



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

POLARIZACIÓN CATÓDICA DE UNA ESTRUCTURA DE
ACERO UTILIZANDO ÁNODOS DE ZINC, MAGNESIO Y
ALUMINIO: UN ESTUDIO NUMÉRICO Y
EXPERIMENTAL.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

JUAN PABLO PAREDES JARQUÍN

TUTOR:

DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

Ciudad Universitaria, Ciudad de México 2024





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.

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincera gratitud a todas las personas que me han apoyado para que yo pueda llegar a este punto de mi carrera.

Primero agradecer a mi familia, a mis padres, Arturo y Lidia, que me han proporcionado todo lo que he necesitado y nunca me ha faltado nada gracias a ellos.

A mi hermana Lidia, que me ha aconsejado y sido un gran ejemplo para mí.

A Luzmi, por siempre escucharme y apoyarme cuando más me ha costado seguir adelante, por confiar en mí, por su amor y su cariño.

A Adrián Pitalúa, por ser mi mejor amigo desde que tengo memoria, acompañarme en todos estos años, por todas las pláticas sobre la carrera, la vida y todo lo que nos rodea.

Al Dr. Rodrigo Montoya por todo su apoyo, paciencia y guía para este proyecto.

A Alan, Alma y a Marvin, por ayudarme y orientarme mientras estuve en el PIIT haciendo experimentos.

Al programa de apoyos PAPIIT por apoyarme en la realización de este trabajo. Investigación realizada gracias a los proyectos PAPIIT TA101521 e IG100623.

A la UNAM, los profesores y profesoras de la Facultad de Química, por permitirme aprender y desarrollarme en tantos aspectos, por brindarme la oportunidad de adquirir esta valiosa educación y conocimiento que me conforman y por enseñarme que lo más importante es nunca dejar de aprender.

A David, Fernando, Verónica, Héctor, Arturo, Karina, Yannin, Alighieri, Karen, Vicente, Yoav, Joel, María, Alejandro, Gilberto y Cesar por compartir conmigo los pasillos y salones de clase, entre bromas y explicaciones, haciendo de esta etapa algo maravilloso.

Y finalmente a Fermín, por siempre estar a mi lado en las noches de desvelo.

Gracias a todos.

Índice

1	Antecedentes	1
1.1	Importancia del uso y cuidado del acero.	1
1.2	Termodinámica de la corrosión.	1
1.3	Cinética de la corrosión.	4
1.4	Mecanismos de corrosión del acero en concreto reforzado.	5
1.5	Protección catódica como medida de protección del acero.	7
1.6	Celdas electroquímicas.	8
1.7	Minicelda Electroquímica.	9
2	Hipótesis y Objetivo.	10
3	Metodología de trabajo.	11
3.1	Experimentación cualitativa: Modelo Físico cualitativo.	11
3.2	Experimentación cuantitativa: Pruebas con minicelda.	13
3.2.1	Mediciones de Conductividad y pH.	17
3.3	Discretización de dominios.	17
3.4	Modelo matemático.	18
3.4.1	Esquemas de los sistemas y condiciones de frontera.	20
4	Resultados.	24
4.1	Resultados Cualitativos	24
4.2	Resultados Cuantitativos.	26
4.2.1	Casos del aluminio.	26
4.2.2	Casos del magnesio.	28
4.2.3	Caso del zinc.	29
4.3	Resultados numéricos.	30
4.3.1	Efecto de barreras físicas de alta resistividad, dentro del electrolito, sobre el potencial del acero.	31
4.3.2	Efecto de la composición del ánodo de sacrificio.	31
4.3.3	Efecto de la concentración del electrolito en los potenciales del acero.	33
4.3.4	Efecto de la posición del ánodo de sacrificio en el electrolito sobre el potencial del acero.	34
5	Discusión	37
5.1	Resultados Cuantitativos	39
5.1.1	Ánodo de Aluminio inmerso a poca profundidad.	39
5.1.2	Ánodo de Magnesio inmerso a poca profundidad.	44
5.1.3	Ánodo de Zinc inmerso a poca profundidad.	49
5.2	Efecto de barreras físicas, dentro del electrolito, sobre el potencial del acero	56
5.3	Electrolito seccionado y ánodo de aluminio inmerso. Un ejemplo del efecto de discontinuidad en el electrolito.	59
5.4	Efecto del material anódico sobre el potencial del acero	62
5.5	Efecto de la concentración del electrolito sobre el potencial del acero.	64

5.6	Efecto de la posición del ánodo de sacrificio en el electrolito.	66
5.7	Validación del proceso de cálculo.	71
6	Conclusiones	72
7	Bibliografía y referencias.	73

1. Antecedentes

1.1. Importancia del uso y cuidado del acero.

En la sociedad contemporánea, el acero se ha consolidado como uno de los materiales más empleados, gracias a su versatilidad y a su aplicabilidad en diversos campos, como la construcción, el transporte y la fabricación de herramientas. De acuerdo con informes recientes, la industria del acero ha llegado a representar hasta un 2.5% del Producto Interno Bruto (PIB) de México (Merced y de la Cruz, 21), lo cual se debe en gran medida a la presencia de una variada gama de empresas siderúrgicas en el país. Tan solo en la Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero (CANACERO), se encuentran registradas más de 50 empresas dedicadas a la producción de este vital material.

Uno de los usos más comunes del acero se da en la construcción, un ejemplo sería la fabricación del material compuesto conocido como concreto reforzado. Para fabricar este material compuesto es necesario realizar una mezcla de diferentes materiales; como base se utiliza cemento, el cual es una mezcla de diferentes óxidos con distintas proporciones (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , K_2O y Na_2O) (Mehta y Aitcin, 265-286). A éste se le adiciona un Agregado Grueso de grava, que sirven como un relleno firme para el interior del concreto y un Agregado Fino de arena, que sirve para rellenar los huecos que hayan quedado entre las piezas de grava, posteriormente se adiciona agua para hidratar el concreto. Finalmente, en el lugar donde se vaciará el concreto se coloca una estructura fija de varillas de acero para obtener este material compuesto (Cano Cano y Cruz Pulgarín).

El concreto reforzado se utiliza en la construcción de edificios, puentes y carreteras que deben soportar cargas significativas. A pesar de que el acero no se encuentra expuesto directamente al medio ambiente, en ocasiones, el agua se logra infiltrar hasta la estructura fija de acero, lo que puede dar inicio a su deterioro.

Un ejemplo destacado de esta problemática es la corrosión, que representa la principal amenaza para el acero embebido en el concreto. Por lo tanto, este estudio proporciona evidencia numérica que contribuye a mejorar los diseños de protección y control en este tipo de sistemas.

1.2. Termodinámica de la corrosión.

Esta sección se centra en las propiedades termodinámicas que desempeñan un papel crucial en el estudio de la corrosión. Dependiendo de las barreras energéticas presentes en los materiales, es posible estimar qué reacciones son espontáneas y en qué condiciones lo son. De hecho, es factible crear diagramas que permiten identificar de manera sencilla los intervalos de temperatura, presión o composición en los que una fase, elemento o compuesto se mantienen estables.

Dado la naturaleza de este estudio, se da prioridad a dos variables en particular: el potencial eléctrico (E) y el potencial de hidrógeno (pH). Estas variables son fundamentales para la construcción de los diagramas de Pourbaix, los cuales establecen la estabilidad de especies químicas en función de los intervalos de pH y potencial eléctrico. (Beverskog y Puigdomenech, 2121-2135)

Los diagramas de Pourbaix se componen de tres tipos de líneas de equilibrio:

- **Líneas horizontales:** Estas líneas representan equilibrios electroquímicos que dependen exclusivamente del potencial.
- **Líneas verticales:** Corresponden a equilibrios que dependen únicamente del pH.
- **Líneas inclinadas:** Estas líneas representan equilibrios electroquímicos que dependen de ambas variables, es decir, del potencial eléctrico y del pH.

Estas líneas delimitan tres regiones de manera general: **Regiones de Corrosión**, **Regiones de Pasivación** y **Regiones de Inmunidad**. Estas regiones se encuentran ilustradas en la Figura 1.

Las **Regiones de Corrosión** corresponden a áreas donde predominan especies iónicas debido a la inducción de su formación. En el caso del hierro, se identifican tres regiones principales representadas en color rojo. Estas son:

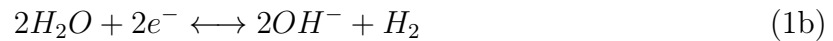
- La primera región de corrosión abarca un rango de $0 \leq \text{pH} \leq 8.5$ y de $-0.6 \leq E[V] \leq 0.8$, promoviendo la formación de Fe^{+2} .
- La segunda región se extiende desde $0 \leq \text{pH} \leq 4.0$ y de $0.8 \leq E[V] \leq 2.0$, favoreciendo la formación de Fe^{+3} .
- Por último, la tercera región se encuentra en el rango de $12.5 \leq \text{pH} \leq 16$ y de $-1.2 \leq E[V] \leq -0.4$, lo que propicia la formación de $HFeO_2^-$.

Las **Regiones de Pasivación** hacen referencia a áreas donde se generan compuestos sólidos que recubren y protegen la superficie del metal. Numerosos materiales metálicos son capaces de formar estas capas termodinámicamente estables en forma de óxidos, hidróxidos o hidruros. En el caso del hierro, se identifican dos regiones principalmente representadas en color verde. Estas son:

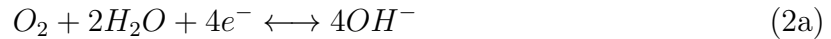
- La primera región de pasivación abarca un rango que va desde $8.5 \leq \text{pH} \leq 12.5$ y de $-0.8 \leq E[V] \leq -0.2$, lo que favorece la formación de $Fe(OH)_2$.
- La segunda región se extiende desde $3 \leq \text{pH} \leq 16$ y de $0.8 \leq E[V] \leq 2.0$, promoviendo la formación de $Fe(OH)_3$.

Finalmente, las **Regiones de Inmunidad** generalmente corresponden al metal base. Se les llama **Región de Inmunidad** debido a que los parámetros E y pH no son suficientes para oxidar el metal. Comúnmente, estas regiones se extienden a lo largo de toda la escala del pH y a valores de potencial menores a -0.6 [V] (Hernández, 297-306).

Es importante tener en cuenta que los rangos mencionados son aproximados, ya que las líneas que delimitan estas regiones pueden ser curvas u oblicuas. Además, hay dos líneas punteadas en verde que definen la llamada *zona de estabilidad del agua*. La línea inferior, en el rango de pH de 0-7, corresponde a la Reacción 1a, que representa el proceso de reducción del ion hidronio para formar hidrógeno gaseoso. Mientras que en medios alcalinos (pH de 7-16), dicha línea corresponde a la Reacción 1b.



La línea superior corresponde a la llamada *reducción del oxígeno* en un pH de 7-16 (Reacción 2a), mientras que en medios ácidos (pH de 0-7) corresponde a la formación del agua (Reacción 2b).



Es importante señalar que las Reacciones 1, 2 corresponden únicamente a las reacciones de reducción en casos de corrosión, la reacción de oxidación corresponde al metal (en este caso el hierro) ya que es el material que se está degradando. A manera de ejemplo se presentan las siguientes reacciones de oxidación (Montoya et al., 2857-2862).



La Reacción 3 corresponde a la reacción de oxidación del Fe metálico a su primera forma iónica Fe^{+2} (Verink, 111-124).

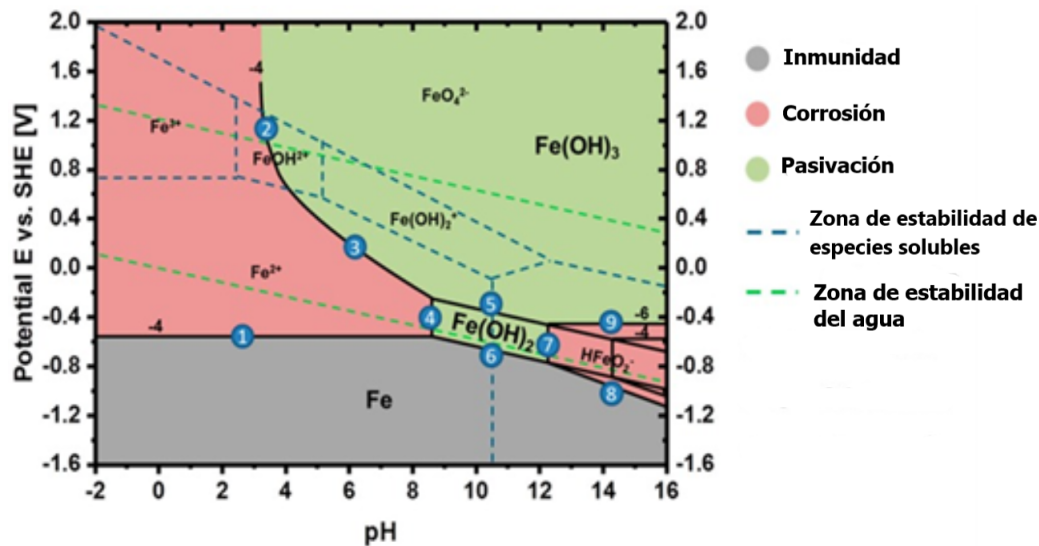


Figura 1: Ejemplo del diagrama de Pourbaix del Fe mostrando las diferentes regiones y sus principales especies químicas en medio acuoso.

Utilizando los diagramas de Pourbaix como herramienta, es posible crear las condiciones apropiadas para proteger los aceros contra la corrosión. No obstante, también es fundamental comprender los mecanismos por los que el acero se corroe, la rapidez con la que ocurre este fenómeno y las condiciones termodinámicas en las que es viable dicho proceso.

1.3. Cinética de la corrosión.

Dado que la termodinámica solamente permite determinar si un proceso es espontáneo o no, es imprescindible incorporar la cinética para obtener una referencia sobre la rapidez de corrosión de un material. El cálculo de esta rapidez requiere el conocimiento de la densidad de corriente involucrada en el proceso y la ecuación de Butler-Volmer (Dickinson y Wain, 114-145). Esta ecuación proporciona una expresión de dicha cantidad en función del potencial eléctrico. En la literatura, se encuentra documentada de diversas formas, con diferentes nombres y coeficientes. Esta ecuación establece la relación entre el potencial eléctrico y la densidad de corriente, y a partir de ella, se pueden derivar las conocidas relaciones llamadas *Curvas de polarización*.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_C n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (4)$$

Donde: i_0 es la densidad de corriente de intercambio [A/m^2], α_A y α_C son los coeficientes de transferencia de carga anódica y catódica adimensionales respectivamente, n es el número de electrones implicados en la reacción, F es la constante de Faraday [C/mol], η es el sobrepotencial [V] ($\eta = E - E_{eq}$), R es la constante de los gases [$J/molK$] y T es la temperatura [K].

Las curvas de polarización se componen de dos ramas: una rama anódica y otra rama catódica. La rama anódica se relaciona con la disolución del metal y la correspondiente reacción de oxidación, proporcionando información sobre los cambios que sufre el material metálico durante la reacción electroquímica. Por otro lado, la rama catódica se asocia con la reacción de reducción que ocurre cuando un agente oxidante del electrolito se reduce sobre la superficie metálica. De hecho, pueden ocurrir cuatro reacciones catódicas diferentes en electrolitos acuosos (Reacciones 1a, 1b, 2a y 2b).

- Medio ácido sin aire: Reacción 1a.
- Medio ácido con aire: Reacción 2b
- Medio neutro/básico sin aire: Reacción 1b
- Medio neutro/básico con aire: Reacción 2a

Para calcular la rapidez de corrosión de un material, se pueden emplear técnicas electroquímicas, como la extrapolación de las curvas de Tafel o la Resistencia a la polarización lineal (Machado Duque).

A modo de ejemplo, consideremos dos metales diferentes: el primer metal, designado como M1, tiene un potencial de corrosión de -0.76 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), mientras que el segundo metal, M2, posee un potencial de corrosión de -0.45 V vs ENH. Al conectar ambos metales en un mismo electrolito, el metal M1 desplazará el potencial del metal M2 hacia valores más negativos, quedando dentro del rango de -0.45 a -0.76 V vs ENH (Criado et al.).

1.4. Mecanismos de corrosión del acero en concreto reforzado.

La corrosión húmeda del acero se produce principalmente debido a la presencia de agua en su entorno. A pesar de que el acero está rodeado de concreto en todas direcciones, el agua es capaz de penetrar hacia el interior del concreto hasta alcanzar al acero. En este punto, el oxígeno desempeña un papel importante, ya que actúa como agente oxidante para corroer el hierro metálico. Dos razones principales se pueden identificar como las causas de la pérdida de estas capas protectoras.

- *Presencia de cloruros.*

Como se mostró en la Figura 1, el hierro forma una capa protectora de $Fe(OH)_3$ cuando se encuentra en un entorno alcalino con un pH superior a 7 y un potencial eléctrico superior a -0.4 V vs SHE (Siglas en inglés de Electrodo Normal de Hidrógeno). El concreto que recubre al acero posee un pH alcalino debido al $Ca(OH)_2$ utilizado en su fabricación, alcanzando valores de hasta 12 unidades de pH. Esto favorecerá la formación de esta capa protectora, la cual evitará la degradación del acero, incluso en un ambiente húmedo.

Sin embargo, los cloruros tienen la capacidad de degradar la capa protectora de $Fe(OH)_3$ que se forma en la superficie del acero. Una vez que esta capa se ve comprometida, el oxígeno puede acceder al acero desprotegido, lo que da lugar a la corrosión. Este fenómeno suele resultar en corrosión por picaduras en el acero, lo que hace que sea difícil identificar los lugares donde se ha producido y la profundidad que ha avanzado.

Los cloruros pueden transportarse a través del concreto mediante diversos mecanismos:

- **Difusión:** Este proceso se debe a una diferencia de concentraciones entre el interior del concreto y su superficie.
- **Transporte a través de agua con cloruros disueltos:** Esto puede ocurrir a través del agua que se mueve hacia el interior del concreto por capilaridad o al estar en contacto con un flujo continuo de agua que penetra en el concreto (Bastidas y Zapico).

En última instancia, el agua se convierte en el principal medio de transporte para los iones cloruro dentro del concreto, ya que sin la presencia de agua, la movilidad de estos iones se ve significativamente reducida.

- *Carbonatación del concreto (CO_2).*

La carbonatación del concreto ocurre cuando el CO_2 presente en el ambiente penetra en la matriz del concreto y comienza a reducir el pH de la matriz. Este aumento en la acidez provoca que la capa pasiva de $Fe(OH)_3$ sea menos estable. Cuando el pH desciende por debajo de 4, como se muestra en la Figura 1 del diagrama de Pourbaix del Fe, se promueve la formación de la especie iónica Fe^{2+} (E. Vidaud e I. Vidaud, 21-23).

En la Figura 2 se presenta un diagrama de flujo que ilustra cómo se origina la corrosión en este material compuesto. Es evidente que ambas causas (la carbonatación y la presencia de cloruros) conducen a la disolución de la capa pasiva de $Fe(OH)_3$. Posteriormente, con la presencia de oxígeno y agua, se desencadena el proceso de corrosión del acero en el interior del concreto.

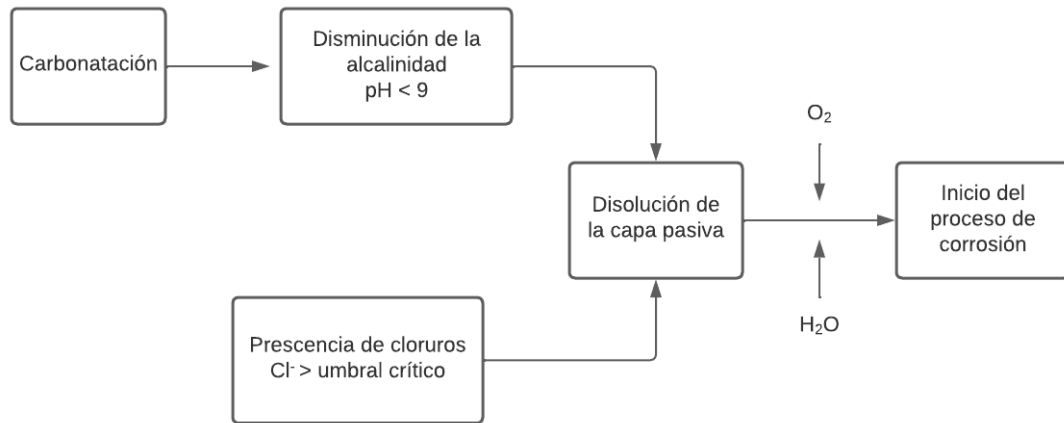


Figura 2: Diagrama de flujo de las causas del proceso de corrosión del concreto reforzado.

Por otro lado, en la Figura 3 se presenta un esquema del sistema de interés y cómo se desarrolla la corrosión en el concreto reforzado. En este esquema, se representa una barra de acero rodeada de concreto desde una perspectiva bidimensional frontal. En este tipo de sistemas, se observa un fenómeno conocido como *Corrosión por aireación diferencial*. Este tipo de corrosión ocurre cuando existen diferentes niveles de oxigenación en un material continuo. En el esquema, se supone que existe un mayor nivel de oxigenación en la parte derecha de la barra de acero, lo que provoca que esta zona del acero funcione como cátodo, mientras que la zona izquierda del acero (donde el nivel de oxigenación es menor) actúa como ánodo. Cuando se establece esta pareja de electrodos, se inicia la transferencia de electrones del cátodo al ánodo a través del acero, lo que provoca la oxidación del acero en las zonas cercanas al ánodo, generando la Reacción 3 y la formación de iones $(OH)^-$ en las zonas cercanas al cátodo. Debido a que la matriz de concreto tiene un pH alcalino y existe presencia de oxígeno, se produce la Reacción 2a.

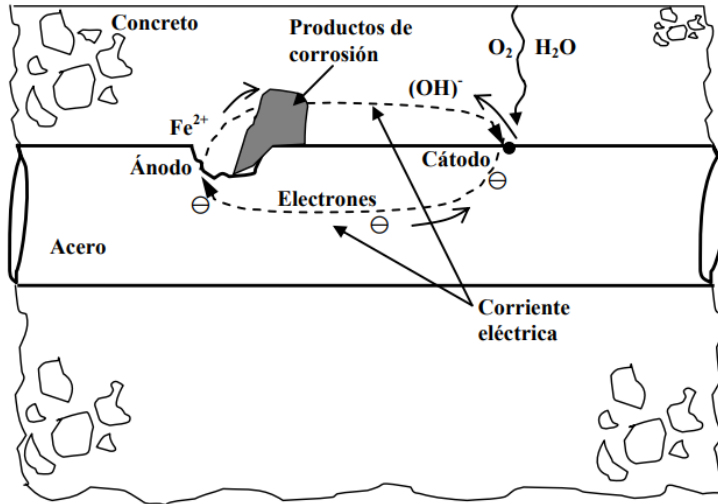


Figura 3: Esquema simplificado de la celda electroquímica de corrosión. (González Díaz)

Estas dos especies, el dióxido de carbono y los iones cloruro, representan las principales amenazas para las capas protectoras del acero en el concreto. Si bien este trabajo se centra en el análisis numérico de la protección catódica de una pieza de acero, es esencial contextualizar el desarrollo del modelo físico utilizado para validar los resultados de las simulaciones. Como se detallará posteriormente, el modelo físico considera un electrodo de acero sumergido en un medio electrolítico que emula la estructura alcalina del concreto.

1.5. Protección catódica como medida de protección del acero.

Después de abordar las principales causas de corrosión en el acero del concreto reforzado, procedemos a discutir las estrategias para su protección, en particular, la protección catódica. A lo largo de la historia, dada la frecuencia del problema de corrosión, se han ideado y desarrollado diversas alternativas para combatirla. La **protección catódica** es una de las soluciones más empleadas en la actualidad y se basa en la manipulación del sistema de modo que el metal que se pretende proteger funcione como cátodo en una celda de corrosión. Este objetivo se logra polarizando catódicamente al metal de interés y manteniéndolo en la zona de inmunidad, según lo indican sus respectivos diagramas de Pourbaix (Alter y Mestres, 150). Para la protección de estructuras de acero, existen dos métodos de protección catódica ampliamente utilizados: el método de corriente impresa y el uso de ánodos de sacrificio. Estos dos enfoques se prefieren por su capacidad de ser instalados, controlados y mantenidos sin necesidad de desmontar la estructura (Parthiban et al., 3329-3335).

El método de corriente impresa implica la conexión eléctrica de la estructura que se desea proteger a una fuente de energía que establece una corriente a través de dicha estructura, generando una diferencia de potencial que no depende de los metales involucrados. En contraste, al emplear ánodos de sacrificio, no se requiere una fuente de alimentación conectada que genere esa corriente. Solo es necesario montar el sistema y conectar el ánodo al acero mediante un cable conductor. La selección del ánodo debe basarse en la serie elec-

troquímica. La Figura 1 enumera equilibrios comunes de metales junto con sus respectivos potenciales de reducción (Giudice y Pereyra). Para seleccionar adecuadamente los ánodos de sacrificio, es fundamental que cumplan con las siguientes características.

1. Tener un buen rendimiento eléctrico [A/h kg].
2. Se debe corroer de forma generalizada.
3. Debe ser de un material de fácil adquisición y capaz de moldearse en diferentes formas y tamaños.
4. Debe de tener un costo accesible, de modo que resulte viable económicamente.

Equilibrio	d.d.p. (Voltios)	Equilibrio	d.d.p. (Voltios)
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	-2,34	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 e^-$	-0,277
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2 e^-$	-1,75	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	-0,230
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$	-1,61	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	-0,136
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^-$	-1,05	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	-0,126
$\rightarrow Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,762	$H_2 \rightleftharpoons H^{2+} + 2 e^-$	$\pm 0,000$
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 e^-$	-0,71	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,345
$\rightarrow Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	-0,441	$Ag \rightleftharpoons Ag^{1+} + 1 e^-$	+0,800
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 e^-$	-0,402	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+1,42

Tabla 1: Serie electroquímica de metales comunes, donde se muestra el equilibrio asociado y la diferencia de potencial.

1.6. Celdas electroquímicas.

En el campo de la electroquímica, se denomina **celda** a la región del universo donde ocurre un fenómeno electroquímico. Las celdas electroquímicas se pueden clasificar en dos grandes grupos: las **celdas galvánicas** y las **celdas electrolíticas**. En ambos tipos de celdas, se conectan dos metales mediante un cable conductor y se ponen en contacto con un electrolito que cierra el circuito. La principal diferencia entre estos dos tipos de celdas radica en que la celda galvánica puede generar energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas espontáneas, mientras que la celda electrolítica requiere una fuente de energía externa para impulsar reacciones electroquímicas no espontáneas. Un ejemplo claro de ambos casos se encuentra en las baterías recargables. Cuando se utilizan para suministrar energía a un dispositivo, ocurre un proceso químico espontáneo que genera energía. Sin embargo, cuando la batería se agota, es necesario conectarla a una fuente de energía eléctrica para que ocurra el proceso inverso, que no es espontáneo.

En la Figura 4, se muestra un ejemplo de una celda galvánica sencilla en la que el ánodo de zinc se oxida, liberando iones Zn^{+2} en el electrolito de su semicelda, mientras que los

iones Cu^{+2} de la semicelda del cobre se reducen y se adhieren al cátodo. Este proceso permite la generación de energía eléctrica.

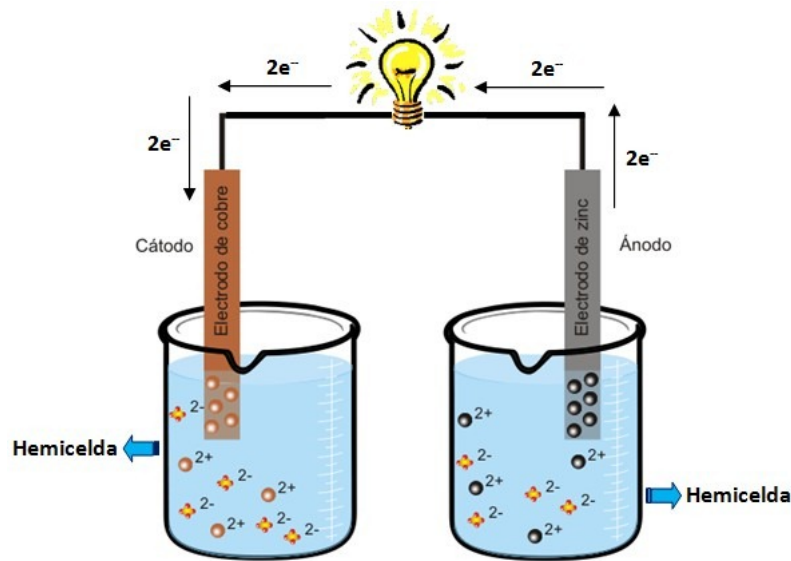


Figura 4: Ejemplo de una celda galvánica común con cátodo de Cu y ánodo de Zn.

1.7. Minicelda Electroquímica.

En los últimos años, se han desarrollado herramientas capaces de realizar mediciones electroquímicas de forma local. Una de estas herramientas es la minicelda Ibendorfamp;Co, que se asemeja a un lápiz y cuya punta se coloca sobre la superficie metálica donde se realizará la medición. A través de esta punta, se libera electrolito, y en el extremo opuesto se conecta un potenciostato. Esta minicelda puede realizar mediciones en un período de 2 a 3 minutos. El sistema se configura como se muestra en la Figura 5, donde se observa el electrodo de referencia de calomel saturado en el interior del cilindro, el contraelectrodo de platino en forma de alambre que rodea al electrodo de referencia, la conexión al potenciostato y la punta de la pipeta donde se realiza la medición. Según la página de *Ibendorf* (Ibendorfamp;Co: <http://www.ibendorf.com/ecminicell.html>), la mini celda es capaz de lo siguiente:

- Caracterizar rápidamente el comportamiento de Densidad de corriente-Potencial de un material metálico de diferentes tamaños y formas en laboratorios o campo.
- Evaluación rápida y sencilla de recubrimientos.
- Determinar potenciales de revelado para ataque electrolítico en preparaciones metalográficas.

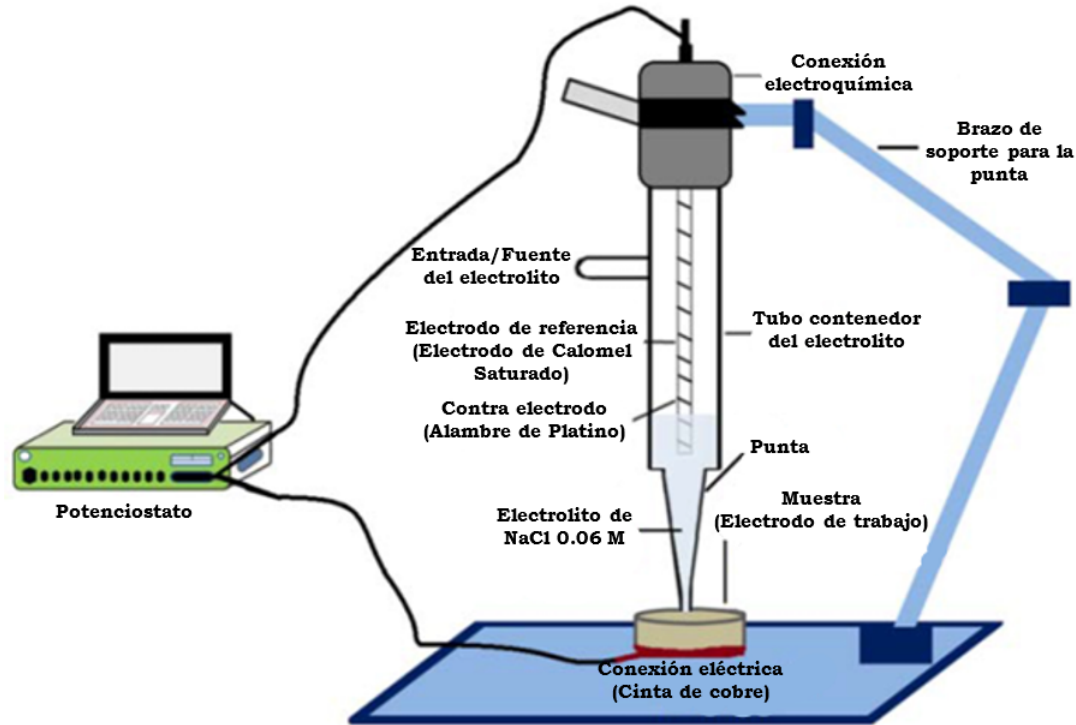


Figura 5: Esquema ilustrativo de las partes y de cómo se monta la mini celda (Gambaro et al.)

La punta de la minicelda se coloca ligeramente sobre la superficie del electrodo de trabajo donde se desea realizar la medición. Posteriormente, el electrolito dentro de la minicelda desciende y entra en contacto con el electrodo de trabajo. Esta pequeña gota de electrolito conecta tanto al electrodo de trabajo como al electrodo de referencia (de calomel saturado) y al contraelectrodo (alambre de platino), lo que permite realizar la medición únicamente en el punto donde se establece el contacto entre el electrodo de trabajo y la gota de electrolito. Una vez completada la medición deseada, se limpia la zona, se inyecta más electrolito y se puede realizar una nueva medición en otro punto con una nueva gota de electrolito renovado.

Este tipo de celda posibilita la realización de mediciones electroquímicas con una alta precisión en áreas de exposición de dimensiones milimétricas. Permite la elaboración de perfiles a lo largo de una estructura e incluso la detección de componentes sensibles a la corrosión dentro de un material.

2. Hipótesis y Objetivo.

Hipótesis.

Los gradientes de concentración en electrolitos gelificados son despreciables cuando se tienen sistemas escalados en un modelo que utiliza la ecuación de Laplace como ecuación gobernante y el uso de curvas de polarización como condiciones de frontera en las superficies metálicas reaccionantes.

Objetivo.

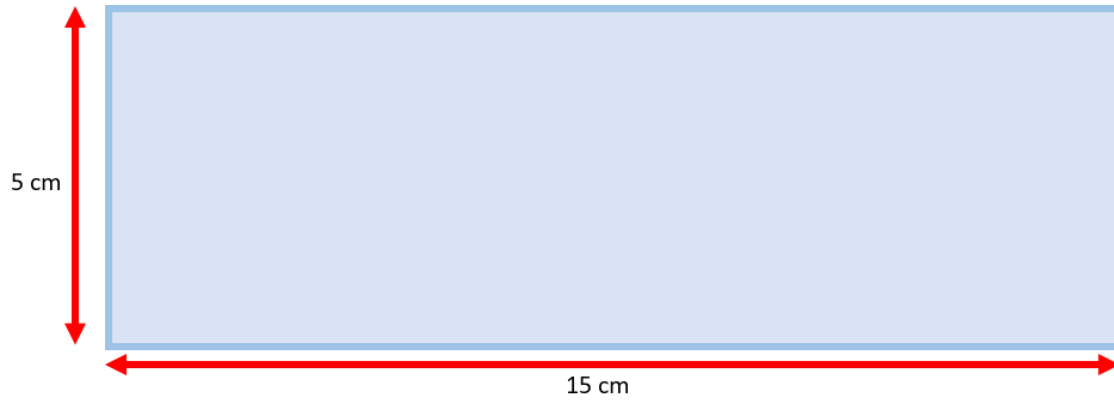
Mediante el método de los elementos finitos aproximar la solución a la Ec. de Laplace utilizando polinomios que describen curvas de polarización como condiciones de frontera para calcular el efecto que una perturbación eléctrica produce sobre el fenómeno de la corrosión de un electrodo de acero de bajo carbono.

3. Metodología de trabajo.

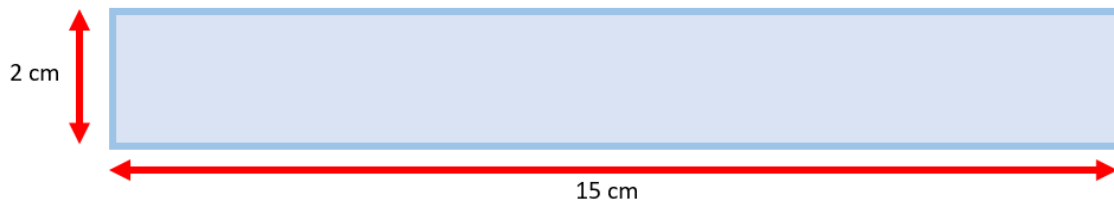
3.1. Experimentación cualitativa: Modelo Físico cualitativo.

Para entender y visualizar el efecto de un campo eléctrico sobre una estructura de acero se desarrolló un modelo físico cualitativo capaz de simular este efecto a pequeña escala. El modelo consiste en la réplica de una celda galvánica que tiene un cátodo de acero de bajo carbono de 5 cm de largo y 5 mm de diámetro y un ánodo de sacrificio de zinc (99.9%) con forma de placa de 4 cm de altura y un electrolito neutro sólido hecho con Agar-Agar y cloruro de sodio, para asegurar una buena conductividad. Posteriormente, se adicionó indicador universal de pH, el indicador universal consiste en una mezcla de etanol, azul de timol, rojo de metilo, azul de bromotimol, fenolftaleína, hidróxido de sodio y agua destilada, lo que permite observar cambios de coloración en diferentes niveles de pH para poder observar la formación de iones OH^- en las vecindades del acero y la acidificación en las vecindades del zinc. Con esta mezcla de indicadores se presentan tonos rojizos a niveles de pH ácidos ($0 < pH < 3$), tonos verdes a niveles de pH neutros ($5 < pH < 8$) y tonos azules/violetas a niveles de pH alcalinos ($10 < pH < 14$). Se decidió utilizar un electrolito en gel por múltiples razones, primeramente porque se ha demostrado que el uso de hidrogeles en el campo de la corrosión está aumentando (Montoya et al., 1259-1269; Ortiz-Ozuna et al., 141-969) debido a que ofrecen muchas ventajas para diferentes aplicaciones. Los hidrogeles son materiales poliméricos que son capaces de absorber agua, aumentando su volumen y manteniendo su forma. El uso de estos geles en mediciones electroquímicas ha sido evaluado y comparado con electrolitos líquidos mostrando su aplicabilidad como sustituto de los segundos. Por otra parte, se ha demostrado (Kang y Hwang, 9706-9713), que los electrolitos gelificados tienen propiedades similares a los sistemas acuosos, así como también tiene coeficientes de difusión similares, reduce la convección y no afecta la reversibilidad de la transferencia de carga en las reacciones de los electrodos. Además, la experiencia ha demostrado que las capacitancias de doble capa en el electrodo son equivalentes a aquellos en diferentes electrolitos acuosos. Estas características hacen del gel un medio muy interesante para validar simulaciones sobre procesos de corrosión, primeramente porque la evolución de algunas especies químicas puede ser capturada visualmente mediante el uso de un indicador universal de pH. Por otra parte, como se verá en la Sección 3.2, al utilizar electrolitos gelificados junto con una minicelda electroquímica es posible medir valores locales de potenciales sobre la superficie de los electrodos del sistema. Finalmente, existen determinadas aplicaciones en donde un electrolito gelificado resulta mucho más natural que un electrolito líquido. Este sistema se montó dentro de una celda de vidrio rectangular

de 15 cm de largo, 2 cm de ancho y 5 cm de alto, así como se muestra en las Figuras 6 (a) y (b). Se realizó una prueba donde se tenía una barrera de alta resistividad en medio de los dos electrodos y otra donde no se tenía esta barrera. En ambas pruebas se utilizó el mismo ánodo a una misma profundidad de inmersión. En la Figura 7 se observa el modelo montado en cada uno de los casos.

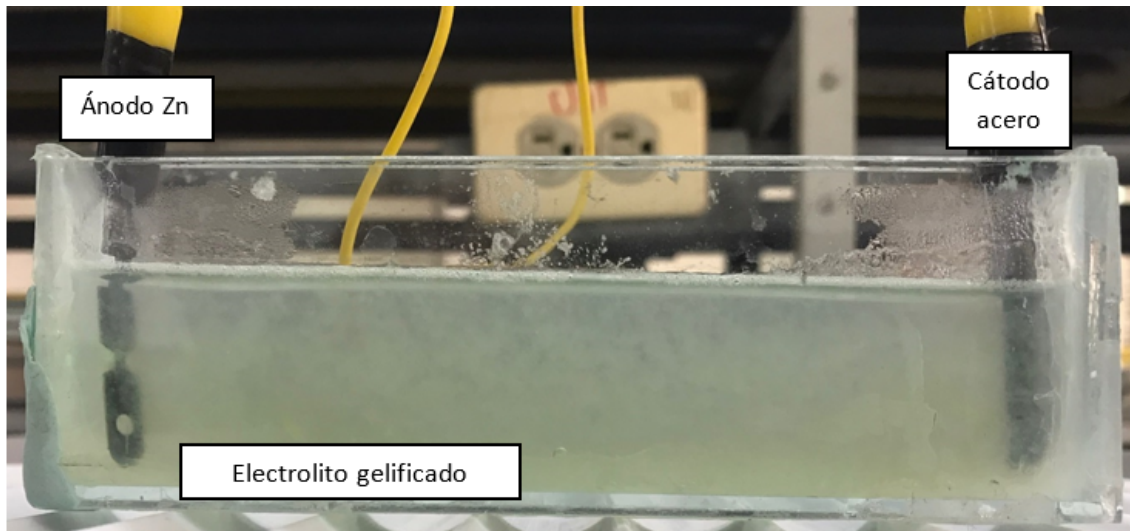


(a) Celda de vidrio donde se montó el modelo físico, perspectiva frontal.

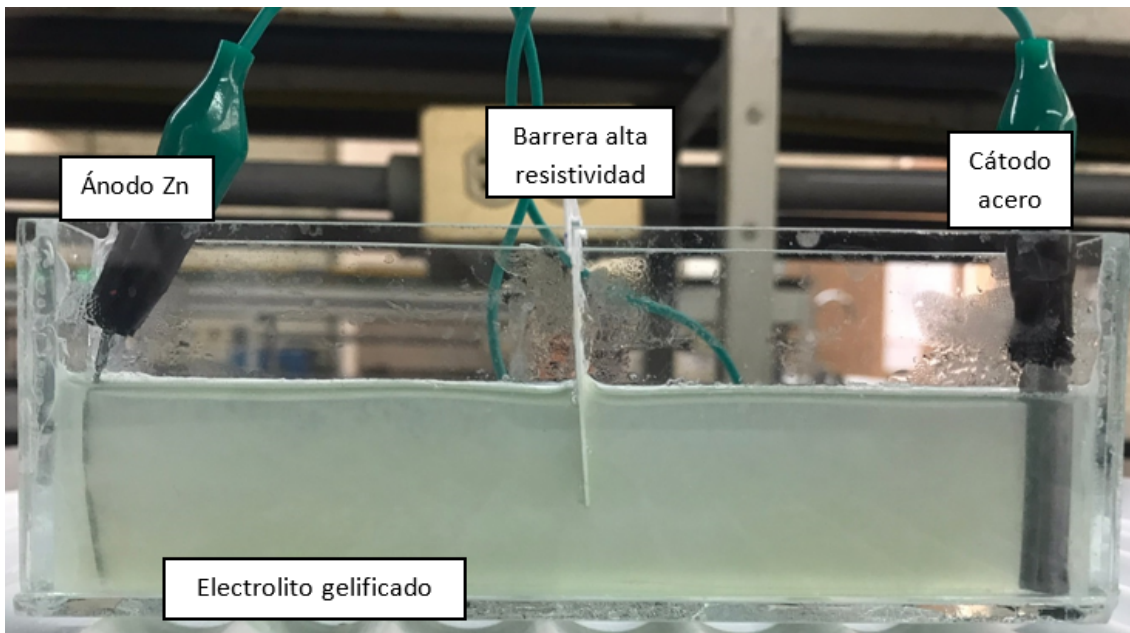


(b) Celda de vidrio donde se montó el modelo físico, perspectiva superior.

Figura 6: Esquema ilustrativo de las dimensiones y geometría del modelo físico.



(a) Modelo físico montado sin barrera de alta resistividad.



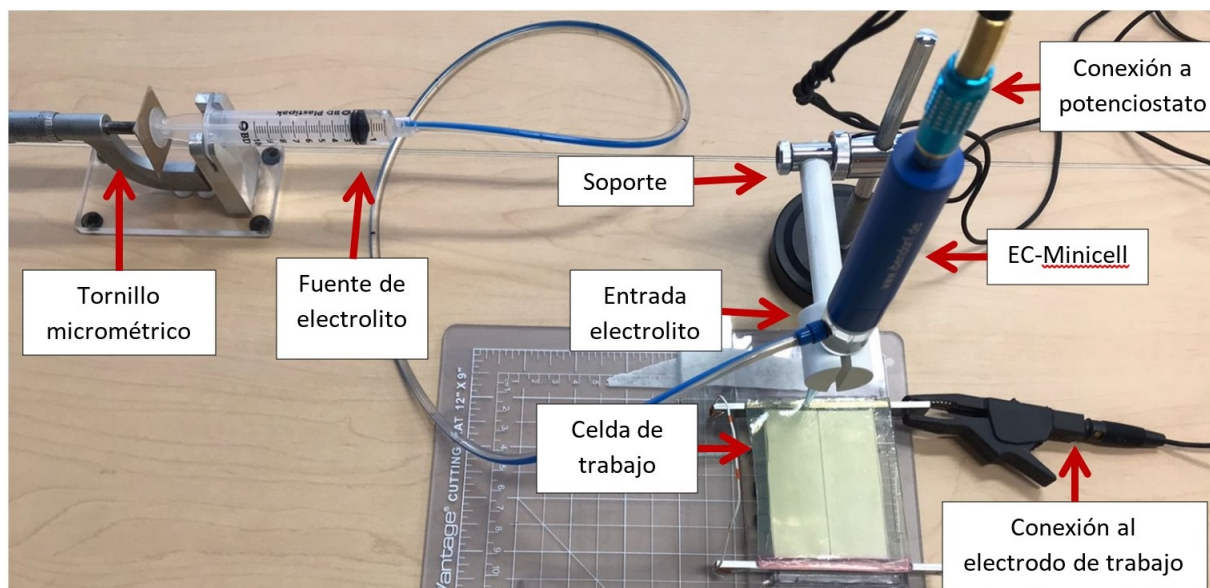
(b) Modelo físico montado con barrera de alta resistividad.

Figura 7: Modelo físico montado utilizando un electrolito en gel con indicador de pH. Caso con barrera física de alta resistividad y sin barrera.

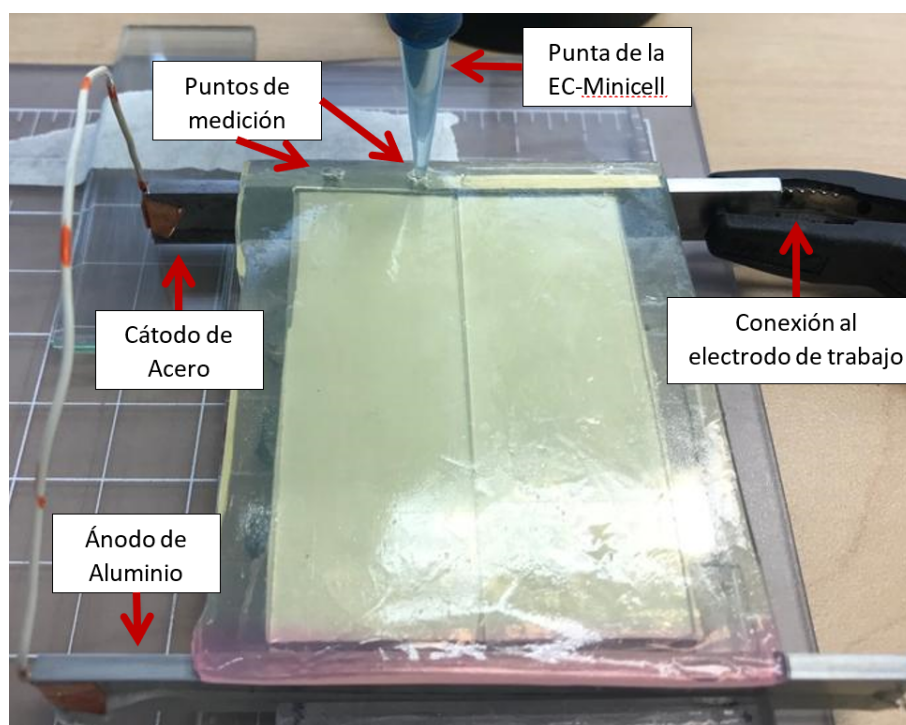
3.2. Experimentación cuantitativa: Pruebas con minicelda.

Se diseñó un experimento para corroborar los resultados que se obtendrían por simulación utilizando una minicelda electroquímica. Se utilizó un electrolito de NaCl a 0.06 M, un electrodo de trabajo de acero 1018 y ánodos de sacrificio de aluminio, magnesio y zinc. El área de exposición fue de 0.57 mm^2 restringida por la boquilla de la minicelda por donde descendía el electrolito y hacía contacto con la superficie del acero. Para conectar el cátodo de acero al ánodo de sacrificio se utilizó un cable de cobre y cinta de cobre para

adherirlo, se utilizó un electrolito en gel de la misma concentración de NaCl e indicador de azul de timol para poder observar variaciones de pH durante el proceso. En la Figura 8 (a) se muestra cómo se montó el sistema de la minicelda y en la Figura 8 (b) se observa con más detalle la punta de la minicelda y cómo esta se colocaba en orificios que se hacían en el gel para que la punta pueda llegar hasta la superficie del cátodo de acero, libere una gota de electrolito y se pueda realizar la medición.



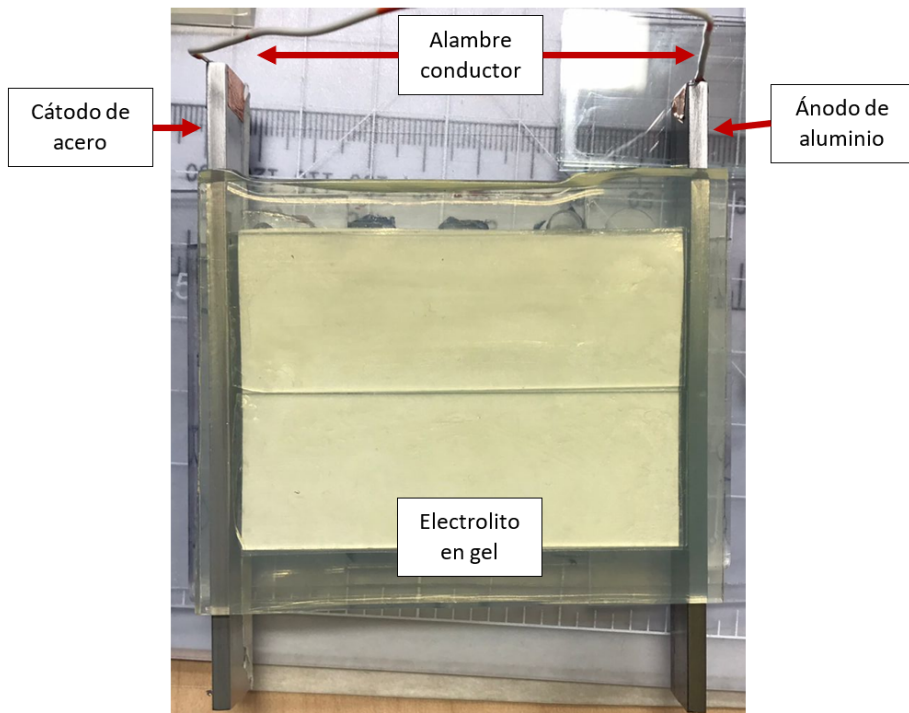
(a) Sistema montado completo.



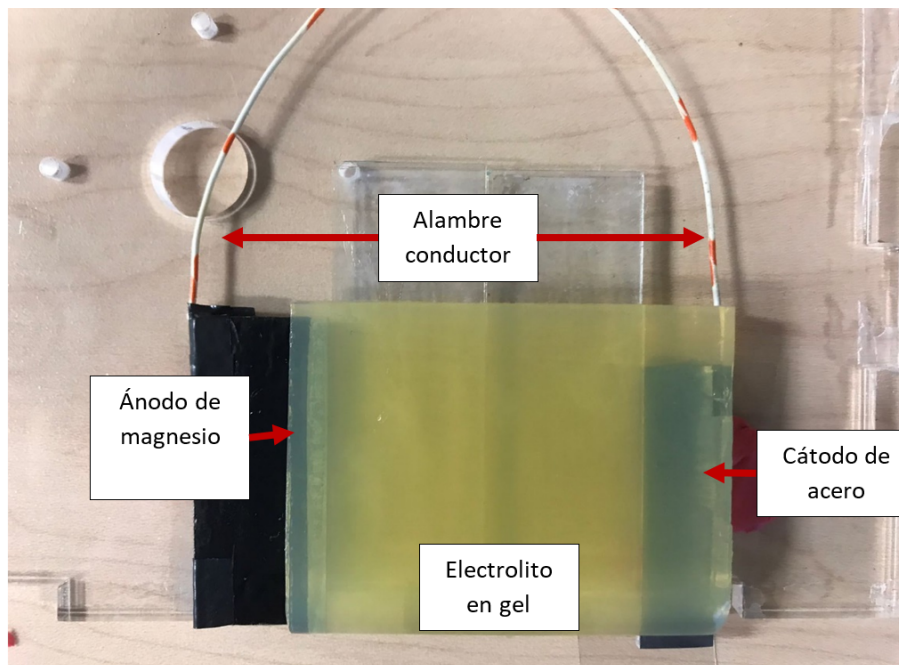
(b) Acercamiento a la punta de la minicelda cuando se toma la medición.

Figura 8: Configuración de la minicelda utilizada para la medición.

En la Figura 9 (a) se muestra el acomodo de la celda de trabajo para acero y ánodo de aluminio. En la Figura 9 (b) se muestra el acomodo de la celda de trabajo para acero con ánodos de zinc y magnesio, se utilizaron dos tipos de celdas diferentes debido a la geometría de los electrodos disponibles, sin embargo, se procuró mantener el área de exposición de los ánodos y la distancia entre electrodos igual para todos los casos.



(a) Celda de trabajo uno, utilizada para el ánodo de aluminio.



(b) Celda de trabajo dos, utilizada para los ánodos de zinc y magnesio.

Figura 9: Fotografías de las dos celdas utilizadas para la experimentación, manteniendo una distancia de 8 cm entre electrodos.

3.2.1. Mediciones de Conductividad y pH.

Una vez concluido el experimento y realizado las mediciones de potencial sobre el acero, se tomó el electrolito en gel y se seccionó en pequeños trozos de gel para medir su pH y conductividad. Las mediciones se realizaron con los dispositivos LAQUAtwin pH-22 y LAQUAtwin EC-33 respectivamente (HORIBA). Para realizar estas mediciones se cortaron porciones del electrolito en gel y se colocaban en los dispositivos de medición, tal y como se muestra en la Figura 10 asegurando que el gel esté en contacto con los sensores del dispositivo (puntos negros) y presionando el botón de "MEASURE". Antes de utilizar estos dispositivos se calibraron según sus estándares para obtener una medición confiable. Los electrolitos se seccionaron como se muestra en la Figura 27 donde se representan los trozos de gel con sus respectivos valores. (Ruiz-Garcia et al., 142-227)



Figura 10: Esquema representativo del dispositivo utilizado para realizar las mediciones de pH. Para las mediciones de conductividad se utilizó un dispositivo similar.

3.3. Discretización de dominios.

Antes de definir el modelo matemático se simplificaron y discretizaron los dominios de trabajo (las geometrías de los sistemas propuestos con el modelo físico), generando dos casos diferentes con condiciones específicas en cada uno.

Como dominio se consideró un plano específico simulando el electrolito y fue delimitado por fronteras activas (ánodo y cátodo) e inertes (fronteras electrolito-aire y electrolito vidrio). En dicho dominio se calculó la distribución de potenciales.

El código para generar las geometrías fue escrito en archivos de texto, después se convirtieron a la extensión .GEO y finalmente fueron cargadas en el software libre Gmsh-4.10.1 (Sitio web: <https://gmsh.info>) para generar el mallado en 2D del dominio seleccionado. Se ajustó una malla más fina en las zonas cercanas a los electrodos y más gruesa a lo largo del electrolito. Las geometrías ya malladas se guardaron como archivos .MSH y posteriormente fueron convertidos en archivos .xml para poder ser utilizados en el código de simulación numérica. En la Figura 11 se ejemplifican las mallas creadas. En la frontera del lado derecho se ubica el cátodo de acero, por esa razón se ajustó la malla para que fuera más fina en esa región. En la zona media se encuentra una barrera física de alta resistividad que interrumpe la continuidad del electrolito. Finalmente en la esquina superior izquierda se encuentra el ánodo de sacrificio sumergido 2 mm, también se refinó la malla en el área cercana a este electrodo ya que son las intercaras metal/electrolito las partes más relevantes del sistema en las que se desea conocer el potencial eléctrico con mejor definición.

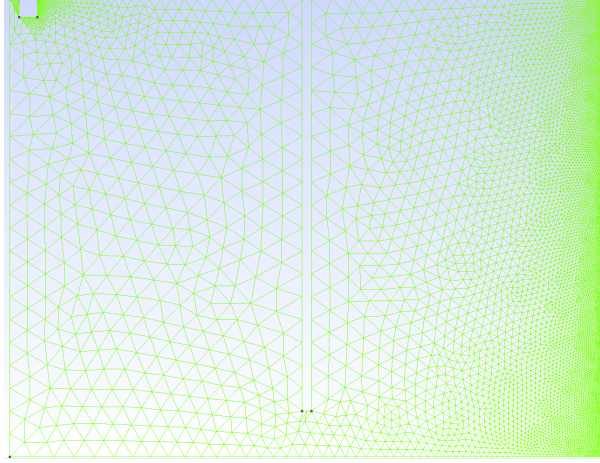


Figura 11: Ejemplo del mallado del caso que incluye una barrera de alta resistividad con un cátodo de acero en el lado derecho y un ánodo en el lado izquierdo.

3.4. Modelo matemático.

Una estrategia recurrente que se emplea para conocer la solución de un modelo matemático es el uso de los **métodos numéricos**, cuyo objetivo es aproximar la solución del conjunto de ecuaciones planteadas en el modelo. La razón de dicha aproximación es que la solución exacta muchas veces es difícil, y otras tantas imposible, de obtener.

Por otra parte, el método del **Elemento Finito** es una herramienta numérica que surgió en el año 1960 que básicamente consiste en discretizar el dominio en un número finito de elementos, sobre los cuales se resuelven ecuaciones y se obtienen soluciones particulares que describen el comportamiento en cada elemento. Este método resulta funcional ya que entre mayor sea el número de elementos que se utilicen, más se aproximará a la continuidad del sistema y la solución numérica estará más cerca de la solución buscada (Guerrero et al., 49-55).

En este trabajo se utilizará la ecuación de Laplace aplicada al potencial eléctrico para simular el efecto de campos eléctricos sobre la polarización de electrolitos y estructuras de acero (Segundo). La forma generalizada de la ecuación de Laplace es la Ec 5.

$$-\nabla \cdot k \nabla \phi = 0 \quad (5)$$

Donde, ∇ es el gradiente, k es la conductividad eléctrica del electrolito y ϕ es el potencial eléctrico en el electrolito. Esta ecuación se puede simplificar a la ecuación 6 cuando la conductividad del medio (k) es constante.

$$-k \Delta \phi = 0 \quad (6)$$

Considerando ahora que $\nabla^2 = \Delta$ siendo Δ el operador laplaciano. Esta ecuación se deduce de las ecuaciones de Nernst-Planck como se resume a continuación. La ecuación de Nernst-Planck para la especie i se representa por la Ec. 7.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i^T + R_i \quad (7)$$

En donde N_i^T es el flux total de la especie i y R_i es la rapidez de generación de la especie i debido a reacciones químicas. Por otra parte, el flux total de especies químicas tiene tres contribuciones como se muestra en la Ec. 8.

$$N_i^T = N_i^C + N_i^D + N_i^M \quad (8)$$

En donde N_i^C es el flux por convección de la especie i ($N_i^C = C_i V$), N_i^D es el flux por difusión de la especie i ($N_i^D = D_i \nabla C_i$) y N_i^M es el flux por migración de la especie i ($N_i^M = Z_i F C_i U_i \nabla \phi$)

Entonces al sustituir la Ec. 8 en la Ec. 7, multiplicar por la constante FZ_i y sumar las contribuciones de todas las especies se obtiene directamente la Ec. 9.

$$\frac{\partial \Sigma F Z_i C_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \Sigma F Z_i (C_i V - D_i \nabla C_i - Z_i F C_i U_i \nabla \phi) + \Sigma F Z_i R_i \quad (9)$$

En donde:

F es la constante de Faraday.

Z_i es la carga de la especie i .

ϕ es el potencial en el electrolito.

t es el tiempo.

V es la velocidad del fluido.

U_i es la movilidad de la especie i .

C_i es la concentración de la especie i .

D_i es el coeficiente de difusión de la especie i .

Además, suponiendo que el principio de electroneutralidad (Ec. 10) se satisface en el electrolito, es posible considerar a la suma del producto de la carga eléctrica de la especie i por concentración de la especie i como cero, debido a que el electrolito no se cargará eléctricamente en ningún lugar.

$$\Sigma C_i Z_i = 0 \quad (10)$$

Simultáneamente, sabiendo que la conductividad de un electrolito se define según la Ec. 11.

$$\Sigma U_i Z_i F C_i = k \quad (11)$$

entonces se obtiene la simplificación descrita por la Ec. 12.

$$0 = \nabla \cdot \Sigma F Z_i D_i \nabla C_i - \nabla \cdot k \nabla \phi + \Sigma F Z_i R_i \quad (12)$$

Si adicionalmente se considera que no existen reacciones químicas ($R_i = 0$) y que tampoco existen gradientes de concentración importantes en el electrolito ($\nabla C_i \approx 0$) entonces se llega a la ecuación de Laplace (Ec. 5). Para simplificar aun más este problema, se resolverá esta ecuación en dos dimensiones únicamente.

$$-k \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (13)$$

3.4.1. Esquemas de los sistemas y condiciones de frontera.

A continuación, en esta sección se mostrarán esquemas para señalar las fronteras y condiciones que se tienen en el sistema modelado. En las Figuras 12 y 13 se muestran representaciones esquemáticas del sistema incluyendo condiciones de frontera. Las corrientes en las fronteras tanto del cátodo como del ánodo fueron aproximadas por polinomios que representan a la rama catódica y anódica, respectivamente, de la curva de polarización de cada material en el medio utilizado. Es importante mencionar que estas curvas de polarización fueron obtenidas de la literatura (Soliz y Cáceres, 5673-5693 y Tang et al., 313-318). Por otra parte, según la ley de Ohm la corriente se define como la derivada del potencial respecto a la normal multiplicada por la conductividad del medio, por lo que la condición de frontera definida en las superficies metálicas activas se expresaron según la Ec. 14 (Montoya et al., 1806-1812; Benavides Parra et al.).

$$-\kappa \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}} = A\phi^3 + B\phi^2 + C\phi + D \quad (14)$$

En donde A, B, C y D son constantes que se obtienen del ajuste de curvas de polarización experimentales a funciones polinómicas.

Las paredes aisladas del sistema y la barrera de alta resistividad se consideran eléctricamente aisladas, por lo que sobre ellas se define la Ec. 15.

$$-\kappa \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (15)$$

Por último, no está de más repetir que dentro del dominio/electrolito (Ω) se resolvió la Ecuación 6.

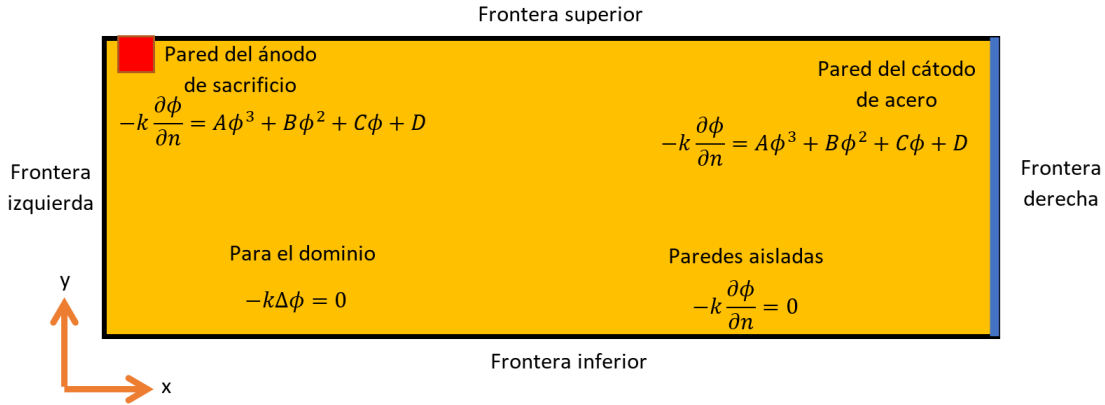


Figura 12: Esquema del sistema sin barrera estudiado en 2 dimensiones (X, Y). Donde el ánodo se presenta de color rojo y el cátodo de color azul.

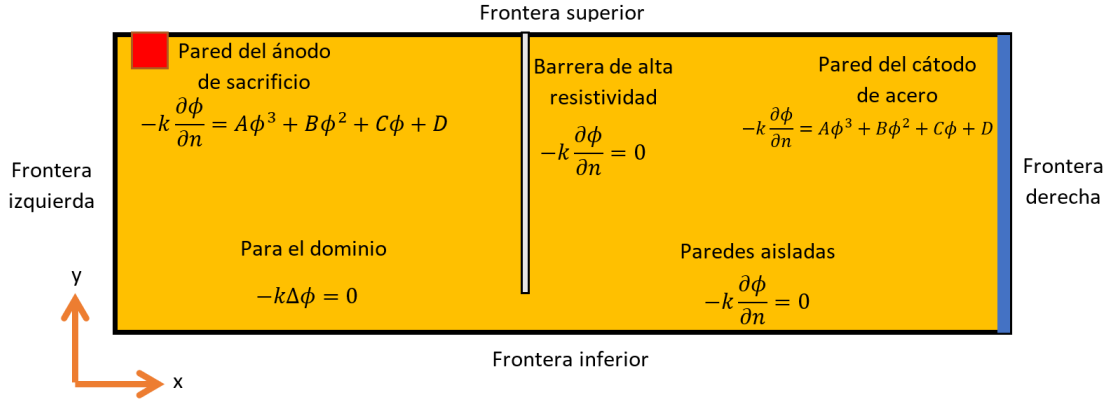


Figura 13: Esquema del sistema con barrera de alta resistividad, representada de color blanco, estudiado en 2 dimensiones (X, Y). Donde el ánodo se presenta de color rojo y el cátodo de color azul.

Finalmente, se utilizó un código computacional desarrollado en Python el cual simula el campo de potenciales en el electrolito. Este código utilizó las geometrías generadas en Gmsh como dominios y como condiciones de frontera se utilizaron ecuaciones que simulan las curvas de polarización de acero en electrolitos de diferentes concentraciones tomadas de la literatura. De igual manera se procedió con las curvas de los diferentes materiales anódicos utilizados en este trabajo. Así pues, se modificaron los siguientes parámetros en este código:

- La configuración del sistema: Ubicaciones de los ánodos, dimensiones de los ánodos y presencia de una barrera de alta resistividad.
- Las ecuaciones referentes a las curvas de polarización de los electrodos.
- La conductividad del electrolito.

Las curvas de polarización de las Figuras 14 y 15 fueron obtenidas de la literatura, se buscaron curvas con diferentes concentraciones de NaCl para el acero y ánodos de magnesio, aluminio y zinc. Se utilizó la página web WebPlotDigitizer (<https://apps.automeris.io/wpd/>) para digitalizar las imágenes de las curvas de polarización, se establecieron los dominios y los rangos de cada curva y se mapearon los valores de potencial y densidad de corriente a partir del gráfico de dichas curvas.

Posteriormente, los datos obtenidos fueron graficados en Excel y se construyó una interpolación polinómica, las funciones polinómicas obtenidas fueron ingresadas al modelo matemático como **Condiciones de frontera tipo Robin** ubicadas en las superficies del cátodo y del ánodo respectivamente.

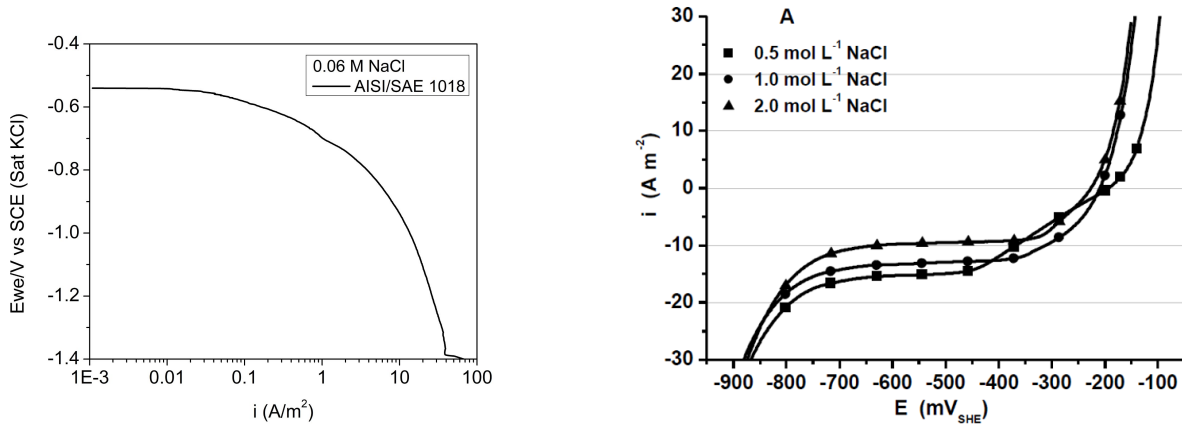
Cátodo	Polinomio	R^2
Acero 0.06 M	$i = 27.501\phi^3 + 133.14\phi^2 + 126.16\phi + 33.717$	0.9997
Acero 0.5 M	$i = 192.76\phi^3 + 519.47\phi^2 + 479.56\phi + 136.42$	0.984
Acero 1.0 M	$i = 425.19\phi^3 + 1107.1\phi^2 + 954.4\phi + 259.1$	0.9744
Acero 2.0 M	$i = 308.57\phi^4 + 1445.8\phi^3 + 2314\phi^2 + 1553.1\phi + 365.89$	0.9927

Tabla 2: Polinomios catódicos utilizados en la simulación con sus respectivos coeficientes de determinación. Donde i es la densidad de corriente y ϕ es el potencial eléctrico en el electrolito.

Ánodo	Polinomio	R^2
Al AA7075	$i = 6.894\phi^5 + 1813.5\phi^4 + 2316.4\phi^3 + 787.36\phi^2 + 235.18\phi + 139.16$	0.999
Al Puro	$i = 4444.1\phi^5 + 21725\phi^4 + 41304\phi^3 + 37737\phi^2 + 17012\phi + 4210.6$	0.9975
Mg	$i = 663.07\phi^2 + 2809.2\phi + 2723$	0.9966
Mg 0.06 M	$i = 13725\phi^5 + 101277\phi^4 + 297705\phi^3 + 435727\phi^2 + 317589\phi + 92266$	0.9989
Zn	$i = 1.339\phi^4 + 4.2796\phi^3 + 5.2267\phi^2 + 3.2723\phi + 1.0192$	0.9997

Tabla 3: Polinomios anódicos utilizados en la simulación con sus respectivos coeficientes de determinación. Donde i es la densidad de corriente y ϕ es el potencial eléctrico en el electrolito.

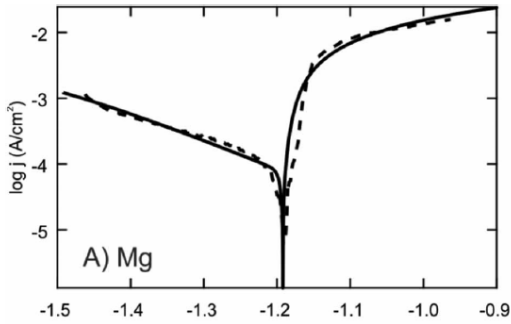
Finalmente, se utilizó el programa libre ParaView (<https://www.paraview.org>) para representar amigablemente las soluciones y graficar perfiles de potencial en la superficie del electrodo de acero.



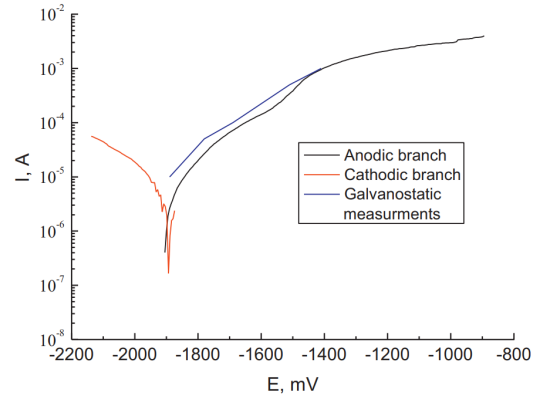
(a) Curva de polarización catódica de acero 1018 a 0.06 M de NaCl obtenida experimentalmente.

(b) Curvas de polarización de un acero al carbono AISI 1020 a diferentes concentraciones de NaCl .

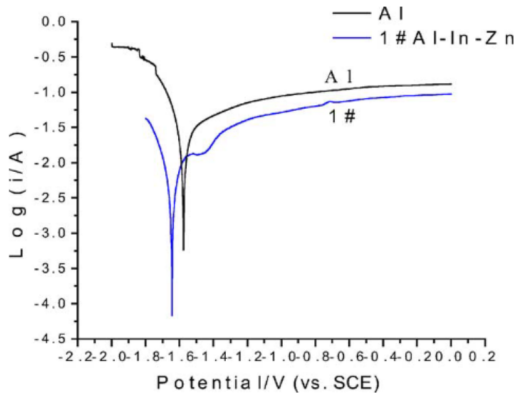
Figura 14: Curvas de polarización para el cátodo de acero a diferentes concentraciones. La curva (a) se utilizó para simular la experimentación realizada y las curvas (b) se utilizaron para simular el efecto de diferentes variables que no pudieron ser validadas experimentalmente. (Soliz y Cáceres, 5673-5693)



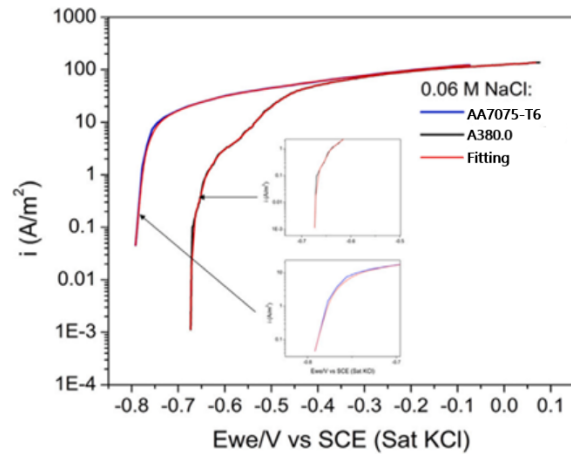
(a) Curva de polarización de magnesio utilizada para simular los efectos de diferentes variables.



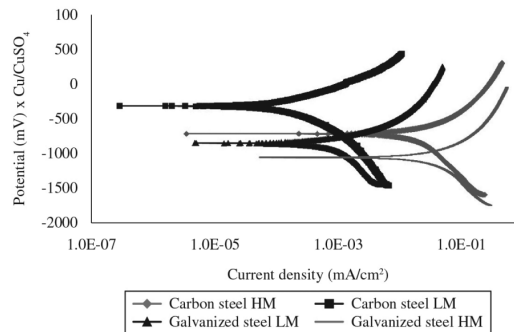
(b) Curva de polarización de magnesio utilizada para simular el caso experimental.



(c) Curva de polarización de Aluminio, se consideró solamente la curva de Al puro para simular los efectos de diferentes variables.



(d) Curva de polarización de aluminio utilizada para simular el caso experimental. Se utilizó la de AA7075-T6.



(e) Curvas de polarización de acero galvanizado en zonas de alta humedad y baja humedad, para este trabajo se utilizó la de baja humedad (Galvanized steel LM).

Figura 15: Curvas de polarización para diferentes materiales anódicos. Las referencias de cada curva en orden son: (a)=(Stephens et al., E3675); (b)=(Montoya et al., 1807-1811); (C)=(Tang et al., 313-318); (d)=(Ruiz-Garcia et al., 142-227); (e)=(Pereira et al., 563-568)

4. Resultados.

En esta sección, primero se presentarán los resultados del modelo físico cualitativo, posteriormente los resultados cuantitativos obtenidos de manera experimental y finalmente los resultados del modelo matemático.

El modelo físico cualitativo muestra visualmente los efectos que tienen las barreras de alta resistividad en el electrolito y en la protección del acero. Para el modelo físico cualitativo se presentan imágenes descriptivas que ejemplifican el fenómeno que está ocurriendo de forma visual.

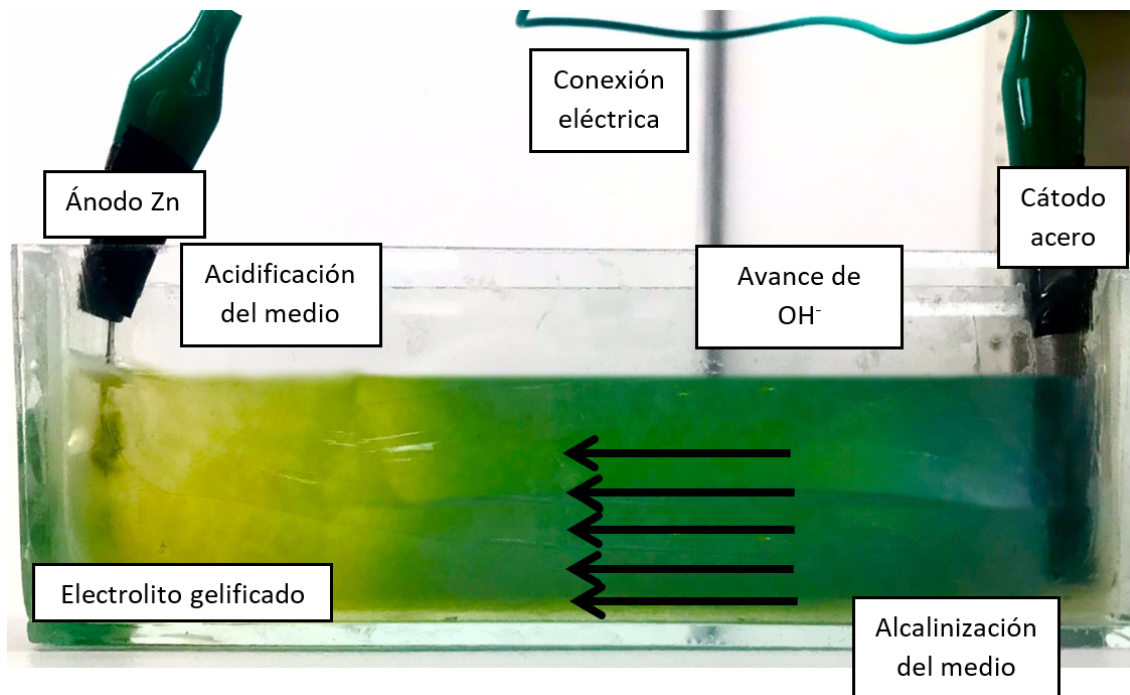
Los resultados cuantitativos representan los gradientes de potencial sobre la superficie del acero, los cuales fueron medidos utilizando la mini celda. Para los resultados experimentales cuantitativos se presentan imágenes de las celdas utilizadas y gráficas de potenciales medidos sobre la superficie del acero, además de gradientes de pH y conductividad en el electrolito en gel.

Se simularon diferentes casos para evaluar los efectos de la existencia de barreras físicas de alta resistividad en el electrolito, el efecto de la composición de tres ánodos de sacrificio, el efecto de la concentración del electrolito, el efecto de la conductividad del electrolito y el efecto de la posición del ánodo de sacrificio respecto al acero. De esta manera, se podrán comparar los resultados experimentales con los simulados para validar el uso de este modelo para aplicaciones futuras en la industria.

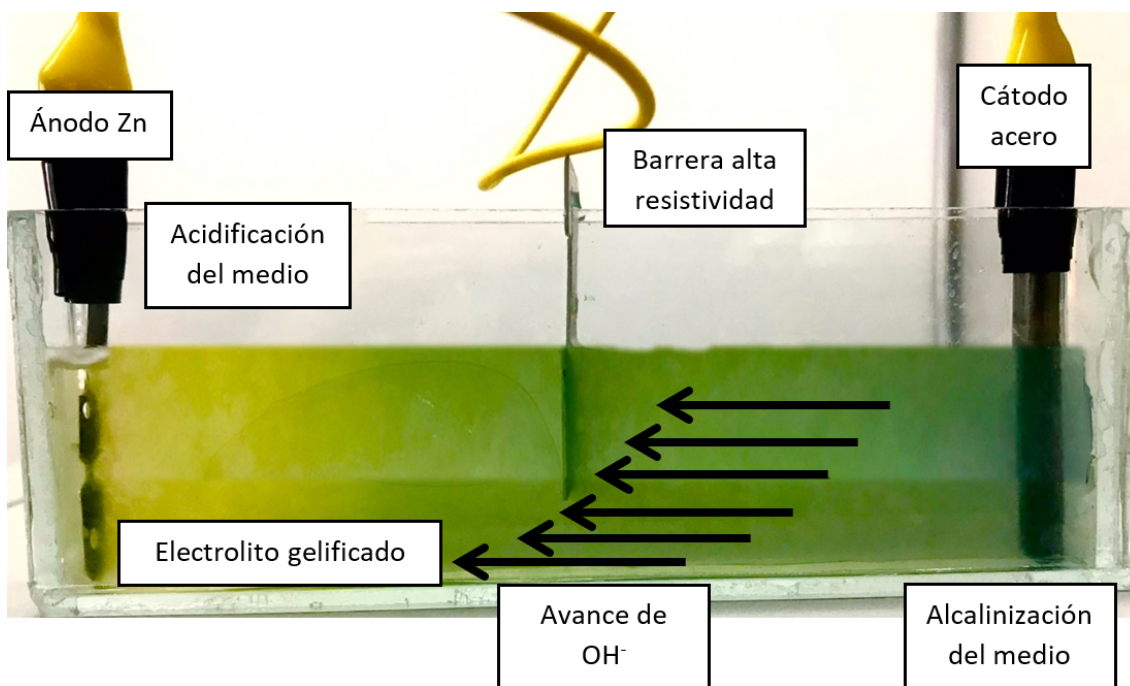
Para el modelo matemático se presentan imágenes de la distribución de potenciales utilizando una misma escala, para así resaltar visualmente el efecto de las variables antes mencionadas. Al final de la sección se procede con la discusión de dichos resultados. Todos los potenciales se presentan respecto al electrodo de $Cu/CuSO_4$.

4.1. Resultados Cualitativos

Los resultados obtenidos con el modelo físico mostrado en la Figura 7 se presentan a continuación. En la Figura 16 (a) se puede observar cómo se acidificó la zona alrededor del ánodo de zinc, ya que se pasó de la coloración pasó de verse verde a verse amarillenta, este cambio de color se puede apreciar gracias al indicador de pH que se adicionó a la preparación del electrolito. Por otro lado, en la Figura 16 (b) se muestra el resultado del avance de la formación de iones OH^- cuando existía una barrera de alta resistividad eléctrica. A ambas imágenes se les modificó el brillo, contraste y saturación para hacer más visible los cambios de color. La zona donde se incrementó el pH debido a la formación de iones OH^- y reducción de O_2 se presenta de color azulado, mientras que la zona donde no ha llegado este avance se presenta de color amarillo y verde. Se puede observar cómo la coloración azul avanza por la parte baja de la celda, debido a que el cátodo se encontraba mejor protegido por la parte baja de la celda y produjo mayor cantidad de iones OH^- según lo indica la reacción de reducción del oxígeno (Reacción 2a). Se debe recordar que en ambos casos el ánodo de zinc se encontraba sumergido 4 cm, sin embargo, por la coloración y perspectiva parece cortado en la Figura 16 (a).



(a) Acidificación del medio en los alrededores del ánodo de zinc.



(b) Avance de la coloración del agar debido a la formación de iones OH^- .

Figura 16: Resultados del modelo físico para el caso donde no se tenía una barrera de alta resistividad entre electrodos (a) y cuando se tenía una barrera en el electrolito (b).

4.2. Resultados Cuantitativos.

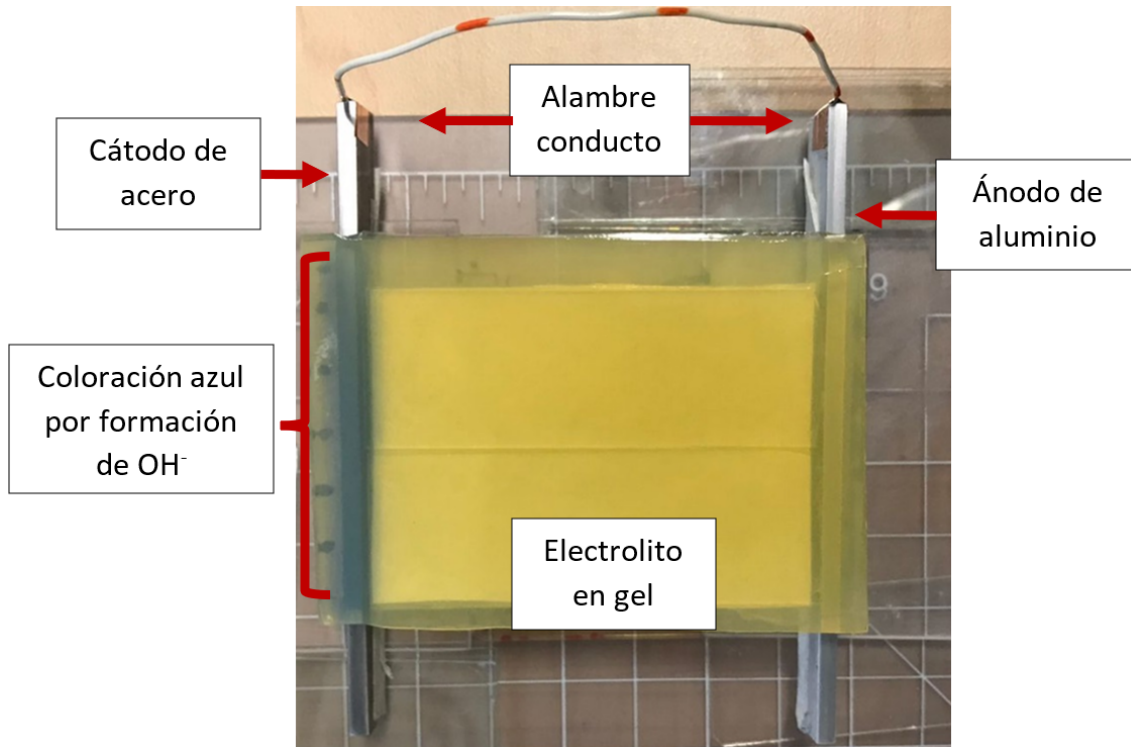
Los resultados que se presentarán a continuación serán los experimentos realizados con la mini celda mostrada en la Figura 5. Se utilizó un electrolito de NaCl a una concentración de 0.06 M, se preparó un electrolito en gel con esta misma concentración y con azul de timol (0.1 mL de indicador por cada 10 mL de electrolito) para observar cambios de coloración de pH. Una vez montado todo el sistema, se dejó actuar durante una hora, para que el sistema alcanzara el equilibrio. Una vez alcanzado este punto se retiró un pequeño cilindro de gel sobre la superficie del acero, utilizando una jeringa, para posteriormente introducir la punta de la mini celda en dicho agujero y tomar las mediciones de potencial sobre la superficie del acero directamente. Se buscó tomar al menos tres puntos en cada prueba para poder observar una tendencia.

Para cada uno de los ánodos se realizaron dos casos, el primer caso tuvo un área de exposición de 150 mm^2 y el segundo caso tuvo un área de exposición de 15 mm^2 para observar la capacidad del ánodo de sacrificio de polarizar al acero, a continuación se presentan los casos de los tres materiales anódicos utilizados en este trabajo.

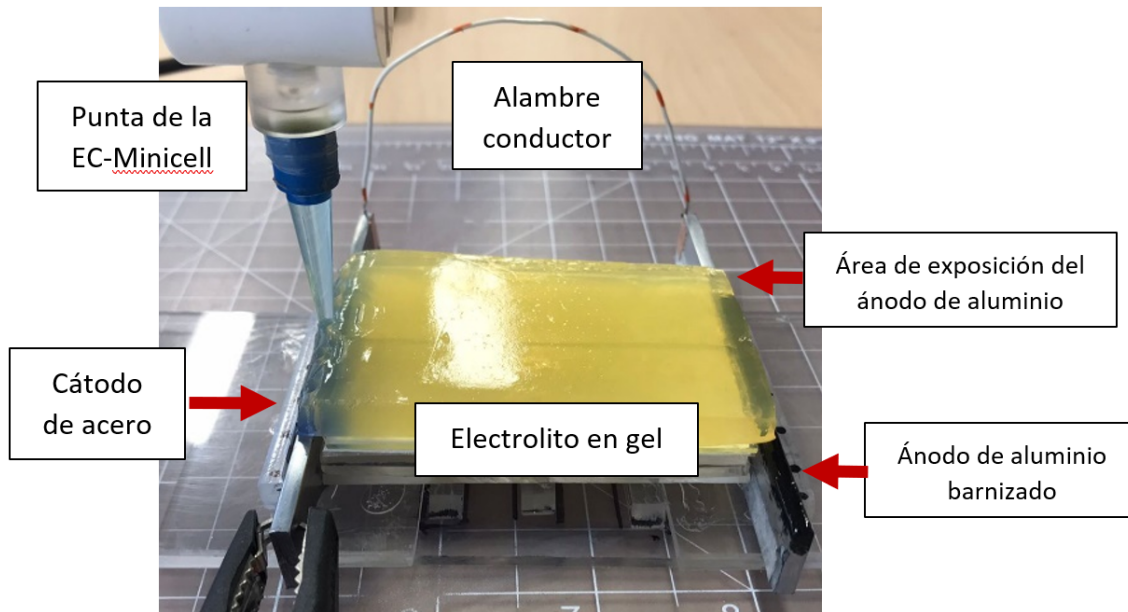
4.2.1. Casos del aluminio.

En esta subsección se describen los experimentos realizados con un ánodo de aluminio, se incluye un tercer caso único donde el electrolito en gel fue seccionado, haciendo contacto únicamente por una región específica.

En la Figura 17 (a) se observa el primer caso donde el aluminio tuvo el área de exposición completa. En la Figura 17 (b) se observa el segundo caso donde el aluminio fue cubierto con barniz para solo exponer una décima parte del área original usada en el primer caso.



(a) Caso con ánodo de aluminio con área de exposición completa.



(b) Caso con ánodo de aluminio con área de exposición reducida a una décima parte de la original mientras se toma la medición con la mini celda.

Figura 17: Primeros dos casos con ánodo de aluminio donde se modificó su área de exposición.

Finalmente se realizó un tercer caso donde se tenía el electrolito seccionado de forma que el paso de corriente iónica se restringiera a una sección en específico, tal como se muestra en la Figura 18.

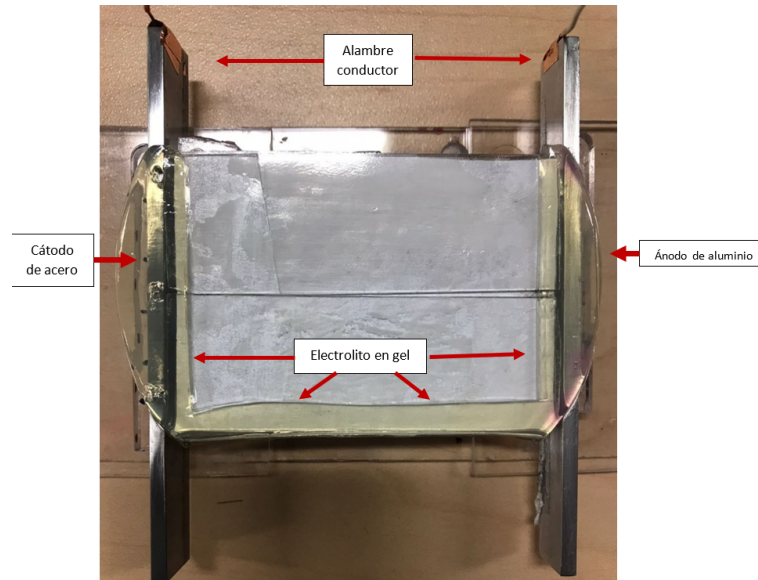
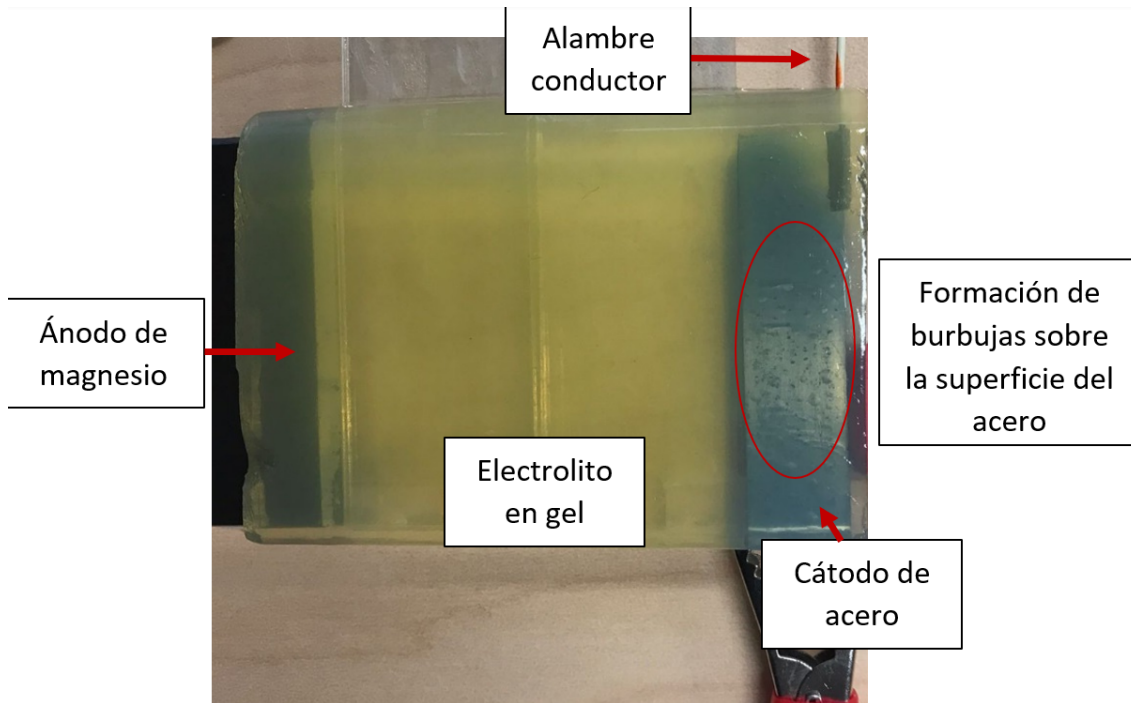


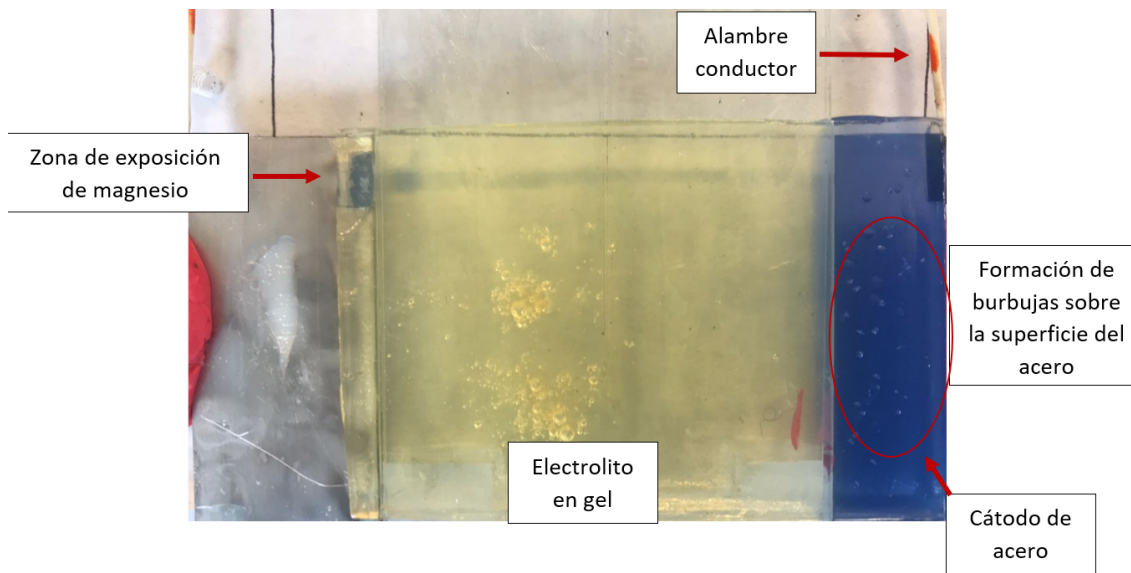
Figura 18: Caso donde el electrolito fue cortado, dejando solamente una sección para el paso de corriente iónica.

4.2.2. Casos del magnesio.

A continuación se presentan los dos experimentos realizados con ánodos de magnesio, el primer caso, donde el ánodo de magnesio fue tan largo como el cátodo de acero en el cual el agua se redujo formando burbujas sobre la superficie del acero tal y como se observa en la Figura 19 (a). El segundo caso se muestra en la Figura 19 (b) donde también hubo aparición de burbujas sobre la superficie del acero y debido a que en este caso el ánodo fue solo la décima parte del usado en el caso (a), se puede observar una severa oxidación del magnesio.



(a) Caso donde el magnesio está totalmente descubierto.



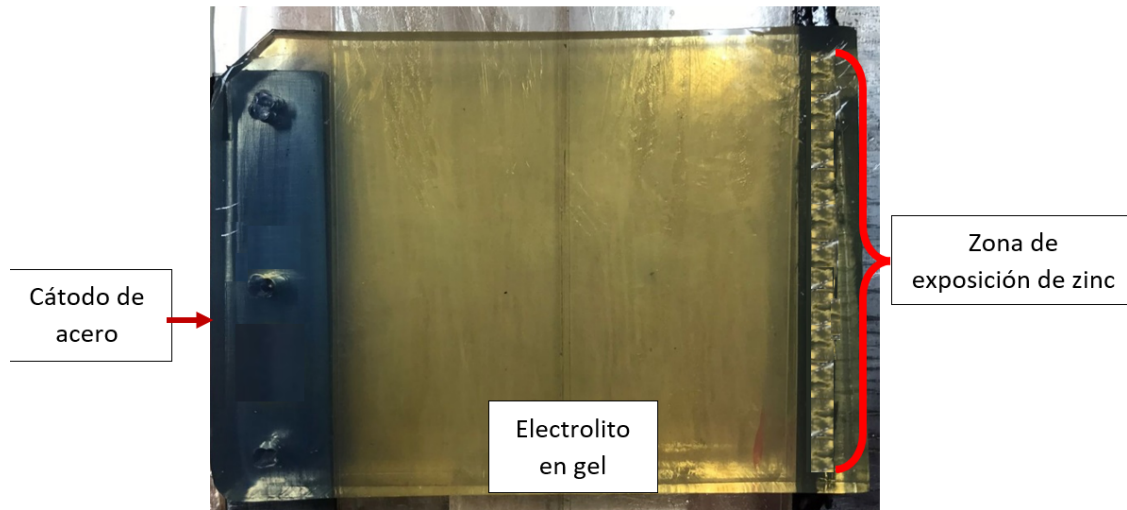
(b) Caso donde el magnesio está expuesto solamente una décima parte del área total.

Figura 19: Resultados con el ánodo de magnesio modificando el área de exposición del ánodo.

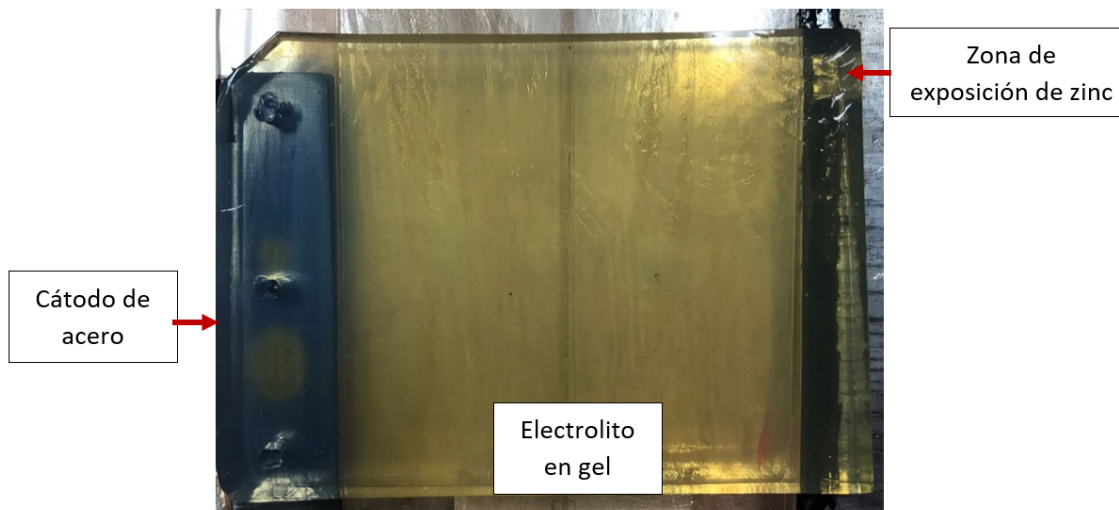
4.2.3. Caso del zinc.

Finalmente, en la Figura 20 (a) se muestra el caso cuando se tuvo únicamente una relación de cátodo/ánodo de 1:1. En la Figura 20 (b) se muestra el caso cuando se tuvo una relación de cátodo/ánodo muy grande. La zona sin pintar en el electrolito puede

deberse a un mal contacto entre el gel y la superficie metálica.



(a) Caso donde se dejó el área total del zinc descubierta.



(b) Caso donde se dejó solamente una sección del zinc descubierta.

Figura 20: Resultados con el ánodo de zinc modificando el área de exposición del ánodo.

4.3. Resultados numéricos.

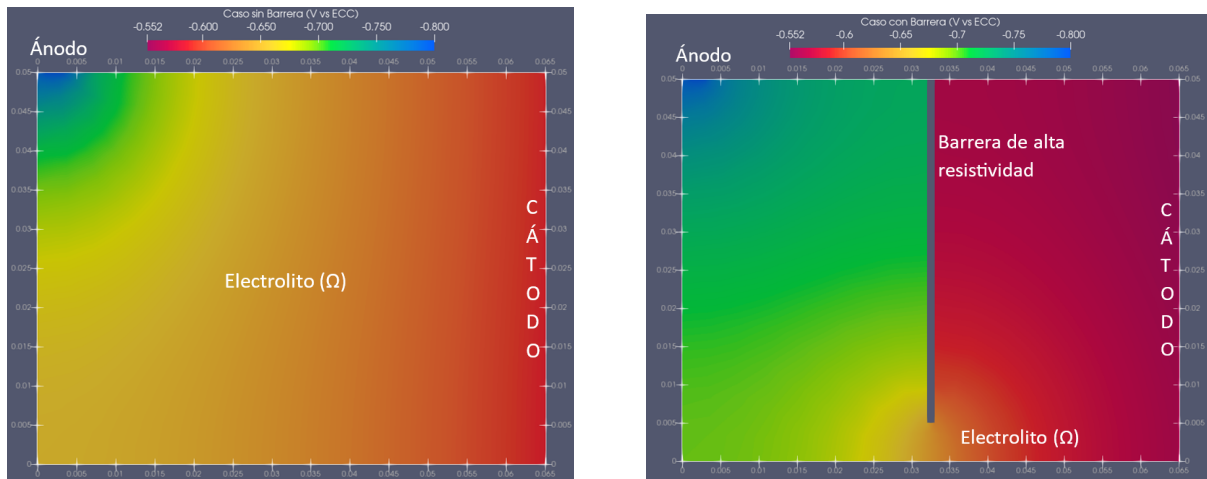
En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos de simulaciones usando los dominios mostrados en las Figuras 7 y 11, comparando los efectos de barreras físicas de alta resistividad en el electrolito, el material anódico, concentración del electrolito y posición del ánodo. Estos resultados muestran la distribución de potenciales en el electrolito con una escala de colores. Es importante aclarar que estos cálculos se realizaron utilizando las curvas de polarización que se muestran en las Figuras 14 (b) y 15 (a), (c) y (e); todas estas curvas fueron obtenidas de la literatura.

4.3.1. Efecto de barreras físicas de alta resistividad, dentro del electrolito, sobre el potencial del acero.

Primeramente, para destacar el efecto de las barreras se simularon casos similares al del modelo físico cualitativo de la Figura 7 (a) y (b). Se mantuvieron constantes la concentración del electrolito (0.5 M), la conductividad (3.6 S/m) y la posición del ánodo de zinc en la superficie del electrolito.

En las Figuras 21 (a) y (b) se observan las distribuciones obtenidas para dos sistemas diferentes que presentan electrolitos con y sin barreras de alta resistividad, respectivamente.

La escala se ha ajustado a un rango que va desde -0.80 a -0.552 [V vs $Cu/CuSO_4$], siendo los potenciales más negativos los de color azul y los menos negativos los de color rojo, los potenciales intermedios se representan en colores verdes, amarillos y anaranjados. Las zonas grises que atraviesan el electrolito representan las barreras aislantes.



(a) Distribución de potenciales sin barrera física de alta resistividad.

(b) Distribución de potenciales con barrera física de alta resistividad.

Figura 21: Comparación resultados de los casos con barrera física de alta resistividad y sin barrera.

4.3.2. Efecto de la composición del ánodo de sacrificio.

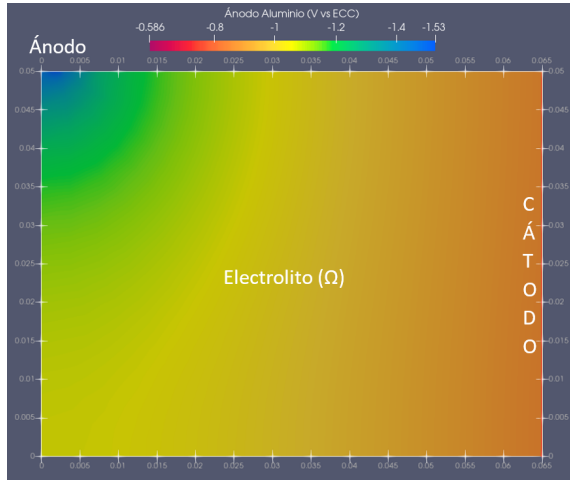
A continuación se presentan los resultados obtenidos al medir el efecto que tiene el material anódico en la protección del acero. Esta variable se introdujo en el código informático en forma de ecuaciones polinómicas que describen la rama anódica de las curvas de polarización de cada uno de los materiales anódicos utilizados en este trabajo. En esta ocasión, para no involucrar el efecto de otras variables no se consideraron barreras físicas.

Se tomaron en cuenta tres materiales como ánodo de sacrificio:

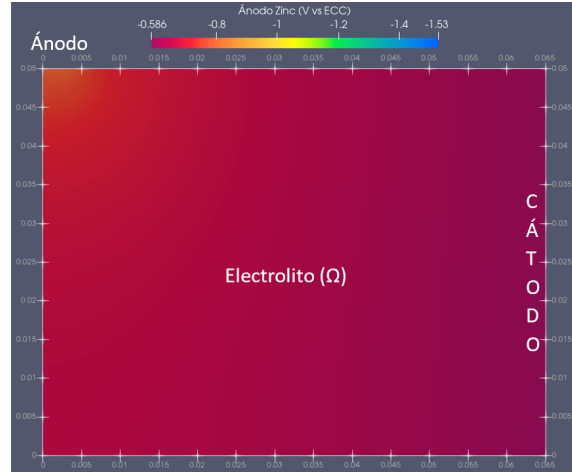
1. Aluminio.
2. Zinc.

3. Magnesio.

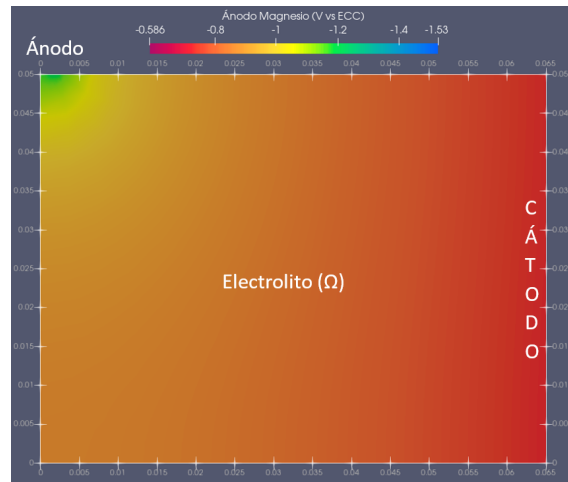
En las Figuras 22 (a), (b) y (c) se observan las distribuciones obtenidas en cada caso y a primera vista es posible apreciar una clara diferencia en la distribución de potenciales en las zonas cercanas al cátodo y a los ánodos.



(a) Distribución de potenciales sobre la superficie del acero cuando se usa un ánodo de Aluminio.



(b) Distribución de potenciales sobre la superficie del acero cuando se usa un ánodo de Zinc



(c) Distribución de potenciales sobre la superficie del acero cuando se usa un ánodo de Magnesio.

Figura 22: Distribución de potenciales para cada material anódico.

La escala se ha ajustado a un rango que va desde -1.53 a -0.586 [V vs $Cu/CuSO_4$], indicando en azul a los potenciales más negativos y en rojo a los menos negativos, los potenciales intermedios se representan de colores verdes, amarillos y anaranjados.

4.3.3. Efecto de la concentración del electrolito en los potenciales del acero.

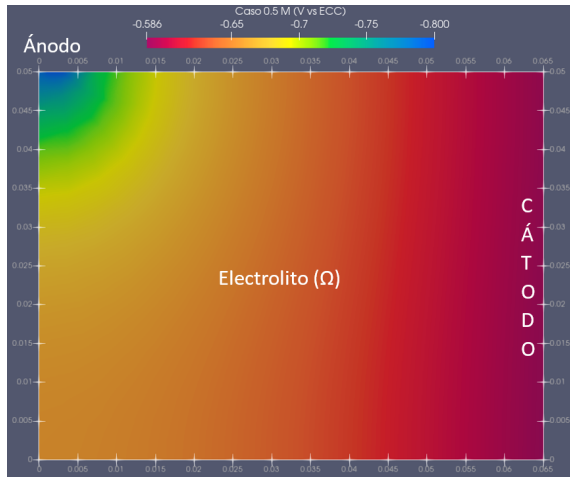
De manera similar a la subsección anterior, el efecto de la concentración se aplicó en el código en forma de ecuaciones polinómicas que describen el comportamiento de la curva catódica del acero para cada concentración y variando la conductividad del electrolito (κ) en la Ecuación 6.

Se utilizaron las siguientes concentraciones y conductividades para hacer los cálculos, debido a que estas dos variables están estrechamente relacionadas. Los valores de conductividad fueron aproximados a partir del cálculo de TDS (Total Dissolved Solids) (Lenntech) en el electrolito utilizando las concentraciones de las curvas de polarización como base para el cálculo y posteriormente se realizó la conversión a S/m para poder aplicarse en el código (SOFTWARE).

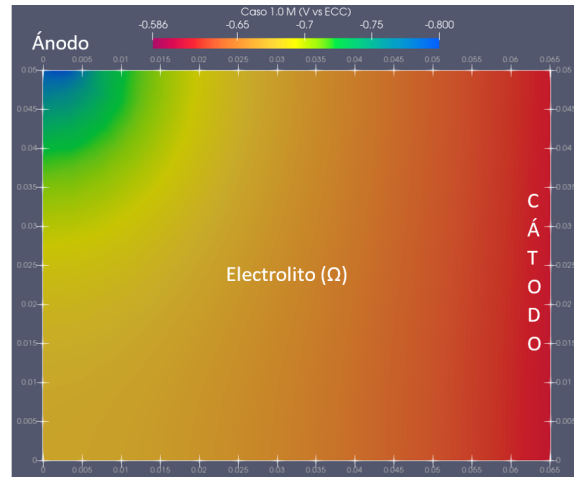
Concentración [mol/L]	Conductividad [S/m]
0.5	3.6
1.0	7.2
2.0	14.4

Tabla 4: Tabla de concentraciones y conductividades del electrolito. Se eligieron estas concentraciones debido a que son las reportadas en las curvas de polarización del acero de la Figura 14 (b)

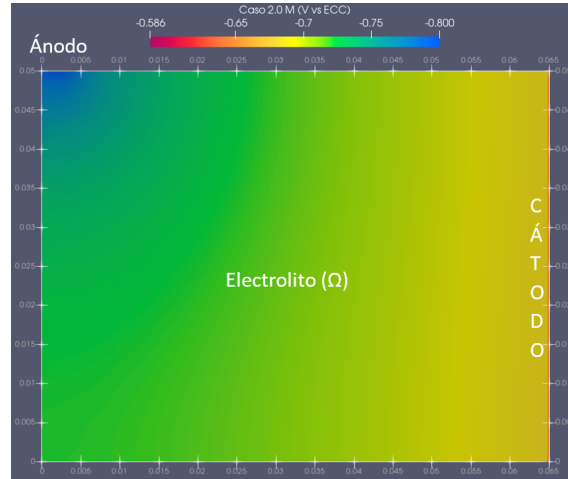
En las Figuras 23 (a), (b) y (c) se observan las distribuciones obtenidas en cada caso. Esta variable incide de manera muy relevante en los potenciales del electrolito cercano a ambos electrodos.



(a) Distribución de potenciales con una concentración de 0.5 M de NaCl.



(b) Distribución de potenciales con una concentración de 1.0 de NaCl.



(c) Distribución de potenciales con una concentración de 2.0 M de NaCl.

Figura 23: Resultados con diferentes concentraciones de electrolito.

La escala se ha ajustado a un rango que va desde -0.80 a -0.586 [V vs $Cu/CuSO_4$], siendo los potenciales más negativos de color azul y los menos negativos de color rojo, los potenciales intermedios se representan de colores verdes, amarillos y anaranjados.

4.3.4. Efecto de la posición del ánodo de sacrificio en el electrolito sobre el potencial del acero.

La posición del ánodo es muy influyente en la protección catódica, por lo que, el efecto de esta variable se aplicó en el código en forma de la geometría del sistema, (considerando para este tratamiento) cinco posiciones para el ánodo de sacrificio (las cuales se enlistan a continuación). Se mantiene un espesor de 2 mm en todos los casos, variando únicamente

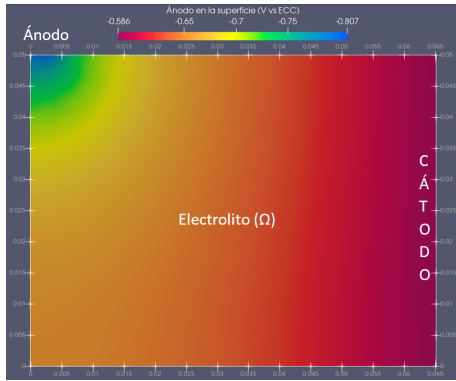
la distancia entre electrodos y la profundidad del ánodo en el electrolito. Debido a que las geometrías utilizadas en este trabajo son simplificaciones en dos dimensiones (x, y). Se toma como suposición que la longitud de los ánodos en el eje Z es unitaria.

1. Con 2 mm en contacto con la superficie del electrolito, a 6 cm de distancia del cátodo. Exponiendo una cara del ánodo, 2 mm^2 en total. (Figura 24 (a))
2. Sumergido 2 mm dentro del electrolito, a 6 cm de distancia del cátodo. Exponiendo 3 caras del ánodo y 6 mm^2 en total. (Figura 24 (b)).
3. Sumergido 40 mm dentro del electrolito a 6 cm de distancia del cátodo. Exponiendo 3 caras del ánodo, 82 mm^2 en total. (Figura 24 (c)).
4. Sumergido 2 mm dentro del electrolito, a 3.5 cm de distancia del cátodo. Exponiendo 3 caras del ánodo, 6 mm^2 en total. (Figura 24 (d)).
5. Sumergido 40 mm dentro del electrolito, a 3.5 cm de distancia del cátodo. Exponiendo 3 caras del ánodo, 82 mm^2 en total. (Figura 24 (d)).

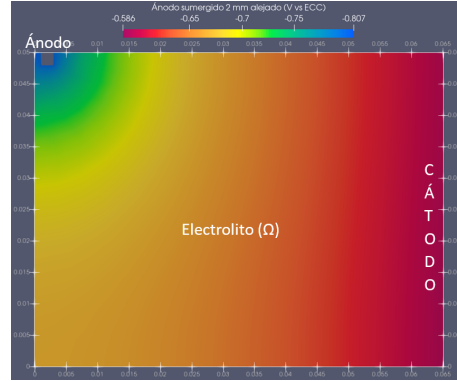
El objetivo de estas cinco posibilidades es ver los efectos que la distancia de separación entre electrodos y la profundidad del ánodo en el electrolito tienen sobre la distribución de potencial.

Para resaltar el efecto de esta variación se mantuvo constante la concentración del electrolito a 0.5 M, no se consideran barreras físicas y la conductividad del electrolito fue de 3.6 S/m y el material anódico fue zinc.

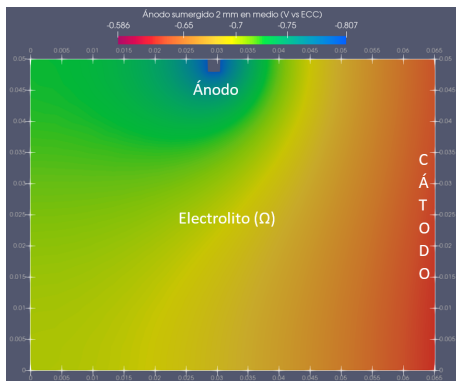
En las Figuras 24 (a), (b), (c), (d) y (e) se observan las distribuciones obtenidas en cada caso.



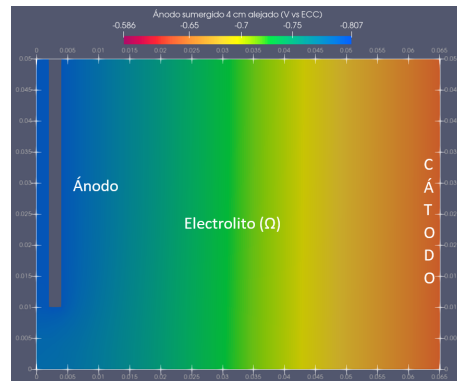
(a) Distribución de potenciales cuando el ánodo se encuentra en la superficie del electrolito y a 6 cm de distancia del cátodo.



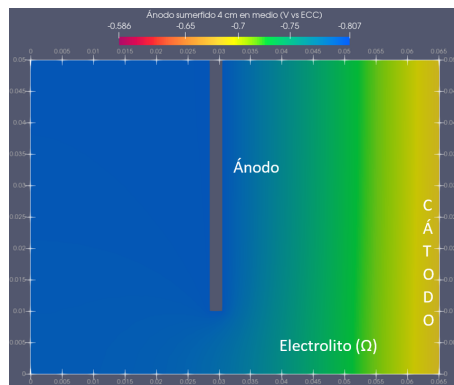
(b) Distribución de potenciales cuando el ánodo se encuentra sumergido 2 mm y a 6 cm de distancia del cátodo.



(c) Distribución de potenciales cuando el ánodo se encuentra 2 mm sumergido en el electrolito y a 3.5 cm de distancia del cátodo.



(d) Distribución de potenciales cuando el ánodo se encuentra sumergido 4 cm en el electrolito y a 6 cm de distancia del cátodo.



(e) Distribución de potenciales cuando el ánodo se encuentra sumergido 4 cm dentro del electrolito y a 3.5 cm de distancia del cátodo.

Figura 24: Distribuciones de potencial en el electrolito para cada configuración de electrodos, manteniendo en todos un espesor de 2 mm.

La escala se ha ajustado a un rango que va desde -0.80 a -0.586 [V vs $Cu/CuSO_4$], siendo los potenciales más negativos de color azul y los menos negativos de color rojo, los potenciales intermedios se representan de colores verdes, amarillos y anaranjados.

5. Discusión

Antes de comenzar propiamente esta sección, es importante mencionar que en la literatura se reporta que para mantener protegida una estructura de acero por ánodos de sacrificio es necesario que la estructura se polarice a un potencial de -0.8 V vs Ag/AgCl. Sin embargo, se recomienda que incluso se alcancen valores de entre -0.95 a -1.17 V vs Ag/AgCl para asegurar una buena protección. No se recomiendan potenciales más negativos debido a que eso se reflejaría en un mayor desgaste de los ánodos, degradándolos más rápido e incrementando costos de mantenimiento. (Francia, 37-44); (Del Valle Moreno et al., 290)

Debido a que los potenciales presentados en la sección de resultados están comparados contra el electrodo de $Cu/CuSO_4$, es necesario transformar los parámetros antes mencionados para así poder realizar una comparación adecuada. En la Figura 25 se muestra una comparación de las escalas de potencial para diferentes electrodos de referencias. (Ávila y Genescá). Como se dijo anteriormente, la superficie del acero debe tener un potencial de -0.8 V vs Ag/AgCl que al referenciarse al electrodo de $Cu/CuSO_4$ quedaría como sigue:

$$-0.80 \text{ V vs Ag/AgCl} = -0.85 \text{ V vs Cu/CuSO}_4$$

Por lo tanto, hay una diferencia de 0.05 V de una escala a otra, por lo que es necesario restar ese valor a la medida de potencial tomada con los electrodos de plata. (McCafferty)

Entonces, es necesario un potencial de -0.85 V vs $Cu/CuSO_4$ en la superficie del acero para protegerlo, ajustando el intervalo antes mencionado quedaría también entre -1.0 V a -1.22 V vs $Cu/CuSO_4$ lo que genera una ventana de 220 mV para proteger una estructura (Montoya et al., 1055-1065). Esto representa una buena guía para poder decidir si las medidas empleadas son suficientes para proteger el acero, qué variables lo afectan de manera positiva o negativa y pensar de qué manera se pueden ajustar para estar en dicho intervalo.

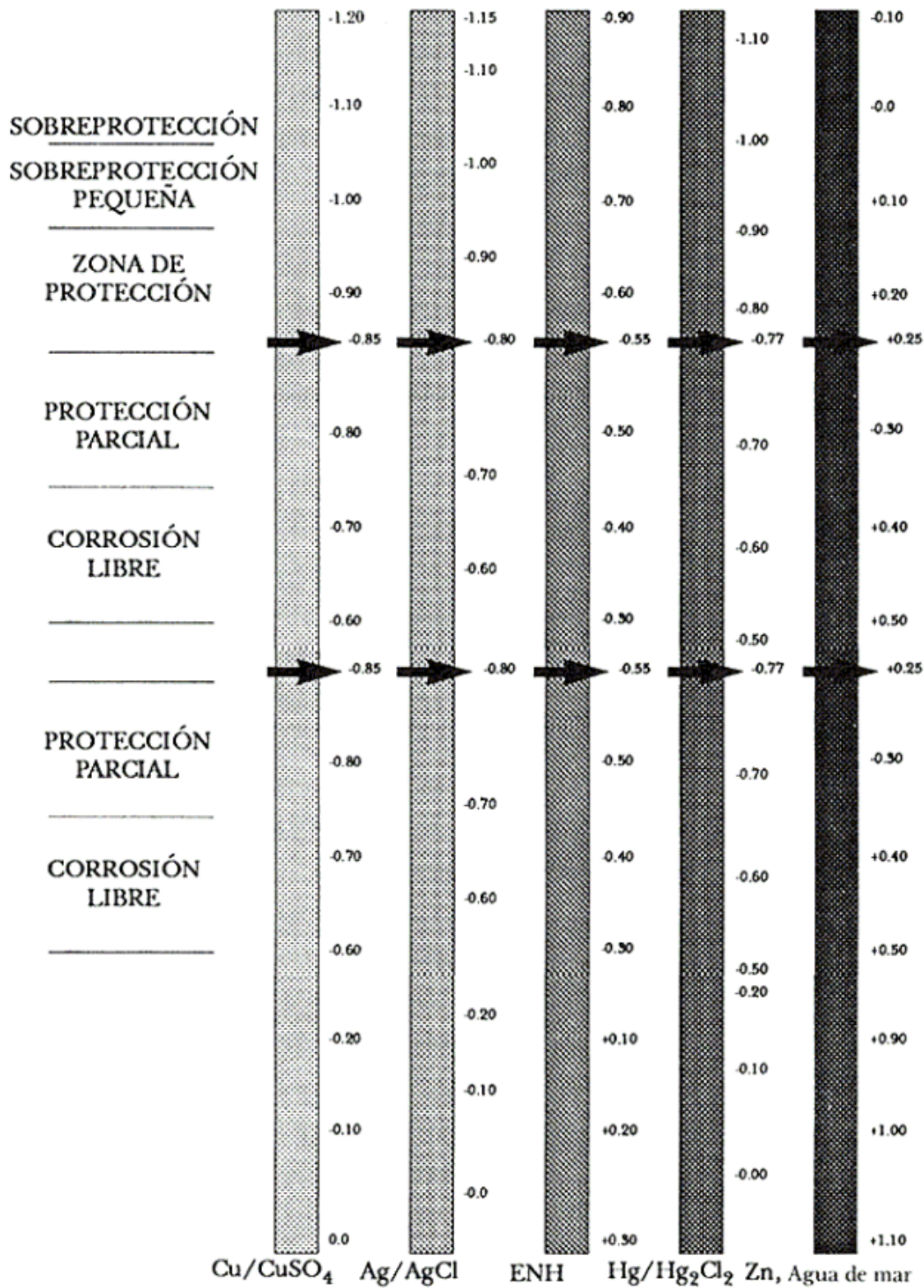


Figura 25: Equivalencia aproximada entre las escalas de potencial relativas a los electrodos de referencia utilizados en protección catódica, con indicación de los intervalos de corrosión, protección y sobrepotección para acero al carbono.

A continuación, se analizarán y discutirán los resultados presentados en la sección anterior. Específicamente se analizará lo que ocurre en la superficie del cátodo de acero (interfase cátodo-electrolito), pues los potenciales en esta región determinarán si la corrosión es viable termodinámicamente; si el potencial es menor al límite establecido comenzará a haber corrosión sobre el metal.

5.1. Resultados Cuantitativos

A continuación se presentará y discutirá una serie de gráficos donde se muestran los potenciales experimentales medidos sobre la superficie del acero. Debido a que la minicelda utiliza un electrodo de referencia de calomelanos saturado es necesario convertir estos potenciales a los que utiliza el código informático que son de Cobre/Sulfato de Cobre. Igualmente se presentarán resultados numéricos que buscan simular la experimentación a modo de comparación. Las simulaciones fueron realizadas utilizando la curva de polarización del acero de la Figura 14 (a) y las curvas de polarización de los ánodos de la Figura 15 (b), (d) y (e) considerando una concentración de NaCl de 0.06 M y una conductividad de 0.746 S/m.

5.1.1. Ánodo de Aluminio inmerso a poca profundidad.

En la Figura 26 se observa el potencial que se midió en diferentes posiciones sobre la superficie del acero durante un minuto, después de haber dejado evolucionar al sistema durante una hora para que alcanzara el equilibrio. Se puede observar que la evolución del potencial en x1 (azul rey) es la que alcanza un potencial más negativo, debido a que este punto es el que estaba más cercano al ánodo como se muestra en la Figura 27. Por otro lado, la evolución del potencial en x3 (azul cielo) es la que alcanza un potencial menos negativo, siendo esta la que corresponde al punto que se encontraba más lejano del ánodo (Fig. 27). Esto quiere decir que la polarización que genera el aluminio sobre el acero disminuye cuando hay una mayor distancia de por medio. Según las mediciones, existe una diferencia de hasta 30 mV aproximadamente entre los puntos más lejanos de este acero de 5 cm de longitud, lo que implica una diferencia considerable si se toma en cuenta la escala del sistema.

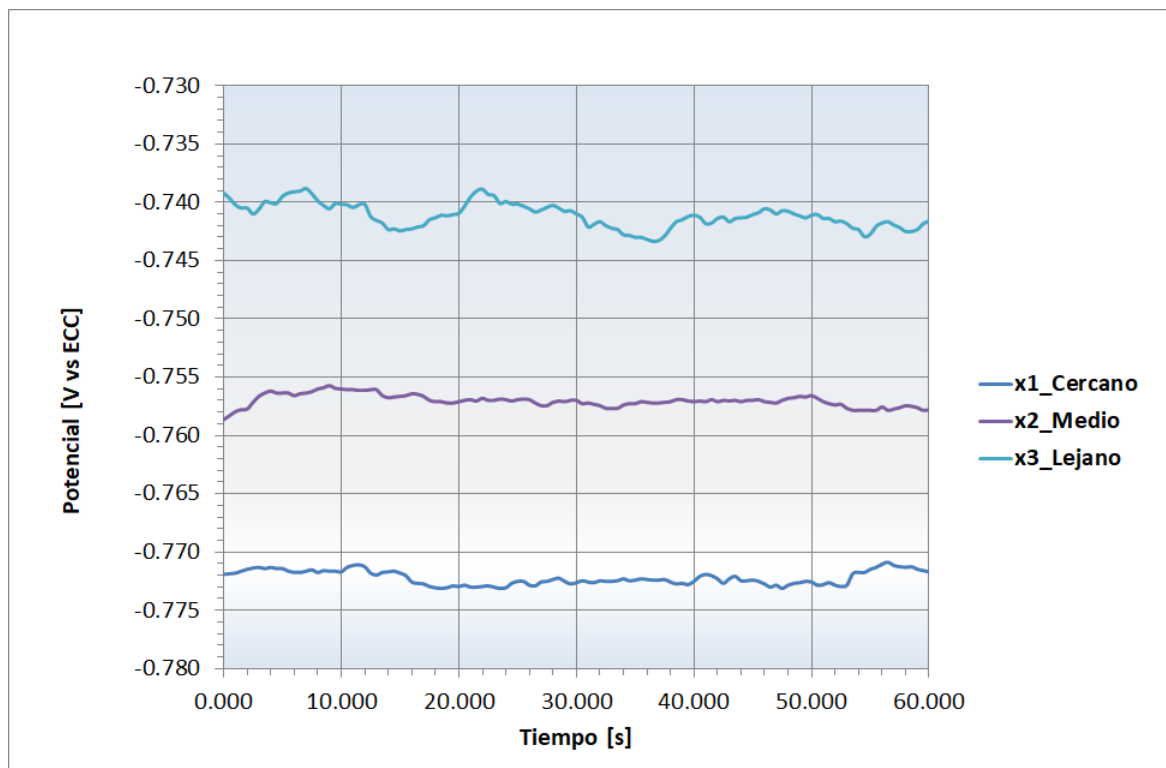


Figura 26: Mediciones experimentales de potencial sobre la superficie del acero cuando se tiene una configuración como la mostrada en la Figura 27.

En la Figura 27 se observa una representación del sistema y de los resultados simplificados para su análisis. Se puede observar que en la zona más cercana al área de exposición se generó una mayor coloración azul en el electrolito. Esto es debido a que la reacción catódica que ocurre en la superficie del acero (Reacción 2a) comienza a generar iones OH^- , no se debe olvidar que el indicador de pH de azul de timol tiene un viraje de amarillo a azul intenso en un intervalo de pH de 8.0 - 9.0 (Sosa) por lo que en donde la coloración es más intensa es porque en esa región se tiene una mayor producción de iones OH^- , los cuales comienzan a difundir hacia el seno del electrolito, esto quiere decir indirectamente, que se tiene una mayor protección en esa región ya que se favorece la reacción catódica sobre el acero.

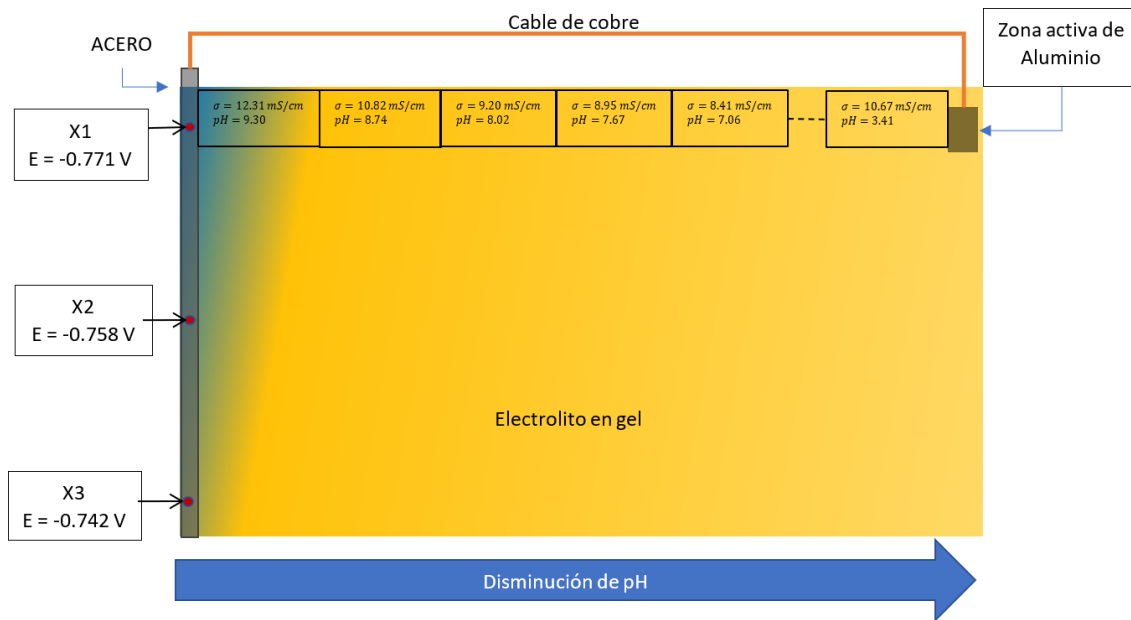


Figura 27: Esquema de los resultados con un ánodo de aluminio, mostrando potencial sobre el acero, pH y conductividad en el electrolito.

Adicionalmente, se puede observar en la Figura 27 la variación del pH y de la conductividad eléctrica desde el acero al aluminio. En el caso del pH se tiene una disminución de pH de izquierda a derecha, el pH se incrementa en las vecindades del acero debido a la formación de iones OH^- tal y como se dijo anteriormente. Y en las vecindades del aluminio se tiene una disminución debido a que se comienzan a liberar iones Al^{+3} , los cuales acidifican el medio debido a que se combina con iones OH^- , formando especies como $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ o $Al(OH)_3$ lo que disminuye la concentración de OH^- y en consecuencia acidifica el medio (Montoya et al., 1259-1269), como se observa en la Figura 28.

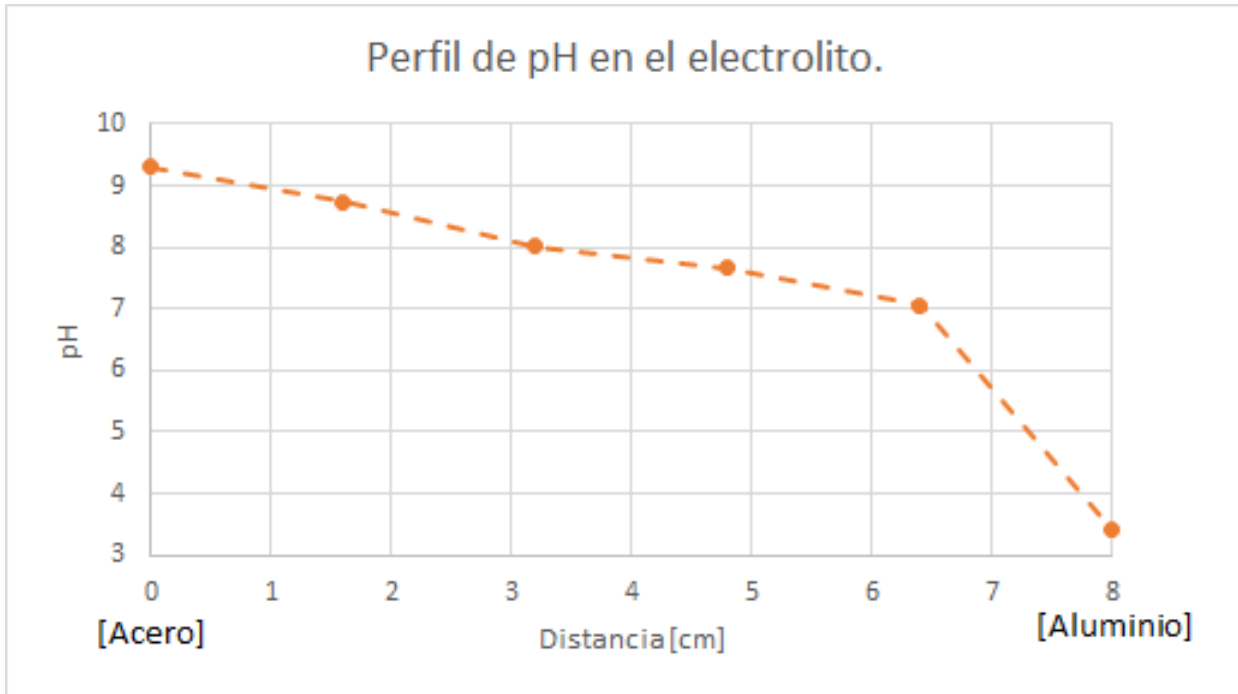


Figura 28: Perfil de pH en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de aluminio.

Por otro lado, la conductividad se incrementa en las vecindades de ambos electrodos, debido a que en ambas regiones se están liberando iones que benefician y facilitan el paso de la corriente iónica, dejando a la zona intermedia del electrolito con la menor conductividad, este comportamiento se puede ver más claramente en la Figura 29.

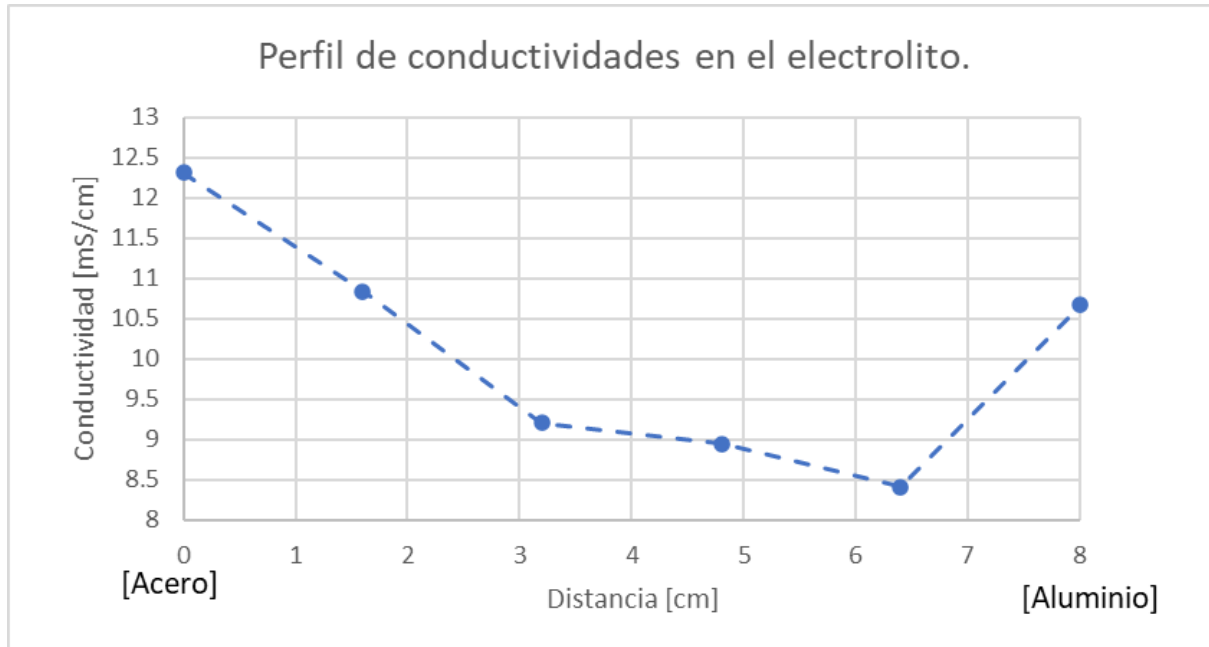


Figura 29: Perfil de conductividades en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de aluminio.

En la Figura 30 se muestra la distribución de potenciales en el electrolito predicha numéricamente. Por otra parte, en la Figura 31 se pueden ver los resultados numéricos predichos sobre la superficie del acero en el mismo sistema mostrado en la Figura 27. Se obtuvo una polarización de -0.765 V sobre la superficie del acero, con una diferencia de apenas 1 mV entre los puntos más alejados entre sí del cátodo. Se logra observar claramente que la simulación fue capaz de predecir adecuadamente el valor experimental promedio de potenciales sobre el acero. Sin embargo, se tuvo una precisión menor al simular el gradiente de potenciales sobre el acero.

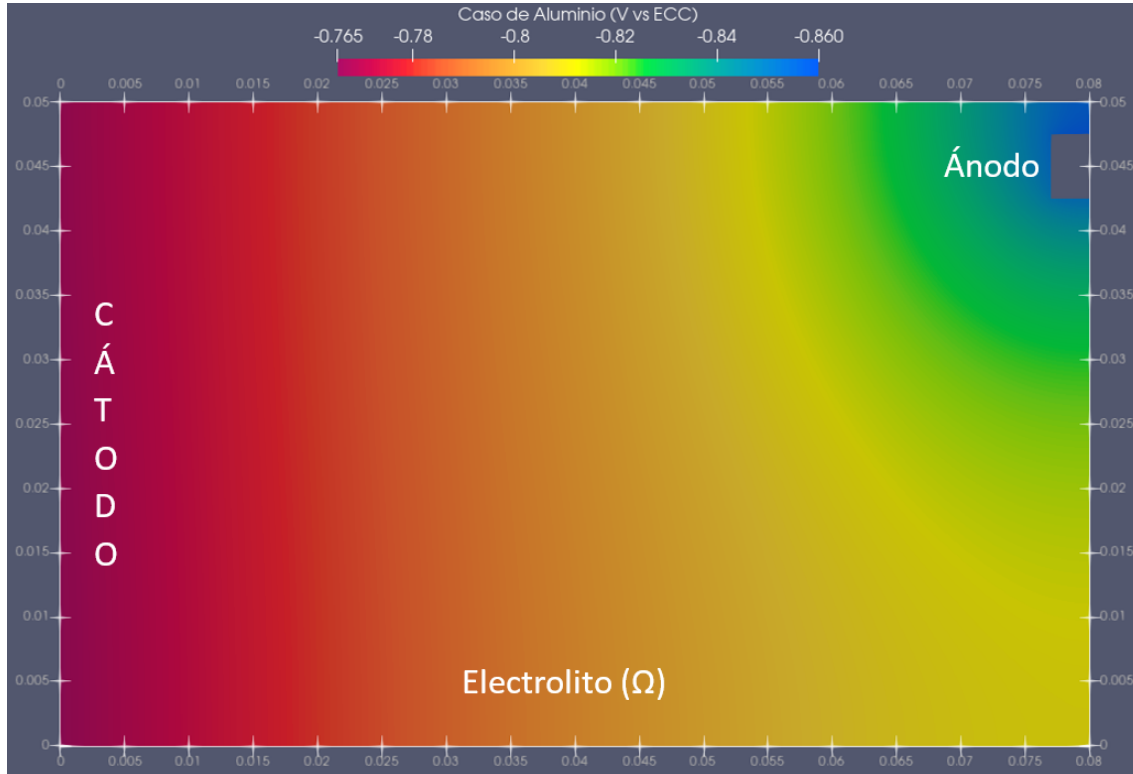


Figura 30: Distribución de potenciales simulados en el electrolito con un ánodo de aluminio.

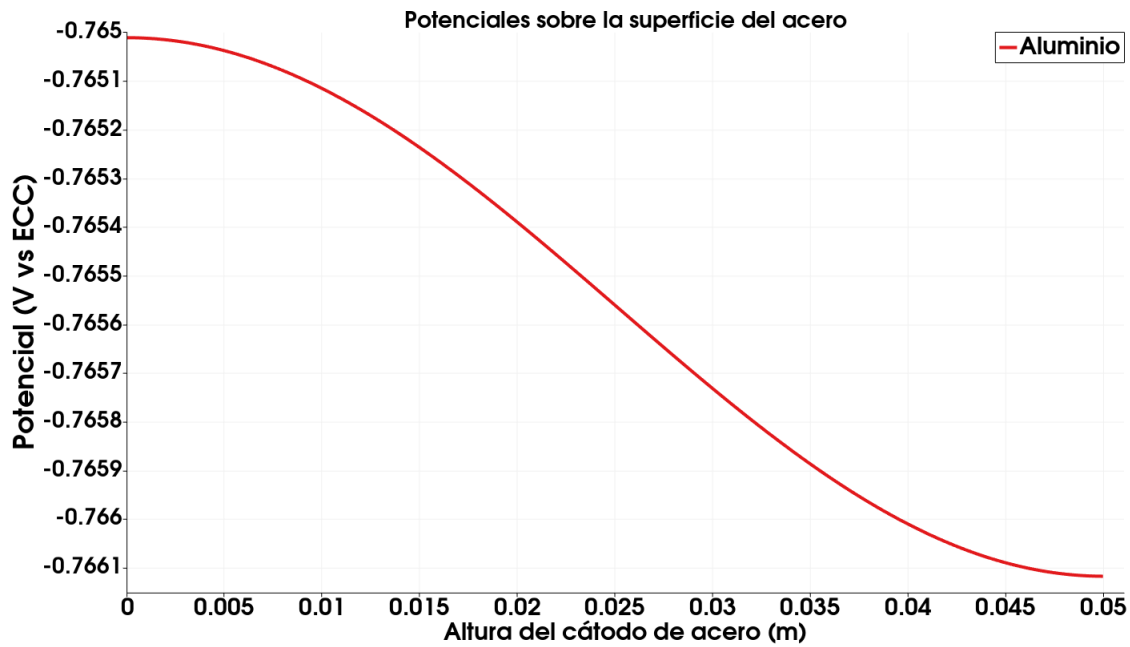


Figura 31: Potenciales simulados sobre la superficie del acero con un ánodo de aluminio.

5.1.2. Ánodo de Magnesio inmerso a poca profundidad.

En la Figura 32 se muestran los valores de potencial en diferentes lugares de la superficie del acero medido cuando se utilizó un ánodo de magnesio inmerso a poca profundidad, mientras que la Figura 33 muestra un esquema del sistema con los resultados simplificados para su análisis. Se puede observar que existe una diferencia de aproximadamente 87 mV entre el punto más cercano al ánodo y el punto más lejano.

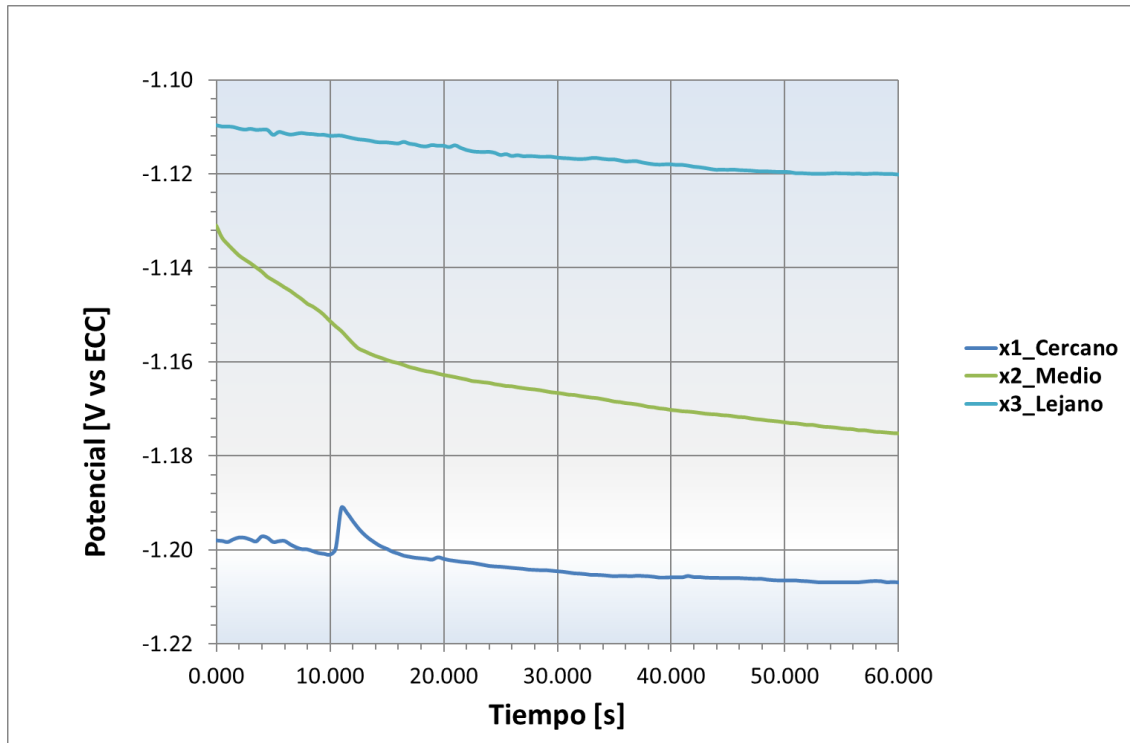


Figura 32: Mediciones experimentales de potencial sobre la superficie del acero cuando se tiene una configuración como la mostrada en la Figura 33.

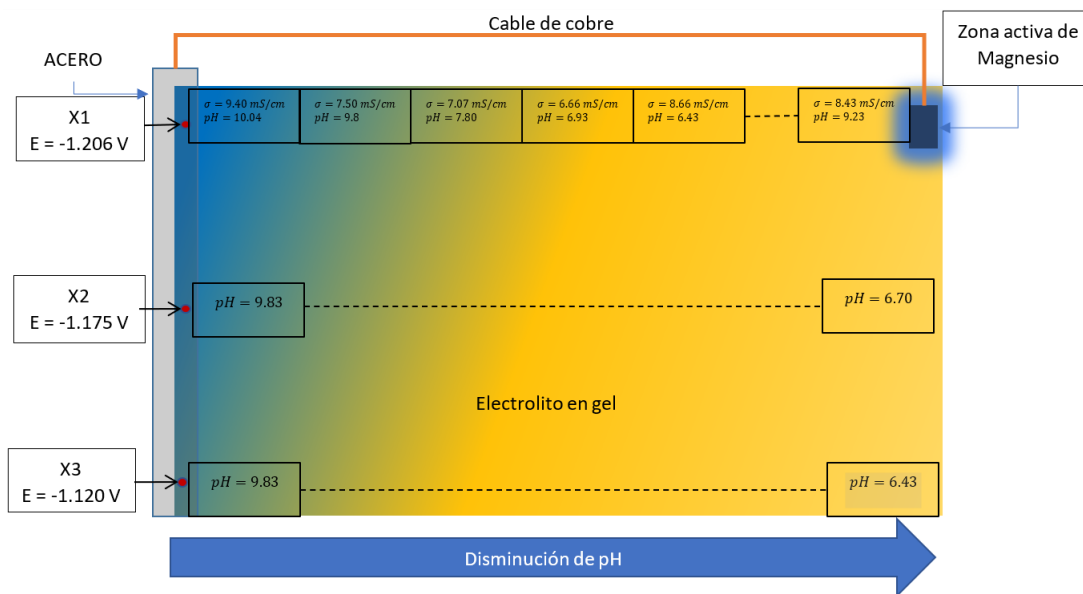


Figura 33: Esquema de los resultados con un ánodo de magnesio, mostrando potencial sobre el acero, pH y conductividad en el electrolito.

En la Figura 33 también se pueden observar la variación de la conductividad y el pH del electrolito en función de la posición. En la Figura 34, por su parte, se observa cómo

cambió la conductividad en el electrolito debido a la liberación de iones por las reacciones electroquímicas. La distancia entre electrodos va desde el cátodo de acero hasta el ánodo de magnesio. En las cercanías del acero se tiene un mayor aumento en la conductividad debido a que se forman iones OH^- por la reducción del O_2 , mientras que en las vecindades del magnesio se tiene un aumento debido a la generación de iones Mg^{+2} por la disolución del magnesio y de OH^- por la reducción del agua. En el seno del electrolito se tiene la menor conductividad, debido a que ahí no se está generando ninguna clase de iones.

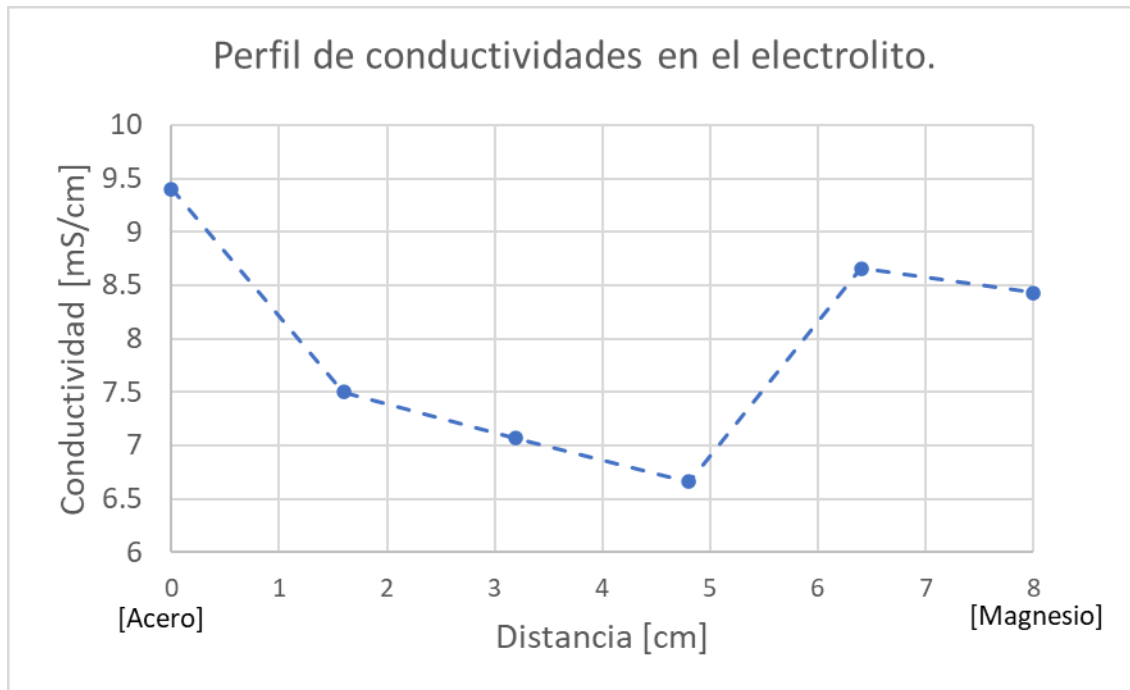


Figura 34: Perfil de conductividades en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de magnesio.

En la Figura 35 se muestra el perfil de pH en el electrolito, se puede observar que en las cercanías del acero se tuvo un incremento de pH llegando hasta un valor de 10 unidades, debido a la liberación de iones OH^- por la reacción catódica en la superficie del acero, mientras que, en las vecindades del magnesio también se tuvo un aumento de pH, llegando casi a valores de 9.5 unidades, por la generación del OH^- debido a la reducción del agua (por el efecto de la diferencia negativa, así como lo reporta (Ortiz-Ozuna et al., 141-969)). Es notable el efecto de difusión que tuvieron los iones en el lado del acero, debido a que difundieron hasta tres centímetros hacia el seno del electrolito, incrementando el pH en estas zonas.

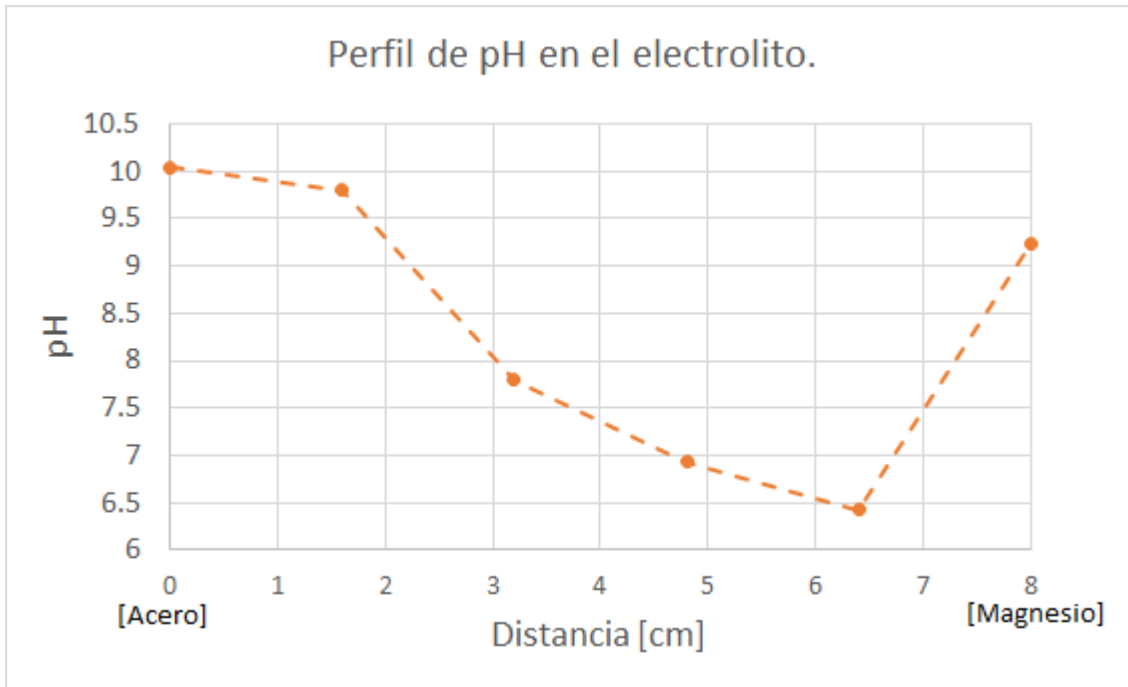


Figura 35: Perfil de pH en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de magnesio.

Un efecto interesante en la oxidación del magnesio fue que incrementó el pH a su alrededor, en la Figura 36 se observa el área de exposición del ánodo después de haberse terminado la prueba. Este producto es mayoritariamente hidróxido de magnesio, como lo prueba el diagrama de Pourbaix (Figura 37) es la especie que puede formarse debido a la oxidación del metal. (Cao et al., 835-845).



Figura 36: Restos de óxidos e hidróxidos generados en el área de exposición del ánodo de magnesio.

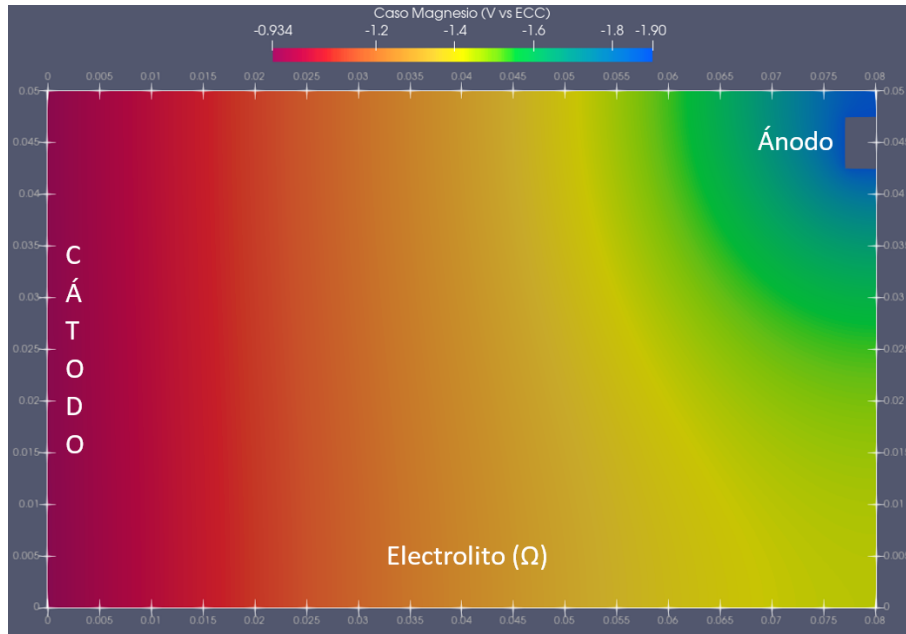


Figura 38: Distribución de potenciales simulados en el electrolito con un ánodo de magnesio.

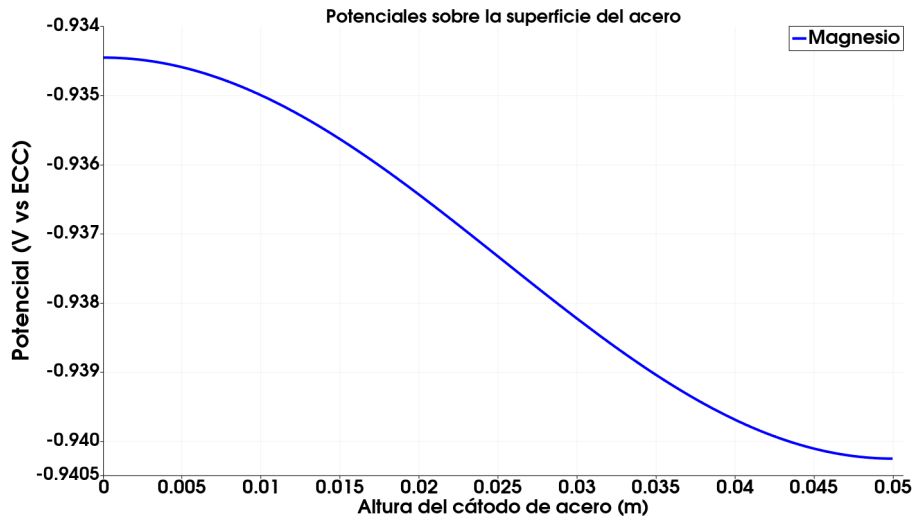


Figura 39: Potenciales simulados sobre la superficie del acero con un ánodo de magnesio.

5.1.3. Ánodo de Zinc inmerso a poca profundidad.

En la Figura 40 se muestran los valores de potencial experimentales medidos sobre la superficie del acero cuando se tenía un ánodo de zinc con solamente una sección sumergida en el electrolito. Se puede observar que se tuvo una diferencia de potencial de aproximadamente 5 mV en los 5 cm de la barra de acero (entre el punto más cercano hasta el punto más lejano del ánodo). Esto implica que la polarización sobre el acero es bastante homogénea.

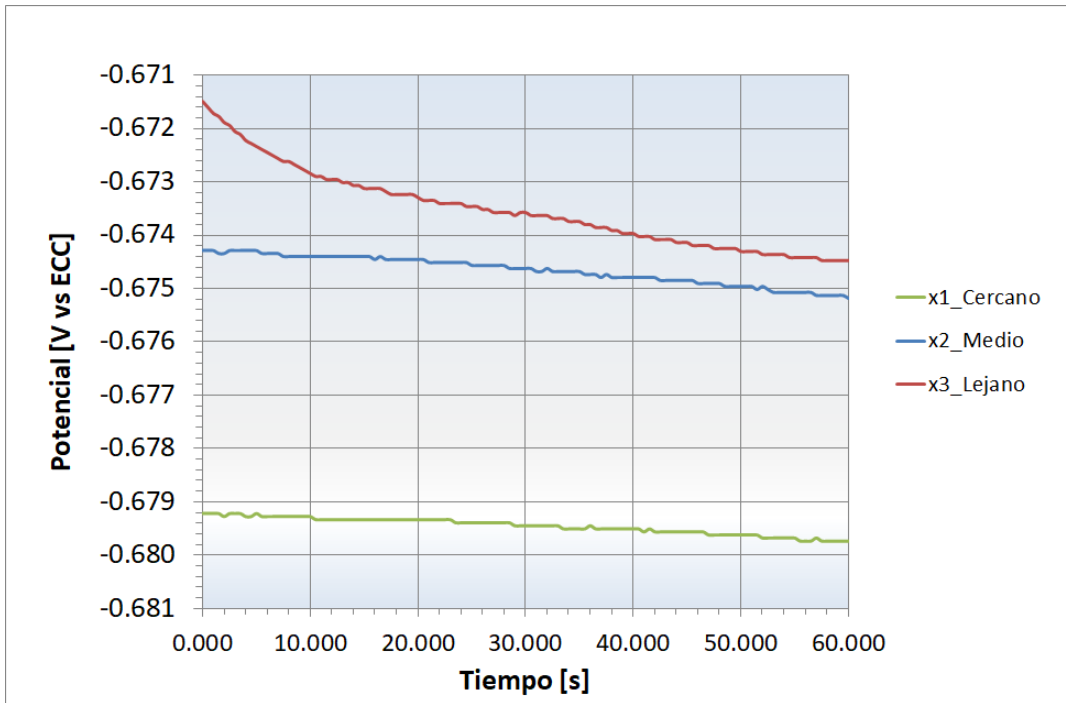


Figura 40: Mediciones experimentales de potencial sobre la superficie del acero cuando se tiene una configuración como la mostrada en la Figura 41.

En la Figura 41 se observa una simplificación de los resultados experimentales para una mejor visualización. Se incluye un perfil de pH y de conductividades que va de electrodo a electrodo.

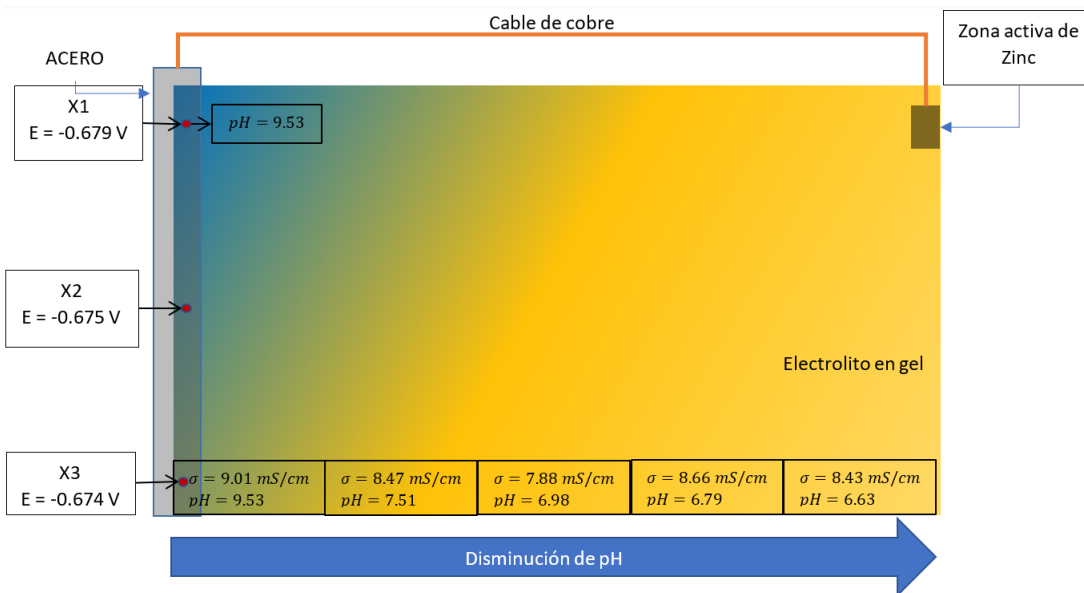


Figura 41: Esquema de los resultados con un ánodo de zinc, mostrando potencial sobre el acero, pH y conductividad en el electrolito.

En la Figura 42 se observa que en la zona más cercana al cátodo de acero se tuvo un mayor incremento de la conductividad derivado de la liberación de iones OH^- , mientras que en las zonas cercanas al zinc se tuvo un incremento menor, pero sensible, debido a la liberación de iones de Zn^{2+} .

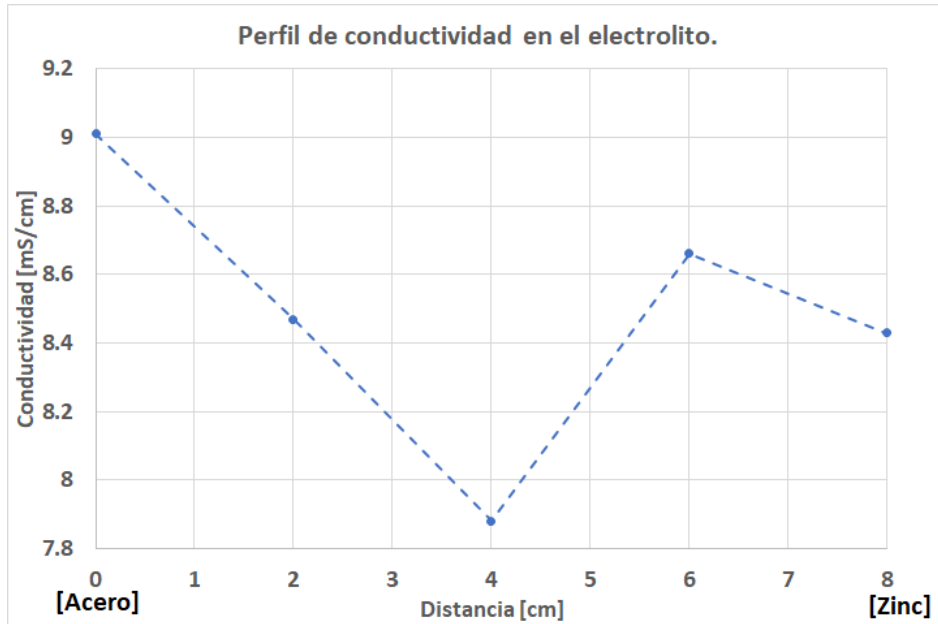


Figura 42: Perfil de conductividades en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de zinc.

Por otra parte, en la Figura 43 se muestra el cambio de pH en el electrolito. Se puede observar el aumento de pH en las cercanías del acero hasta un valor de 9.5 unidades, debido a la generación de iones OH^- al igual que en los casos anteriores. Sin embargo, en las cercanías de zinc se tuvo una muy ligera acidificación, disminuyendo 0.5 unidades de pH en esa región. Esta ligera acidificación puede ser causada por la formación de compuestos con los iones Zn^{2+} y OH^- , no obstante, este efecto es mucho menor que en el aluminio.

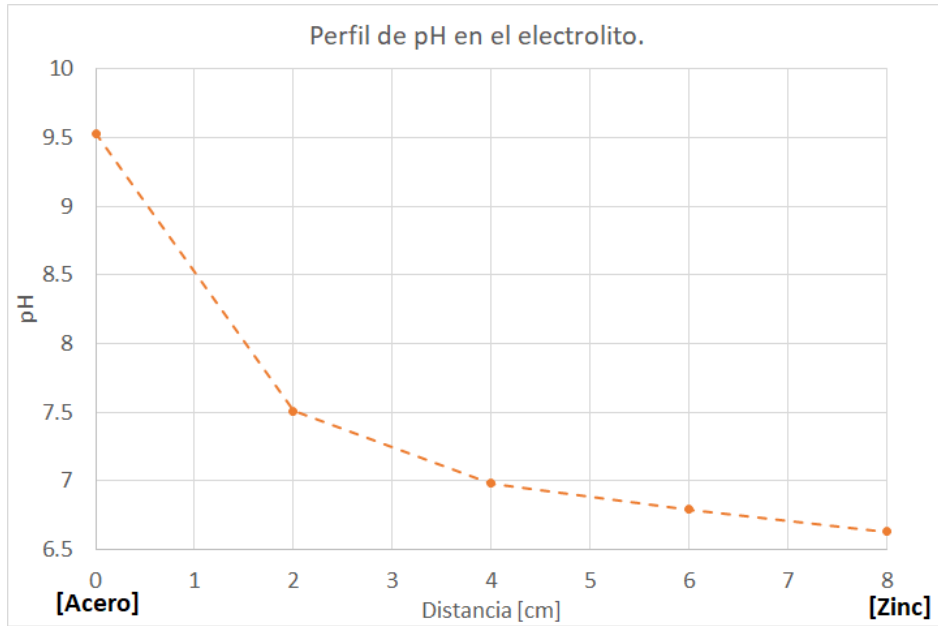


Figura 43: Perfil de pH en el electrolito desde el cátodo de acero hasta el ánodo de zinc.

En la Figura 44 se muestra la distribución de potenciales que se calculó numéricamente en el electrolito mientras que en la Figura 45 se muestran los potenciales sobre la superficie del cátodo de acero. Al estudiar esta última se observa que la diferencia de potencial es de apenas 1 mV en la superficie del acero, lo que representa una excelente aproximación a los resultados experimentales.

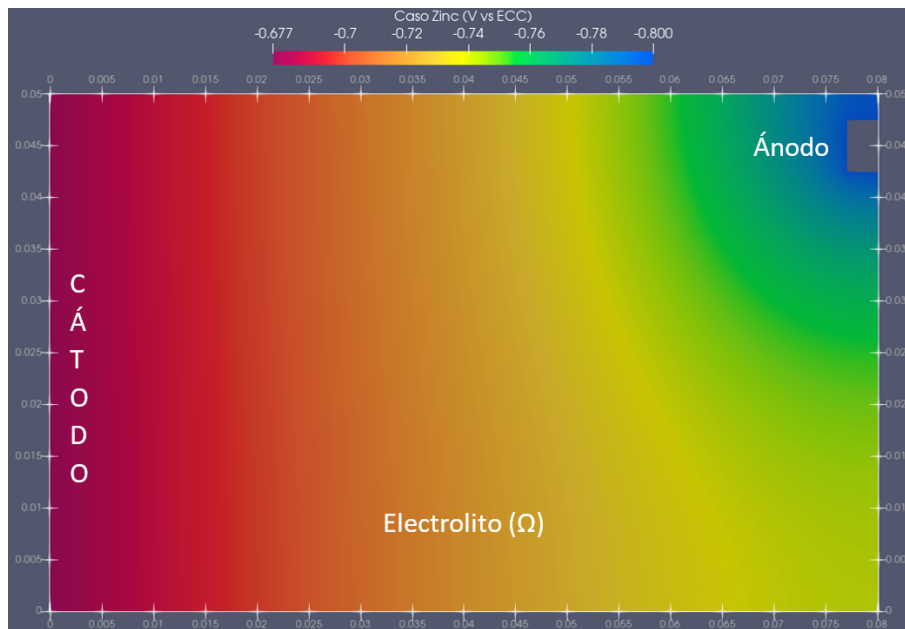


Figura 44: Distribución de potenciales simulados en el electrolito con un ánodo de zinc.

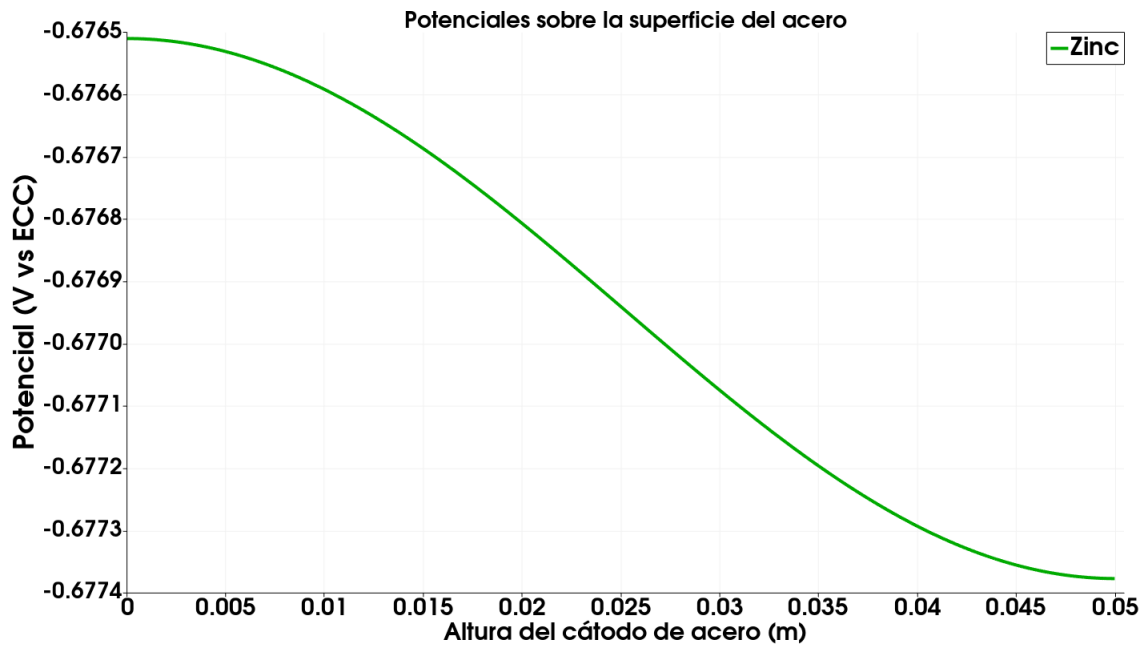


Figura 45: Potenciales simulados sobre la superficie del acero con un ánodo de zinc.

Finalmente, en la Figura 46, se comparan los potenciales calculados sobre la superficie del acero utilizando los tres diferentes tipos de ánodos para la configuración de la Fig. 41 donde se puede observar claramente que el ánodo de magnesio fue el que tuvo un mayor efecto polarizador sobre el acero, mientras que el zinc fue el que menos capacidad de polarizar tuvo. Comparando directamente con los potenciales mencionados al inicio de esta sección se puede decir que solamente el magnesio establece un potencial más negativo que -0.85 V vs ECC que es el límite establecido. Por otro lado, tanto el aluminio como el zinc no alcanzan a proteger al acero. Es importante recordar que estos cálculos se realizaron con las curvas de polarización de los ánodos de las Figuras 15 (b), (d) y (e).

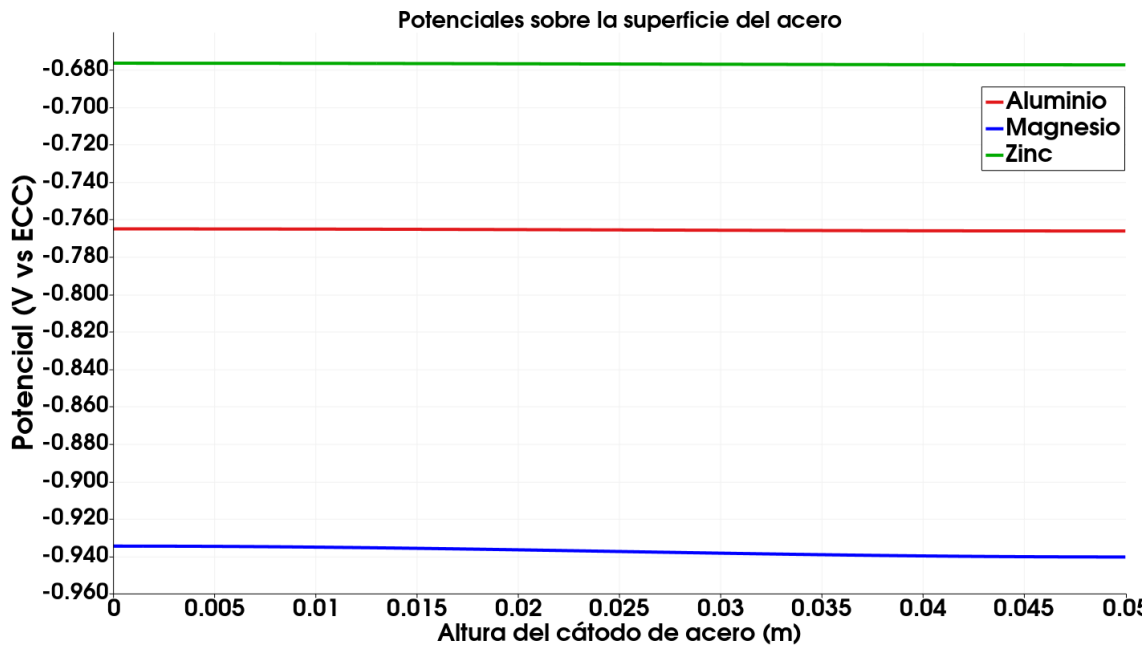


Figura 46: Comparación de los potenciales simulados sobre la superficie del acero con la configuración mostrada en la Figura 41 y utilizando diferentes ánodos.

En las Figuras 47 y 48 se comparan los gráficos de Conductividad y pH obtenidos experimentalmente para cada caso. En el caso de las Conductividades se puede observar que el aluminio fue el que generó una mayor liberación de iones tanto en las vecindades del cátodo como del ánodo, incrementando de forma general la conductividad en todo el electrolito. Por otro lado, el zinc incrementó la conductividad en el gel homogéneamente, y finalmente, el magnesio incrementó la conductividad en las vecindades de los electrodos, pero en el seno del electrolito no se incrementó tanto. Estos cambios de conductividad son causados debido a incrementos de concentraciones, ya que hay más iones disponibles para el paso de la corriente iónica. Lo anterior demuestra que al menos para las dimensiones de este sistema, sí son significativos los cambios de concentración generados durante la polarización del sistema, ya que al estar el electrolito en forma de gel no hay posibilidades de homogeneizar la concentración como sería en algún caso líquido en movimiento.

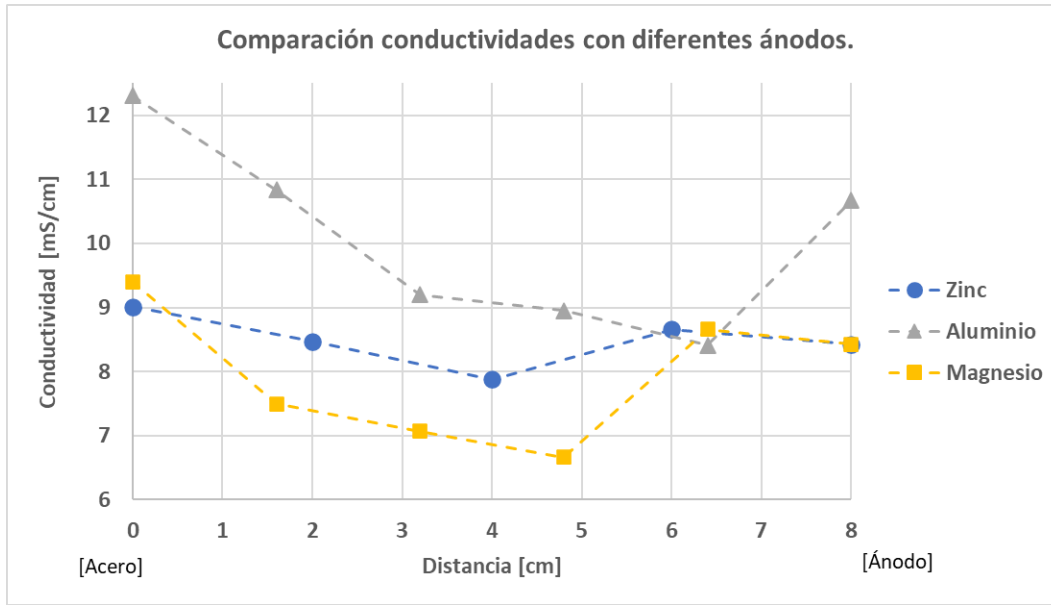


Figura 47: Comparación de los perfiles de conductividades en el electrolito con distintos ánodos desde el cátodo de acero hasta el ánodo.

Para el caso del pH se puede observar que con los tres materiales anódicos el cátodo alcanzó un pH dentro de un rango de 9-10 unidades, sin embargo, donde presentaron mayor variación fue en las zonas cercanas al ánodo. El magnesio generó un incremento de pH en dicha región que llegó aproximadamente a 9 unidades, mientras que el aluminio tuvo un comportamiento ácido al momento de disolverse, disminuyendo su pH. Finalmente los iones de zinc no tuvieron mucha influencia en el pH, ya que al iniciar la experimentación se tenía un electrolito con pH neutro y al finalizarlo apenas se movió a 6.8. Lo anterior se explica por el efecto de la diferencia negativa en el caso del magnesio y por la hidrólisis en el caso del aluminio que consume iones OH^- como se reporta en (Montoya et al., 1259-1269) y (Ortiz-Ozuna et al., 141-969) respectivamente.

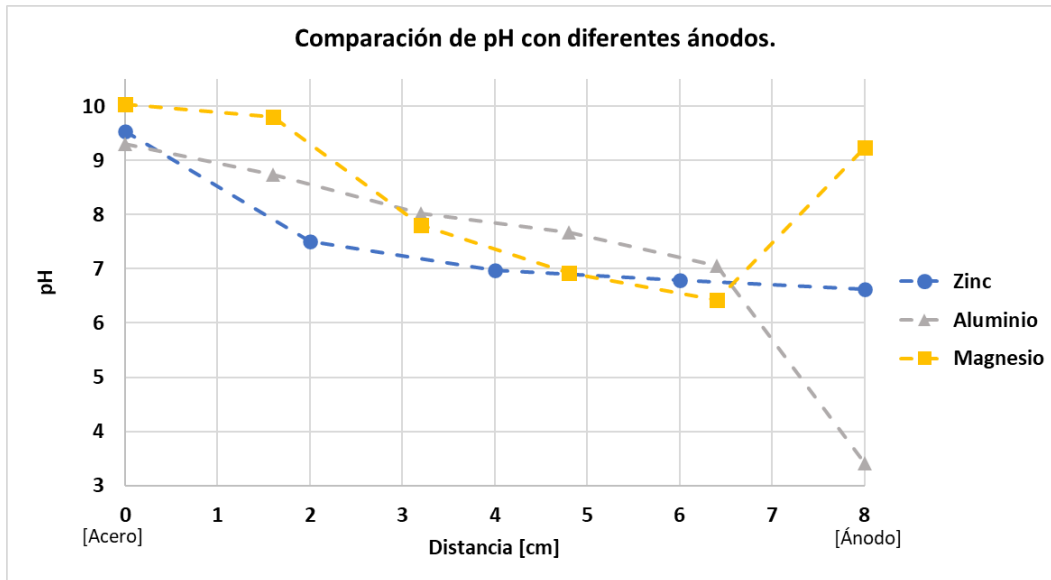


Figura 48: Comparación de los perfiles de pH en el electrolito con distintos ánodos desde el cátodo de acero hasta el ánodo.

5.2. Efecto de barreras físicas, dentro del electrolito, sobre el potencial del acero

En esta sección se presentan, y discuten, los resultados para los casos mostrados en las Figuras 21 (a) y (b). Midiendo experimentalmente los potenciales registrados sobre la superficie del acero, se generó el gráfico de la Figura 49, donde el valor cero del eje x corresponde a la parte más baja del cátodo de acero, es decir, la más cercana a la frontera inferior del dominio y el valor máximo (0.05 m) corresponde a la parte más alta del cátodo. En éste gráfico se puede observar el cambio del potencial sobre la superficie del acero cuando en el electrolito existe una barrera física de baja resistividad y cuando no. En los casos donde existe la barrera en el electrolito, los potenciales eléctricos son menos negativos y se genera una diferencia de potencial de hasta 35 mV aproximadamente, esto debido a que la barrera representa un obstáculo para el paso de la corriente iónica, ya que se considera que tiene una resistencia infinita. Esta situación obliga a la corriente iónica a propagarse únicamente por la zona del electrolito de conductividad alta.

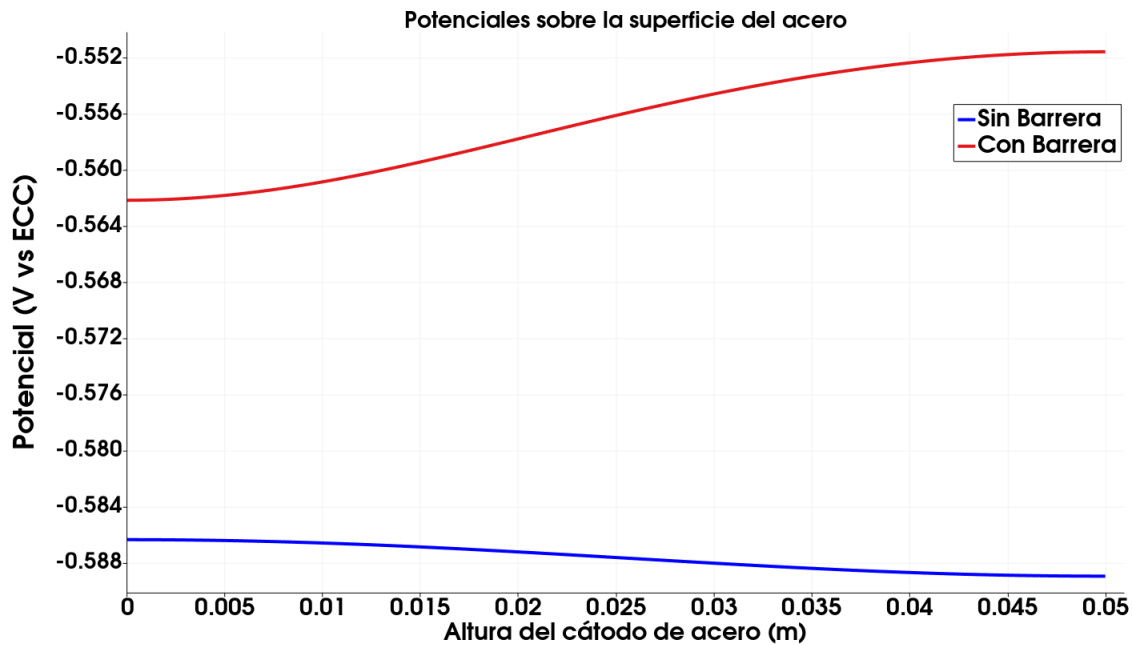


Figura 49: Comparación de los perfiles de potencial simulados en el acero cuando existe una barrera de alta resistividad en el electrolito y cuando no existe.

Se puede observar que la presencia de la barrera física impide una intensa polarización catódica sobre la superficie del cátodo, especialmente en la parte superior del mismo, debido a que la corriente iónica no puede pasar libremente a través del electrolito, sino que debe de rodear a la barrera. Esto se puede apreciar claramente en las Figuras 50 y 51 en donde se presentan las líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo. Se puede observar cómo en el caso donde hay barrera la corriente debe de rodearla. En este último caso, también se observa que el drenaje de corriente en el ánodo es mucho menos homogénea, lo que indica un pobre rendimiento del ánodo en tales circunstancias.

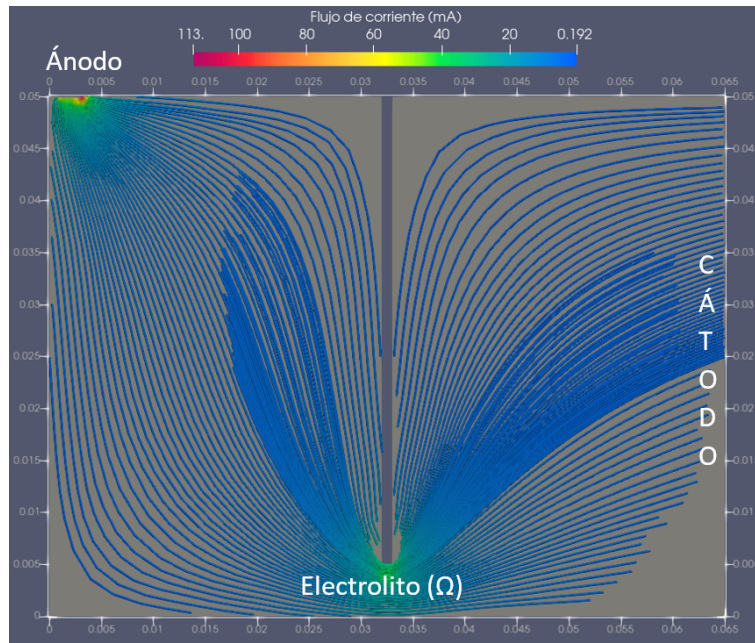


Figura 50: Líneas de corriente cuando existe una barrera de alta resistividad en el electrolito.

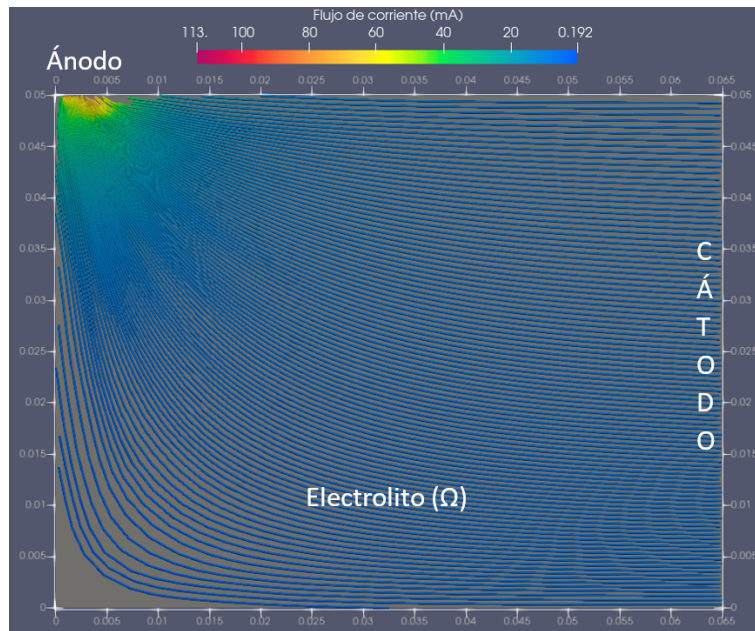


Figura 51: Líneas de corriente cuando no existe una barrera de alta resistividad en el electrolito.

Resumiendo, las barreras aislantes dentro del electrolito disminuyen el efecto protector del ánodo de sacrificio sobre la barra de acero debido a que distorsionan el campo eléctrico que genera el ánodo y entorpecen el paso de corriente a través del electrolito. De esta forma

queda probado que considerar un electrolito homogéneo cuando no lo es, puede repercutir de una manera determinante en el diseño de un sistema de protección catódica.

5.3. Electrolito seccionado y ánodo de aluminio inmerso. Un ejemplo del efecto de discontinuidad en el electrolito.

En esta sección se muestra un caso experimental, donde se tuvo una discontinuidad mayor en el electrolito. En la Figura 52 se muestran los valores de potencial medido sobre el acero cuando se utilizó un ánodo de aluminio y se tenía seccionado el electrolito, forzando a las líneas de corriente iónica a pasar por una zona específica. En la Figura 53 se muestra un esquema donde se representan los resultados de forma simplificada para que sea más sencillo visualizarlos, se puede observar que el potencial es menos negativo en las zonas más alejadas de la continuidad formada en el electrolito, que en las cercanas a ésta. Sin embargo, dicha diferencia de potenciales no fue muy significativa (15 mV) porque la conductividad del electrolito fue lo suficientemente grande y porque la continuidad del electrolito fue relativamente grande comparada con la escala del sistema. En este sentido, al comparar los valores de potencial con los de la curva de polarización del material se puede observar que la polarización fue muy pobre, ya que el potencial de corrosión de este acero según su CP es de -0.602 V aproximadamente, lo que demuestra la importancia de la continuidad del electrolito para un adecuado transporte iónico.

En este caso, la coloración roja que se observa en el electrolito (Figura 53) es debido al indicador de pH de Rojo de Metilo, el cual tiene un viraje de amarillo a rojo cuando pasa a valores de pH menores a 4.4 unidades (Sosa), lo que indica que los iones de Al^{+3} están teniendo un comportamiento ácido al ingresar al electrolito, disminuyendo el pH hasta por debajo del valor antes mencionado. (Montoya et al., 1259-1269)

Se tiene una coloración más intensa en la parte inferior, que es la más cercana al puente creado por el electrolito, lo que significa que ahí se está concentrando una mayor cantidad de iones Al^{+3} y en consecuencia, una mayor degradación del ánodo en esa zona, a comparación de la zona superior donde este efecto es menor.

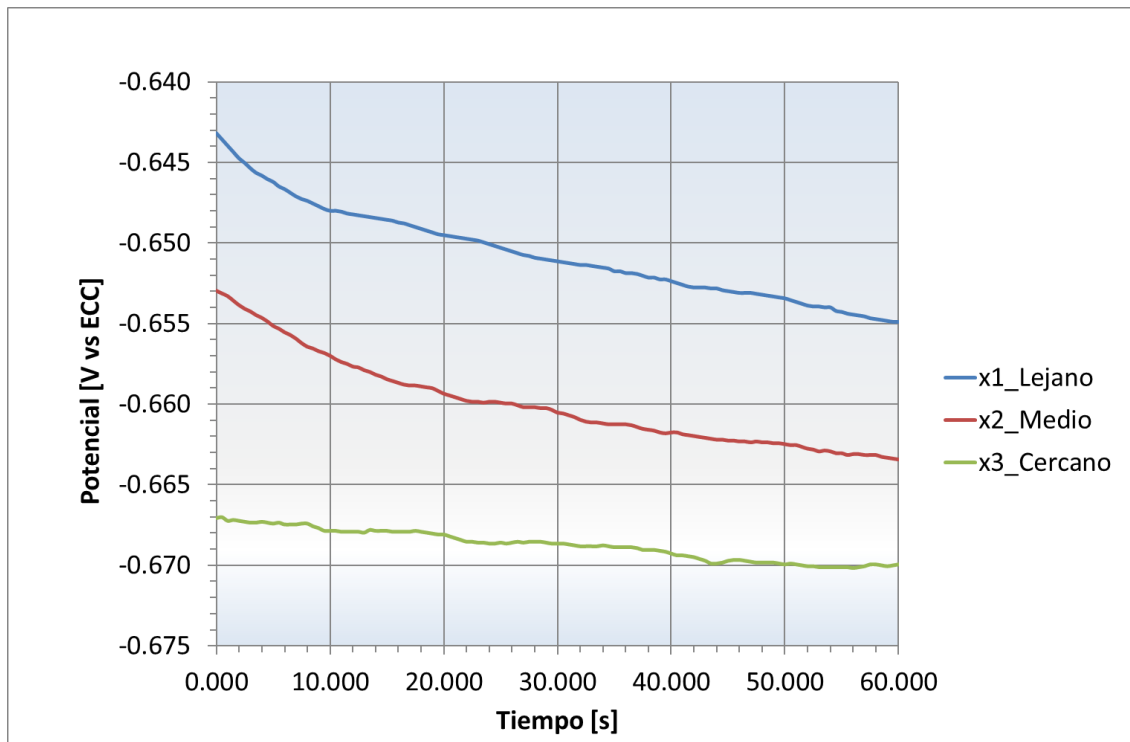


Figura 52: Potenciales medidos sobre la superficie del acero en presencia de un ánodo de aluminio en un el electrolito seccionado, como se muestra en la Figura 53.

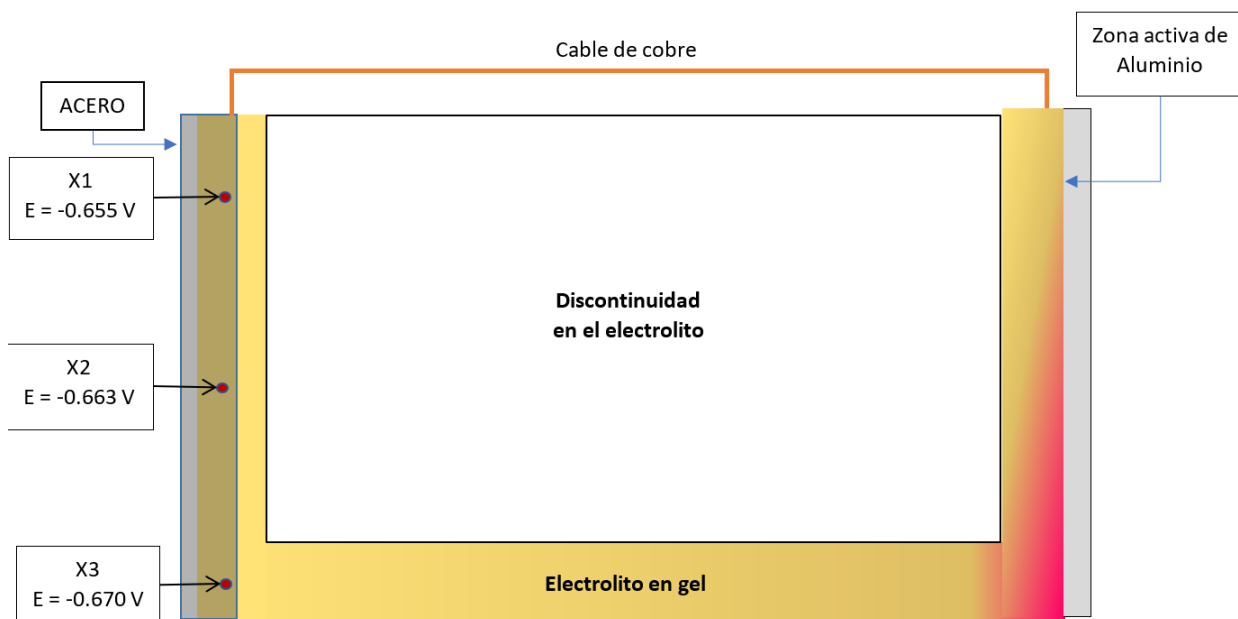


Figura 53: Esquema del caso con el electrolito seccionado con un ánodo de aluminio.

Finalmente, se simuló este mismo caso. En la Figura 54 se observa la distribución de potenciales en el electrolito y se puede notar la diferencia de potencial que hay entre la

parte más alta del cátodo y la parte más baja. En la Figura 55 se muestran los valores de potencial que se tuvieron sobre la superficie del acero. Se presentó una diferencia de potencial de hasta 60 mV aproximadamente. Esta diferencia es muy significativa para la longitud de 5 cm del acero y muestra de una manera muy clara la importancia de la continuidad del medio electrolítico en la protección catódica ya que en la parte más alta del cátodo prácticamente no hubo polarización del acero. La pertinencia y utilidad de las simulaciones se infiere si se considera que experimentalmente los potenciales del acero estuvieron entre -0.655 y -0.670 V mientras que las predicciones numéricas proporcionan un rango de potenciales entre -0.605 y -0.66 V

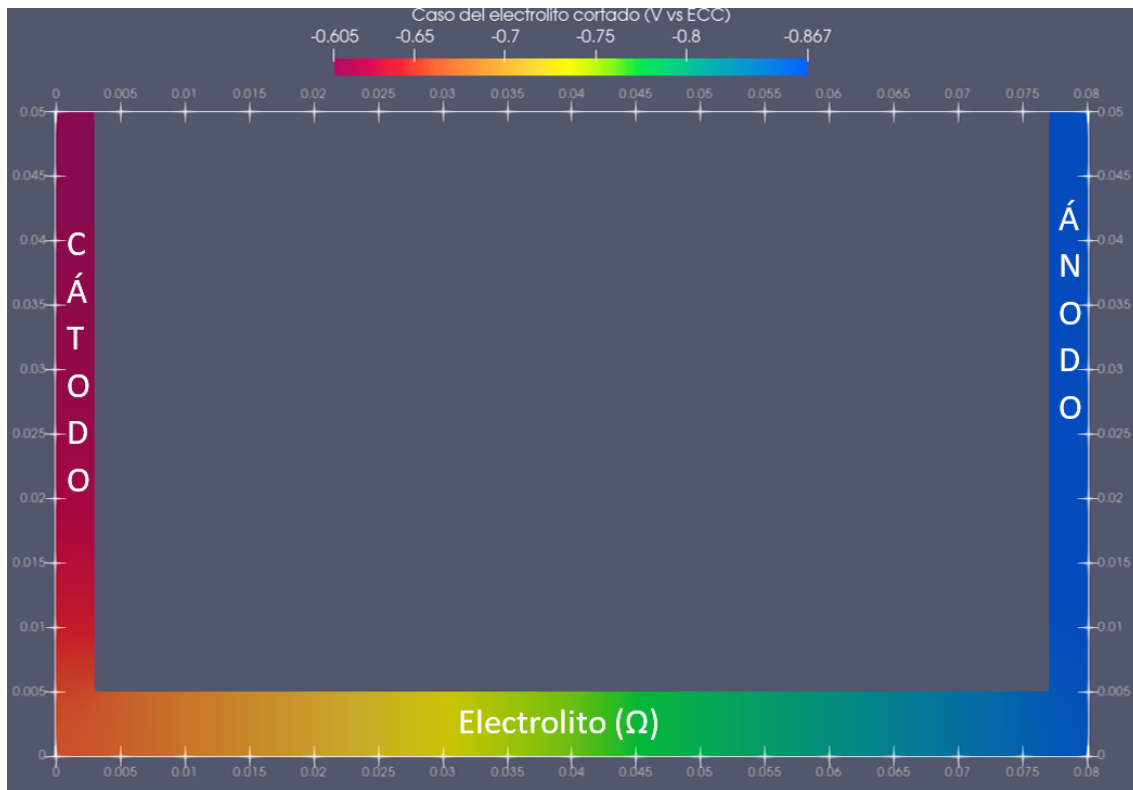


Figura 54: Potenciales simulados sobre la superficie del acero en el caso del electrolito cortado y un ánodo de aluminio.

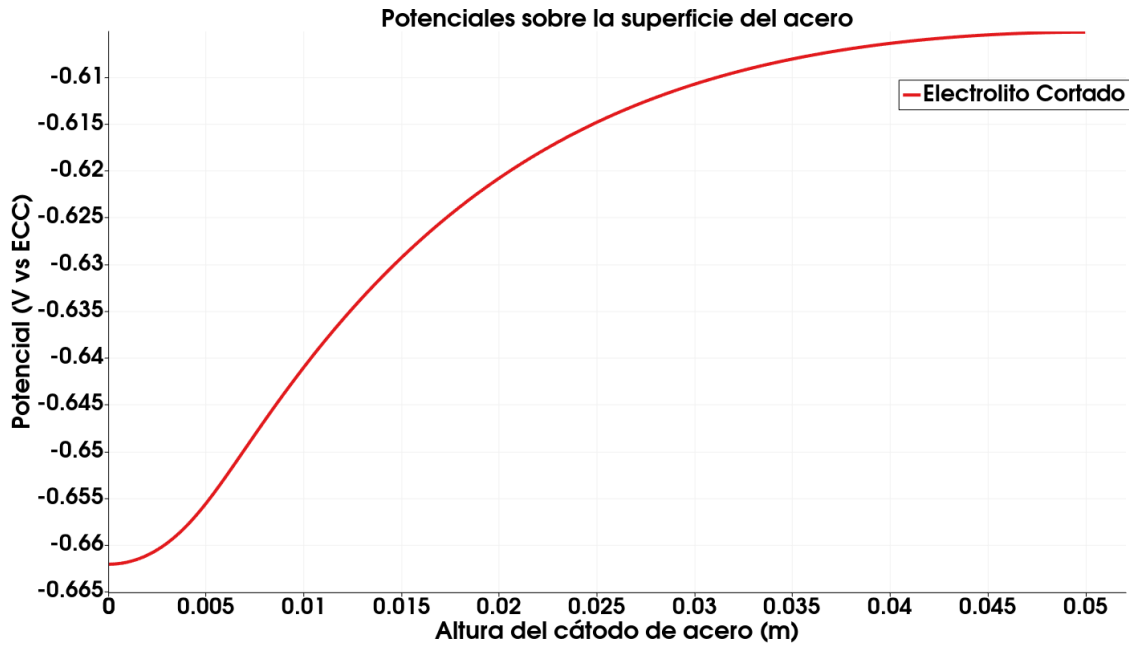


Figura 55: Potenciales sobre la superficie del acero en la simulación del caso mostrado en la Fig. 53

5.4. Efecto del material anódico sobre el potencial del acero

En esta sección se presentan y discuten los resultados numéricos obtenidos por las configuraciones mostradas en las Figuras 22 (a), (b) y (c) utilizando diferentes materiales anódicos. Graficando los potenciales obtenidos sobre la superficie del acero se genera la gráfica de la Figura 56 en donde, cada línea representa el efecto de un material anódico diferente. El ánodo genera un campo eléctrico a su alrededor, haciendo así que el acero se polarice catódicamente y que la magnitud del campo eléctrico que genere dependa del tipo de material con que se fabricó el ánodo, debido a que no se aplicó ninguna corriente externa al sistema. De los materiales estudiados el que más disminuye el potencial del cátodo es el aluminio (-0.86 V). El ánodo de aluminio es capaz de generar un mayor campo eléctrico en la celda, logrando reducir el potencial del acero hasta 300 mV por debajo de su potencial de corrosión. Esto debido a que tiene el potencial de corrosión más negativo en las curvas de polarización que se utilizaron como condiciones de frontera. (Figuras 15 (a), (c) y (e))

Por lo tanto, el aluminio generará una mayor diferencia de potencial entre la superficie del ánodo y la del cátodo de acero, lo que incrementará el flujo de corriente iónica en el sistema y polarizará en mayor medida el cátodo.

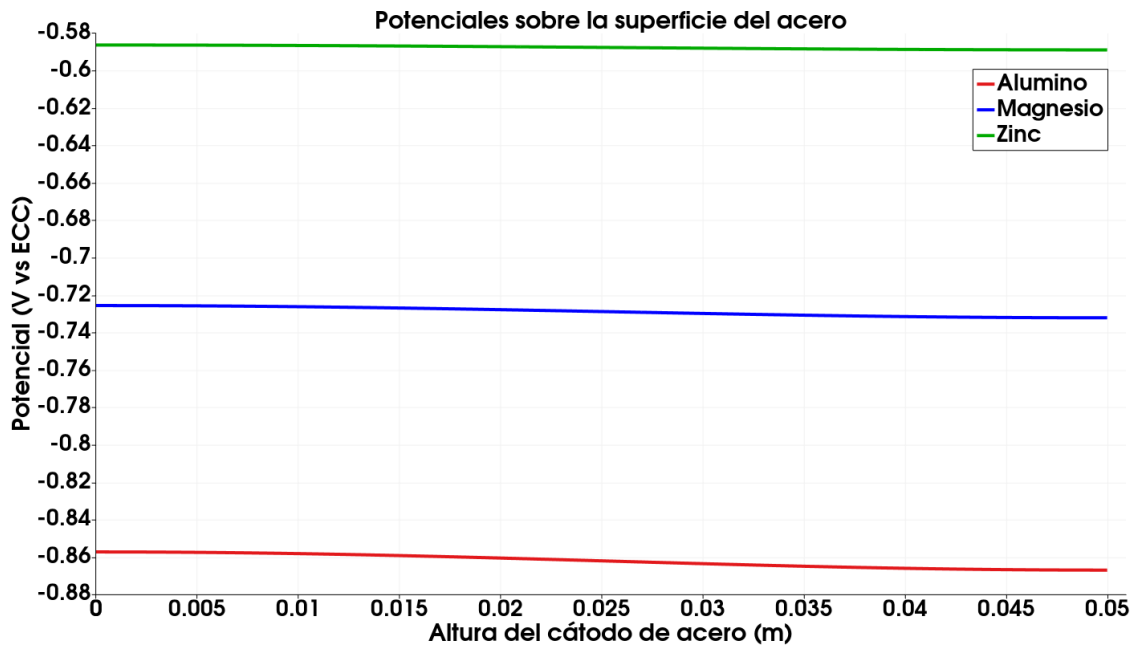


Figura 56: Comparación de potenciales sobre la superficie del acero utilizando diferentes ánodos según la configuración de la celda mostrada en la Figura 22.

En las Figuras 57 (a), (b) y (c) se puede comprobar que efectivamente en el caso del ánodo de aluminio el flujo de corriente tiene mayor intensidad que el respectivo flujo generado cuando se tiene un ánodo de magnesio o de zinc. Siendo el caso del zinc el que genera un flujo de menor intensidad.

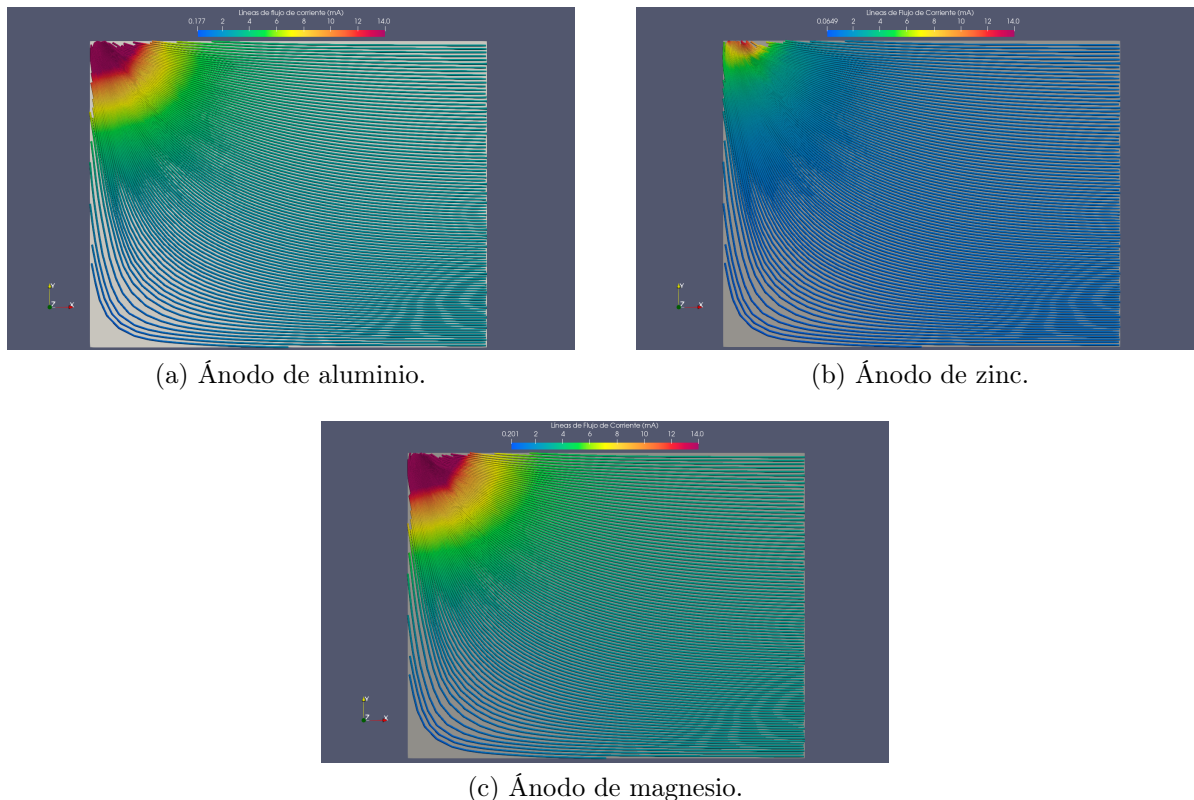


Figura 57: Líneas de flujo de corriente con diferentes ánodos.

Finalmente se ha corroborado experimental y numéricamente que la intensidad del campo eléctrico que genera el material anódico está íntimamente relacionado con el grado de protección que se alcance en la estructura de interés: En términos generales se infiere que entre mayor sea el campo eléctrico generado, mejor será la protección del sistema. No obstante, siempre se deberá evitar una sobreprotección catódica.

5.5. Efecto de la concentración del electrolito sobre el potencial del acero.

Nuevamente, al utilizar el sistema representado en la Figura 23 como referencia, y midiendo los potenciales sobre la superficie del acero, se generaron las siguientes predicciones numéricas para hacer una comparación entre resultados cuando se modificó la concentración del electrolito.

En la Figura 58 se puede observar que a una menor concentración del electrolito el potencial eléctrico es menos negativo. También se puede observar que las rectas tienen una leve pendiente negativa, a medida que incrementa la altura del electrodo el potencial disminuye, esto es debido a que se encuentra más cercano al ánodo de sacrificio como se muestra en la Figura 23.

Lo anterior se complementa con la Figura 59 donde se observa que a elevadas concentraciones del electrolito el potencial promedio del electrodo de acero disminuye drásticamente,

como se muestra con el electrolito de concentración 2.0 M.

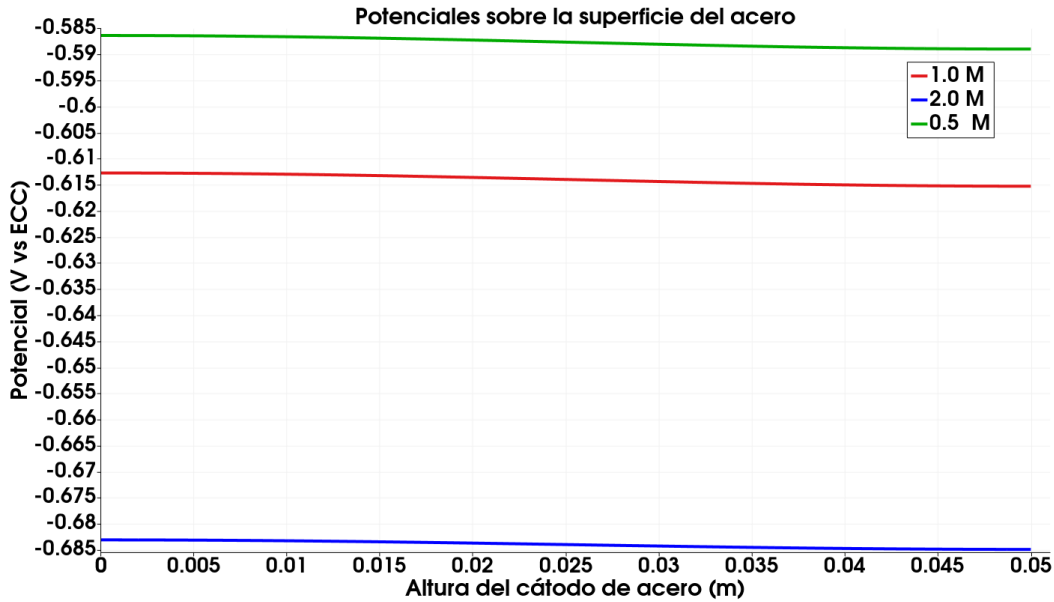


Figura 58: Comparación de potenciales sobre la superficie del acero a diferentes concentraciones del electrolito.

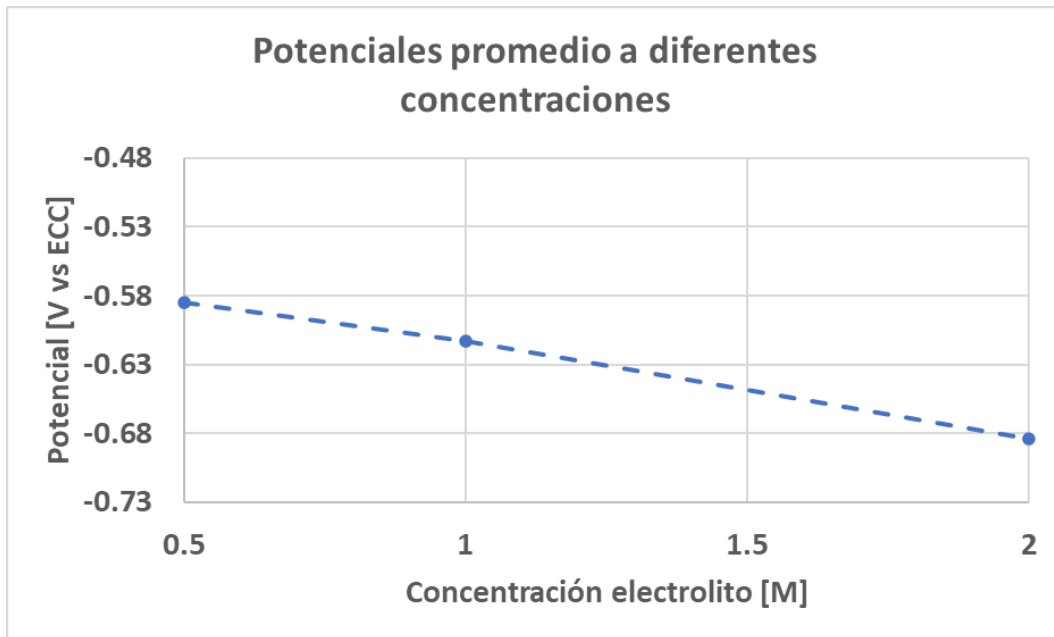


Figura 59: Cambio del potencial eléctrico respecto a la concentración del electrolito.

Este efecto de la concentración del electrolito sobre el potencial del acero es debido a los cambios de conductividad que se inducen, ya que al tener una concentración más alta se tienen más iones disueltos en el electrolito, y por lo tanto, una mayor conductividad que facilita el paso de la corriente iónica entre electrodos.

5.6. Efecto de la posición del ánodo de sacrificio en el electrolito.

Con base en la configuración mostrada en la Figura 24 y variando la longitud del ánodo inmersa en el electrolito, se calcularon los perfiles de potenciales sobre el cátodo mostrados en la Figura 60, donde se observa que a mayor profundidad del ánodo mayor es su efecto sobre el cátodo. Tanto la distancia horizontal entre los electrodos como la profundidad del ánodo son muy influyentes para el efecto de polarización que genera el ánodo, sin embargo, la profundidad del ánodo tiene un efecto más relevante al momento de proteger al acero.

En la Figura 60 se observa de manera clara una tendencia, de modo que cuanto más se sumerge el ánodo en el electrolito, el potencial sobre el cátodo de acero se hace más negativo. Por otro lado, también se observa que cuando la distancia entre los electrodos aumenta la polarización del cátodo disminuye.

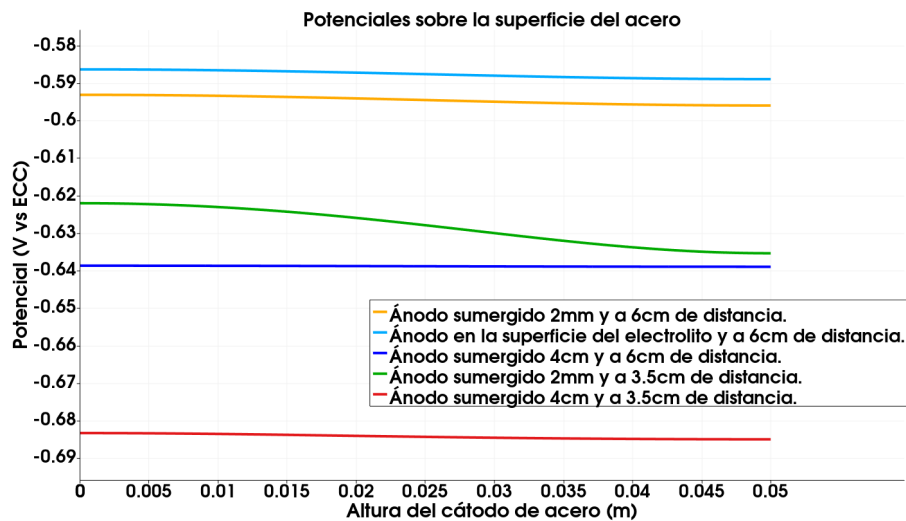
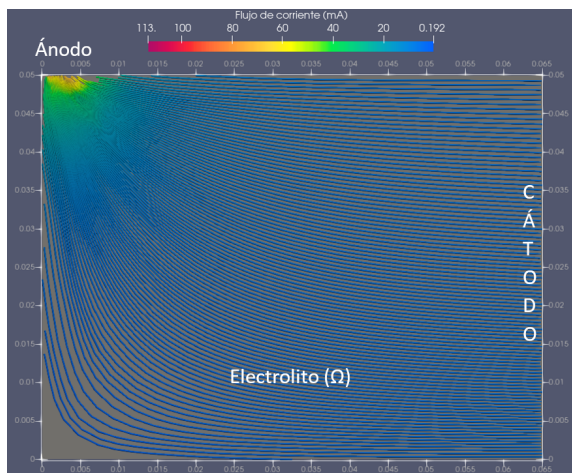
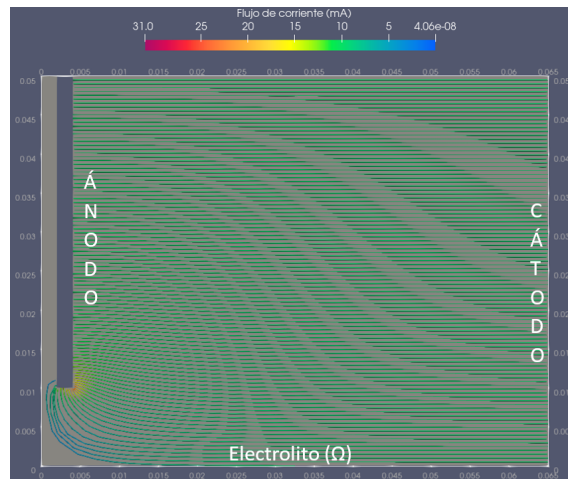


Figura 60: Comparación del efecto de la posición del electrodo en los potenciales de la superficie del acero. La nomenclatura de colores se corresponde a las Figuras 24 (a)=Azul Claro, (b)=Dorado, (c)=Verde, (d)=Azul Fuerte y (e)=Rojo.

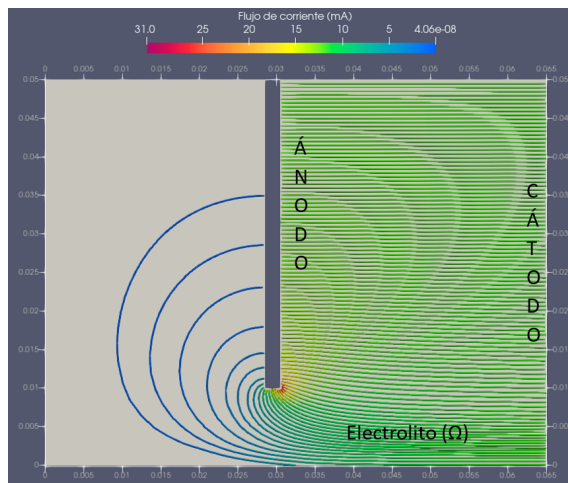
Por lo tanto, entre mayor sea el área de contacto que tiene el ánodo de sacrificio con el electrolito más grande será su efecto polarizador sobre el cátodo de acero debido a que existe una mayor superficie para favorecer el flujo de corriente como se puede observar en las Figuras 61 (a) y (b). Además, entre más cercanos se encuentren los dos electrodos más aumentará el efecto polarizador sobre el cátodo de acero debido a que la resistividad del electrolito se vuelve menor y las líneas de corriente se intensifican como se puede observar en las Figuras 61 (b) y (c).



(a) Caso cuando el ánodo está a menor profundidad.



(b) Caso cuando el ánodo está a mayor profundidad.



(c) Caso cuando el ánodo está a menor distancia del cátodo.

Figura 61: Líneas de corriente que van al área de contacto del ánodo desde el cátodo.

Finalmente, es necesario mencionar que tras haber visualizado los efectos que generan las variables antes mencionadas y los criterios de protección mencionados al inicio de la Sección 5 se puede llegar a la conclusión de que utilizando las condiciones hasta aquí reportadas en este trabajo no es posible polarizar la superficie del acero a un valor de potencial óptimo. Por ejemplo, tomando las condiciones que generaron una mayor polarización en cada caso se puede resumir lo siguiente; Considerando que un ánodo de aluminio se encuentra a una distancia de 3.5 cm del cátodo, a una profundidad de 4 cm dentro del electrolito (exponiendo 4 cm en un electrolito) con una concentración de NaCl 2.0 M y una conductividad de 14.4 S/m se genera una sobre protección del acero. De hecho, el potencial obtenido sobre la superficie del acero (entre -1.419 y -1.422 V) se encuentra fuera del rango recomendado de -1.0 a -1.22 V vs Cu/ $CuSO_4$. Esta situación generará una mayor degradación del ánodo de sacrificio, disminuyendo su vida útil. (Figuras 62 y 63)

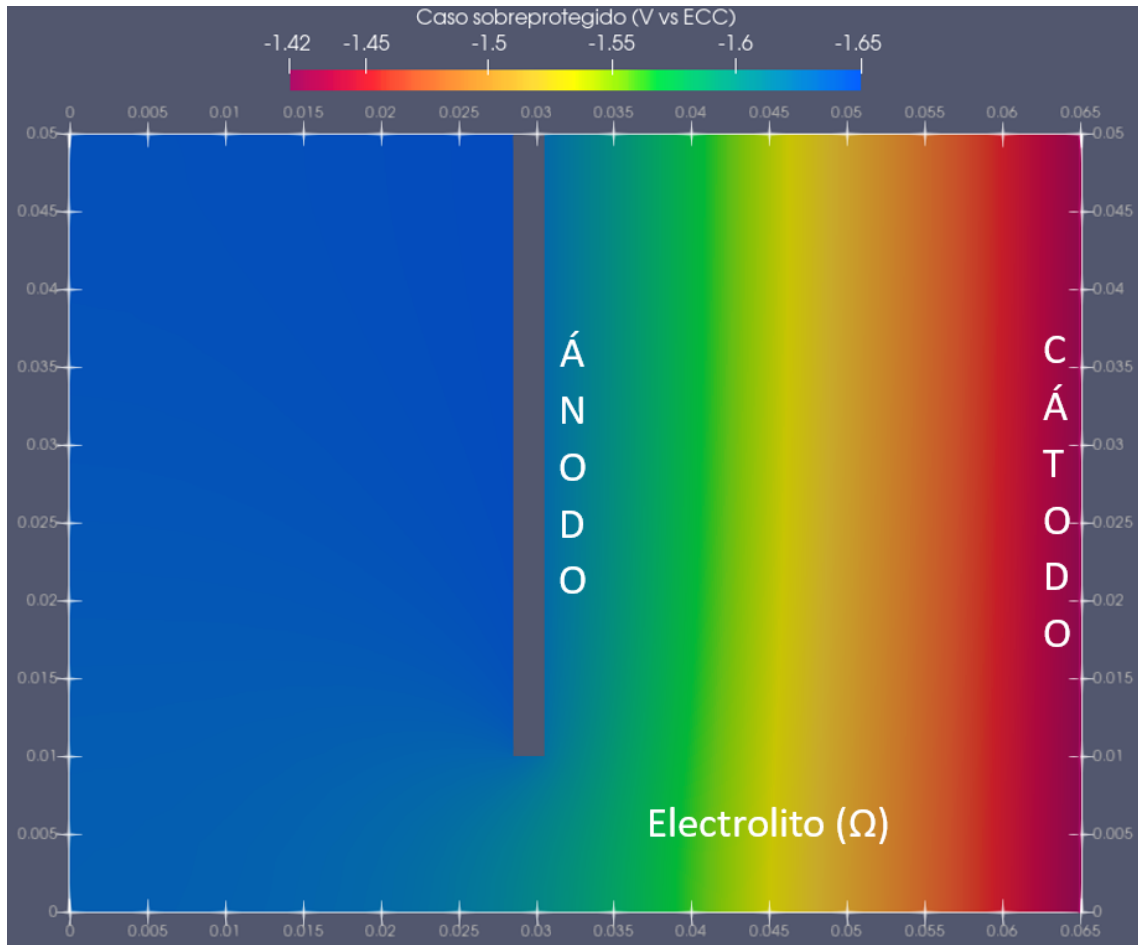


Figura 62: Distribución de potenciales simulados, donde se tiene una concentración de 2.0 M (conductividad de 14.4 S/m), un ánodo de aluminio que se encuentra sumergido a 4 cm de profundidad, con 2 mm de espesor y a 3.5 cm de distancia del cátodo de acero.

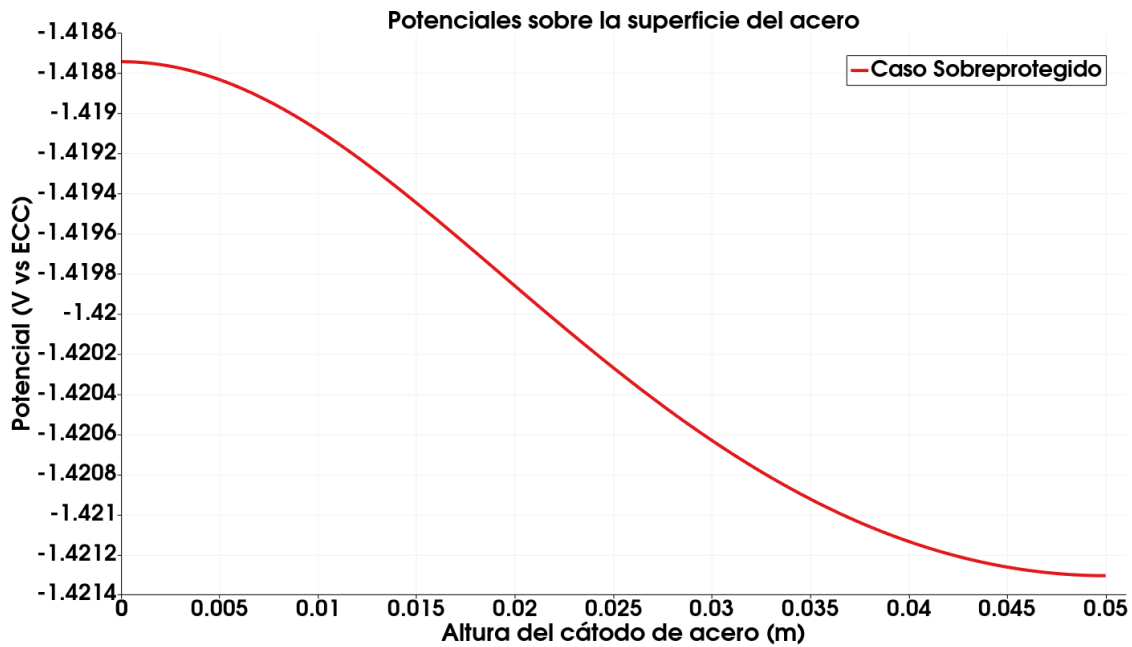


Figura 63: Perfil de potenciales simulados sobre la superficie del acero, donde se tiene una concentración de 2.0 M (conductividad de 14.4 S/m), un ánodo de aluminio que se encuentra sumergido a 4 cm de profundidad y a 3.5 cm de distancia del cátodo de acero.

Sin embargo, estas mismas predicciones numéricas nos indican que disminuyendo la concentración a 0.5 M (conductividad = 3.6 S/m) y colocando el ánodo a 6 cm de separación es posible hacer que los potenciales sobre la superficie del acero estén dentro del rango de protección recomendado. En las Figuras 64 y 65 se muestra el acomodo del sistema y la distribución de potenciales, con potencial promedio en el cátodo de -1.21 V (aproximadamente).

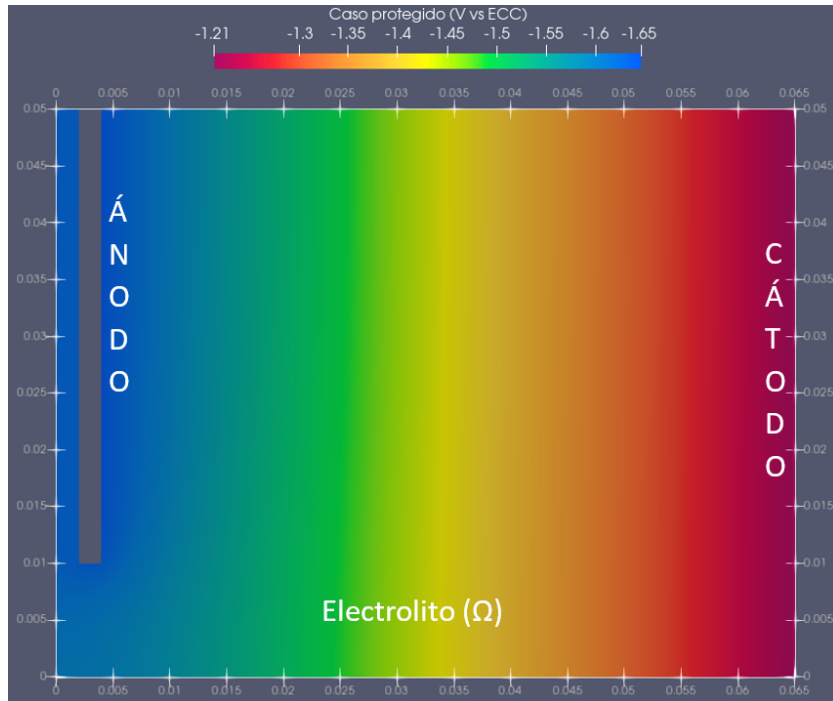


Figura 64: Distribución de potenciales simulados, donde se tiene una concentración de 0.5 M (conductividad de 3.6 S/m), un ánodo de aluminio que se encuentra sumergido a 4 cm de profundidad, con 2 mm de espesor y a 6 cm de distancia del cátodo de acero.

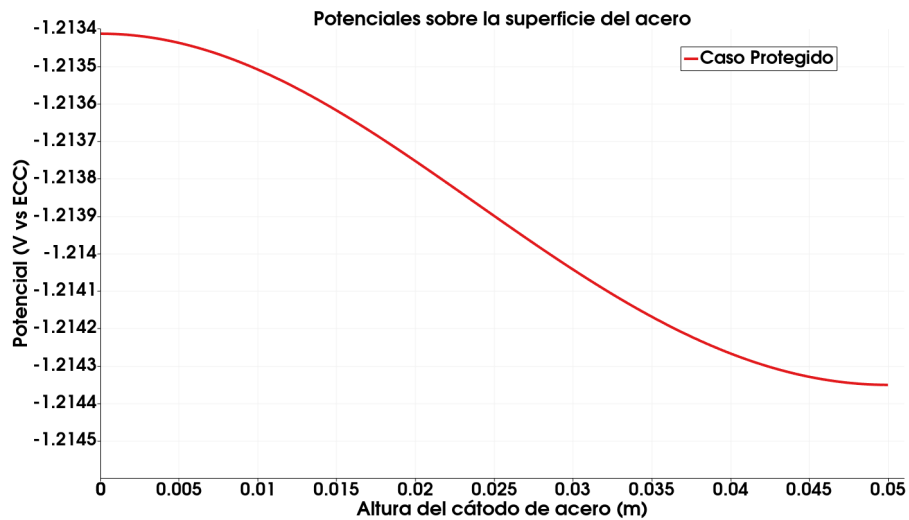


Figura 65: Perfil de potenciales simulados sobre la superficie del acero, donde se tiene una concentración de 0.5 M (conductividad de 3.6 S/m), un ánodo de aluminio que se encuentra sumergido a 4 cm de profundidad y a 6 cm de distancia del cátodo de acero.

5.7. Validación del proceso de cálculo.

Buscando en la literatura trabajos donde se hubiera realizado experimentación bajo condiciones similares a las simuladas en este trabajo, con el fin de corroborar la confiabilidad de las simulaciones, se encontraron los siguientes resultados reportados por otros autores que demuestran que el modelo utilizado en este proyecto arroja resultados muy aproximados a lo que sucede en la realidad física.

En la Figura 66 (Wang et al., 118-476) se reportan resultados de un sistema de protección catódica de una estructura de acero en donde se utilizaron ánodos de sacrificio de aluminio y se puede observar que los valores de potencial promedio fueron muy cercanos a los encontrados en este trabajo. Considerando los potenciales reportados después de 160 días, debido a que los resultados generados en dicho proyecto fueron obtenidos en estado estacionario, y una separación de 50 mm entre ánodo y cátodo, (que es también la distancia aproximada a la que se encuentra el ánodo del cátodo en la geometría simulada en varios ejemplos de la presente tesis), se reporta un potencial de la estructura de acero de aproximadamente -0.56 V vs Cu/CuSO_4 , casi el mismo valor predicho por las simulaciones numéricas mostradas en la Figura 67 (-0.579 V vs Cu/CuSO_4) al utilizar las curvas de polarización reportadas en las Figuras 14 (b, de 0.5 M) y 15 (d del aluminio A380). Estos resultados experimentales indican que las predicciones numéricas realizadas en el presente trabajo permiten llevar a cabo predicciones realistas siempre que se consideren adecuadas curvas de polarización como condiciones de frontera.

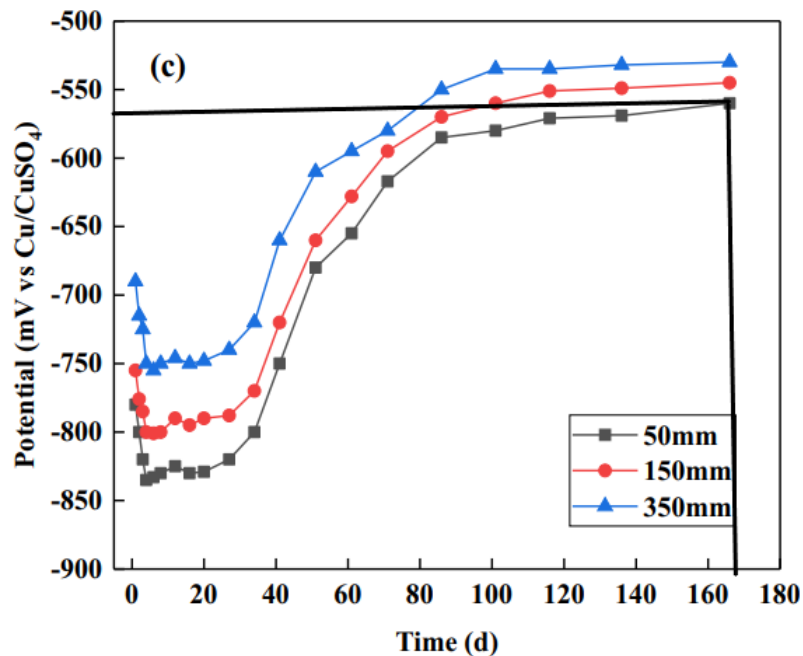


Figura 66: Potenciales reportados en la literatura en condiciones similares a las simuladas en la presente tesis utilizando un ánodo de aluminio. La leyenda en la imagen representa las distancias del ánodo a las varillas de acero a las que se tomaron mediciones de potencial en el experimento reportado.

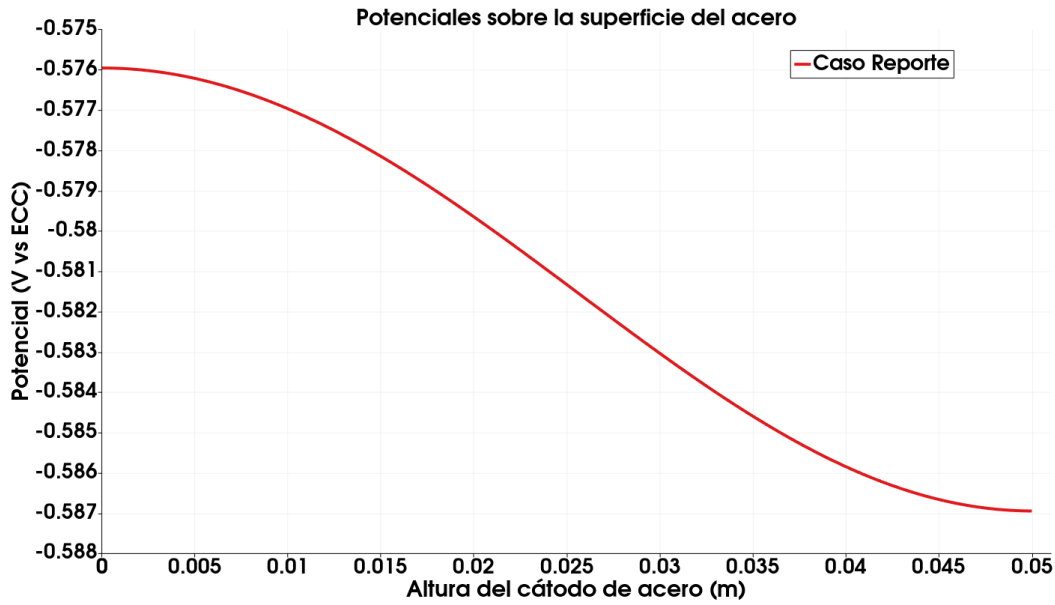


Figura 67: Potenciales sobre la superficie del acero simulando el caso antes mencionado.

6. Conclusiones

1. Los modelos físicos desarrollados en esta investigación han revelado que, en sistemas a escala y con electrolitos gelificados, los gradientes de concentración generados en los electrodos son notablemente significativos, destacando la necesidad de su consideración. En consecuencia, la hipótesis inicial planteada en el inicio de este trabajo se descarta. Surge la perspectiva de desarrollar un nuevo modelo con el propósito de lograr predicciones numéricas más precisas. Sin embargo, es importante destacar que, incluso al emplear el modelo de potencial en estado estacionario, las predicciones muestran una clara tendencia que se ajusta adecuadamente a los resultados experimentales.
2. Las barreras físicas de alta resistividad o las discontinuidades en el electrolito representan obstáculos significativos para el flujo de corriente iónica. Estos obstáculos distorsionan las líneas de corriente y modifican de manera notable la distribución de potencial en el sistema. Este hallazgo resalta la importancia crítica de tener en cuenta la presencia de tales obstáculos al diseñar sistemas de protección catódica.

7. Bibliografía y referencias.

Obras citadas

- Alter, LB, y FL Mestres. *Corrosión y protección*. Volumen 150, Univ. Politèc. de Catalunya, 2004.
- Ávila, J, y J Genescá. *Más allá de la herrumbre II*. FCE-Fondo de Cultura Económica, 2003.
- Bastidas, DM, y C Zapico. «Comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero inoxidable dúplex en solución simulada de poros de hormigón con elevado contenido de cloruros.» *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, 2014.
- Benavides Parra, CJ, et al. «Calculo de Campo Eléctrico para Distribuciones de Carga Continua a partir de la Ecuación de Poisson». 2017. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, **phdthesis**.
- Beverkog, B, e I Puigdomenech. «Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 C». *Corrosion Science*, volumen 38, número 12, 1996, págs. 2121-35.
- Cano Cano, JD, y CM Cruz Pulgarín. «Análisis de mezclas de concreto con proporciones de vidrio molido, tamizado y granular como aditivo a fin de aumentar la resistencia a la compresión del hormigón». 2017. Universidad Libre Seccional Pereira, **phdthesis**.
- Cao, F, et al. «Corrosion and passivation of magnesium alloys». *Corrosion Science*, volumen 111, 2016, págs. 835-45.
- Criado, M, et al. «Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad». *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*, 2013.
- Del Valle Moreno, A, et al. Protección catódica de concreto reforzado usando ánodos de sacrificio discretos. Instituto Mexicano del Transporte, 2006.
- Dickinson, EJF, y AJ Wain. «The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, volumen 872, 2020, págs. 114-45.
- Francia, SR. «Protección catódica-diseño de ánodos de sacrificio». *Revista del Instituto de investigación de la Facultad de minas, metalurgia y ciencias geográficas*, volumen 7, número 13, 2004, págs. 37-44.
- Gambaro, S, et al. «Characterization of a Magnesium Fluoride Conversion Coating on Mg-2Y-1Mn-1Zn Screws for Biomedical Applications». *Materials*, volumen 15, número 22, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15228245>.
- Giudice, CA, y AM Pereyra. «Protección catódica con ánodos galvánicos». *Universidad Tecnológica Nacional, La Plata*, 2002.
- González Díaz, F. «Realcalinización electroquímica del concreto reforzado carbonatado: una opción de prevención contra la corrosión». 2010. Universidad Autónoma de Nuevo León, **phdthesis**.
- Guerrero, M, et al. «Aplicación del método de elemento finito al análisis nodal». *Ingenierías*, volumen 2, número 3, 1999, págs. 49-55.
- Hernández, J. «Diagrama de Pourbaix: herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión.» *Revista Digital de Investigación y Postgrado*, volumen 2, número 4, 2012, págs. 297-306.

- HORIBA. *HORIBA*, www.horiba.com/int/products/detail/action/show/Product/laquatwin-ph-22-874/.
- Ibendorfamp;Co. EC-Minicell. *Ecminicell*, 1991. www.ibendorf.com/ecminicell.html.
- Kang, Hosuk, y Seongpil Hwang. «Electrochemical characterization of the hydrophobic interaction and the natural convection within agarose gel». *International Journal of Electrochemical Science*, volumen 10, número 11, 2015, págs. 9706-13.
- Lenntech. TDS and electrical conductivity. *TDS and Electrical Conductivity -nbsp; Lenntech*, 2009. www.lenntech.com/calculators/tds/tds-ec-engels.htm.
- Machado Duque, JG. «Evaluación de la corrosión de aluminio comercial, mediante resistencia a la polarización lineal y curvas tafel, en contacto con una mezcla etanol-gasolina al 20 %». 2017. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, Licenciatura.
- McCafferty, E. *Introduction to corrosion science*. Springer Science & Business Media, 2010.
- Mehta, PK, y PC Aitcin. «Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high-strength concrete». *Special Publication*, volumen 121, 1990, págs. 265-86.
- Merced, JR, y NS de la Cruz. *La industria del acero en México: un análisis a su problemática*. UAEM, Facultad de Economía, 2016, pág. 21.
- Montoya, R, et al. «Acidification of the electrolyte during the galvanic corrosion of AA7075: A numerical and experimental study». *Materials and Corrosion*, volumen 72, número 7, 2021, págs. 1259-69.
- Montoya, R, et al. «Effect of impurities and electrolyte thickness on degradation of pure magnesium: A finite element study». *Materials Science and Engineering: B*, volumen 176, número 20, 2011, págs. 1807-11.
- Montoya, R, et al. «Influence of conductivity on cathodic protection of reinforced alkali-activated slag mortar using the finite element method». *Corrosion Science*, volumen 51, número 12, 2009, págs. 2857-62.
- Montoya, R, et al. «Influence of irregularities in the electrolyte on the cathodic protection of steel: A numerical and experimental study». *Materials and Corrosion*, volumen 64, número 12, 2013, págs. 1055-65.
- Montoya, R, et al. «Using the right side of Poisson's equation to save on numerical calculations in FEM simulation of electrochemical systems». *Corrosion Science*, volumen 53, número 5, 2011, págs. 1806-12.
- Ortiz-Ozuna, A, et al. «The anomalous alkalization of the electrolyte during a slight anodic polarization of Mg: A different perspective». *Electrochimica Acta*, volumen 443, 2023, págs. 141-969.
- Parthiban, GT, et al. «Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode». *Corrosion Science*, volumen 50, número 12, 2008, págs. 3329-35.
- Pereira, RFC, et al. «Corrosion of galvanized steel under different soil moisture contents». *Materials Research*, volumen 18, 2015, págs. 563-68.
- Perrault, GG. «The potential-pH diagram of the magnesium-water system». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, volumen 51, número 1, 1974, págs. 107-19.
- Ruiz-García, A, et al. «Advances in galvanic corrosion of aluminum alloys». *Electrochimica Acta*, volumen 449, 2023, págs. 142-227.
- Segundo, G. «Solución numérica de la ecuación de Laplace». *Anales del Instituto de Profesores "Artigas"*, 2010.

- SOFTWARE, ANVICA. Unit Converter. *Electrical Conductivity Converter • Electrical Engineering • Compact Calculator • Online Unit Converters*, 2002. www.translatorscafe.com/unit-converter/en-US/electric-conductivity/1-2/.
- Soliz, A, y L Cáceres. «Corrosion Behavior of Carbon Steel in LiBr in Comparison to NaCl Solutions under Controlled Hydrodynamic Conditions». *Int. J. Electrochem. Sci.*, volumen 10, números 5673-93, 2015.
- Sosa, GG. «Indicadores de pH». *Facultad de Química UNAM2010*, 2010.
- Stephens, LI, et al. «Development of a model for experimental data treatment of diffusion and activation limited polarization curves for magnesium and steel alloys». *Journal of The Electrochemical Society*, volumen 164, número 11, 2017, E3576.
- Tang, Y, et al. «The effect of zinc on the aluminum anode of the aluminum–air battery». *Journal of Power Sources*, volumen 138, números 1-2, 2004, págs. 313-18.
- Verink, ED. «Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams». *Uhlig's corrosion handbook*, volumen 7, 2011, págs. 111-24.
- Vidaud, E, e I Vidaud. «La carbonatación en el concreto reforzado». *Construcción y tecnología en concreto.*, 2012, págs. 21-23.
- Wang, F, et al. «A comparative investigation on cathodic protections of three sacrificial anodes on chloride-contaminated reinforced concrete». *Construction and Building Materials*, volumen 246, 2020, págs. 118-476.