**MUESTRA 65**



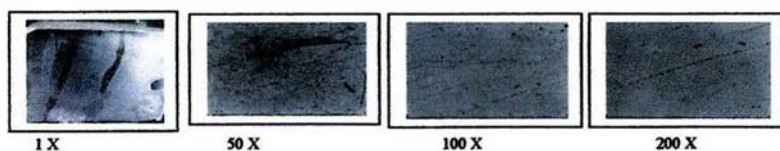
La estructura que presenta esta muestra es macrogranos de forma columnar dendrítica, estructura típica de los lingotes enfriados en moldes de arena, también se presentan precipitados de forma esférica, no uniforme tanto en los límites como en el interior de los granos.

**MUESTRA 67**



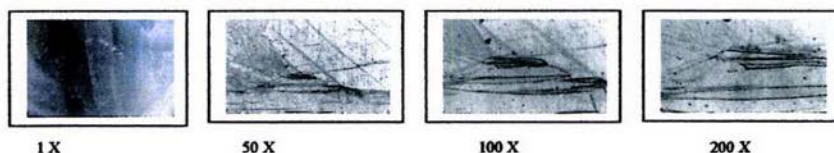
Estructura constituida por macrogranos poligonales, con presencia de una segunda fase en forma acicular en el interior de los granos y esferoidal en los límites y en el interior de los granos. La estructura muestra un poco de aspecto oscuro debido a un sobreataque más predominante en ciertas áreas de la muestra.

MUESTRA 74



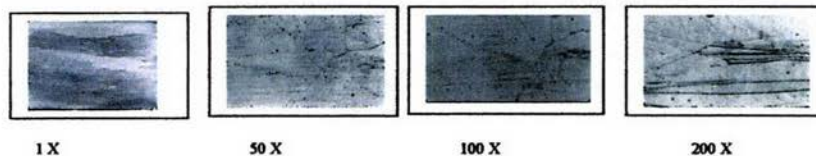
La estructura que se presenta esta muestra corresponde a grano columnares, propios del proceso de solidificación. Se puede observar que tanto en los límites de grano, así como en el interior existe la presencia de una segunda fase. Se presenta en forma esferoidal. También se puede observar la presencia de una segunda fase en forma de agujas negras posiblemente por la precipitación del Mn- $\alpha$ , esto en el interior de los granos principalmente.

MUESTRA 77



La estructura que se presenta esta muestra corresponde a grano columnares, propios del proceso de solidificación. Se puede observar que tanto en los límites de grano, así como en el interior existe la presencia de una segunda fase en forma esferoidal, también se puede observar la presencia de una segunda fase en forma de agujas negras posiblemente por la precipitación del Mn- $\alpha$ , esto en el interior de los granos principalmente.

MUESTRA 78



En esta muestra también se observan granos del tipo columnar se observan la presencia de una segunda fase tanto en los límites de grano como en el interior de los mismos. Nuevamente se encuentra la presencia de una segunda fase de forma de agujas en el interior de los granos. Debidas al proceso de colada, específicamente a la hora de solidificación de los lingotes, debido a un enfriamiento muy rápido.