



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ÁNODOS DE MAGNESIO
COMERCIALES MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) Y EVALUACIÓN DE
EFICIENCIA BAJO LA NORMA ASTM G97-97 (2002).**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

JOSÉ ANTONIO HURTADO DELGADO



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA
VOCAL: M. EN I. AGUSTÍN GERARDO RUIZ TAMAYO
SECRETARIO: DR. DAVID TURCIO ORTEGA
1ER. SUPLENTE: M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA
2° SUPLENTE: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M., EDIFICIO D

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

FIRMA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

FIRMA

SUSTENTANTE :

JOSÉ ANTONIO HURTADO DELGADO

FIRMA

Índice

1	Resumen.....	4
2	Introducción.....	5
3	Objetivos.....	7
4	Marco teórico.....	8
4.1	Protección catódica.....	8
4.1.1	Ánodos de sacrificio.....	8
4.1.2	Corriente impresa.....	11
4.2	Corrosión.....	13
4.2.1	Corrosión del Magnesio.....	13
4.2.2	Proceso de reducción.....	16
4.2.3	El efecto Microgalvánico.....	16
4.2.4	Influencia de las fases secundarias.....	17
4.2.5	El efecto de las impurezas.....	19
4.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	20
4.3.1	Diagrama de Nyquist.....	23
4.3.2	Diagrama de Bode.....	24
4.3.3	Circuitos eléctricos equivalentes.....	25
4.4	Microscopía Electrónica de Barrido.....	27
5	Procedimiento Experimental.....	29
5.1	Evaluación de ánodos ASTM G97-97(2002).....	29
5.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	34
6	Resultados.....	35
6.1	Metalografías.....	35
6.2	Microscopía Electrónica.....	36
6.3	Análisis de composición química.....	37
6.4	Evaluación de acuerdo a la norma ASTM G97-97(2002).....	38
6.4.1	Medición del potencial de corrosión con respecto al tiempo en el día cero..	38
6.4.2	Potencial de Corrosión.....	39
6.4.3	Potenciales a circuito abierto.....	40
6.5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	41
6.5.1	Espectros de impedancia.....	41

6.5.2	Análisis con circuitos eléctricos equivalentes	44
7	Análisis de Resultados	53
7.1	Metalografías.....	53
7.2	Microscopía electrónica.....	53
7.3	Composición química.....	54
7.4	Prueba ASTM G97 (2002)	56
7.5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica:.....	57
7.5.1	Día 0	57
7.5.2	Día 1	58
7.5.3	Día 7	59
7.5.4	Día 14	59
7.5.5	Comparación Días 1,7 y 14	60
7.5.6	Análisis con circuitos equivalentes	61
8	Conclusiones.....	65
9	Bibliografía:.....	66
10	Anexos	69
10.1	Anexo I: Diagrama de Pourbaix del sistema Mg-H ₂ O.....	69
10.2	Anexo II: Diagramas de fases	70
10.3	Anexo III: Fotografías.....	72

1 Resumen

Los ánodos galvánicos de Magnesio son ampliamente utilizados por la industria para la protección catódica por su característica electroquímica de potencial (-1.5 a -1.7 V vs ECS) y de eficiencia (igual o quizá mayor al 50%). Proporcionan protección contra la corrosión a tuberías y estructuras enterradas en el suelo.

En la fabricación de los ánodos galvánicos de Magnesio, estos por lo general provienen del proceso de fundición. Se pueden presentar problemas metalúrgicos importantes durante el proceso de colada del Magnesio y sus aleaciones, tales como: *un* alto contenido de impurezas, *rechupes*, porosidad, pérdidas de Magnesio, como consecuencia un incremento en las concentraciones de elementos aleantes que son perjudiciales para el Mg como ánodo galvánico (Fe, Ni y Cu). Durante los análisis microestructurales es común encontrar precipitados en los límites grano, donde se forma un intermetálico de tipo Fe-Mn, que afecta en el comportamiento electroquímico del ánodo.

En el presente trabajo se caracterizó la microestructura y se analizó la composición química, por la técnica de espectroscopia de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (por sus siglas en inglés ICP-MS), de un ánodo comercial de Magnesio.

Posteriormente, mediante técnicas electroquímicas, se determinó la eficiencia del ánodo de Magnesio bajo la norma ASTM G97-97(2002): “Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications”, durante catorce días. Simultáneamente se realizaron ensayos utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en inglés EIS), para determinar los mecanismos cinéticos que están involucrados en el proceso de corrosión del ánodo.

2 Introducción

Los ánodos galvánicos de Magnesio son una opción eficiente y barata para la protección de estructuras enterradas en el suelo, debido a que pueden dar una eficiencia de drenaje de corriente suficiente, y, cuentan, con un potencial suficientemente negativo.

Se sabe que la composición química de un ánodo de Magnesio está íntimamente relacionada con su potencial y su eficiencia, debido a que puede modificar estas dos propiedades. Se pueden hacer adiciones de elementos aleantes para mejorar las propiedades de los ánodos galvánicos de Magnesio, en especial las adiciones de Manganeso que controlan los efectos del hierro presente en las aleaciones de Magnesio. Alea el Magnesio junto con el aluminio permite remover la mayoría de las impurezas catódicas, porque precipitan junto con el aluminio [1]. El zinc también tiene un efecto positivo en el desempeño de los ánodos. El Hierro es uno de los elementos más perjudiciales (Impurezas) para los ánodos de Magnesio, ya que forma precipitados (Compuestos intermetálicos) que pueden generar corrosión, pero también se consideran como elementos no deseados el cobre, el Níquel, el Estaño y el Plomo.

El desarrollo de ánodos galvánicos más eficientes requiere de un proceso de elaboración estricto que permita el control de impurezas (en especial Fe, Ni, Cu, Pb y Sn, entre otros), rechupes, porosidades, calidad superficial y pérdidas de Magnesio; así mismo se requiere un buen diseño de sistema de colada.

En México los ánodos galvánicos de Magnesio son utilizados para el control de la corrosión de estructuras que están enterradas en el suelo, empresas como PEMEX, la Comisión Federal de Electricidad y la Comisión Nacional del Agua, entre otras [2], requieren que los ánodos tengan un buen desempeño para que sus sistemas de protección contra la corrosión funcionen de manera adecuada. PEMEX por su parte requiere que los ánodos galvánicos cumplan las especificaciones que se establecen en la norma NRF-110-PEMEX-2010, “Ánodos de Magnesio”. Deben cumplir con especificaciones de composición química e impurezas, además de tener una

eficiencia de por lo menos el 50% y una capacidad de drenaje de corriente de 1100 A-h/Kg, con un potencial de -1.78 Volts como mínimo (medido contra el electrodo Cu/CuSO₄).

Por otra parte, la ASTM (American Society for Testing Materials) propone otro método para evaluar ánodos galvánicos de Magnesio; la norma: "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications". ASTM G 97-97(2002). Establece un método para determinar la cantidad de Amperes-hora por unidad de peso(A-h/Kg) de un ánodo galvánico de Magnesio bajo ciertas condiciones especificadas en la norma.

3 Objetivos

- Evaluar la eficiencia electroquímica de un ánodo comercial de Magnesio bajo la norma ASTM G97-97(2002).
- Determinar el comportamiento del sistema, utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en inglés EIS).

4 Marco teórico

4.1 Protección catódica

Cuando un metal se expone a un electrolito que contiene iones del mismo metal (una solución de una sal del mismo metal), y, este sistema se conecta eléctricamente a un segundo, que igualmente, consiste en un metal inmerso en un electrolito que contiene iones de este metal, el fenómeno que ocurrirá será la oxidación del metal menos noble, es decir, según la serie de fuerza electromotriz, el metal con el potencial de valor mayor oxidará al metal de potencial menor. En este sistema, llamado celda electroquímica, ocurrirán dos reacciones: la reacción anódica, que consiste en la oxidación de una especie y la consecuente formación de iones con una carencia de electrones(cationes); y la reacción catódica que consiste en la formación de iones con un exceso de electrones(aniones). Los nombres de los electrodos en donde ocurren estas reacciones reciben el nombre de ánodo y cátodo respectivamente.

Si se logra suministrar corriente eléctrica suficiente desde una fuente externa, a una celda electroquímica, se puede lograr que la reacción anódica se detenga (y puede incluso el ánodo volverse un cátodo, dependiendo de la intensidad de la corriente), es decir, la oxidación (del ánodo) se detiene, y, a su vez, que la reacción catódica aumente en velocidad. Existe una serie de métodos electroquímicos para la prevención de la oxidación de diversas estructuras metálicas llamados “protección catódica” que se basa en este fenómeno.

4.1.1 Ánodos de sacrificio

Uno de los métodos de protección de estructuras metálicas más importantes es el denominado “protección catódica con ánodos de sacrificio”. La protección con ánodos de sacrificio consiste en conectar un metal a proteger(cátodo) con un metal protector(ánodo) mediante un conductor y así formar un circuito, de tal manera que

se asegure un suministro de corriente eléctrica del metal protector al metal protegido, cuando la estructura a proteger se encuentra sumergida, ya sea en un electrolito, o enterrada en el suelo. El metal a proteger posee un potencial, de acuerdo a la serie electromotriz, más noble, por lo que el metal protector poseerá un potencial menor, y así, una corriente eléctrica fluirá del metal protector al protegido; así mismo se generará una diferencia de potencial entre ambos, el cual deberá ser suficiente como para vencer las resistencias óhmicas asociadas con el ánodo y con el cátodo [2].

Las características que debe cumplir un ánodo de sacrificio son varias. El ánodo debe poseer un potencial conocido, de tal manera que se pueda asegurar que al utilizarlo proteja la estructura deseada. El potencial del ánodo se debe mantener constante durante su vida útil; así mismo el ánodo debe mantener sus propiedades electroquímicas durante su utilización y debe consumirse a una velocidad tal que pueda asegurar una vida útil razonable [2]. La velocidad a la que se consume el ánodo depende de la reacción del mismo con el medio que lo rodea, de su composición química, potencial y su geometría, de tal manera que se debe escoger el ánodo apropiado para las condiciones en las que se trabaje, y, así, asegurar que el ánodo se desempeñará bien. Un mal desempeño del ánodo puede ser causado por la llamada “corrosión parásita” que impide el suministro eficiente de corriente desde el ánodo hacia la estructura a proteger y, por tanto, puede ser que el material elegido como ánodo de sacrificio no sea el adecuado.

4.1.1.1 Ánodos de Magnesio

En la práctica de la protección catódica con ánodos de sacrificio, el metal a proteger comúnmente es el acero. Los metales que se utilizan como base para aleaciones de ánodos son tres: Aluminio, Magnesio y Zinc.

Por sus propiedades electroquímicas de potencial (-1.7V vs Cu/CuSO₄) y buenas propiedades de polarización anódica, el Magnesio es una alternativa excelente para proteger estructuras metálicas enterradas en suelos. El potencial del ánodo permite

que este proteja estructuras metálicas con buenas eficiencias; por ejemplo, el magnesio se utiliza para proteger estructuras de acero enterradas en suelos con eficiencias del 50-60% [2].

Dos tipos de aleaciones de magnesio que pueden ser utilizadas para fabricar ánodos de sacrificio: las aleaciones de alta pureza, que se utilizan principalmente en suelos, en particular suelos de resistividad alta, y las aleaciones de baja pureza, que son más baratas que las primeras, las cuales se utilizan principalmente en agua de mar. Las aleaciones comerciales de Magnesio tienen un contenido de Aluminio de 6% y Zinc de 3%. Existen aleaciones de Magnesio de alta pureza que contienen máximo un 1% de Manganeso que dan rendimientos muy cercanos al de las aleaciones comerciales para ánodos de sacrificio [2]. El Manganeso tiene un efecto benéfico en la eficiencia de estas aleaciones como ánodos de sacrificio.

4.1.1.2 Forma y tamaños de ánodos de sacrificios

Los ánodos de sacrificio son diseñados para proveer cierta cantidad de corriente por un cierto tiempo; se pueden fabricar por fundición o por extrusión, y las formas que estos ánodos pueden tener son variadas. Cada forma tiene una ventaja en ciertas condiciones de operación, por ejemplo, se pueden fabricar ánodos de Magnesio con sección transversal "D"; este tipo de ánodos son usualmente largos y tienen diversas aplicaciones. Ánodos en forma de barras delgadas y largas se pueden fabricar para suelos de alta resistividad, mientras que para condiciones de agua de mar los ánodos son cortos y gruesos, y tienden a tener formas esféricas para alargar su vida (ver figura 1).

Los ánodos de sacrificio deben contar con un inserto metálico en su interior para asegurar un suministro de corriente de todo el ánodo a la superficie a proteger. Estos insertos usualmente son de acero y pueden ser galvanizados o aluminizados para mejorar su desempeño. Los insertos cumplen un papel muy importante en el mecanismo de protección catódica, ya que son el contacto del ánodo con el sistema, y, a través de ellos fluye la corriente proveniente el ánodo hacia el exterior. En cada

geometría de ánodo se debe evitar que el inserto reaccione con el ánodo de sacrificio, esto con la finalidad de evitar pérdidas de material del ánodo en las cercanías del inserto, lo cual puede afectar seriamente la continuidad del ánodo y su eficiencia.

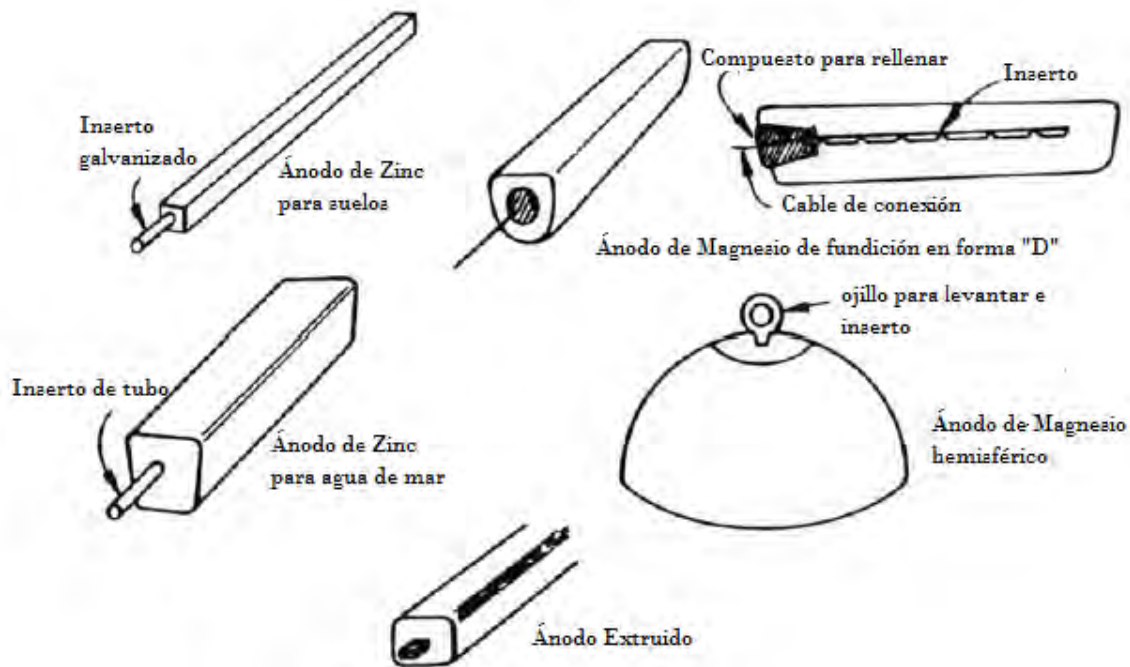


Figura 1: Distintas presentaciones de ánodos para protección catódica.

4.1.2 Corriente impresa

En la práctica es posible proteger una estructura metálica mediante el suministro de una corriente eléctrica externa diferente a un ánodo de sacrificio; utilizando un suministro de corriente directa a partir de una fuente de poder, puede servir también, como medida de protección a una estructura metálica enterrada en el suelo o en agua de mar. Este procedimiento recibe el nombre de “protección catódica por corriente impresa”. Esta técnica consiste en suministrar corriente, a partir de una

fuentes externa, a una estructura metálica con la finalidad de protegerla contra la oxidación; utiliza una serie de cables para conducir la corriente, y después, junto con un ánodo, se forma un circuito de tal manera que la corriente evita que el ánodo se consuma o se consuma a una velocidad alta.

4.1.2.1 Ánodos para protección con corriente impresa

Los ánodos utilizados para proteger con corriente impresa son diferentes a los ánodos utilizados para la protección con ánodos de sacrificio, aunque se podrían utilizar también estos ánodos con menores tiempos de vida. El ánodo es similar en tamaño y forma al ánodo de sacrificio, pero en este caso el ánodo será conectado a una fuente de poder de corriente directa.

Los materiales utilizados para fabricar este tipo de ánodos son principalmente: Aluminio, Zinc, Magnesio, aceros con alto silicio, Magnetita, aleaciones de Platino, Titanio platinizado, Niobio platinizado y grafito, entre otros. Este tipo de ánodos se divide en dos tipos, el primero se conoce como ánodos consumibles, el cual incluye las aleaciones de Aluminio, Zinc y Magnesio; el segundo tipo es el de los llamados ánodos permanentes, que incluye los ánodos de grafito, Titanio platinizado, Niobio platinizado, aleaciones de Platino, Magnetita, etc.

Las características que debe tener un ánodo de este tipo son varias, para empezar, debe tener un largo tiempo de vida útil, ya que en esta técnica se debe evitar en la medida de lo posible el consumo del ánodo, aunque esto no se puede asegurar, ya que los ánodos de distintos materiales se consumen lentamente; así mismo su resistencia no debe cambiar demasiado a causa de polarización o consumo del mismo; los ánodos de sacrificio también deben tener un costo adecuado de acuerdo al sistema que se desee armar.

4.2 Corrosión

La corrosión de un metal es su destrucción o deterioro a causa de la reacción de este con el medio que lo rodea.

La corrosión puede ser rápida o lenta. Hay ciertos factores que determinan esto: los factores termodinámicos y los electroquímicos. Determinan si la reacción del metal con su medio será espontánea; así como la manera en que ocurren las reacciones del medio con el metal. Existen también los factores metalúrgicos que determinan la resistencia del metal a la corrosión, y, por último, los fisicoquímicos, que permiten estudiar: los mecanismos de reacción entre metal y su medio, la superficie del metal, entre otras propiedades [3].

4.2.1 Corrosión del Magnesio

Las aleaciones de Magnesio tienen una gama muy amplia de aplicaciones, pero tienen una baja resistencia a la corrosión.

Las características que debe cumplir una aleación de Magnesio están determinadas por su aplicación. Únicamente si se conoce el comportamiento de la aleación cuando se corroe se puede determinar si una aleación de Magnesio puede ser utilizada bajo ciertas condiciones que son propicias para la corrosión de la misma.

Para Magnesio puro o sus aleaciones el mecanismo de corrosión se puede escribir como sigue [4]:

Reacción 1

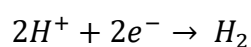


Reacción 2

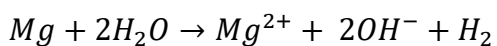


Este proceso también se puede dividir en reacciones catódica y anódica. La reacción catódica se escribe:

Reacción 3

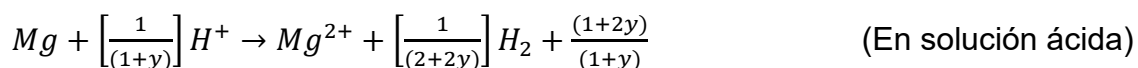


Reacción 4

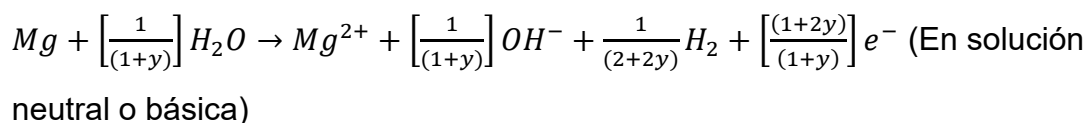


Y el proceso anódico se escribe [9]:

Reacción 5



Reacción 6



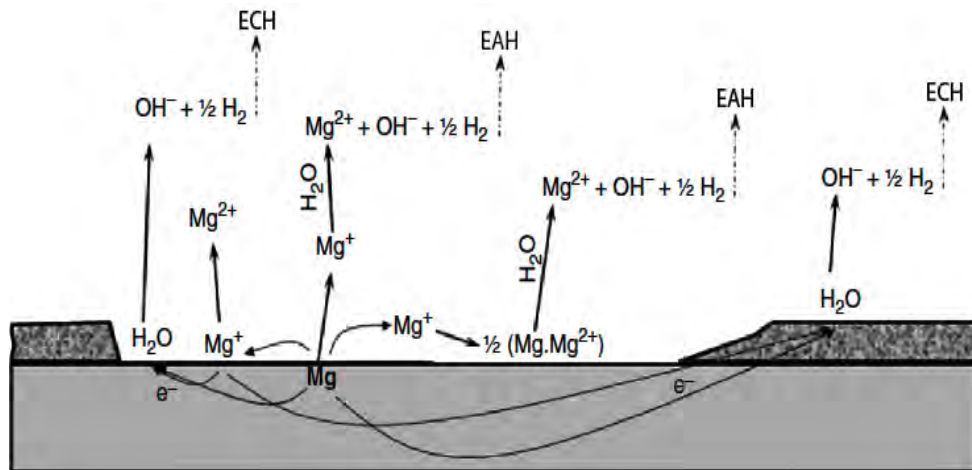


Figura 2: Reacciones catódica y anódica involucradas en el mecanismo de corrosión del Magnesio y sus aleaciones.

Generalmente la disolución anódica ocurre en las zonas en las que no hay productos de corrosión, es decir, que se encuentra la superficie del metal expuesta directamente al medio, mientras que en las zonas en donde hay productos de corrosión presentes sobre la superficie del metal, la disolución anódica es despreciable. Por otra parte, la reacción catódica, es un proceso de producción de hidrógeno que se puede llevar a cabo en zonas con y sin productos de corrosión presentes en la superficie del metal, y la rapidez de esta reacción es mayor si la superficie del metal está expuesta al medio que si no lo está, en particular si se encuentran impurezas en la superficie del metal en estas zonas [4]. Cabe mencionar que ambos procesos ocurren simultáneamente sobre la superficie del Magnesio (Ver figura 2).

4.2.2 Proceso de reducción

La disolución del Magnesio siempre va acompañada de una liberación de Hidrógeno. Esto también aplica para las aleaciones de Magnesio en disoluciones acuosas [4]. Este proceso es muy importante e incluye la producción de Hidrógeno catódica y anódica (EHC y EHA) (ver figura 2).

La producción de hidrógeno se puede cuantificar para poder determinar la velocidad a la cual se consume el Magnesio o una aleación del mismo.

De acuerdo con las reacciones 1 y 2 la disolución del Magnesio va acompañada de la liberación de moléculas de hidrógeno, por lo que, si se consume una mol de Magnesio, una mol de moléculas hidrógeno será liberado. Medir el volumen de Hidrógeno que se desprende es equivalente a medir la pérdida de peso en Magnesio que se corroe, y la rapidez a la cual se desprende Hidrógeno es equivalente a medir la rapidez de pérdida de peso en Magnesio, siempre y cuando se conviertan en la misma unidad (por ejemplo, mol/min) [4].

4.2.3 El efecto Microgalvánico

La superficie de las aleaciones de Magnesio no es uniforme, por lo que las reacciones catódica y anódica no pueden ocurrir de manera uniforme sobre la superficie del metal. Factores tales como la microestructura, composición química y la orientación cristalina, promueven la formación de microceldas galvánicas (micropilas) que facilitan la corrosión. En las aleaciones de Magnesio la matriz es la zona más susceptible a la corrosión y actúa como un micro ánodo.

Los elementos que pueden actuar como micro cátodos, y, formar micropilas junto con el Magnesio, son (ver figura 3) [4]:

- Los granos con diferente orientación cristalográfica y las zonas con diferentes concentraciones de solutos en solución sólida en distintas zonas de la matriz de la aleación;

- Segundas fases a lo largo de los límites de grano; y/o
- Partículas de impurezas.

Las aleaciones de magnesio no se corroen de manera uniforme, debido a los factores anteriores. El daño por corrosión en estas aleaciones principalmente será localizado en algunas zonas. En ocasiones puede pasar que la rapidez con que el material se corroe disminuye, a causa de la disolución rápida de las zonas más susceptibles de ser corroídas, y por tanto las zonas con diferentes concentraciones de solutos disueltos se hacen más pequeñas y se reduce la velocidad a la cual se corroe la aleación.

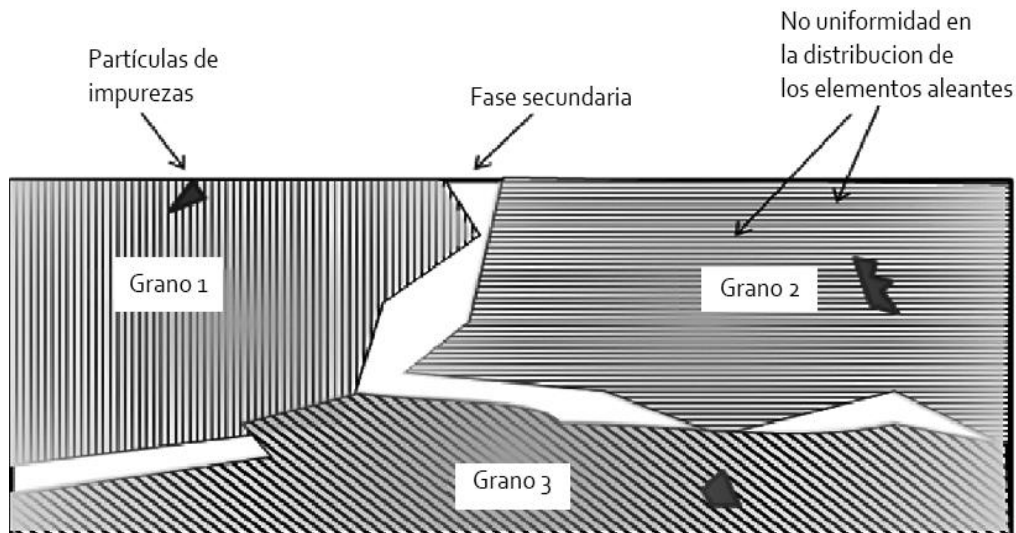


Figura 3: Ilustración de la no uniformidad de una aleación de Magnesio que puede resultar en la formación de varias microceldas galvánicas(micropilas).

4.2.4 Influencia de las fases secundarias

La mayoría de los compuestos intermetálicos en las aleaciones de Magnesio son más nobles que la matriz, por lo que pueden existir como fases secundarias. Entonces el comportamiento de estas segundas fases puede ser como un micro cátodo, por lo que la rapidez con que se corroe el Magnesio es mayor.

Mientras mayor área superficial tenga la segunda fase dentro de la aleación de Magnesio, es decir, si hay mayor cantidad de la misma, esta tendrá un mayor efecto como microcátodo. Debido a la formación de micropilas. Este efecto sigue contribuyendo a corroer el Magnesio de forma significativa, hasta que la fracción en volumen de la segunda fase se vuelve muy grande, momento en el cual la velocidad de corrosión debida a este efecto microgalvánico disminuye. Sin embargo, hay casos en los que las fases secundarias presentes en gran cantidad pueden presentar una alta resistencia a la corrosión; la mayor resistencia a corroerse de las segundas fases puede producir este efecto, debido a que una vez que se consumió la matriz metálica que rodea a dichas fases la concentración de estas aumenta y actúan como barreras contra la corrosión, ya que no permiten que esta continúe de un grano a otro (Figura 4) [4]. De esta manera disminuye la velocidad de corrosión. Dependiendo de la continuidad en las segundas fases que se encuentran en la microestructura de las aleaciones de Magnesio estas pueden actuar como una barrera contra la corrosión, si hay continuidad, o en caso de no haber continuidad, las segundas fases pueden acelerar la velocidad de corrosión debido a la formación de micropilas.

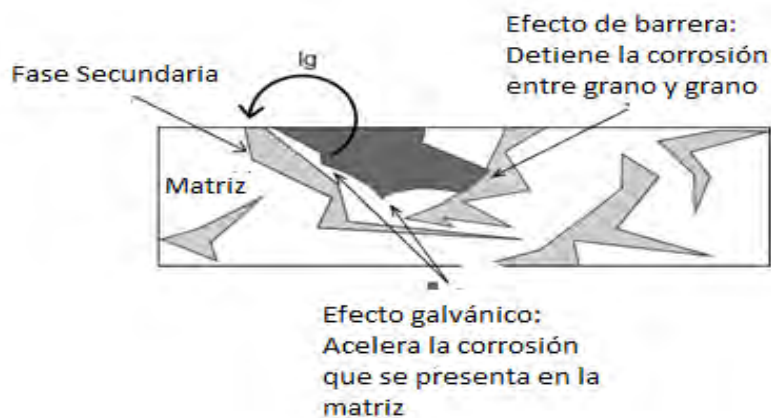


Figura 4: Ilustración del doble rol (Formación de micropilas y efecto de barrera) de las fases secundarias como de barrera en la corrosión de una aleación de Magnesio; I_g es una corriente galvánica causada por las diferencias en la aleación.

4.2.5 El efecto de las impurezas

Las impurezas pueden llegar a ser muy perjudiciales para el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Magnesio. Elementos como Hierro (Fe), Cobre (Cu) y Níquel (Ni) pueden incrementar la velocidad de corrosión de las aleaciones de Magnesio, debido a que pueden formar pares galvánicos con el magnesio cuando se las encuentra como fases separadas de la matriz [1].

Hay concentraciones límite de estos elementos que puede contener una aleación de Magnesio que va a ser utilizada como ánodo de sacrificio. En México existe la norma NRF-110-PEMEX-2010 que establece límites permisibles de estos elementos en las aleaciones de Magnesio que pueden ser utilizadas como ánodos de sacrificio. La composición química aceptada por esta norma es la siguiente [5] (ver tabla 1):

Tabla 1: Composición propuesta por la norma NRF-110-PEMEX-2010 para ánodos de Magnesio de alto potencial.

Elemento	Composición en % peso
Aluminio (Al)	Máx. 0.01
Cobre (Cu)	Máx. 0.02
Hierro (Fe)	Máx. 0.03
Níquel (Ni)	Máx. 0.002
Silicio (Si)	Máx. 0.05
Manganeso (Mn)	0.5-1.30
Zinc (Zn)	Máx. 0.05
Magnesio (Mg)	Mín. 98.29
Otros	Max 0.30

La concentración de estos elementos no deseados se debe mantener en sus límites, de lo contrario el comportamiento frente a la corrosión puede verse afectado,

incrementando así la velocidad a la cual el ánodo se corroe. Las velocidades a las cuales las aleaciones de Magnesio se consumen se pueden aumentar en un factor de 10 hasta 100 cuando las impurezas hierro, níquel y cobre se encuentran por arriba de sus límites [4, 1,6].

4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica que se utiliza en el estudio de la corrosión de los metales. Consiste en aplicar una señal de corriente alterna (CA) a un metal que se encuentra bajo ciertas condiciones en las que se puede corroer y se mide su respuesta.

El procedimiento experimental más común, consiste en aplicar una señal de potencial (E) a un electrodo, que es el metal que actuará como ánodo, y se mide su respuesta en corriente (I) a distintas frecuencias. No obstante, en ocasiones es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta del sistema en potencial. Así el equipo que se utilice puede registrar las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, obteniendo así valores de impedancia correspondientes a cada una de las frecuencias que se trabajaron. Esta serie de valores obtenidos se conoce como el espectro de impedancias [5].

Para hacer un análisis adecuado de los datos obtenidos con la técnica, se utilizan los llamados circuitos equivalentes. Consisten en arreglos de elementos a manera de circuitos eléctricos, tales como capacitores, inductores y resistencias. Los elementos eléctricos se combinan de tal manera que formen un circuito equivalente que permita explicar el comportamiento del sistema.

Para comprender mejor la impedancia (o la resistencia eléctrica compleja), hay que recordar un concepto fundamental. La resistencia eléctrica R, que no es más que, un elemento de un circuito eléctrico que tiene la característica de oponerse al paso de corriente. La ley de Ohm define este elemento como sigue:

$$R= V / I \quad \dots \quad \text{Ec. 1}$$

En donde V corresponde a la diferencia de potencial y I es la corriente. El uso de esta expresión se limita únicamente al caso de un resistor ideal. Este resistor ideal sigue la ley de Ohm a cualquier corriente, voltaje, y nivel de frecuencia de corriente. La magnitud del resistor es independiente del valor de frecuencia de la corriente [5].

La impedancia es más un concepto más que una resistencia pura, ya que considera los desfases entre la entrada de voltaje y la salida en corriente. Parecido a la resistencia, la impedancia es también una relación entre el voltaje y la corriente, que demuestra la capacidad de un circuito a resistir el paso de corriente, representado por el término real de la impedancia, pero también refleja la capacidad de un circuito de almacenar carga, que se refleja en el término imaginario.

Las mediciones de impedancia se realizan aplicando un voltaje (V) con cierta amplitud (V_A), y, a determinada frecuencia (f). Entonces la señal del voltaje en función del tiempo se define como:

$$V(t) = V_A \text{sen}(2\pi ft) = V_A \text{sen}(\omega t) \dots \text{Ec.2}$$

En donde ω corresponde a la frecuencia angular de la señal de voltaje (que se expresa en radianes/segundo), y, que se relaciona con la frecuencia (f) como:

$$\omega = 2\pi f \dots \text{Ec.3}$$

En un sistema lineal o pseudolineal, la respuesta en corriente a una señal sinusoidal de voltaje será sinusoidal a la misma frecuencia, pero desfasada. En un sistema lineal, la respuesta en corriente $I(t)$ está desfasada (θ) y tiene diferente amplitud, I_A :

$$I(t) = I_A \text{sen}(\omega t + \theta) \dots \text{Ec.4}$$

La expresión análoga a la ley de Ohm que nos permite calcular la impedancia de un sistema, así como la entrada en voltaje $V(t)$ y la salida en corriente $I(t)$, es:

$$\mathbf{Z^* = V(t) / I(t) = V_A \text{ sen}(\omega t) / I_A \text{ sen}(\omega t + \theta) = Z_A \text{ sen}(\omega t) / \text{sen}(\omega t + \theta) \dots \text{Ec. 5}}$$

De esta manera la impedancia se expresa como una magnitud, $Z_A = |Z|$, y un cambio de fase (θ).

Utilizando la relación de Euler

$$\mathbf{Exp(j \theta) = \text{cos}(\theta) + j\text{sen}(\theta) \dots \text{Ec. 6}}$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como:

$$\mathbf{V(t) = V_A e^{j\omega t} \dots \text{Ec. 7}}$$

Y la respuesta en corriente:

$$\mathbf{I(t) = I_A e^{j\omega t - j\theta} \dots \text{Ec. 8}}$$

La impedancia así representada como un número complejo, se puede representar también como una combinación de una parte "real", o en fase (Z'), y una parte "imaginaria", o fuera de fase (Z''):

$$\mathbf{Z^* = V / I = Z_A e^{j\theta} = Z_A (\text{cos } \theta + j\text{sen } \theta) = Z' + jZ'' \dots \text{Ec. 9}}$$

El ángulo de fase θ a la frecuencia radial establecida ω es un cociente entre las partes imaginaria y real:

$$\text{Tan}(\theta) = Z'' / Z' \text{ ó } \theta = \arctan(Z'' / Z') \dots \text{Ec. 10}$$

4.3.1 Diagrama de Nyquist

Los datos del espectro de impedancia generalmente se representan en un plano complejo o diagrama de Nyquist (Figura 5). En el eje de las abscisas se encuentra la componente real de la impedancia (Z' o $\text{Re}(Z)$) y en el eje de las ordenadas se encuentra la componente imaginaria (Z'' o $\text{Im}(Z)$). Los datos se grafican como una serie de puntos en forma de línea recta o una curva, en donde cada punto que se representa en el diagrama corresponde a una medición hecha a determinada frecuencia. Desafortunadamente en este tipo de representación no muestra la dependencia que la impedancia tiene con la frecuencia.

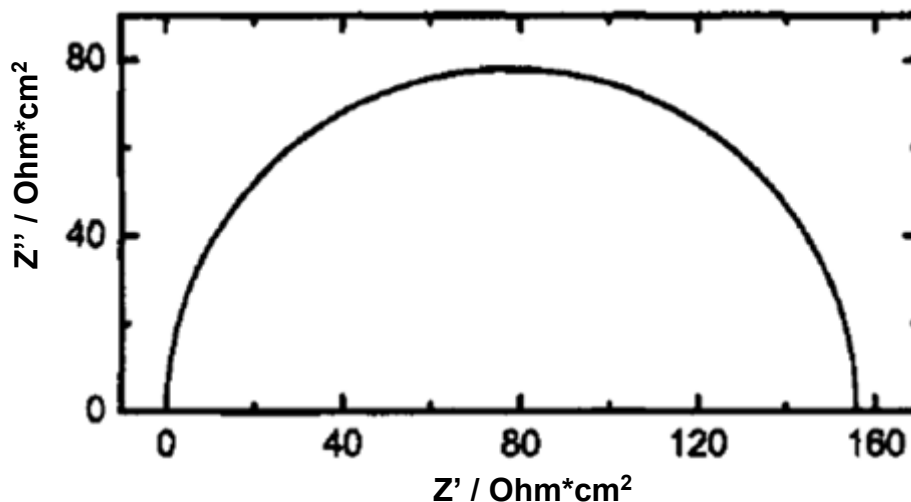


Figura 5: Diagrama de Nyquist, en donde Z' representa la parte real y Z'' la parte imaginaria de la Impedancia.

Este tipo de representación permite obtener información acerca de los mecanismos que gobiernan los fenómenos que se estudian. Si los puntos que se grafican siguen la forma de un semicírculo, por ejemplo, el proceso corresponde a una sola energía de activación controlante. Un semicírculo deprimido, significa que se requiere un modelo más detallado se requiere para describir el sistema, y múltiples picos significan que están involucradas varias constantes de tiempo en el proceso [7].

4.3.2 Diagrama de Bode

El Diagrama de Bode corresponde a la representación de algunos parámetros de la impedancia contra la frecuencia y hay más de una variante. Las variantes más comunes son [5]:

- a) El módulo de la impedancia ($|Z|$) contra la frecuencia (f)
- b) Ángulo de fase (θ) contra la frecuencia(f).

En este caso las frecuencias relacionadas a cada punto medido en el espectro de impedancia si se pueden identificar, por lo que se puede obtener información sobre los fenómenos que ocurren en un sistema a determinada frecuencia. Se puede observar la dependencia de la impedancia con la frecuencia [7]. La frecuencia se presenta generalmente como logaritmo base 10 para poder ver un poco mejor el comportamiento a bajas frecuencias (figura 6).

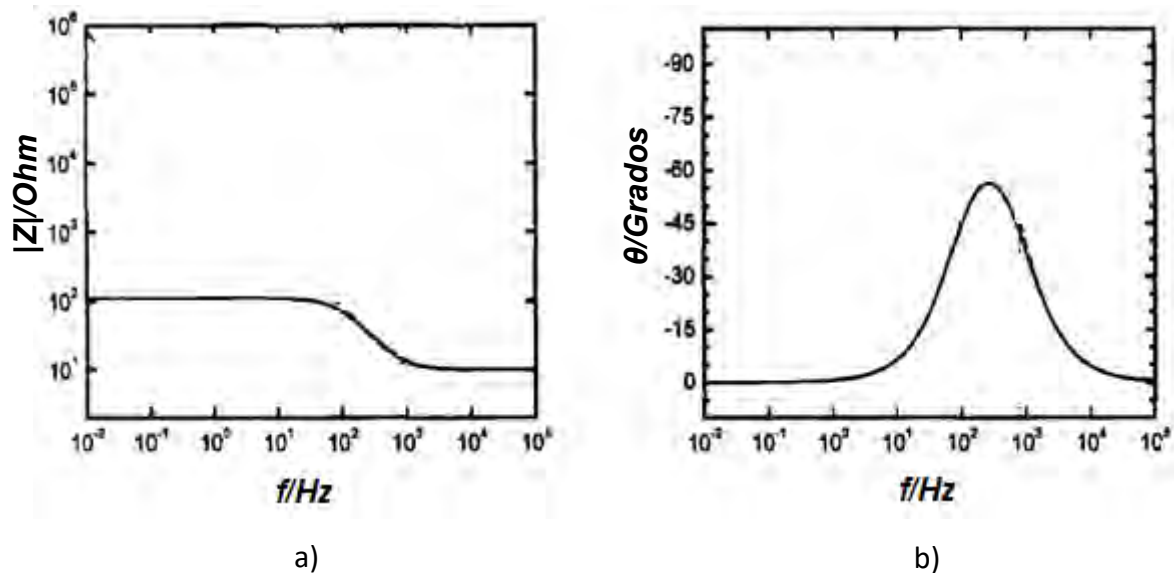


Figura 6: Dos variantes del Diagrama de Bode a) Módulo de la impedancia($|Z|$) vs la frecuencia(f) y b) Diagrama de Bode que representa el ángulo de fase(θ) vs la frecuencia(f).

4.3.3 Circuitos eléctricos equivalentes

El análisis de los datos obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se puede hacer por medio de los llamados circuitos equivalentes.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancia distribuidas) que permite obtener la misma respuesta que produce en forma experimental un proceso de corrosión en un intervalo de frecuencia [5,2].

Sin embargo, la interpretación de los elementos, y la utilidad de los circuitos equivalentes para obtener información acerca de los mecanismos es controversial [8]. No se debe perder de vista que para que un circuito equivalente sea aceptable, este debe tener sentido físico, es decir, se debe poder explicar el fenómeno que ocurre y relacionarlo con el circuito equivalente. De esta manera se puede decir que la impedancia es una resistencia compleja que se presenta cuando hay un flujo de

corriente a través de un circuito que consiste de varios resistores, capacitores e inductores.

Actualmente ajustar a un circuito los datos del espectro de impedancias se puede realizar con una variedad de software que utilizan métodos numéricos. Cabe mencionar que una vez que se propuso un circuito eléctrico equivalente y los datos se ajustaron con un software al mismo, pero no tiene sentido físico, entonces el circuito no es adecuado para explicar los fenómenos que ocurren en el sistema estudiado.

Para proponer el mecanismo que sigue el sistema se deben considerar los datos obtenidos sobre los elementos del sistema; capacitancias, inductancias, resistencias, entre otros. Todos estos datos son muy útiles. El significado de los elementos obtenidos es:

4.3.3.1 Resistencia de la solución

Es la resistencia involucrada con el electrolito en que se está trabajando, depende de la naturaleza de este y está relacionada también con la interface metal-electrolito.

4.3.3.2 Resistencia a la transferencia de carga

Es la resistencia asociada a la resistencia de la transferencia de carga entre las especies químicas durante las reacciones redox.

4.3.3.3 Capacitancia de la doble capa

Al exponer un metal en una disolución se forma en la interface metal electrolito una orientación o separación de cargas, formada por los iones de la disolución y las cargas del metal, que dan origen a la doble capa electroquímica. Esta disposición tiene la capacidad de almacenar cargas eléctricas con respecto a la masa de la

disolución, generando un campo eléctrico entre la doble capa. Esta capacidad es característica de un campo eléctrico [9].

4.3.3.4 Elementos de Fase constante (EFC)

Son elementos con características intermedias entre resistencia y capacitancia, que ayudan a compensar el ajuste de los datos de impedancia cuando hay una depresión en los semicírculos del diagrama de Nyquist. Estos Elementos se utilizan para reemplazar elementos capacitivos. Y lograr de esta manera un ajuste de los datos mejor.

Los orígenes físicos de la depresión de los círculos del diagrama de Nyquist aún no son claros. La depresión se asocia con fenómenos de superficie o procesos de solución tales como adsorción/desorción, crecimiento de película o efectos difusionales y textura de superficie [9].

4.3.3.5 Inductores

Son elementos que actúan de manera semejante a una resistencia, a fin de impedir el flujo de corriente alterna, es un elemento que almacena energía en forma de cargas en su campo magnético [9,10].

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido permite visualizar objetos de tipo orgánico e inorgánico de escala de nanométrica a micrométrica; permite obtener imágenes en 3D de la superficie de diversos materiales.

Un microscopio electrónico de barrido tiene dos componentes principales, el primero es la columna de electrones y la consola de control (ver figura 7). La columna de electrones consiste básicamente de una pistola de electrones y dos o más lentes de electrones, los cuales influyen sobre las trayectorias que los electrones toman hacia abajo en un tubo evacuado. La base de la columna se somete a un vacío de aproximadamente 10^{-4} Pa [11]. La consola de control tiene una pantalla de visualización de un tubo de rayos catódicos y accesorios electrónicos para manipular el microscopio.

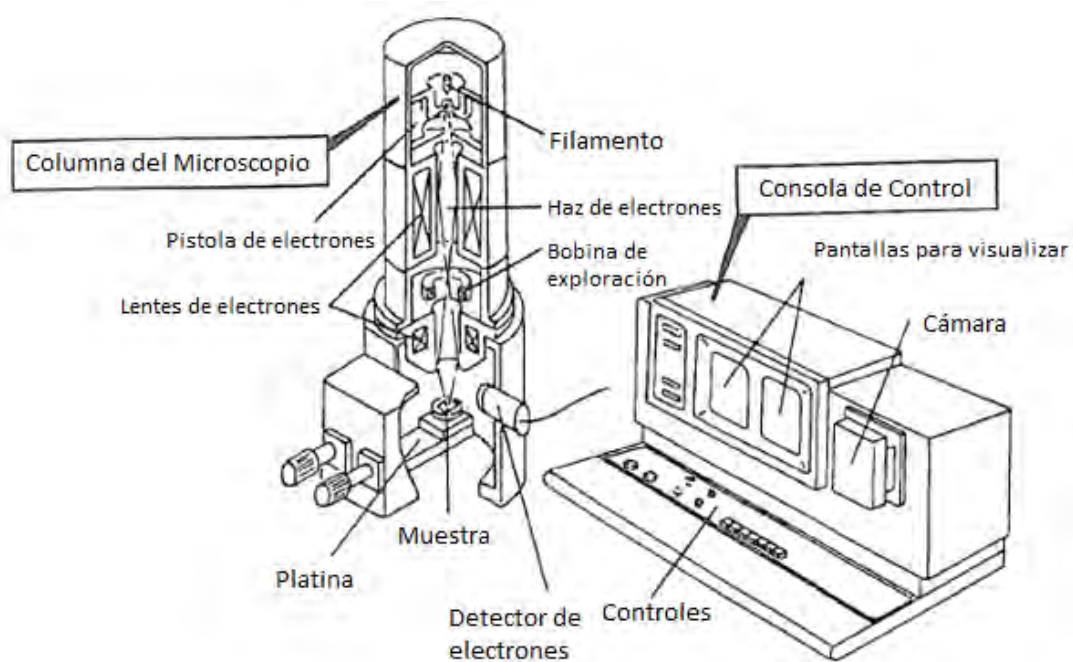


Figura 7: Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Para analizar una muestra con microscopía electrónica de Barrido, primero se debe irradiar la muestra con un haz de electrones dirigido hacia la superficie de la misma, el cual debe recorrer la superficie de la muestra para obtener imágenes, o puede centrarse en un punto para obtener datos específicos. Debido a la interacción entre la muestra y el haz de electrones se emiten señales las cuales incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos y fotones de

varias energías [11]. Todas estas señales se pueden utilizar para determinar características de la muestra, tales como: topografía, cristalografía, composición química, etc.

Las señales para imagen de mayor interés son las de los electrones secundarios y retrodispersados, ya que varían principalmente por diferencias en la topografía de la muestra. Los electrones secundarios, confinados en un área pequeña cerca de la zona de impacto para ciertas elecciones de energía del haz permiten dar imágenes de resolución de aproximadamente el tamaño del haz de electrones. [11]

El microscopio electrónico de barrido se puede utilizar también para obtener información acerca de la composición química de una muestra utilizando la información que dan los rayos x característicos producidos por el bombardeo de electrones a la muestra. Si se analizan estos datos obtenidos se puede hacer una caracterización cualitativa y cuantitativa de la composición química muestra en zonas de aproximadamente 1µm de diámetro por 1µm de profundo [11].

5 Procedimiento Experimental

5.1 Evaluación de ánodos ASTM G97-97(2002)

Para la realización de la prueba para evaluar un ánodo de sacrificio según la norma ASTM G-97-97(2002) “Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications”, a partir de un ánodo típico de fundición, como lo muestra la figura 8, se maquinaron cinco probetas con las dimensiones especificadas en la norma. La norma establece que se debe cortar primero una sección central del ánodo que se desea evaluar. La longitud de este pedazo debe ser de 180 milímetros de largo y las otras dimensiones vienen determinadas por la geometría del ánodo (Figura 8). Después se deben medir 13 milímetros desde la parte más baja del ánodo (desde la base del ánodo) hacia arriba. Posteriormente el ancho del ánodo, a esta, altura debe ser dividido entre cinco cuadros de 16 milímetros por 16 milímetros. Al final se obtienen cinco

probetas maquinadas con las siguientes dimensiones: 12.7 milímetros de diámetro por 152 milímetros de largo (Figura 8).

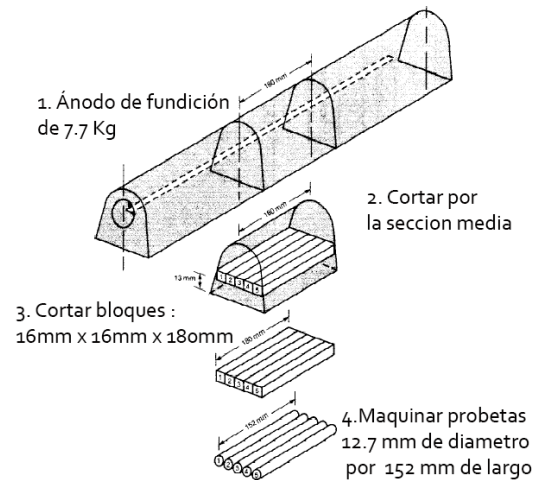


Figura 8: Esquema que muestra cómo deben ser maquinadas las probetas para realizar la prueba de evaluación de la eficiencia de un ánodo de sacrificio según la norma ASTM G-97-97(2002).

Después se monta el sistema para realizar la prueba de evaluación de la eficiencia como se establece la norma. Este sistema consiste en colocar dos culombímetros con solución de Sulfato de cobre ($CuSO_4$), dos placas de cobre como ánodos y un alambre de cobre como cátodo, todo dentro de un recipiente de plástico con tapa (Figura 9). Cada culombímetro se cubrió con papel Parafilm en la zona en donde hace contacto la tapa con el recipiente, con el fin de evitar pérdidas de la solución por evaporación. Los alambres del culombímetro se lijaron, desengrasaron y pesaron seis veces antes de montar los culombímetros.



Figura 9: Fotografía del culombímetro utilizado en la prueba*

También se montaron cinco recipientes de acero con su respectivo tapón de hule, ya adaptado, para introducir un electrodo de referencia, que en este caso fue el electrodo $Ag/AgCl_2$ (No se utilizó capilar de Luggin), un contra electrodo de grafito y una de las probetas que se maquinaron, que actúa como electrodo de trabajo (Figura 10). En el recipiente de acero se vació una solución de prueba que se prepara agregando a un litro de agua 5.0 gramos de Sulfato de Calcio dihidratado ($CaSO_4 * 2H_2O$) y 0.5 gramos de Hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$). Las probetas de aleación de Magnesio se desengrasaron y pesaron seis veces antes de montar todo el sistema e iniciar el experimento.



Figura 10: Fotografía de los recipientes de acero y los tapones de hule.

La prueba requiere que se utilice una fuente de poder que suministre una corriente de 1.60 miliamperes que vaya conectada al sistema y que se monte como se muestra en la figura 11. En este sistema los cátodos son los recipientes de acero y los ánodos son las probetas de aleación de Magnesio maquinadas.



Figura 11: Sistema para medir la eficiencia de ánodos de Magnesio según la norma ASTM G-97-97(2002)

Una vez montado el sistema, en el día cero, en los tapones de hule se montaron los electrodos y el contraelectrodo, y se sumergieron en la solución de prueba al tapar los recipientes de acero, que anteriormente habían sido llenados con la solución, para que posteriormente comenzara la alimentación de la corriente proveniente de la fuente de poder y comenzara el experimento. La prueba transcurre por un lapso de catorce días. En los días cero y catorce se hicieron mediciones de potencial a circuito abierto y además el día catorce se hizo la medición de potencial a circuito abierto una hora después de haber desconectado todo el sistema. Los días uno, siete y catorce se hicieron mediciones de potencial a circuito cerrado.

Al final del ensayo se desmontó el sistema para posteriormente decapar (limpieza de productos de corrosión) las probetas con una solución de 250g/Litro Trióxido de cromo (CrO_3) llevando a una temperatura de $80^{\circ}C$ durante 10 minutos, después se enjuagaron con agua y secadas en una estufa a $105^{\circ}C$ por 30 minutos.

Los alambres de los coulombímetros se enjuagaron con agua destilada y luego secados en la misma estufa junto con los ánodos galvánico de magnesio.

Se pesaron seis veces cada uno de los alambres de cobre y de los ánodos de magnesio.

5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Se realizaron mediciones de impedancias los días cero, uno, siete y catorce, para saber cómo era el comportamiento del sistema durante la prueba de catorce días.

Una vez montado el sistema, en el día cero, antes del ensayo de impedancias, se realizó la prueba de E_{corr} vs. tiempo del sistema por 15 minutos, es decir, se midió el potencial en cada uno de los recipientes de acero por un tiempo de 15 minutos en cada uno. Para esto se conectaron el electrodo de referencia, un contraelectrodo de grafito y la probeta de Magnesio a un equipo Biologic VMP3, que posee una terminal para conectar los electrodos y la probeta de Magnesio, para recopilar los datos y graficarlos.

Posteriormente a esto se comenzó a realizar un ensayo de impedancia en cada recipiente de acero, conectando el electrodo de referencia (Ag/AgCl), el electrodo de trabajo (probeta del ánodo Magnesio) y el contraelectrodo (electrodo de grafito) a su lugar correspondiente en la terminal del equipo. El equipo comenzó realizando un barrido de frecuencias desde las frecuencias más altas, hasta las frecuencias más bajas, recopilando de esta manera las respuestas del sistema en un diagrama de Nyquist y uno de Bode. Las mediciones se realizaron con un barrido de frecuencias de los 10 KHz a los 10 mHz, con una amplitud de 10 mV.

6 Resultados

6.1 Metalografías

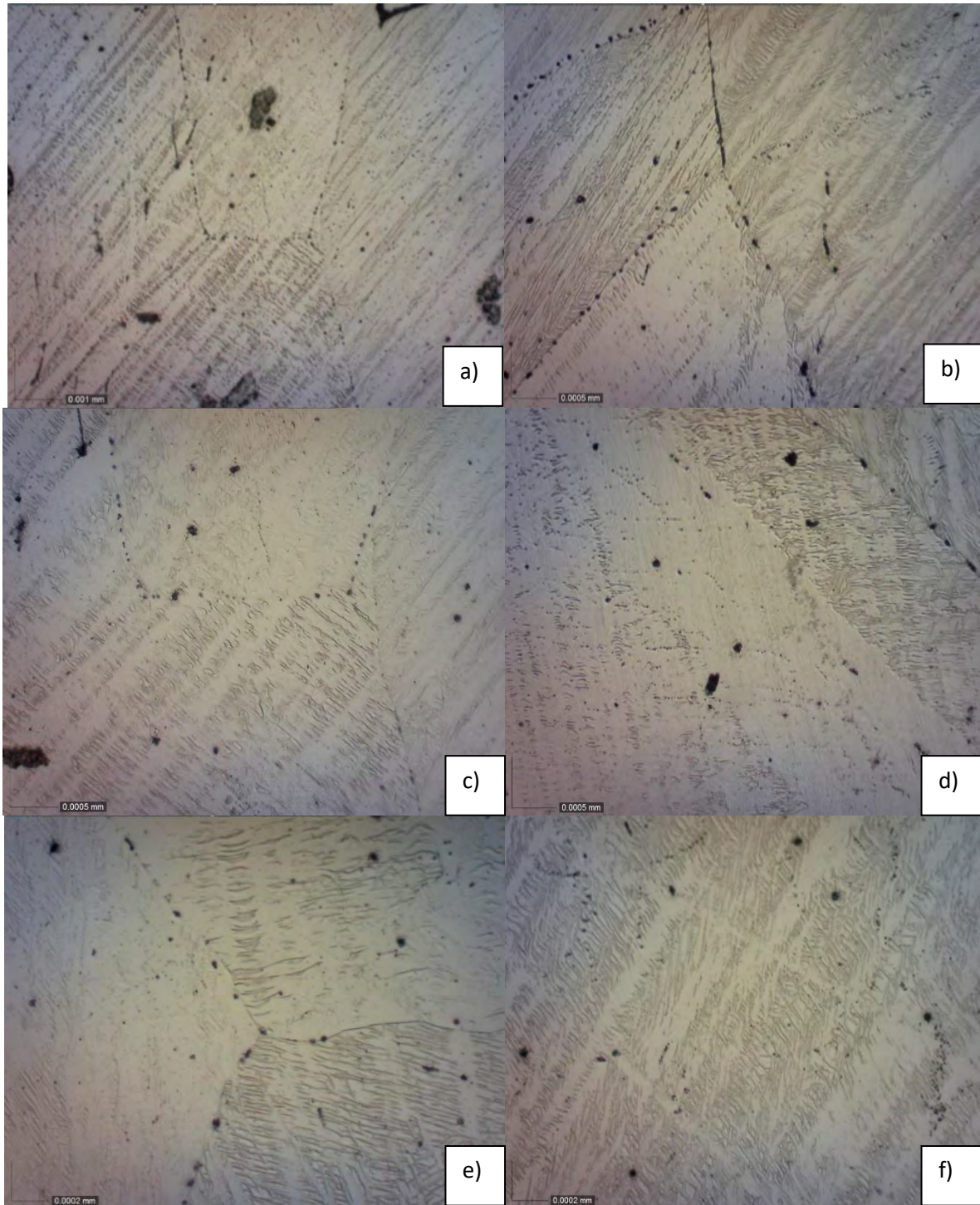


Figura 12: Metalografías del ánodo de Magnesio utilizado en el ensayo, a) y b) 50x, c) y d) 100x, y, e) y f) 200x. Reactivo de ataque: Nital3.

6.2 Microscopía Electrónica

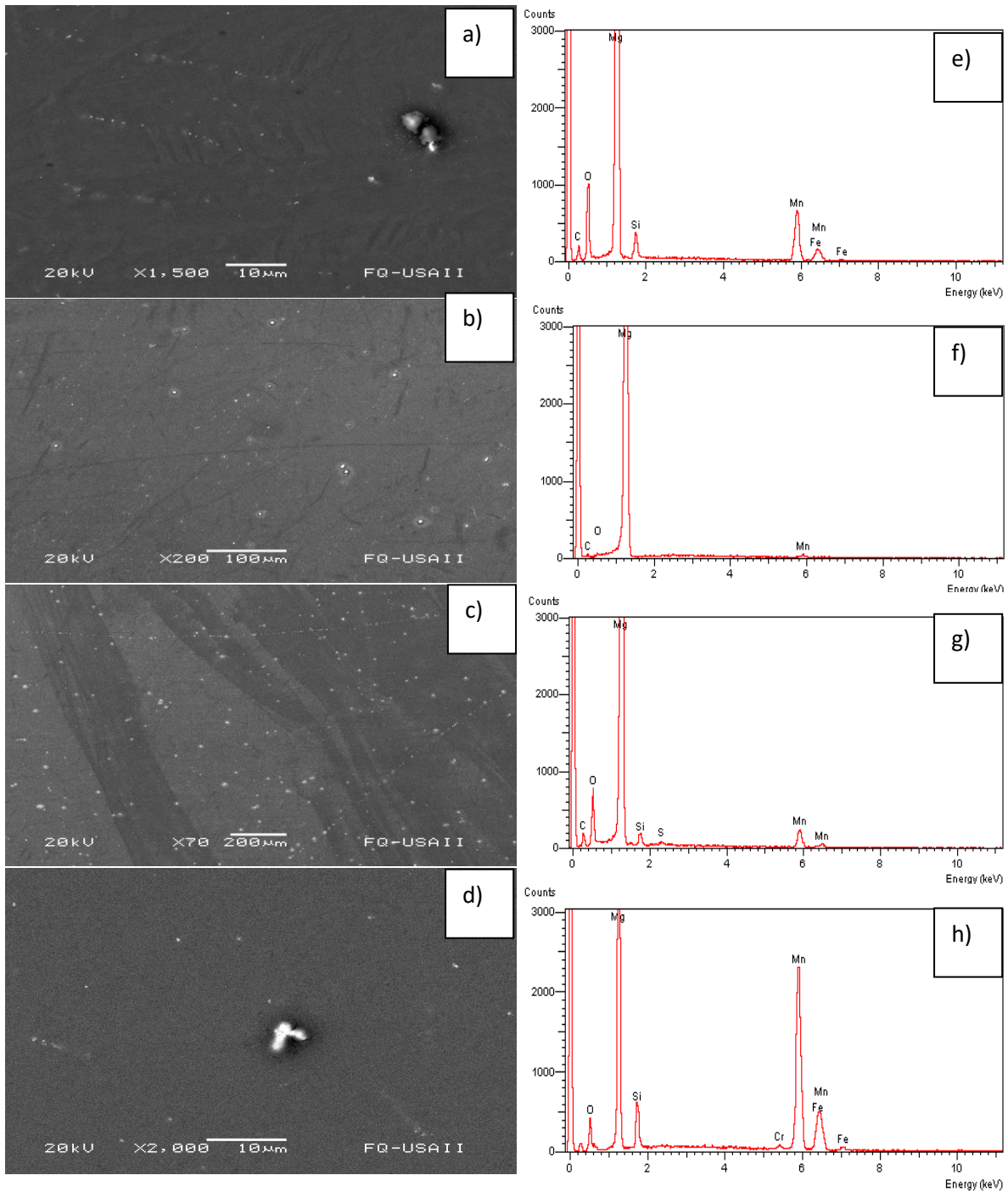


Figura 13: Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (a)-d)). Muestran precipitados de manganeso (α Mn) en la matriz de magnesio. Los incisos e)-h) corresponden a un análisis elemental hecho por el microscopio.

6.3 Análisis de composición química

Tabla 2: Composición química del ánodo obtenida por la técnica de espectroscopia de Masas con Plasma Acopado Inductivamente (por sus siglas en inglés ICP-MS).

Elemento	Composición en % peso Ánodo	Composición en % peso NRF-110-PEMEX-2010
Aluminio (Al)	0.007	Máx. 0.01
Cobre (Cu)	0.002	Máx. 0.02
Hierro (Fe)	0.025	Máx. 0.03
Níquel (Ni)	0.002	Máx. 0.002
Silicio (Si)	0.120	Máx. 0.05
Manganeso (Mn)	0.671	0.5-1.30
Zinc (Zn)	0.018	Máx. 0.05
Magnesio (Mg)	99.056	Mín. 98.29

El ánodo galvánico o de sacrificio presenta en su composición química elementos como el manganeso con 0.671, que es el elemento aleante principal, también presenta un contenido de silicio de 0.120%, hierro con una 0.025% y zinc con un 0.018%. Los otros elementos presentes con cantidades mucho menor son aluminio, cobre y níquel.

El ánodo tiene un contenido de silicio por encima de lo recomendado por la norma NRF-110-PEMEX-2010, “Ánodos de Magnesio”. Todos los demás elementos se encuentran en proporción adecuada.

6.4 Evaluación de acuerdo a la norma ASTM G97-97(2002)

Los resultados obtenidos bajo la norma arrojaron un valor promedio de capacidad de drenaje de corriente de 1110.84 A-h/Kg. Adicionalmente se calculó la eficiencia con respecto a la capacidad de drenaje de corriente teórica de 2205.42 A-h/Kg, dando como resultado una eficiencia de 50.37%.

6.4.1 Medición del potencial de corrosión con respecto al tiempo en el día cero

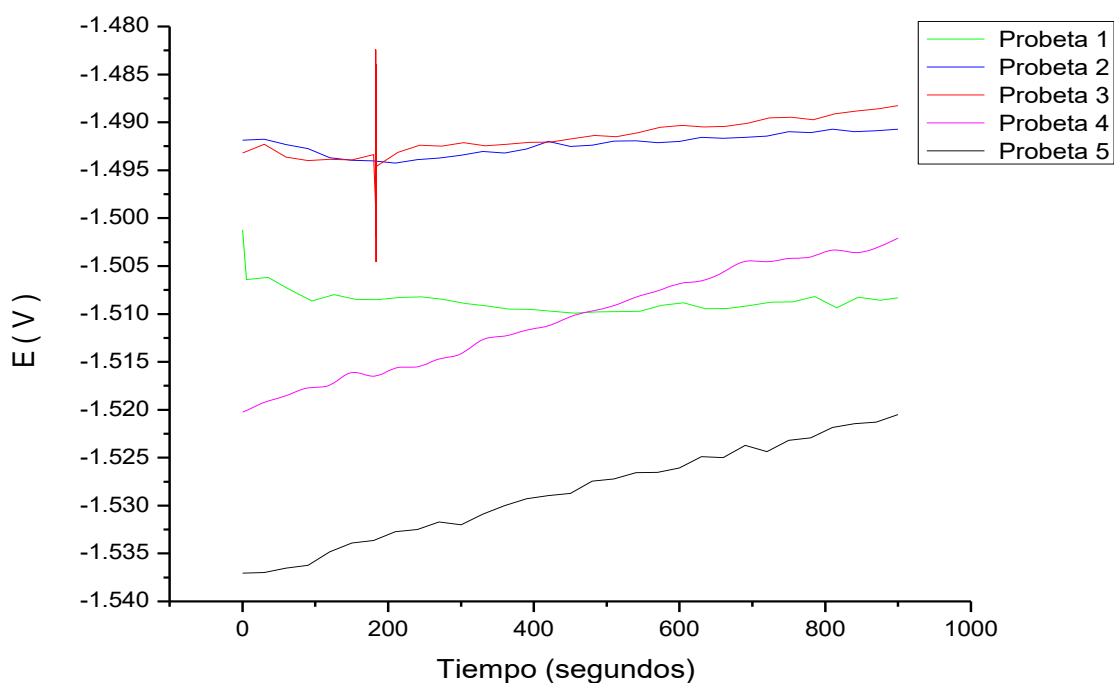


Figura 14: Resultados de Medición del potencial de corrosión de las cinco probetas evaluadas, medido con un electrodo de referencia Ag/AgCl.

Los resultados obtenidos de la medición del potencial en función del tiempo (E_{corr} vs. t) a circuito cerrado muestran una estabilización del potencial de las probetas 1,

2 y 3 a los 900 segundos (15 minutos). Las probetas 4 y 5 no mostraron una estabilización del potencial durante los 900 segundos de medición.

6.4.2 Potencial de Corrosión

Tabla 3: Variación del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo para las cinco probetas.

Ánodos de magnesio	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)
1	-1.509
2	-1.492
3	-1.492
4	-1.511
5	-1.529
Promedio	-1.507

Los valores de potencial de corrosión mostraron un valor promedio de -1.507 Volts con respecto al electrodo Ag/AgCl.

6.4.3 Potenciales a circuito abierto

Tabla 4: Variación del potencial a circuito abierto (Eca) y a circuito cerrado(Ecc) del sistema a los días 0 y 14.

Día	Eca (V vs Ag/AgCl)	Ecc (V vs Ag/AgCl)
0	-1.527	-
1	-	-1.558
7	-	-1.538
14	-1.673	-1.544
14 (1 hora después de finalizar la prueba)	-1.645	-

El potencial a circuito abierto disminuyó del día cero al día catorce.

El potencial a circuito cerrado primero disminuyó del día uno al día siete, y, después, volvió a aumentar ligeramente del día siete al día catorce.

6.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

6.5.1 Espectros de impedancia

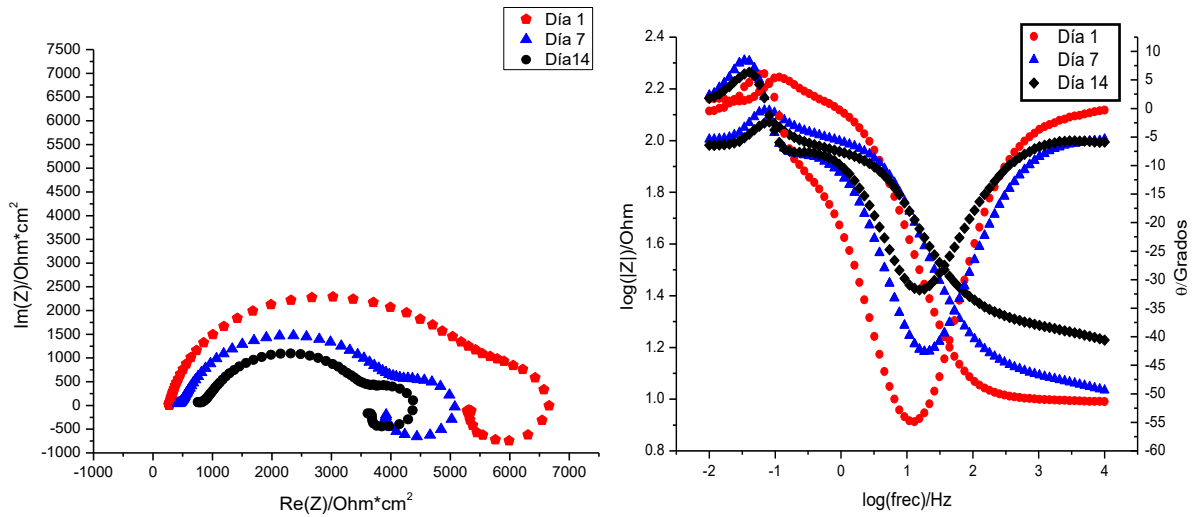


Figura 15: Espectros de impedancia correspondientes de los días 1, 7 y 14 correspondientes a la probeta 1.

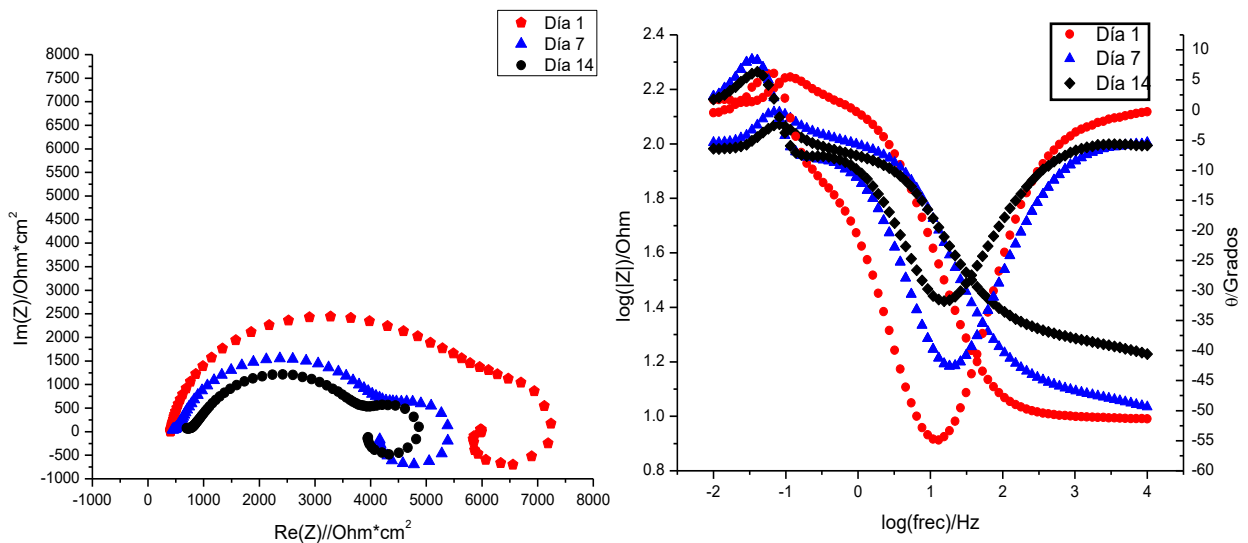


Figura 16: Espectros de impedancia correspondientes de los días 1, 7 y 14 correspondientes a la probeta 2.

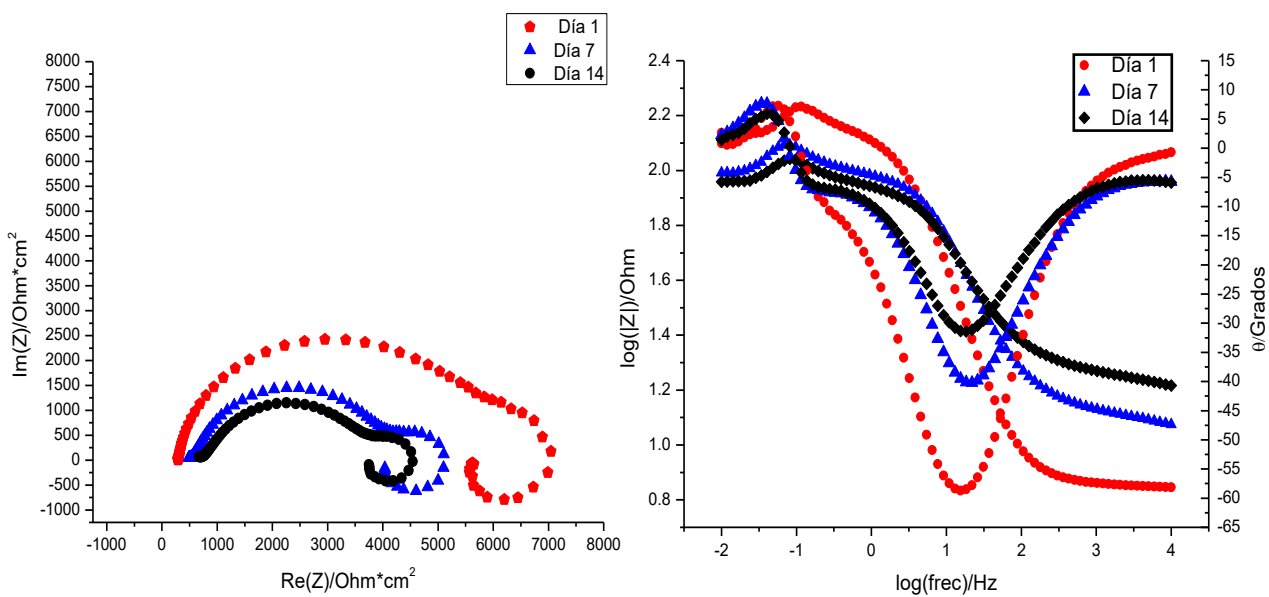


Figura 17: Espectros de impedancia correspondientes de los días 1, 7 y 14 correspondientes a la probeta 3.

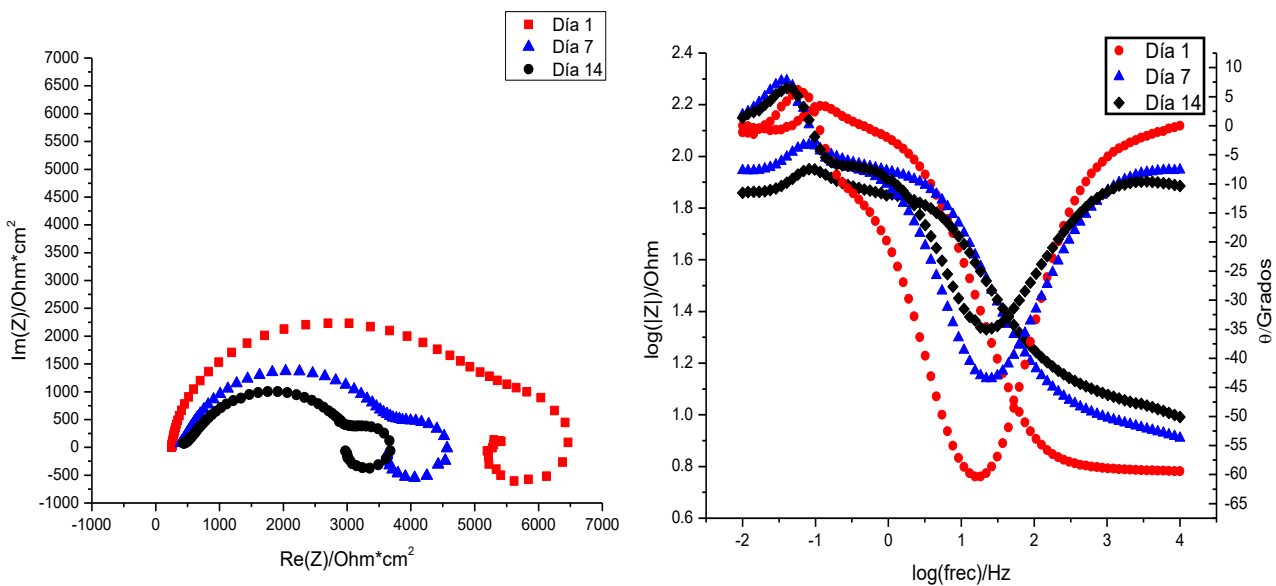


Figura 18: Espectros de impedancia correspondientes de los días 1, 7 y 14 correspondientes a la probeta 4.

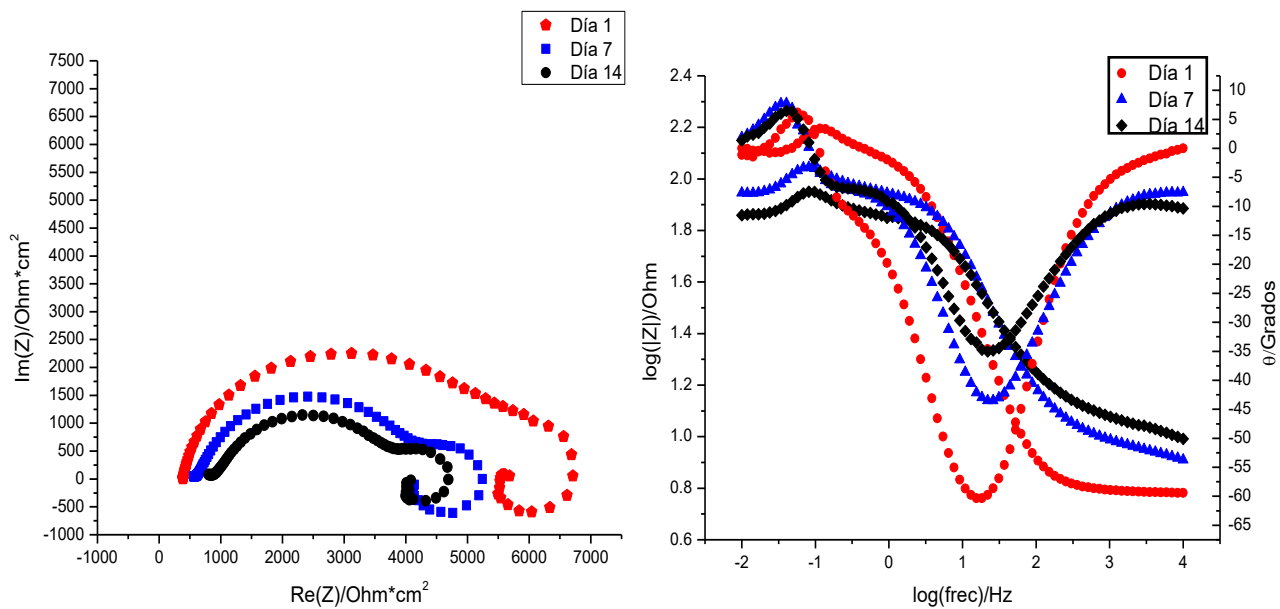


Figura 19: Espectros de impedancia correspondientes de los días 1, 7 y 14 correspondientes a la probeta 5.

6.5.2 Análisis con circuitos eléctricos equivalentes

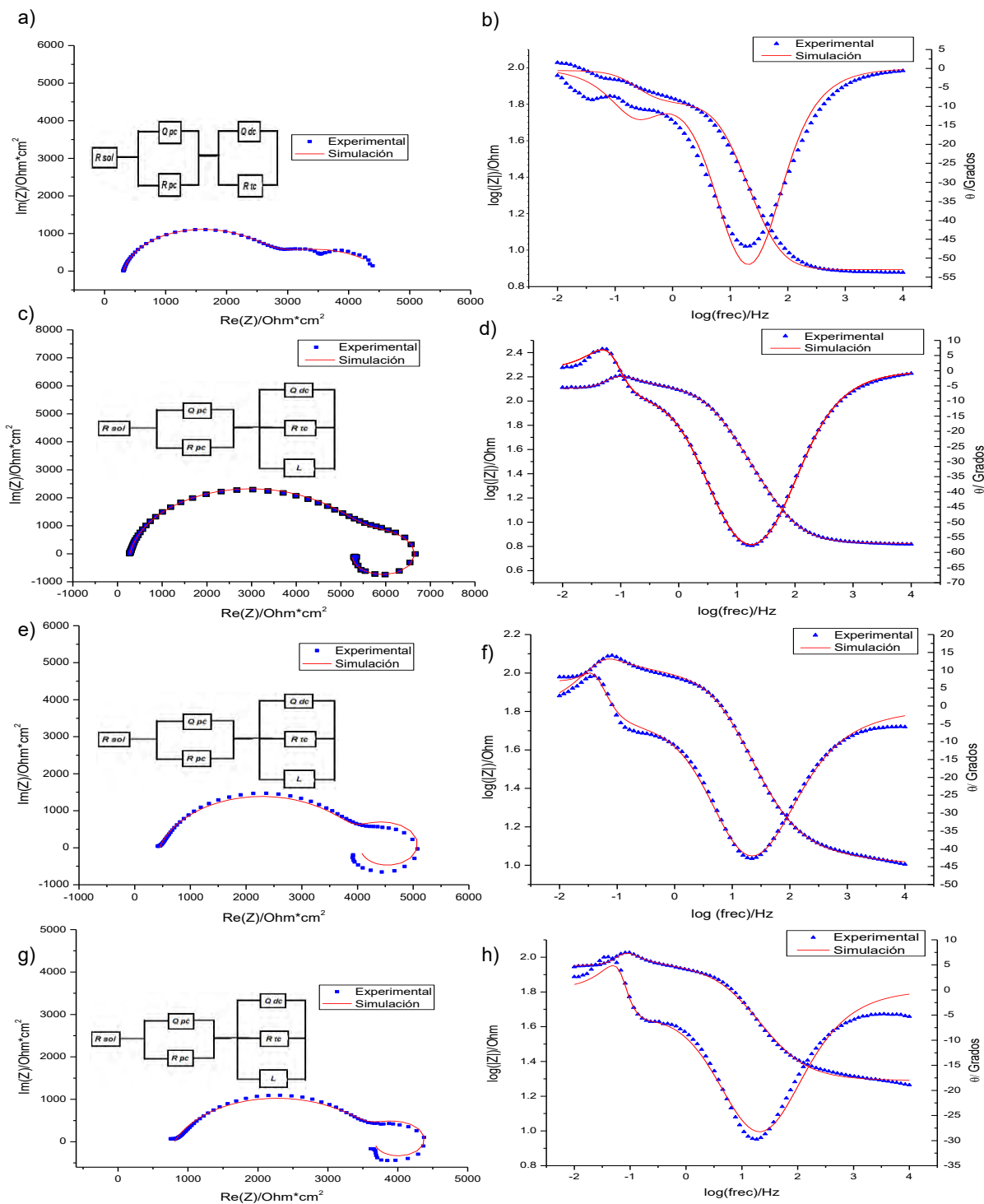


Figura 20: Espectros de impedancia y diagramas de Bode con su respectivo ajuste, con circuitos eléctricos equivalentes, correspondiente a la probeta 1, a) y b) Día cero, c) y d) Día 1, e) y f) Día 7, g) y h) Día 14.

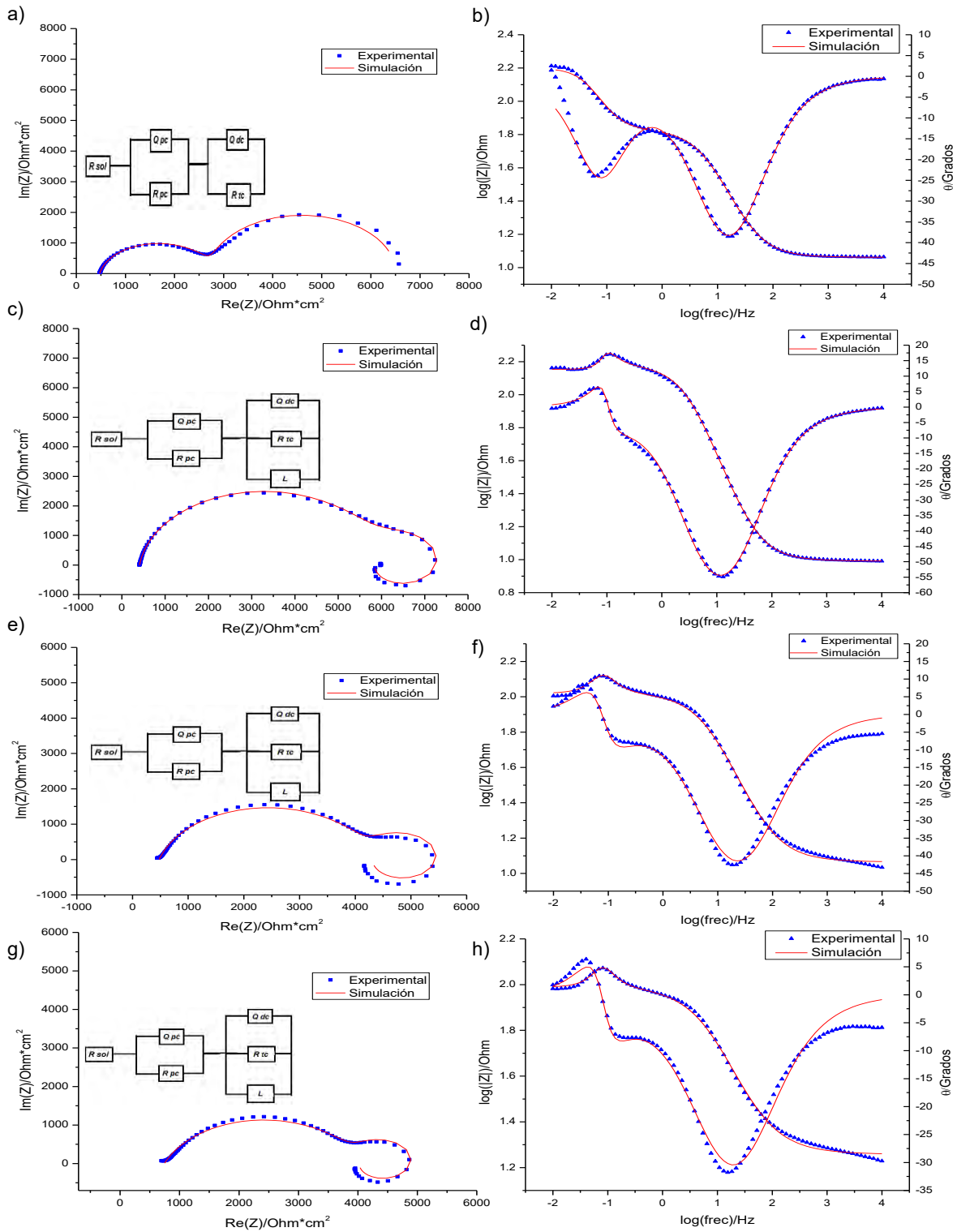


Figura 21: Espectros de impedancia y diagramas de Bode con su respectivo ajuste, con circuitos eléctricos equivalentes, correspondiente a la probeta 2, a) y b) Día cero, c) y d) Día 1, e) y f) Día 7, g) y h) Día 14.

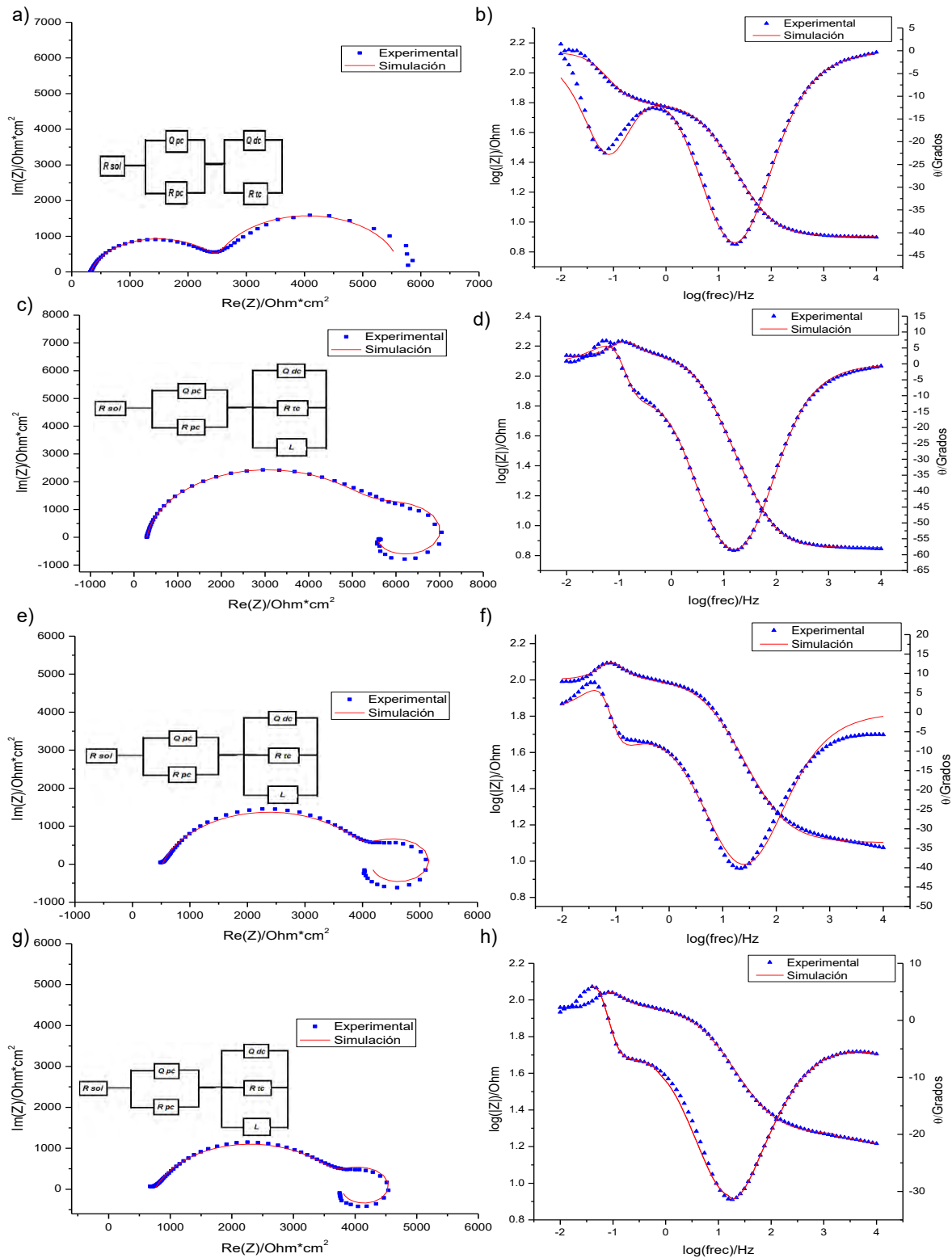


Figura 22: Espectros de impedancia y diagramas de Bode con su respectivo ajuste, con circuitos eléctricos equivalentes, correspondiente a la probeta 3, a) y b) Día cero, c) y d) Día 1, e) y f) Día 7, g) y h) Día 14.

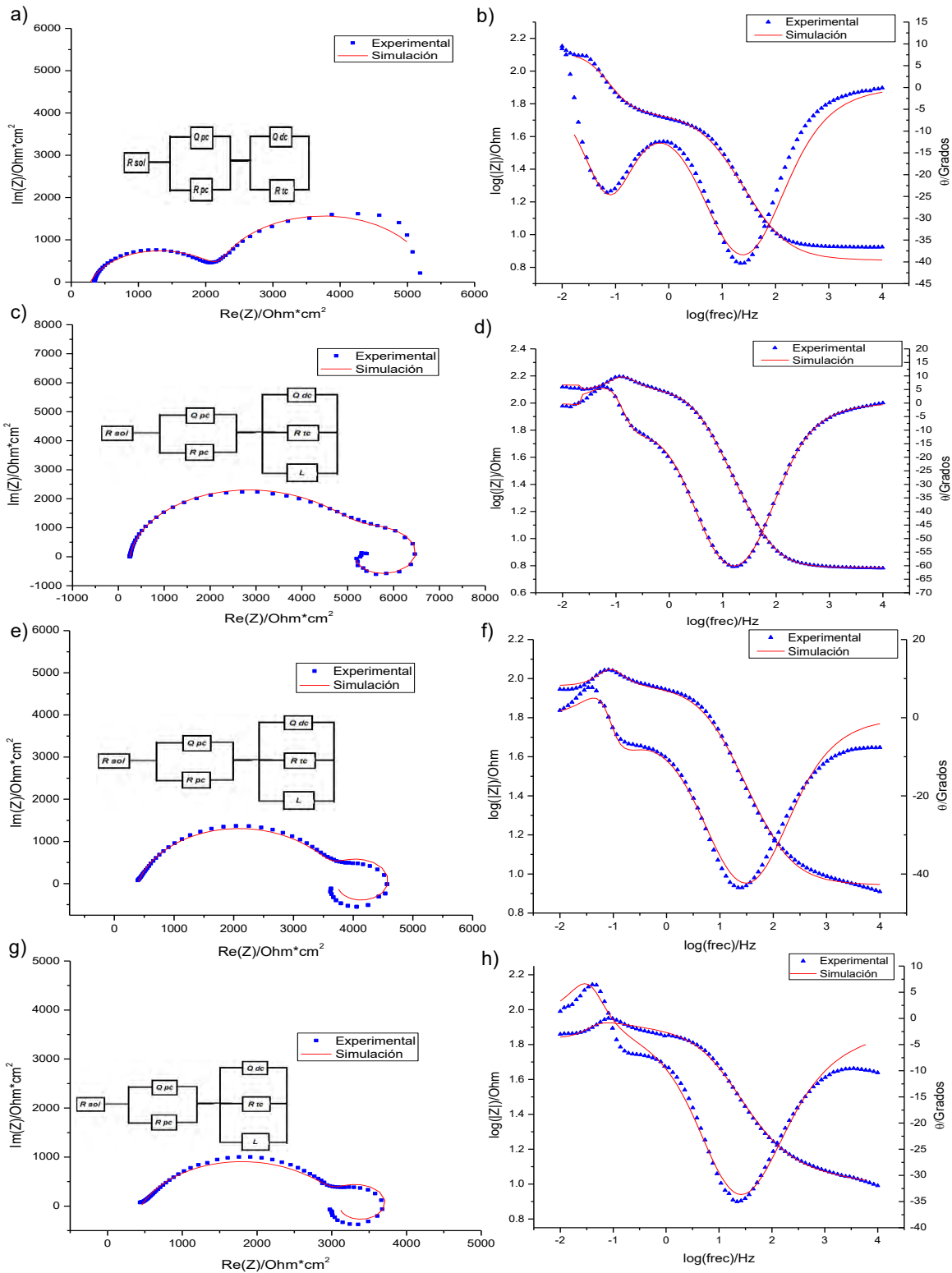


Figura 23: Espectros de impedancia y diagramas de Bode con su respectivo ajuste, con circuitos eléctricos equivalentes, correspondiente a la probeta 4, a) y b) Día cero, c) y d) Día 1, e) y f) Día 7, g) y h) Día 14.

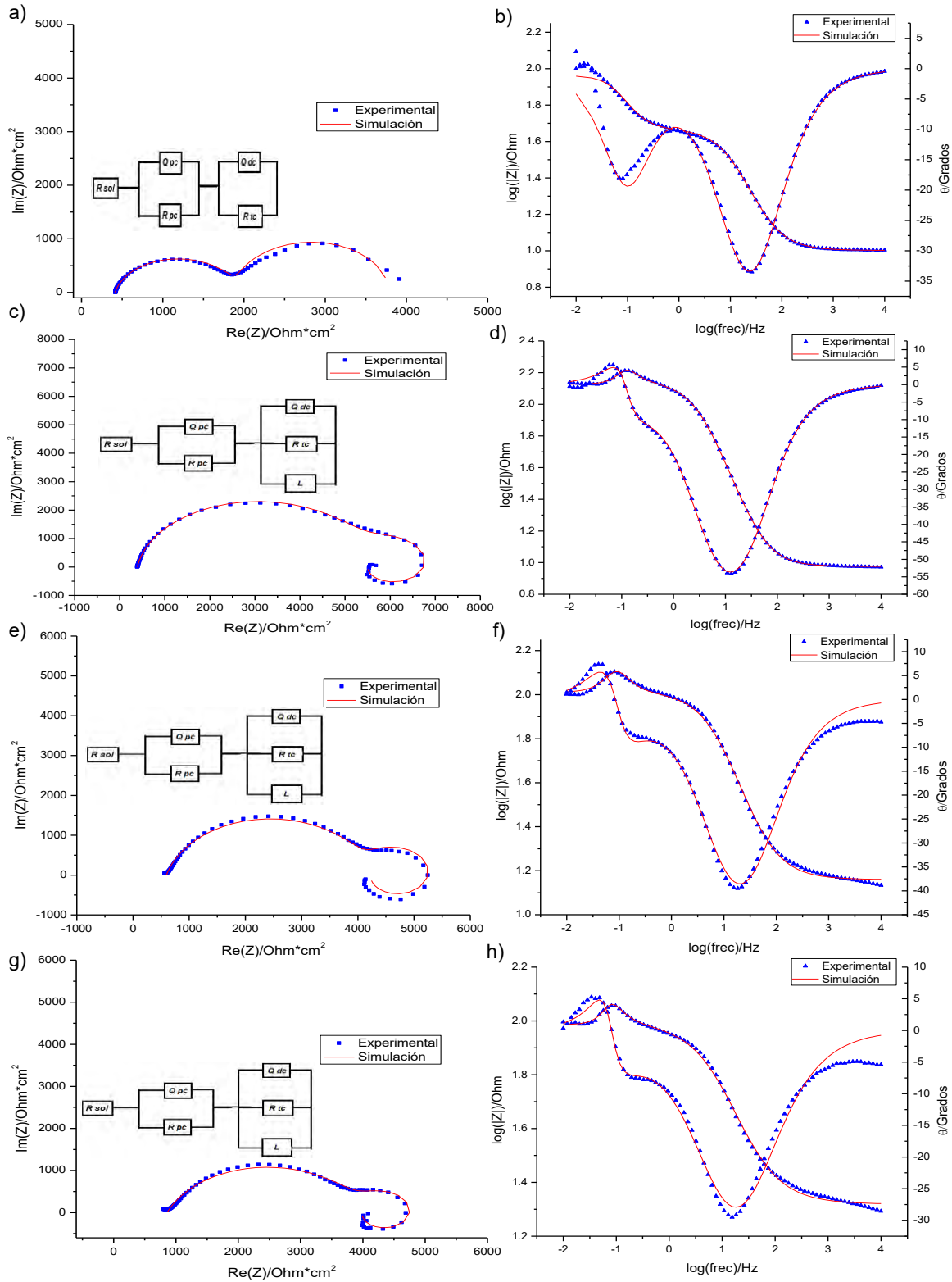


Figura 24: Espectros de impedancia y diagramas de Bode con su respectivo ajuste, con circuitos eléctricos equivalentes, correspondiente a la probeta 5, a) y b) Día cero, c) y d) Día 1, e) y f) Día 7, g) y h) Día 14.

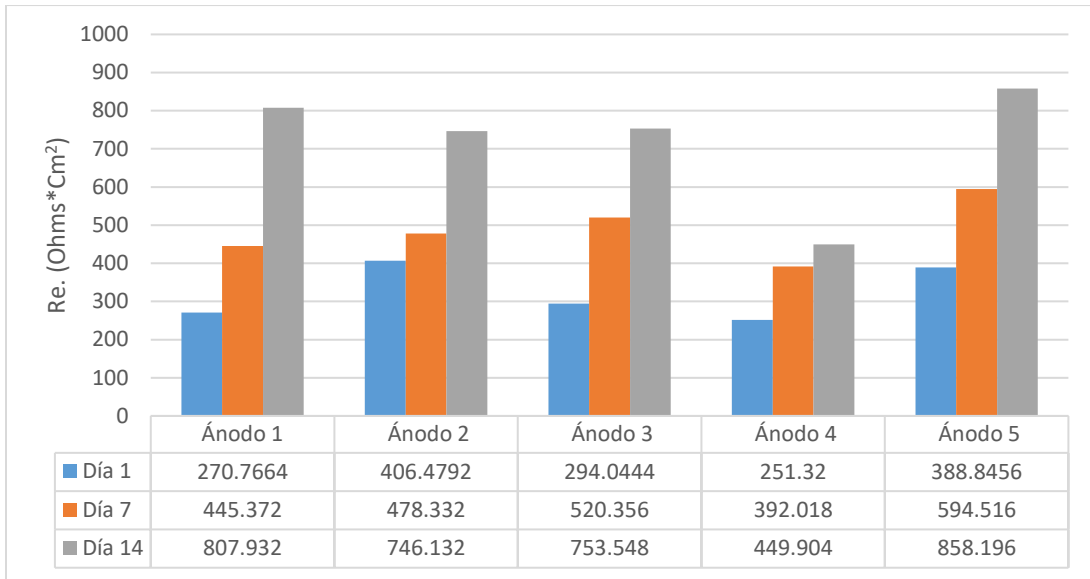


Figura 25: Variación de la de resistencia asociada al electrolito. Días 1, 7 y 14.

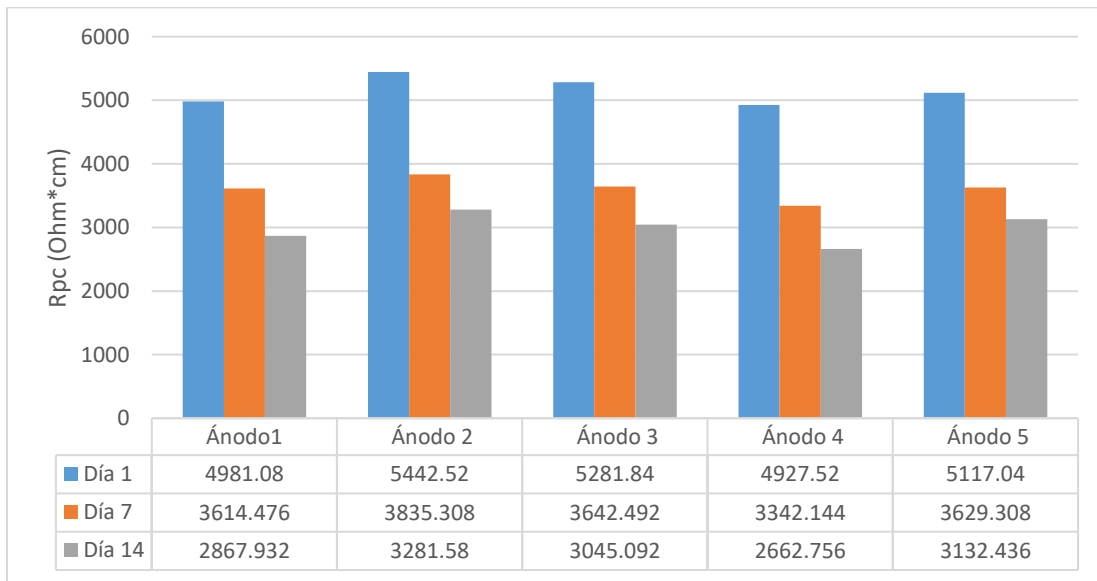


Figura 26: Variación de la resistencia asociada a la formación de la capa de productos de corrosión. Días 1, 7 y 14.

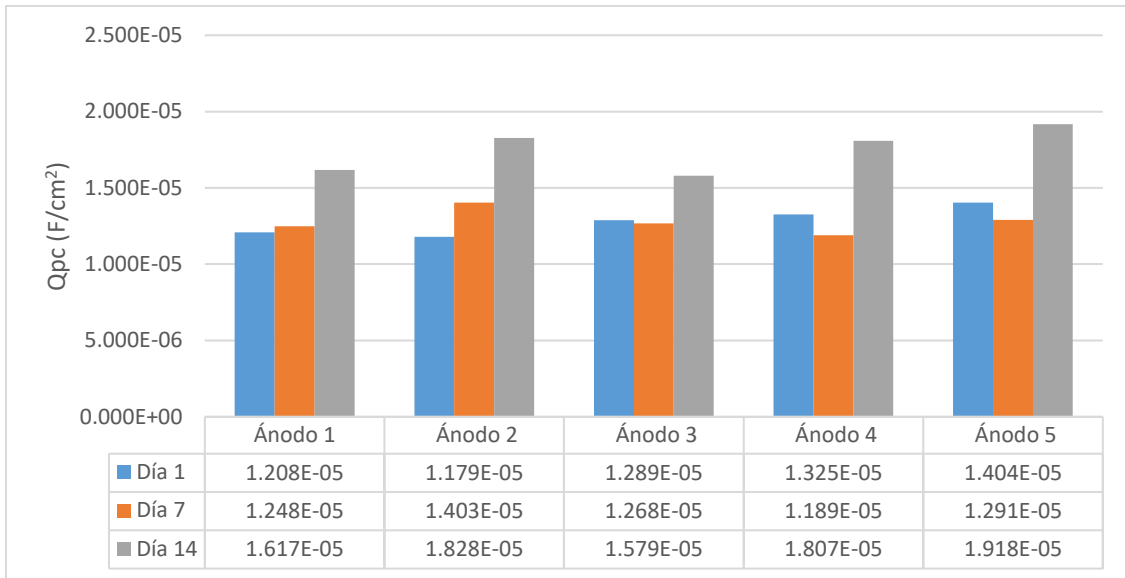


Figura 27: Variación de la del Elemento de Fase Constante (EFC) asociado a los productos de corrosión formados en la superficie. Días 1, 7 y 14.

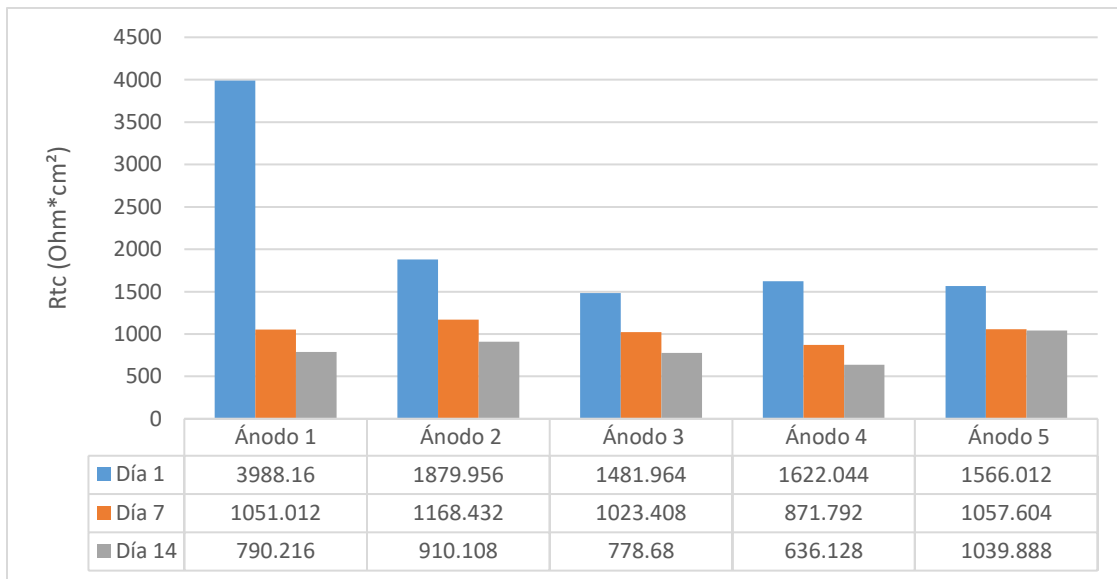


Gráfico 28: Variación de la resistencia asociada a la transferencia de carga. Días 1, 7 y 14.

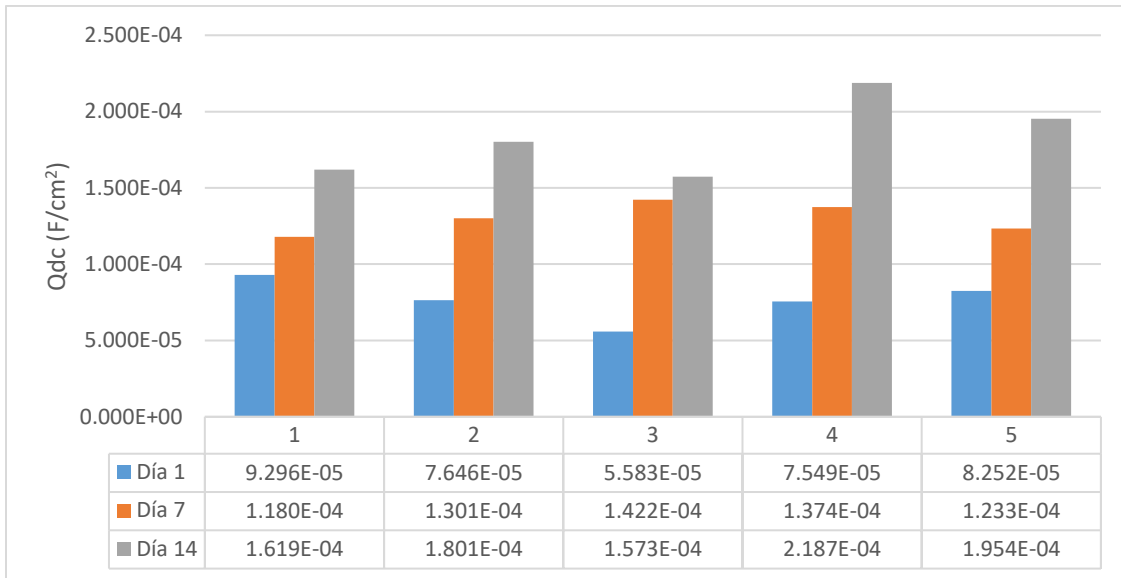


Figura 29: Variación del Elemento de Fase Constante asociado a la doble capa. Días 1, 7 y 14.

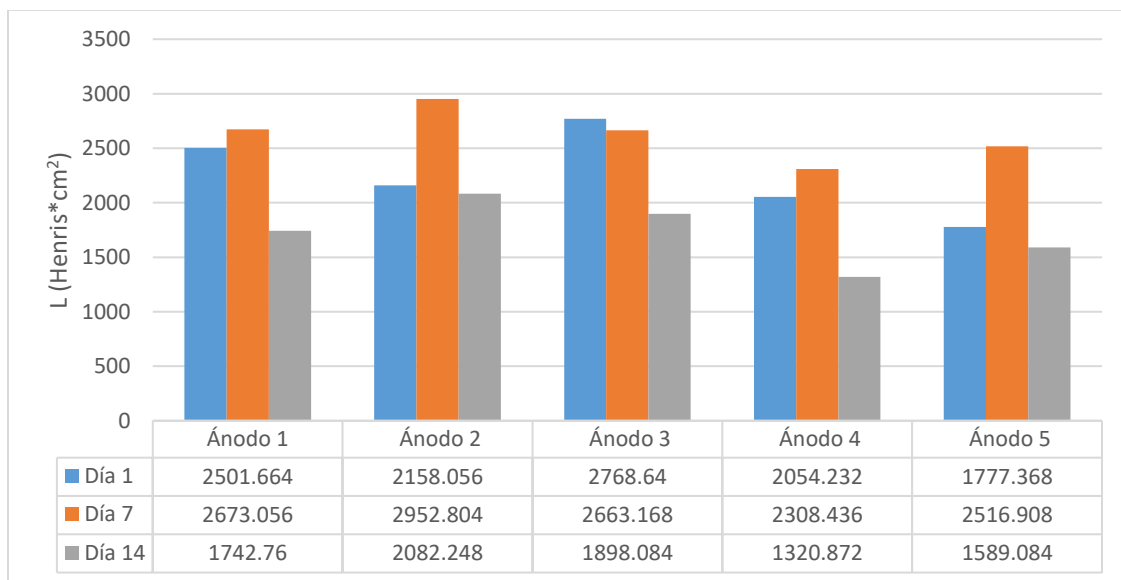


Figura 30: Variación de la Inductancia asociada a un proceso de adsorción en la superficie. Días 1, 7 y 14.

Tabla 5: Valores de los componentes de los circuitos propuestos para describir la corrosión del ánodo.

Probeta	Eficiencia (%)	Relect (Ohm*cm ²)	Qpc (F*cm ⁻²)	Rpc (Ohm*cm ²)	Qdc (F*cm ⁻²)	Rtc (Ohm*cm ²).	L(Henrios*cm ²)	Día
1	49.55	309.04	1.525E-05	2294.84	7.573E-05	1946.29	0	0
		270.76	1.208E-05	4981.08	9.296E-05	3988.16	2501.66	1
		445.37	1.248E-05	3614.47	1.180E-04	1051.01	2673.05	7
		807.93	1.617E-05	2867.93	1.619E-04	790.216	1742.76	14
2	52.9	474.62	1.825E-05	2297.72	8.592E-05	3741.78	0	0
		406.47	1.325E-05	5442.52	7.646E-05	1879.96	2158.05	1
		478.33	1.303E-05	3835.30	1.301E-04	1168.43	2952.80	7
		746.13	1.828E-05	3281.58	1.801E-04	910.108	2082.24	14
3	50.9	328.15	1.871E-05	2230.15	9.830E-05	3080.52	0	0
		294.04	1.179E-05	5281.84	5.583E-05	1481.96	2768.64	1
		520.35	1.268E-05	3642.49	1.422E-04	1023.41	2663.16	7
		753.54	1.579E-05	3045.09	1.573E-04	778.68	1898.08	14
4	48.24	286.42	2.517E-05	1980.48	1.061E-04	3053.74	0	0
		251.32	1.289E-05	4927.52	7.549E-05	1622.04	2054.23	1
		392.01	1.189E-05	3342.14	1.374E-04	871.792	2308.43	7
		449.90	1.807E-05	2662.75	2.187E-04	636.128	1320.87	14
5	50.25	413.23	1.854E-05	1516.16	1.226E-04	1864.71	0	0
		388.84	1.404E-05	5117.04	8.252E-05	1566.01	1777.36	1
		594.51	1.291E-05	3629.30	1.233E-04	1057.60	2516.90	7
		858.19	1.918E-05	3132.43	1.954E-04	1039.89	1589.08	14

7 Análisis de Resultados

7.1 Metalografías

La microestructura del ánodo Galvánico se caracterizó por medio de un microscopio óptico y un Microscopio Electrónico de Barrido.

Las fotografías tomadas con el microscopio óptico muestran una microestructura de colada que se dejó enfriar en molde de arena. Se observa la matriz de magnesio y dispersos en ella se encuentran unos precipitados de tono oscuro que tienen formas irregulares, también en algunos sitios se encontraron alineados precipitados de tono oscuro y más pequeños que los primeros que se mencionaron antes.

Las aleaciones de magnesio son susceptibles a un ataque irregular, ya que los planos cristalinos del magnesio, excepto el axial, se pueden atacar de manera más fácil. Esto lleva a tener una superficie con demasiados relieves [4].

7.2 Microscopía electrónica

El Microscopio Electrónico de Barrido ayudó a identificar los distintos precipitados que se observaron en la microestructura. En la figura 13 se muestran las imágenes obtenidas de distintas zonas del ánodo.

Primero hay que notar que en la matriz se observan puntos blancos. Los puntos blancos corresponden a precipitados de $\text{Mg} + (\alpha)\text{Mn}$ que se forman debido a que la cantidad de manganeso presente en el ánodo es mayor a la solubilidad máxima del mismo en la matriz de magnesio (Ver Anexo II-Diagrama de Fases Mg-Mn). Aunque también se encontraron algunas zonas que contenían hierro. El hierro es un elemento perjudicial en el desempeño de los ánodos de magnesio, por lo cual, cuando se hace el proceso de fundición se agrega Manganeso (Mn) en forma de Cloruro de manganeso (MnCl_2) [6, 12, 13] a la fundición y ayuda a precipitar grandes cantidades de hierro formando compuestos intermetálicos del tipo Mn-Fe; parte del Manganeso permanece en solución con el Magnesio y otra parte envuelve al Hierro, de tal

manera que mitiga su efecto en el Ánodo [1,4,6,12]. Dado que no se encontraron precipitados intermetálicos de Hierro aislados dentro de la matriz de Magnesio; entonces, el hierro encontrado en esta aleación no tiene un efecto negativo sobre el desempeño del ánodo, la cantidad de Hierro encontrada en el análisis químico que se realizó está, además, dentro de la especificación de la norma PEMEX: NRF-110-PEMEX-2010, “Ánodos de Magnesio”.

El análisis de elementos en el microscopio electrónico muestra picos de Magnesio y Manganeso principalmente. En las fotos b y c de la Figura 13 se puede observar que el análisis arroja dos picos distinguibles a simple vista que corresponden a Magnesio y Manganeso y algunas trazas de Silicio, también se encontró un pico de oxígeno en la foto b, porque había algunas partículas de óxido de Magnesio sobre la superficie. En la foto a se observa una partícula encima de la superficie de la muestra que corresponde al mismo compuesto.

7.3 Composición química

La composición química del ánodo presentada en la tabla 2, muestra que el principal elemento aleante es el Manganeso, seguido del Silicio y del Hierro, con pequeñas cantidades de Aluminio, Níquel y Cobre.

El análisis de la composición química se centró en estos elementos, porque son potenciales formadores de precipitados (intermetálicos) que pueden afectar el desempeño del ánodo; así como benéficos para el desempeño del ánodo, como es el caso del Manganeso.

En este ánodo se prestó atención especial a la cantidad de los elementos Hierro y Manganeso, ya que pueden formar intermetálicos peligrosos para el desempeño del ánodo si el hierro se encuentra en cantidades grandes [1,4,6].

Para determinar si esta cantidad de hierro puede ser perjudicial se debe determinar qué cantidad de hierro puede ser soluble en la matriz de Magnesio, esto con la

finalidad de determinar si el ánodo podría verse afectado por la presencia del mismo en su desempeño.

De acuerdo a información encontrada en la literatura, el hierro puede tener una solubilidad de 0.00043% en Magnesio (Ver anexo II) [14], a no ser que esté presente otro elemento que pudiera mitigar el efecto del hierro.

De los elementos encontrados en la composición química del ánodo hay un elemento que puede disminuir el efecto del hierro, el manganeso, El manganeso mejora la resistencia a la corrosión del magnesio de dos maneras; i) Durante el proceso de fundición el Manganeso se mezcla con el Hierro y forma compuestos intermetálicos los cuales se depositan en el fondo disminuyendo así el contenido de hierro de la aleación; ii) El Manganeso encapsula las partículas de hierro que quedan en la aleación durante el proceso de solidificación y así disminuye la capacidad del hierro como microcátodo en la aleación[4,11]

El efecto que los precipitados de Mn (α) tuvieron sobre el comportamiento del sistema fue muy evidente. Las zonas de la matriz que rodean a estos precipitados son mucho más susceptibles a ser corroídas, por lo tanto, son zonas susceptibles de perder mayor cantidad de magnesio y generar una corrosión localizada [14]. Este comportamiento se debe al efecto micro galvánico (formación de micropilas). Estos precipitados tienen un potencial mayor que el de la matriz, por lo tanto, actuaron como microcátodo, y provocando que la matriz se comportara como un microánodo a su alrededor, que se disolvió en el medio que rodeaba a las probetas, generando así las zonas en donde el magnesio se disolvió de manera heterogénea [4].

Con respecto a otros elementos aleantes, se puede observar la presencia de silicio en la composición química del ánodo. El silicio es un elemento que mejora la fluidez de las aleaciones al momento de ser coladas, pero que, en presencia de una cantidad alta de hierro reduce la resistencia a la corrosión del magnesio [13].

7.4 Prueba ASTM G97 (2002)

Después de la prueba los resultados obtenidos mostraron que la eficiencia del ánodo fue de 50.36% y una capacidad de drenaje de corriente de 1110.84 A-h/Kg.

Al inicio de la prueba las probetas se encontraban con una calidad superficial buena, no se observaban defectos superficiales después del maquinado y tampoco porosidades, por lo que se decidió que estaban en buen estado para llevar a cabo la prueba después de pesarlas y desengrasarlas.

Conforme pasaron los días se observaron las probetas, y se encontró que comenzó a formarse una capa de productos de corrosión opaca, esta capa se veía más gruesa con el paso del tiempo, e inclusive, los productos de corrosión caían de ella hacia la solución de prueba. Al sacar las probetas de los contenedores se encontraron diversas zonas en donde se observaban productos de corrosión; en algunas partes de las probetas se presentó acumulación de productos de corrosión (ver anexo III). La superficie de las probetas al final de la prueba quedó afectada por la corrosión del magnesio. Al limpiar las probetas con la solución de Trióxido de cromo (CrO_3), en el área superficial que fue expuesta a la solución de prueba, se revelaron sitios socavados a causa de la disolución del magnesio, y justamente, es en estos sitios donde se encontraban los productos de corrosión acumulados (ver anexo III).

En relación con la composición química, las metalografías y el análisis que se hizo en el microscopio electrónico, se puede pensar que, las fases precipitadas en la matriz de la aleación, los precipitados ($\text{Mg} + (\alpha)\text{Mn}$) junto con impurezas y defectos provenientes del proceso de fundición, son los responsables de que haya ocurrido este daño a la superficie y que la corrosión de las probetas no haya sido uniforme.

Las mediciones de potencial a circuito abierto muestran un incremento en la actividad del ánodo (ver tabla 3), ya que disminuyó. Elementos como el Manganeso provocan este tipo de fenómenos, debido a que hacen más activo el comportamiento del ánodo [12].

Con respecto a las mediciones de potencial a circuito cerrado se ve que hay pequeñas variaciones de potencial entre las distintas probetas (ver figura 14 y tabla 3), esto se debe a que en las probetas 2 y 3 existe una tendencia a polarizarse más que las otras [9], pero en promedio el potencial del ánodo se mantuvo por debajo de -1.5 Volts en la medición del día uno, lo cual es deseable para este tipo de ánodos [15]. De las mediciones que se realizaron después los días siete y catorce se ve que el potencial se volvió ligeramente más positivo en el día catorce (ver tabla 4), pero siempre dentro de valores deseables.

7.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica:

7.5.1 Día 0

Los datos obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica fueron muy similares. Los diagramas de Nyquist presentados en las figuras 20-24, correspondientes al día cero, no son todos iguales, esto debido a que las mediciones de impedancia que se realizaron no fueron simultáneas. Como la corrosión del magnesio comienza desde el momento en que se somete a las condiciones que la propician, las mediciones obtenidas no son las mismas. Los datos de la probeta 5 fueron los primeros en ser registrados, después la probeta cuatro y así sucesivamente, por lo que la probeta 1 fue la última, y su comportamiento fue muy diferente en el día cero con respecto a las demás. El segundo semicírculo fue mucho más bajo en su componente imaginaria.

Con respecto a los fenómenos relacionados a este día cero, se puede ver claramente que la presencia de la solución que rodea a la probeta, de pH:11.6, promueve la formación de una capa de productos de corrosión muy delgada (Ver anexo I Diagrama de Pourbaix del sistema Mg-H₂O). Al observar las probetas después de hacer las mediciones de Impedancia Electroquímica, se observó una capa de tono opaco que comenzaba a formarse en la superficie de las probetas de

los ánodos Magnesio. De acuerdo con el mecanismo de corrosión del magnesio, se formó una capa de Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) [10].

7.5.2 Día 1

Se aprecia una pequeña zona antes de que comiencen a verse los puntos del espectro de impedancias, esta zona corresponde a una resistencia pequeña asociada a la solución de prueba.

En este día comienza a elevarse la resistencia involucrada con los productos de corrosión, porque hay un crecimiento de la componente real del primer semicírculo; también hay un semicírculo invertido en la zona de bajas frecuencias, correspondiente a un proceso de adsorción. [9,16]. La formación de este medio círculo se debe principalmente a un proceso de transferencia de carga y a la formación de los productos de corrosión. Sin embargo, en la práctica, la resistencia asociada a este medio círculo es efectivamente la resistencia a la transferencia de carga [17].

En la corrosión del Magnesio se presenta la formación de un hidróxido, el cual tiene un carácter inestable sobre la superficie, ya que no actúa como una capa pasiva durante todo el tiempo en que el Magnesio se expone al medio corrosivo [6].

Los diagramas de Nyquist de las figuras 15-19 y 20-24 permiten ver que el Magnesio se corroe y comienza a formarse una capa de productos de corrosión correspondiente a la formación del compuesto hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$), que no es estable [4,6,18]. Esto se puede comprobar observando que la componente real $Re(Z)$ (eje de las abscisas en el diagrama de Nyquist) en el diagrama de Nyquist es mayor en este día y la componente imaginaria $Im(Z)$ (eje de las ordenadas en el diagrama de Nyquist) también. Esto indica que la resistencia de los productos de corrosión, como se mencionó anteriormente, que se formaban sobre la superficie, es mayor, y, el aumento en la capacitancia (aumento de la

componente imaginaria) tiene como consecuencia una acumulación de cargas que es producida por los productos de corrosión respectivamente.

7.5.3 Día 7

En el día siete la resistencia de la solución en este día es mayor que la observada en el día 1, ya que los puntos del espectro de impedancias comienzan a una distancia mayor del eje de la parte imaginaria.

La forma del espectro de impedancias sigue siendo la misma que la del día 1, salvo que en este día hay una depresión en la parte imaginaria del primer semicírculo. Este comportamiento se debe a que la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie comienza disminuir su efecto sobre el sistema. Esta capa de hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$) que se forma no es estable y puede caerse [4,6]. Y como todo el tiempo se están formando nuevos productos de corrosión, el proceso de adsorción se sigue presentando y el semicírculo invertido se sigue presentando en el espectro de impedancias.

7.5.4 Día 14

El día catorce se observa claramente como la resistencia asociada al electrolito se vuelve aún más significativa, esto debido a la presencia de los productos de corrosión sobre la superficie de las probetas.

Es en este día que se aprecia una disminución aun mayor de la componente imaginaria del primer semicírculo, reforzando la idea de la caída de los productos de corrosión de la superficie de las probetas. Una disminución en esta parte imaginaria resulta en un aumento de la actividad del ánodo conforme pasa el tiempo, es decir, el ánodo en ningún momento se pasiva, y el paso de especies química siempre es permitido a lo largo del tiempo de exposición de las probetas.

7.5.5 Comparación Días 1,7 y 14

En los espectros de impedancia desde el día 1 hasta el día 14 se puede ver que la resistencia del electrolito cambia, se vuelve más grande conforme pasa el tiempo, esto debido a la aparición de los productos de corrosión formados sobre la superficie de los ánodos de Magnesio.

Los productos de corrosión tienden a caerse de la superficie de las probetas, y, al caerse, permitieron que el Magnesio continuara disolviéndose, es decir, estuviera activo. Los datos muestran que conforme los días pasaron del día 1 al día 7, la componente real del primer medio círculo fue disminuyendo, de tal manera que esto significa que la resistencia asociada a los productos de corrosión disminuyó, después, del día 7 al día 14 se observó otra vez una disminución en la componente real del primer semicírculo, por lo que la resistencia de los productos de corrosión disminuyó de nuevo conforme pasaron los días. El mismo fenómeno ocurrió en todas las probetas.

En relación con la composición química, la actividad del ánodo se ve afectada por su contenido de manganeso, este metal permite que el ánodo sea activo y que el potencial del mismo sea suficientemente bajo para que esto pase; dado que, la presencia de Manganeso distribuido en la matriz de Magnesio da pie a la formación de micropilas, con la misma, cuando no se encuentra formando compuestos intermetálicos o envolviendo impurezas como el Hierro [12].

Si se observan los espectros de impedancia de las figuras 15-19 se puede ver claramente que los fenómenos que ocurren en el sistema son los mismos, porque los espectros de impedancia tienen la misma forma. Sin embargo, hay cambios en las magnitudes de los mismos.

Con respecto al segundo semicírculo, también se ve una disminución de la resistencia asociada a él, es decir, la de la transferencia de carga. Esto significa que las especies químicas presentes en el sistema podían acercarse más fácil a la superficie del metal.

El fenómeno de adsorción/desorción que se presentó en la superficie del metal también tuvo una disminución conforme pasaban los días, esto debido a que los productos de corrosión cada vez en menor cantidad ya no permitían la adsorción de iones en la superficie del metal, es decir, ya no había una acumulación de carga en la superficie del metal tan grande como en el día.

7.5.6 Análisis con circuitos equivalentes

Para analizar los datos obtenidos se propuso un circuito equivalente para poder explicar cómo se corroe el magnesio.

De la literatura consultada se sabe que el Magnesio y sus aleaciones sufren de corrosión no uniforme por diversos factores [1,4,18]. Al corroerse se llevan a cabo diversas reacciones que generan un intercambio de electrones y unas especies se reducen y otras se oxidan. En este mecanismo de corrosión se reduce el oxígeno contenido en el agua y posteriormente, se libera hidrógeno en estado gaseoso [4,18,20].

Se propusieron los circuitos mostrados en las figuras 15-19, porque contiene tres elementos de resistencia, la primera describe la resistencia del electrolito, el segundo describe la resistencia de una capa de productos de corrosión que se formó en la superficie de las probetas de Magnesio y la tercera es la resistencia asociada a la transferencia de carga en la superficie del metal. En el circuito también hay elementos de fase constante, estos constituyentes del circuito se agregaron para poder describir la depresión que sufren los medios círculos que se forma en el espectro de impedancias [5,9], asociados a la capa de productos de corrosión y a la doble capa respectivamente. Por último, se decidió colocar un elemento inductor dentro del circuito puesto en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga y el elemento de fase constante asociado a la doble capa, este elemento describe el comportamiento de un sistema en el que hay un proceso de adsorción sobre la superficie de las probetas [9].

7.5.6.1 Resistencias

7.5.6.1.1 Resistencia del electrolito

De las resistencias encontradas en el sistema, la menor es la asociada al electrolito que rodeaba a las probetas. Esta resistencia aumentó su valor conforme pasaron los días (ver figura 25), debido a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de las probetas de magnesio, que limitaron la movilidad de los iones cerca de la superficie, y, además, esto implica que hubo una disminución de la concentración de especies iónicas en los alrededores de la superficie de las probetas. Estos fenómenos hacen que la transferencia de electrones de las reacciones redox se haga más lenta.

7.5.6.1.2 Resistencia de los productos de corrosión

La resistencia de los productos de corrosión muestra un valor mayor el primer día, y, conforme pasó el tiempo disminuyó debido a la inestabilidad y mala adherencia de la película de Hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$) sobre la superficie (ver figura 26).

7.5.6.1.3 Resistencia de a la transferencia de carga

En la figura 28 se observa un aumento de la resistencia relacionada con la transferencia de carga del día cero al día uno, pero posteriormente se observó solamente un decremento de esta en los días 7 y 14. Esto se debe a que la resistencia de los productos de corrosión también disminuyó y por tanto el proceso de corrosión del ánodo aumentaba, es decir, como se mencionó anteriormente, el ánodo se volvía más activo cediendo corriente al acero de los recipientes (la estructura protegida por el Magnesio).

7.5.6.2 Elementos de Fase Constante

En el circuito equivalente propuesto hay Elementos de Fase Constante (EFC), simbolizados con una letra "Q", relacionados con dos fenómenos; el primero corresponde a la capa de productos de corrosión que se forma en la superficie y el segundo a la doble capa.

Como la altura de los semicírculos del espectro de impedancias, obtenido para todas las mediciones que se realizaron, presentó una depresión desde el día uno hasta el día catorce (ver figuras 15-19 y 20-24), se decidió utilizar Elementos de Fase Constante (EFC), en vez de capacitancias, para simular los resultados correspondientes a estos días. Una recopilación de los valores asociados a todos los elementos del circuito equivalente propuesto se hizo en la tabla 5, mostrando, que los elementos de Elementos de Fase Constante utilizados se comportan más como capacitores.

Los resultados obtenidos muestran que, al disminuir los valores de capacitancia (ver figura 27), asociados al primer semicírculo, conforme del día cero al día uno, la velocidad a la cual se consume el ánodo no es constante y la actividad en la superficie de las probetas aumentaba, es decir, mostrando un comportamiento más protector. Este efecto se debe a la presencia de la capa de productos de corrosión formados en la superficie que permiten el paso de especies químicas y que además se caen de la superficie de las probetas conforme pasa el tiempo [6]. Esto significa además que el ánodo no tiene la misma actividad durante todo el tiempo, es decir, no todo el tiempo se consume a la misma velocidad. Con respecto a los valores de capacitancia de los días 7 y 14 se observó un aumento entre estos días en las probetas 1 y 3, pero las probetas 2, 4 y 5 tuvieron una tendencia a disminuir el día 7, y, el día 14 aumentaron de nuevo la capacitancia de los productos de corrosión. Esto mostró que se formaron nuevos productos de corrosión hasta el día catorce en las probetas 2, 4 y 5, y en el caso de las probetas 1 y 3 en el día 7, y, que por lo tanto, estos productos de corrosión no son estables en la superficie.

Con respecto al segundo semicírculo se aprecia también una tendencia a crecer de la capacitancia asociada a la doble capa (ver figura 29), por lo que la actividad en la doble capa se volvió más intensa conforme pasaron los días. Esto quiere decir que debido a la presencia de productos de corrosión en la cercanía de la superficie de las probetas de Magnesio la cantidad de cargas involucradas en la doble capa creció con el paso de los días.

7.5.6.3 Inductancias

Se decidió utilizar un inductor para representar el proceso de adsorción que acompaña a la corrosión del Magnesio en el medio en que se trabajó, ya que, es característico de las aleaciones de Magnesio formar una capa de hidróxido de Magnesio sobre la superficie, generando así un proceso de adsorción que se puede representar mediante este elemento en un circuito eléctrico equivalente [16,17].

Con respecto a los valores de Inductancias, estos tienden a disminuir (ver figura 30). Esto se debe a que el día 14, los productos de corrosión en la superficie de las probetas no presentaron una resistencia considerable como en los días 1 y 7, días en los que la inductancia era mayor. Al disminuir la resistencia de los productos de corrosión en la superficie de las probetas, a causa de la inestabilidad del Hidróxido de magnesio que se formó sobre la superficie (lo cual se refleja en una disminución del componente inductor) [6,16], y, que por su naturaleza se desprendió, se generaron zonas en donde el magnesio quedó expuesto, y comenzó a corroerse más, cediendo de esta manera una cantidad de corriente tal, que se alcanzó la eficiencia reportada anteriormente.

8 Conclusiones

- El ánodo galvánico de magnesio con el que se trabajó no cumplió con las especificaciones de composición química de la norma NRF-110-PEMEX-2010, “Ánodos de Magnesio”.
- La composición química del ánodo está estrechamente relacionada con su desempeño electroquímico.
- De los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se obtuvo que, al exponer las probetas al electrolito de prueba comienza un proceso de corrosión, que, como producto genera una capa de productos de corrosión que permite el paso de especies químicas, durante la prueba de evaluación de la eficiencia, y, que, además, no tiene buena adherencia en la superficie del ánodo, es decir, el ánodo no se pasiva y permanece activo.

9 Bibliografía:

[1] Kim J. G. and Koo S. J. (2000). Effect of alloying elements on electrochemical properties of Magnesium-Based sacrificial anodes. *Corrosion*; 56 (4), 381-388.

[2] Morgan, J. (1993), *Cathodic Protection*. Houston Texas: National Association of Corrosion Engineers. Pags.:1-26 y 113-184

[3] Montana G., Mars (1987), *Corrosion Engineering*. (third edition). Singapore McGraw Hill. Pags.:12-13.

[4] Song, G.L. (2013). *Corrosion Behavior and Prevention Strategies for Magnesium alloys*. USA: Woodhead Publishing Limited. Pags.: 3-37.

[5] Mendoza Flores, J. *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, México: Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de química UNAM. Pags.: 1-20

[6] Rodríguez Rivera, C. (2007). *Efectos del tratamiento térmico (envejecimiento) y termomecánico (extruido) en el comportamiento electroquímico de los ánodos galvánicos de colada de Magnesio*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

[7] Orazem, M. E. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. USA: John Wiley and Sons Inc. Págs.: 309-318

[8] Harrington, D. A. and van den Driessche P. (2011). Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 56, 8005–8013.

[9] Guadarrama Muñoz, J. F. (2003). *Comportamiento electroquímico de ánodos de Magnesio en soluciones de NaCl y Ca(SO₄)-Mg(OH)₂*. Tesis de Mestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

[10] Giancoli, D. C. (1997). *Física Principios y Aplicaciones*. (4^a Ed.). México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.

- [11] Goldstein, J. I. (2003). Scanning Electron Microscopy. (Third Ed.). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. Pags.:1-2 y 21-22.
- [12] . Parthiban, G.T., Palaniswamy, N., Sivan, V. (2009). Effect of manganese addition on anode characteristics of electrolytic magnesium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 56(2), pp. 79 – 83.
- [13] Friedrich, H. E., Mordike, B. L. (2006). *Magnesium Technology: Metallurgy Design Data, Applications*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Págs.:80-94
- [14] Nayeb-Hashemi, A. A., Clark, J. B. and Swartzendruber, L. J. (1985). The Fe-Mg (Iron-Magnesium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(3).
- [15] *Norma NRF-110-PEMEX-2010, “Ánodos de Magnesio”*, Comité de Normalización de Petróleos mexicanos y Organismos Subsidiarios, Subcomité técnico de Normalización de PEMEX-Exploración y Producción. (28 de junio de 2010).
- [16] Guadarrama-Muñoz, F., Mendoza-Flores, J., Duran-Romero, R., Genescá, J. (2006). Electrochemical study on magnesium anodes in NaCl and CaSO₄-Mg(OH)₂ aqueous solutions. *Electrochimica Acta*: 51, 1820–1830.
- [17] Pebere, N., Riera, C. and Dabosi, F. (1990). Investigation of Magnesium Corrosion in aerated Sodium Sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*: 35, pp. 551-561.
- [18] Ghali, E. (2010). *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing*. USA: John Wiley and Sons Inc.
- [19] Vander Voort, G (2005). *Tech Notes: Metallography of Magnesium and it's Alloys*. Buehler: 4(2), pp.: 1-5.
- [20] Song, G. L. and Atrens, A. (1999). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*: 1(1), pp.:11-33.

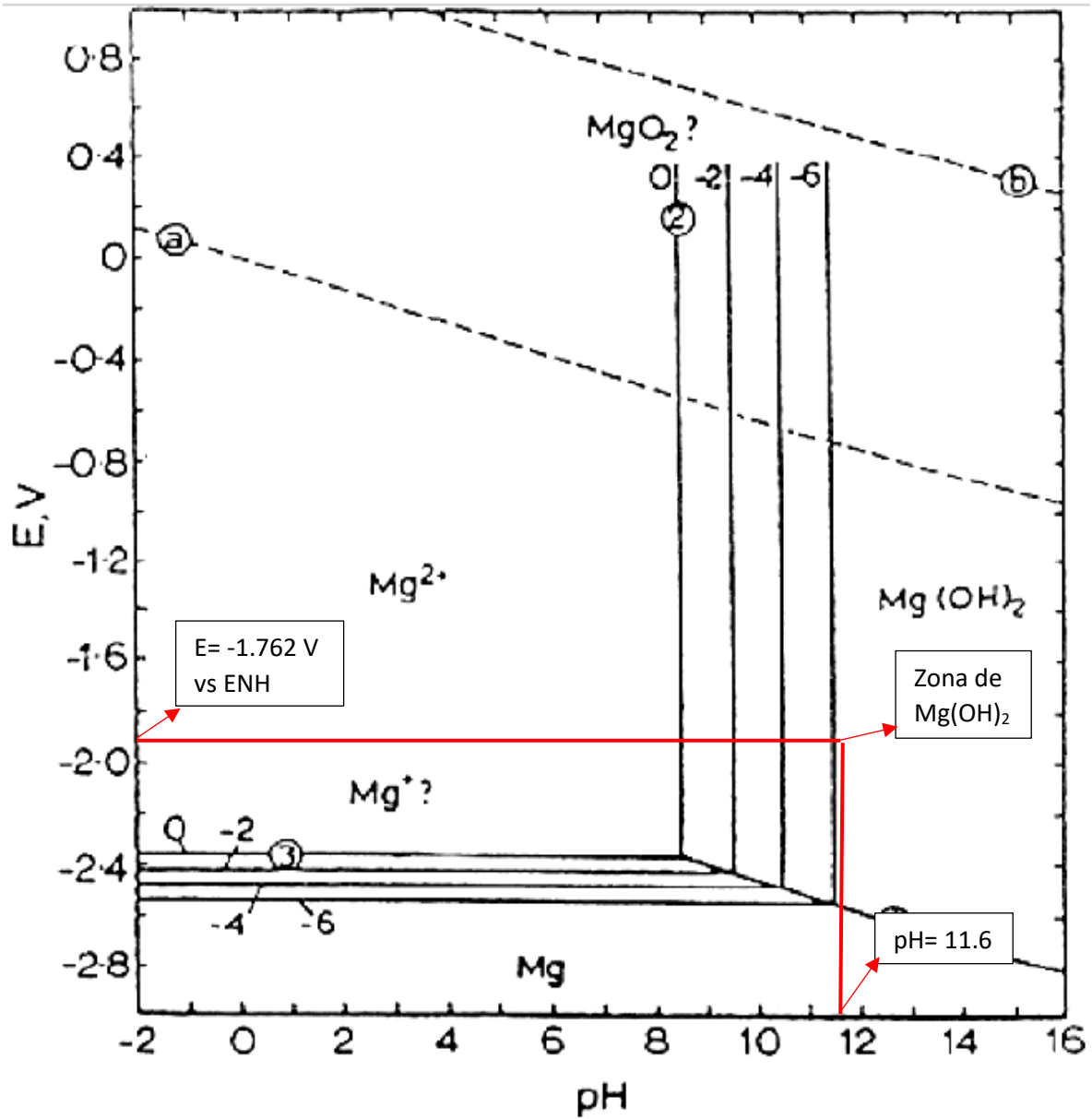
[21] Lvovich, V. F. (2012). Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. New Jersey: John Wilie and Sons. Pags.: 1-87.

[22] Paucar Cuba, K. M. (2013). Comportamiento a la corrosión de aleaciones Mg-Al con elementos lantánidos. Tesis doctoral de la Universidad Complutense de Madrid.

[23] American Society for Testing and Materials (2002). Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications ASTM G 97-97 (Re-approved 2002). USA: American Society for Testing and Materials.

10 Anexos

10.1 Anexo I: Diagrama de Pourbaix del sistema Mg-H₂O.



10.2 Anexo II: Diagramas de fases

Diagrama de fases del sistema Mg-Mn:

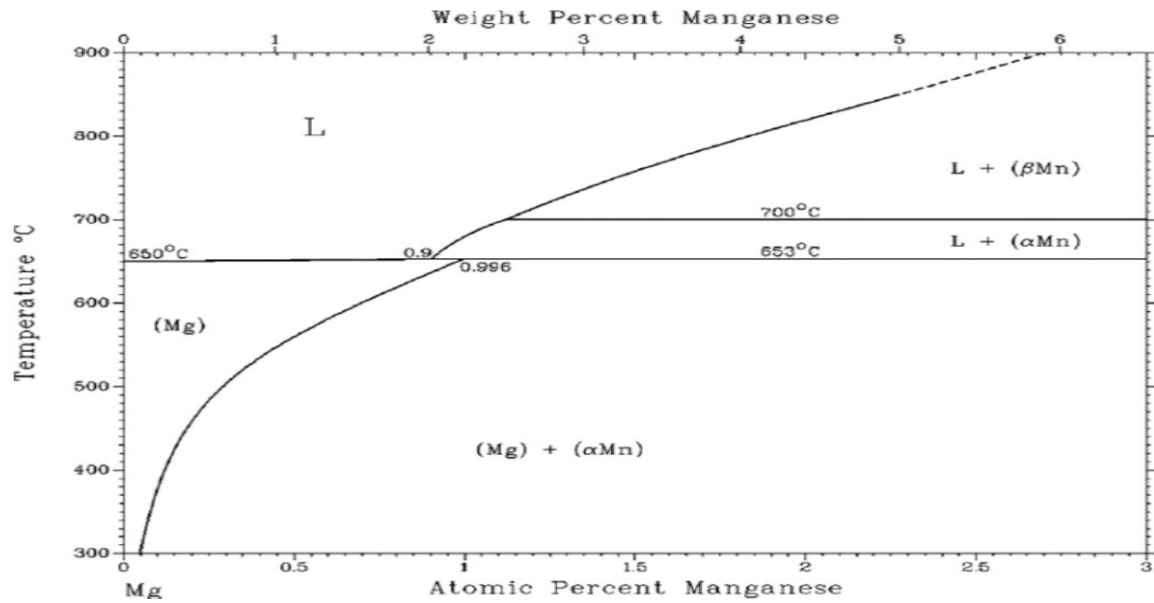


Diagrama de fases del sistema Mg-Si:

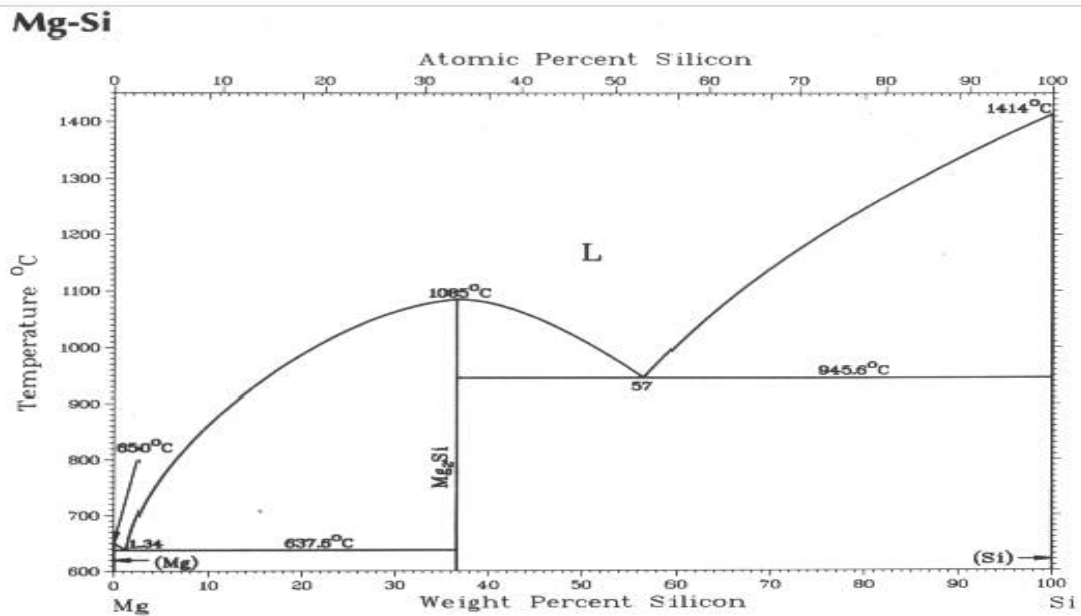
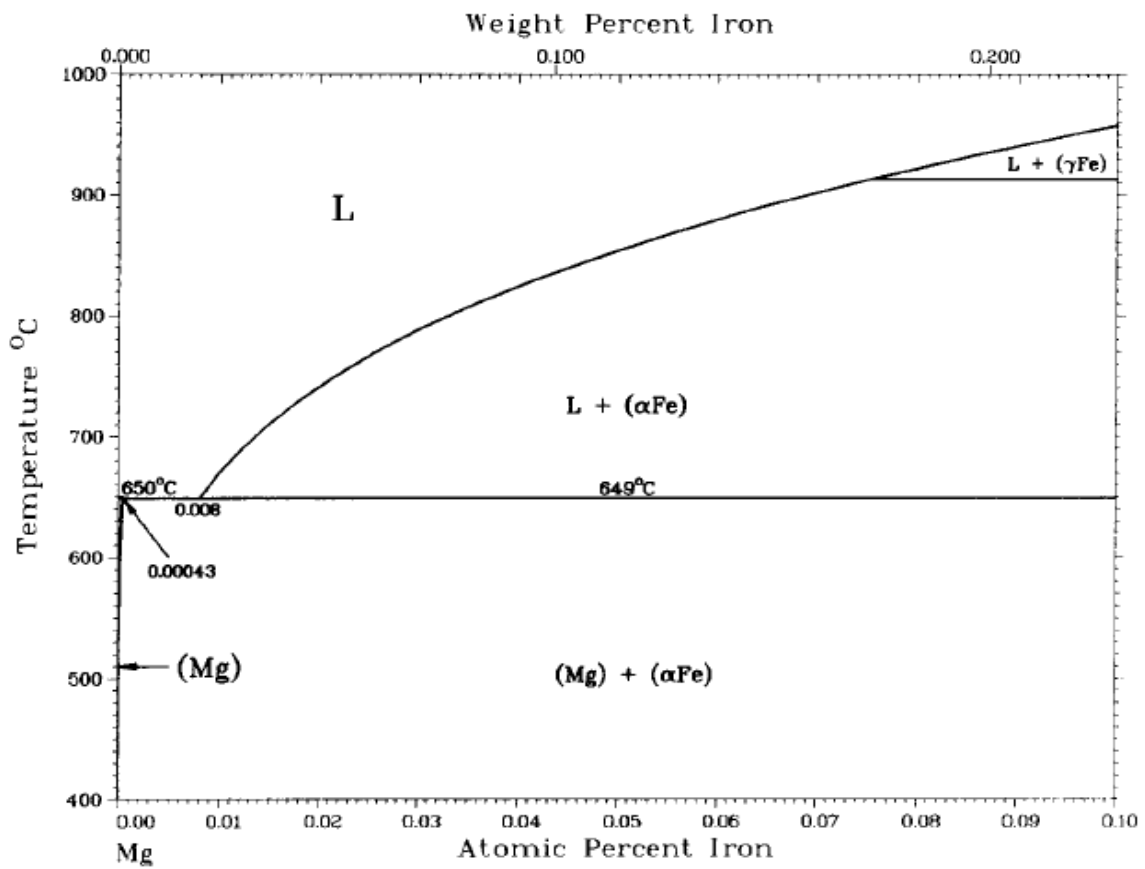


Diagrama de fases del sistema Mg-Fe:



10.3 Anexo III: Fotografías

Fotografía de las probetas antes del ensayo



Fotografía de las probetas después del ensayo



Probetas sin productos de corrosión

