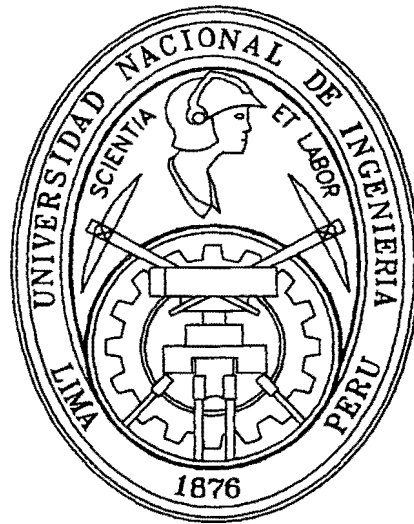


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y MANUFACTURERA



**“ESTUDIO Y FABRICACIÓN DE LAS
PRINCIPALES ALEACIONES DE PLOMO
DE USO INDUSTRIAL”**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

CESAR AUGUSTO CHAVEZ MACHADO

LIMA - PERÚ

2001

DEDICATORIA:

*A mis padres y mi familia, en especial
para mi adorada madre Leocadia.*

AGRADECIMIENTO:

Mi eterno agradecimiento a mis maestros, Ings.: Pedro Pizarro S, Ricardo Gutierrez L, Oscar Silva C, Adolfo la Rosa T, Julio Uza T. Por su dirección y apoyo constante para la conclusión del presente proyecto. Asimismo, mi gratitud a los ingenieros del área de electrodeposición de las empresas Southern Perú Limited y Cajamarquilla S.A.

INTRODUCCIÓN

En su larga historia de uso, el plomo continúa siendo objeto de investigaciones de importante trascendencia por sus diversas aplicaciones. Se han logrado obtener aplicaciones completamente nuevas y las aplicaciones conocidas han sido adecuadas a las necesidades modernas. El alcance y la diversidad de los proyectos internacionales fueron y son llevados a cabo principalmente por la ILZRO a petición de la industria mundial del plomo.

En el Perú, la producción de plomo en el año 1998 fue de 258 000 TM, actualmente somos los primeros productores en América Latina, y el quinto en el mundo. La aplicación industrial nacional e internacional de los productos del plomo han evolucionado y presentan importantes innovaciones que representan el progreso actual en el conocimiento científico y tecnológico de este material.

En la presente investigación, se establece la factibilidad técnica para producir las aleaciones específicas de mayor aplicación industrial. Además, se presenta el estudio electroquímico y metalográfico que verifica las características especiales y únicas de estas aleaciones en condiciones extremas de uso.

Las principales aplicaciones industriales son:

1. Anodos para la electroobtención de metales: Cobre y Zinc.
2. Rejillas para la fabricación de acumuladores eléctricos.

En ambos casos, durante su desempeño, las aleaciones se encuentran sumergidos en una solución electrolítica de alta concentración de ácido sulfúrico. Para cada aplicación, en el transcurso del tiempo, se han perfeccionado las aleaciones y se ha logrado un producto que garantiza un óptimo proceso industrial.

El presente trabajo de investigación es un aporte para mejor entendimiento de las aleaciones de base plomo y busca el desarrollo de una tecnología nacional para la fabricación de estos productos. En este aspecto, poseemos la materia prima y el mercado nacional está en franca expansión y el acceso a los mercados internacionales es totalmente factible.

Se describen las experiencias para la obtención de las aleaciones y los métodos de estudio de los mismos. Luego, se presentan los resultados experimentales metalográficos y potenciométricos que permitan en el futuro estudios más detallados y específicos en la aplicación industrial directa.

INDICE DE TESIS

I. INTRODUCCION.

II. FUNDAMENTO TEORICO.

II.1. Constitución de las aleaciones.

II.1.1. Descripción de los elementos aleantes.

II.1.2. Constitución de las aleaciones.

II.1.3. Clasificación de las aleaciones.

II.1.4. Metalografía.

II.2. Aleaciones de plomo.

II.2.1. Aleación plomo-calcio.

II.2.1.1. Diagrama de fases.

II.2.1.2. Compuestos formados.

II.2.1.3. Solubilidad sólida de calcio en plomo.

II.2.2. Aleación plomo-calcio-estaño.

II.2.3. Aleación plomo-plata.

II.2.4. Aleación plomo-aluminio.

II.2.5. Aleación plomo-antimonio.

II.3. Aplicaciones de las principales aleaciones en procesos industriales.

II.3.1. Obtención electrolítica de metales.

II.3.1.1. Electroobtención de Cobre.

II.3.1.2. Electroobtención de Zinc.

II.3.2. Fabricación de acumuladores eléctricos.

II.4. Efecto de los elementos aleantes en las propiedades del plomo aleado.

II.4.1. Aleaciones plomo-calcio-estaño.

II.4.2. Aleaciones plomo-plata.

II.5. Corrosión y protección de metales.

II.5.1. Definición.

II.5.2. Heterogeneidades presentes en los metales puros o aleados.

II.5.3. Tipos de corrosión.

II.5.4. Importancia de los reactantes y productos de corrosión.

II.6. Aspectos electroquímicos y termodinámicos de la corrosión.

II.6.1. Aspectos electroquímicos de la corrosión.

II.6.2. Aspectos termodinámicos de la corrosión.

II.7. Estudio de los sistemas pasivos.

II.7.1. Cinética del proceso anódico.

II.7.2. El estado pasivo.

II.7.3. El estado activo.

II.7.4. El estado pasivo-activo.

II.7.5. Estado pasivo espontáneamente estable.

II.7.6. Formación de picaduras.

II.7.7. El estado transpasivo y segunda pasivación.

II.7.8. Resistencia a la corrosión por incremento de la pasividad.

II.7.9. Factores que determinan la pasivación anódica de aleaciones.

II.7.10. Efecto del proceso anódico en la pasivación de aleaciones.

II.8. La cinética de la oxidación de las películas de sulfato de plomo en solución de ácido sulfúrico.

II.8.1. El modelo de Pavlov.

II.8.2. El modelo de Pavlov-Ruetschi.

II.9. El efecto de las irregularidades geométricas superficiales en la corrosión anódica de las aleaciones de plomo.

III. PARTE EXPERIMENTAL.

III.1. Procesos de fundición y fabricación de aleaciones.

III.1.1. Materiales y equipos.

III.1.2. Procedimiento experimental.

III.1.3. Preparación de aleación madre de plomo-calcio.

III.1.3.1. Aleación madre de composición 0.8 % Ca en peso.

III.1.3.2. Aleación madre de composición 0.2 % Ca en peso.

III.1.3.3. El problema de mantener la concentración de calcio durante las fundiciones.

III.1.4. Preparación de aleaciones de plomo-calcio-estaño.

III.1.5. Preparación de aleaciones de plomo-plata.

III.2. Metalografía.

III.2.1. Materiales y equipos.

III.2.2. Procedimiento experimental.

III.3. Observaciones.

III.4. Pruebas electroquímicas.

III.4.1. Instrumental.

III.4.2. Materiales y reactivos.

III.4.3. Sistema eléctrico.

III.4.4. Procedimiento experimental.

III.4.4.1. Preparación de los electrodos.

III.4.4.2. Instalación del sistema potenciométrico.

III.4.4.3. Proceso de pasivación de probetas.

III.4.4.4. Barrido potenciodinámico.

III.4.5. Evaluación del comportamiento de aleaciones de plomo en solución de ácido sulfúrico.

III.4.5.1. Ataque a electrodos sin capa pasivante.

III.4.5.1.1. Barrido en sentido anódico.

III.4.5.1.2. Barrido en sentido catódico.

III.4.5.1.3. Observaciones.

III.4.5.2. Ataque a electrodos con capa pasivante.

III.4.5.2.1. Pre-tratamiento anódico.

III.4.5.2.2. Barrido potenciodinámico.

III.4.5.2.3. Observaciones.

IV. DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL.

V. HIGIENE INDUSTRIAL

VI. ESTIMACIÓN DE COSTOS.

VII. CONCLUSIONES

VIII. RESUMEN

IX. BIBLIOGRAFÍA.

X. ANEXOS:

A. Microfotografías de las aleaciones.

B. Gráficos potenciodinámicos.

B.1. Curvas de probetas no pasivadas.

B.2. Curvas de probetas pasivadas.

C. Principales elementos aleantes.

D. Diseño del horno de crisol.

D.1. Fundamentos y cálculos.

E. Diagramas de fases binarias y propiedades mecánicas de las aleaciones de plomo.

E.1. Diagramas de fases binarias

E.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones de plomo.

F. Diagramas y cuadros diversos.

II.1. CONSTITUCIÓN DE LAS ALEACIONES

II.1.1. DESCRIPCIÓN DE LOS ELEMENTOS ALEANTES: Ver anexo (C).

II.1.2. CONSTITUCIÓN DE LAS ALEACIONES

Una aleación es un compuesto que tiene propiedades metálicas y está formado por dos o más elementos químicos, siendo indispensable que al menos uno de ellos sea un metal. El conjunto de todas las aleaciones que puedan formarse por varios elementos combinados en todas las proporciones posibles viene a ser un sistema de aleaciones. Si el caso es de sistemas formados por dos o tres elementos se denominarán sistemas de aleación binaria o ternaria respectivamente. Debido a que las aleaciones comerciales suelen contener muchos elementos en diversos porcentajes se entiende que el número de aleaciones posibles es casi infinito.

II.1.3. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES

En general, pueden clasificarse las aleaciones de acuerdo a su estructura, pero, en el caso de los sistemas de aleaciones completos, estos pueden clasificarse según el tipo de su equilibrio o de diagrama de fase.

Las aleaciones pueden ser homogéneas (una sola fase) o mezclas (combinación de varias fases), entendiéndose por una fase a un conjunto homogéneo y físicamente distinto. La uniformidad de una fase en una aleación, no se determina sobre una escala atómica, tal como la composición de cada celda reticular unitaria, sino, sobre una escala mucho mayor. Cualquier estructura que sea visiblemente distinta desde el punto de vista físico macroscópico, puede considerarse como una fase. Para la mayor parte los elementos puros, el término fase es sinónimo de estado; por tanto, para los elementos puros hay una fase gaseosa, líquido y sólido. Algunos metales son alotrópicos en el estado sólido y tendrán diferentes fases sólidas. Así, cuando un metal sufre un cambio en su

estructura cristalina, experimenta un cambio de fase, debido a que cada tipo de estructura cristalina es físicamente distinto.

Se ha establecido que para el estado sólido existen tres fases posibles:

1. De metal puro.
2. Compuesto.
3. Solución sólida.

1. METAL PURO : incluye metales en los cuales el porcentaje de impurezas se encuentra en el rango de 10^{-6} a 10^{-13} , una importante propiedad es que en condiciones de equilibrio (calentamiento o enfriamiento extremadamente lentas), exhiben un punto definido de fusión o congelación. Al graficar la curva de enfriamiento ésta mostrará una línea horizontal en el punto de fusión o congelamiento.
2. COMPUESTO : la mayoría de los compuestos químicos son combinaciones con valencia positiva y negativa. Las diversas clases de átomos se combinan en una proporción definida, expresada mediante una fórmula química. Los elementos constituyentes, perderán en gran medida su identidad individual y sus propiedades características. El compuesto tendrá sus propias características físicas y químicas.

Respecto a los diagramas de equilibrio, las fases intermedias de una aleación son presentan composiciones químicas intermedias entre los dos metales puros, pero, generalmente tienen estructuras cristalinas diferentes a los aleantes.

Fases intermedias comunes en las aleaciones:

- COMPUESTOS INTERMETÁLICOS, formado generalmente por metales diferentes químicamente y siguen reglas de valencia química. Presentan fuerte enlace iónico o covalente, por lo que presentan pobre conductividad eléctrica y estructura cristalina compleja, ejemplo CaSe , Mg_2Pb , CuSe , etc.
- COMPUESTOS INTERSTICIALES, unión de elementos de transición, como Ti , W , Fe , Ta con elementos con átomos relativamente pequeños como H , O , C , B , N que se acomodan en los espacios de la estructura

cristalina del metal. Estos compuestos son metálicos, presentan un estrecho intervalo de composición, alto punto de fusión y gran dureza.

- COMPUESTOS ELECTRONICOS, las aleaciones de *Cu, Au, Fe, Ni, Ag* con *Mg, Cd, Sn, Zn, Al*, presentan diagramas de fase con muchas semejanzas, presentan fases intermedias con estructuras cristalinas similares. Hume Rothery, mostró la existencia de fases intermedias en puntos cercanos aquellas composiciones químicas que tienen una razón definida de número de electrones de valencia por número de átomos, a esto viene el nombre de compuestos electrónicos. Los mismos, presentan un amplio intervalo de composición, con alta ductilidad y poca dureza.
3. SOLUCIONES SÓLIDAS: en general, las soluciones están constituidas por dos partes: un soluto y un solvente, siendo el primero el material disuelto y el segundo la mayor porción de la solución. Las soluciones pueden incluir gases, líquidos o sólidos, ya sea como el soluto o solvente. La cantidad de soluto que el solvente puede disolver generalmente está en función a la temperatura y con tendencia a incrementarse al aumentar la temperatura. Presentándose así, tres situaciones: i) *no saturada*, si la cantidad de soluto disuelto es menor a la cantidad correspondiente a la temperatura dada. ii) *saturada*, si se ha disuelto mayor cantidad de soluto que el tope para una condición de equilibrio. iii) *sobresaturado*, obtenido efectuando un trabajo adicional (agitación) sobre la solución o evitando condiciones de equilibrio mediante un enfriamiento rápido de la solución. Esta condición es inestable, y en el tiempo existirá un rechazo o precipitación del exceso de soluto. Existen tres tipos de solución:
- SOLUCION SOLIDA INTERSTICIAL, formados cuando átomos de pequeños radios atómicos se acomodan en los espacios o intersticios de la estructura reticular de los átomos solventes más grandes. Los átomos con radios atómicos menores que un Angstrom tienen la posibilidad de formar este tipo de solución sólida, caso de, *H, C, B, N y O*.

FACTORES DE HUME-ROTHERY - (control de intervalos de solubilidad en las aleaciones)

ALEACIONES BINARIAS (solvente: plomo - soluto: x)

FACTOR	Pb - Ca	Pb - Ag	Pb - Al	Pb - Sb	Pb - Sn
FACTOR ESTRUCTURA CRISTALINA Favorable: igual estructura cristal	Pb (ccac) Ca (ccac, <460 °C) (bcc >464°C)	Pb (ccac) Ag (ccac)	Pb (ccac) Al (ccac)	Pb (ccac) Sb (r6mbico)	Pb (ccac) Sn (tctragonal)
FACTOR DE TAMAÑO RELATIVO Favorable: el FTR debe ser menor a 15%. (Radios at6micos)	Pb (1.750 A) Ca (1.969 A) FTR = + 11.1 %	Pb (1.750 A) Ag (1.444 A) FTR = - 17.5 %	Pb (1.750 A) Al (1.431 A) FTR = - 18.2 %	Pb (1.750 A) Sb (1.452 A) FTR = - 17.0 %	Pb (1.750 A) Sn (1.509 A) FTR = - 13.8 %
FACTOR DE AFINIDAD QUIMICA -A mayor ΔQ, menor solubilidad s6lida -(Mayor ΔQ, cuanto m6s alejados se encuentren en la tabla peri6dica)	Pb (N.A = 82) Ca (N.A = 20)	Pb (N.A = 82) Ag (N.A = 47)	Pb (N.A = 82) Al (N.A = 13)	Pb (N.A = 82) Sb (N.A = 51)	Pb (N.A = 82) Sn (N.A = 50)
FACTOR DE VALENCIA RELATIVA - Un metal de menor valencia tiende a disolver m6s a un metal de mayor valencia.	Pb (+ 2, 4) solvente Ca (+2) soluto	Pb (+ 2, 4) solvente Ag (+ 1, 2) soluto	Pb (+ 2, 4) solvente Al (+3) soluto	Pb (+ 2, 4) solvente Sb (+ 3, 5) soluto	Pb (+ 2, 4) solvente Sn (+ 2, 4) soluto
CONCLUSION TEORICA	SOLUBILIDAD MODERADA	SOLUBILIDAD MODERADA	SOLUBILIDAD MODERADA	BUENA SOLUBILIDAD	BUENA SOLUBILIDAD
OBSERVACION PRACTICA	POCA SOLUBILIDAD	SOLUBILIDAD MODERADA	SOLUBILIDAD MODERADA	BUENA SOLUBILIDAD	BUENA SOLUBILIDAD

- **SOLUCION SOLIDA SUSTITUCIONAL**, donde los átomos del soluto sustituyen átomos del solvente en la estructura reticular del solvente. Por ejemplo, en las aleaciones de oro y plata, los átomos de oro pueden sustituir a los átomos de plata (y viceversa) sin que se pierda la estructura cúbica centrada en las caras que poseen ambos elementos.

Hume Rothery (3), presenta los factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas de aleación:

- ***Factor de la estructura del cristal***, la solubilidad sólida completa de dos elementos jamás se logra, a menos que los elementos tengan el mismo tipo de estructura reticular cristalina.
- ***Factor del tamaño relativo***, favorable para la formación de una solución sólida cuando la diferencia de radios atómicos es menor que el 15%. (i) si el factor de tamaño relativo generalmente mostrará un mínimo. (ii) si el factor de tamaño relativo es mayor del 15% la formación de una solución sólida está muy limitada.
- ***Factor de afinidad química***, cuanto mayor afinidad química tengan dos metales más restringida será su solubilidad sólida y mayor la tendencia a formar compuestos, (cuanto más separados entre sí estén los elementos de la tabla periódica, mayor será su afinidad química).
- ***Factor de valencia relativa***, si el metal soluto tiene una valencia distinta del metal solvente, el número de electrones de valencia por cada átomo, llamado razón electrónica, cambiará. Las estructuras cristalinas son más sensibles a un decremento de la razón electrónica que a un aumento en la misma. Es decir, un metal de menor valencia tiende a disolver más a un metal de mayor valencia que viceversa.

Con estas reglas, se puede establecer alguna estimación de la solubilidad sólida de un metal en otro. Existen excepciones a estas reglas.

II.1.4. METALOGRAFÍA

La metalografía, parte de la metalurgia física, se dedica al estudio de la constitución y características estructurales supraatómicas (granos o cristales) de los metales a través de diversos métodos experimentales. Estos permite explicar en gran medida las propiedades físicas del metal.

Un metal o aleación es una estructura coherente de granos poliédricos o cristales dispuestas en geometrías complejas, donde el tamaño y la forma varían entre amplios límites. A estos granos poliédricos se llega por:

Crecimiento de núcleos de cristalización en un sistema en solidificación.

Por un proceso de recristalización en un sistema sólido (deformado).

Por recristalización en un sistema en el que uno de los metales es susceptible de modificación alotrópica.

Según el proceso de su formación, los granos pueden prolongarse en una dirección preferente (granos alargados) o presentar una forma más regular (granos equiaxiales). Para el desarrollo de aleaciones, los resultados del análisis químico de las muestras, necesitan ser complementados por reportes de análisis metalográfico, en especial, el análisis micrográfico.

MICROGRAFIA: técnica metalográfica que se dedica a el estudio detallado de estructuras supraatómicas, por ejemplo, cristales y redes cristalinas que determinan en el material, propiedades como resistencia y ductibilidad. El mecanismo de cristalización en los metales no es uniforme y está influenciado por diversos factores, como formas de solidificación, impurezas presentes, velocidad de enfriamiento, etc.

PROCESO MICROGRÁFICO:

- a) Elaboración de probetas: desbaste (grosero, intermedio y final)
- b) Procesos de pulido: basto, final.
- c) Ataque químico: produce una destrucción selectiva en la superficie del metal que permite hacer visible características estructurales.

- d) Microscopía metalográfica: aumentos de $100X$ – $1000X$, los detalles y la claridad lograda, depende en gran medida de una técnica adecuada.

II.2. ALEACIONES DE PLOMO

Las aleaciones de plomo son frecuentemente utilizados en preferencia al plomo puro que es muy blando y posee un excesivo tamaño de grano. Las adiciones incrementan la fortaleza y presenta un efecto de afinamiento de grano. Ocasionalmente la presencia de un elemento aleante, mejora las propiedades mecánicas, pero le otorga al material mayor susceptibilidad a la corrosión y por este último el elemento aleante debe ser cuidadosamente seleccionado y controlado.

Las aleaciones de plomo de mayor uso industrial pueden ser clasificados:

Primera categoría, aquel en el cual las adiciones están en cantidades menores a 0.25 % en peso (el cual es frecuentemente es utilizado en la industria química porque el tamaño de grano fino, les otorga escasa susceptibilidad a grietas intercristalinas. Presentan una buena resistencia al ácido sulfúrico pero es muy sensible a las trazas de nitratos.

Segunda categoría, conteniendo grandes cantidades de elementos aleantes que son adicionados principalmente para incrementar la dureza, estas aleaciones no poseen sobresaliente resistencia a la corrosión.

De las impurezas, el zinc y bismuto empeoran la corrosión en muchas circunstancias, mientras el *Cu*, *Te*, *Sb*, *Ni*, *Ag*, *Ca*, *Sn*, y *As* (los cuales son introducidos a la aleación para mejorar algunas propiedades mecánicas específicas), puede mejorarse la resistencia a la corrosión e incluso reducir la velocidad de corrosión en un ambiente particular para el cual se adecuan los aleantes convenientes.

II.2.1. ALEACION PLOMO – CALCIO

La importancia comercial de la aleación plomo-calcio incentivó a un definitivo estudio de solubilidad sólida de calcio en plomo y a una determinación de la naturaleza de las reacciones en el plomo y del diagrama de fases. Las fronteras mostradas en la figura E2 (anexo E2) deben ser aceptadas como el resultado de un muy cuidadoso y sistemático estudio de la región 0 – 1 % atómico de calcio para este sistema.

El análisis térmico y la aplicación de la teoría: Zone-Refining (13), muestra claramente que una reacción eutectica:



La solubilidad de el calcio en plomo mostrado en la fig. E.2', es aceptado preferentemente a las presentadas en la figura E.2 (ver anexo E).

II.2.1.1. DIAGRAMA DE FASES DE LA ALEACION PLOMO-CALCIO

Construido en base a diversos análisis térmicos desarrollados por:

- L.Donski (1908) : 59 – 100 at.% *Pb*.
- N. Baar (1911) : 0- 57 at.% *Pb*.
- E.Schumacher y G.Bouton. (1930) : 95 – 100 at. % *Pb*, medidos con alta precisión. Las aleaciones fueron preparadas en una atmósfera de argón y se utilizaron aleantes de alta pureza, y cada muestra fue analizada.
- R. Ssyromjatnikov (1931) : 63 – 100 at. % plomo.

Aproximadamente toda la data fue graficada por W. Cowan en la figura E2. Omitiendo alguna data por R. Ssyromjatnikov, y otros valores particulares, todo en la región de bajo porcentaje de calcio donde la precisión no es propio de los resultados de E.Schumacher y G.Bouton (13).

II.2.1.2. COMPUESTOS FORMADOS EN LA ALEACION *Pb-Ca*.

El resultado térmico y algunos trabajos microscópicos indican la existencia de tres compuestos:

Ca_2Pb (72.11 wt % Pb), $CaPb$ (83.70 wt % Pb) , y $CaPb_3$ (93.94 wt % Pb) , lo cual fue confirmado por medidas de emf (R. Kremann, 1922) y resistividad (C. Ufford, 1928). Un compuesto Ca_2Pb_3 , asumido por L. Hackspill, 1906 y C. Kraus, 1925 no existe.

- Ca_2Pb , cuya estructura cristalina fue dada por P. Eckerlin y E. Wölfel (1961), el cual es ortorrómbico y del tipo $PbCl_2$. Isotípico con Ca_2Si y Ca_2Ge , con los parámetros:

$$a = 9.647 \pm 0.004 \text{ \AA}, \quad b = 8.072 \pm 0.004 \text{ \AA}, \quad c = 5.100 \pm 0.003 \text{ \AA}.$$

- $CaPb_3$, cuya estructura cristalina dado por E. Zintl y S. Neumayr (1933), muestra tener el tipo de estructura cúbica (L12) isotípico con Cu_3Au , con los parámetros:

$$a = 4.901 \pm 3 \text{ \AA}, \quad (a \text{ 75.2 \% atómico Pb}).$$

- $CaPb$, cuya estructura cristalina no es de tipo cúbico ni del tipo $NaTl$. M. Smirnov y V. Pudnichenkov (1956), confirmaron la existencia de $CaPb_3$ como la fase intermedia presente en la región final del diagrama de fases.

II.2.1.3. SOLUBILIDAD SÓLIDA DE CALCIO EN PLOMO.

La máxima solubilidad cerca de la temperatura peritética (328 °C) mostró ser 0.10 % *Ca* en peso. A 25 °C la solubilidad baja a aproximadamente 0.01 % *Ca* en peso, causando precipitación intergranular de “agujas” de $CaPb_3$.

Si solidifica lentamente, las aleaciones que contengan concentraciones mayores a 0.07 % *Ca* en peso también muestran $CaPb_3$ primaria, las cuales tienen apariencia de cubos o dendritas en forma de estrellas.

En base a la información disponible, se ha elaborado el siguiente cuadro de solubilidad Pb-Ca:

T °C	% <i>en peso</i> Ca.
25	0.010
200	0.016
265	0.040
280	0.050
300	0.060
328	0.100

Soluciones sólidas supersaturadas con concentraciones superiores a 0.20 % en peso de calcio, pueden ser producidos por velocidades de enfriamiento extremadamente altos (G. Falkenhagen y Holfmann, 1938). Ejemplo, En las aleaciones de plomo para fricción en las cuales el calcio forma grandes cristales de $CaPb_3$ duros en una matriz dúctil. La ALEACION BAHNMETALL para cojinetes al plomo alcali, con 0.4-0.75% Ca, 0.15-0.70 % Na, 0.8 % Ba, 0.04 % Li, 0.05 % Al, 0.05 % Mg.

ALEACIÓN SÓLIDA:

Kubaschewski (1939), 595 – 617 °C, $X_{Pb} = 0.20-0.75$, realizó mediciones de calores de reacción de los elementos pulverizados, mezclados y prensados dentro de pellets, y colocados dentro del calorímetro. Los resultados, corregidos por una calibración errónea, fue recalculado por Kubaschewski (1946). Kubaschewski y Catterall (1956) estableciendo que la curvatura en el ΔH versus X_{Pb} , curva cerca de $X_{Pb} = 0.33$ indica un rango de solubilidad de Ca en Ca-Pb. La incertidumbre de establecer un equilibrio y porque el ensayo no fue hecho para establecer la naturaleza del producto final, se estima una alta incertidumbre en los datos que fueron dados por los autores

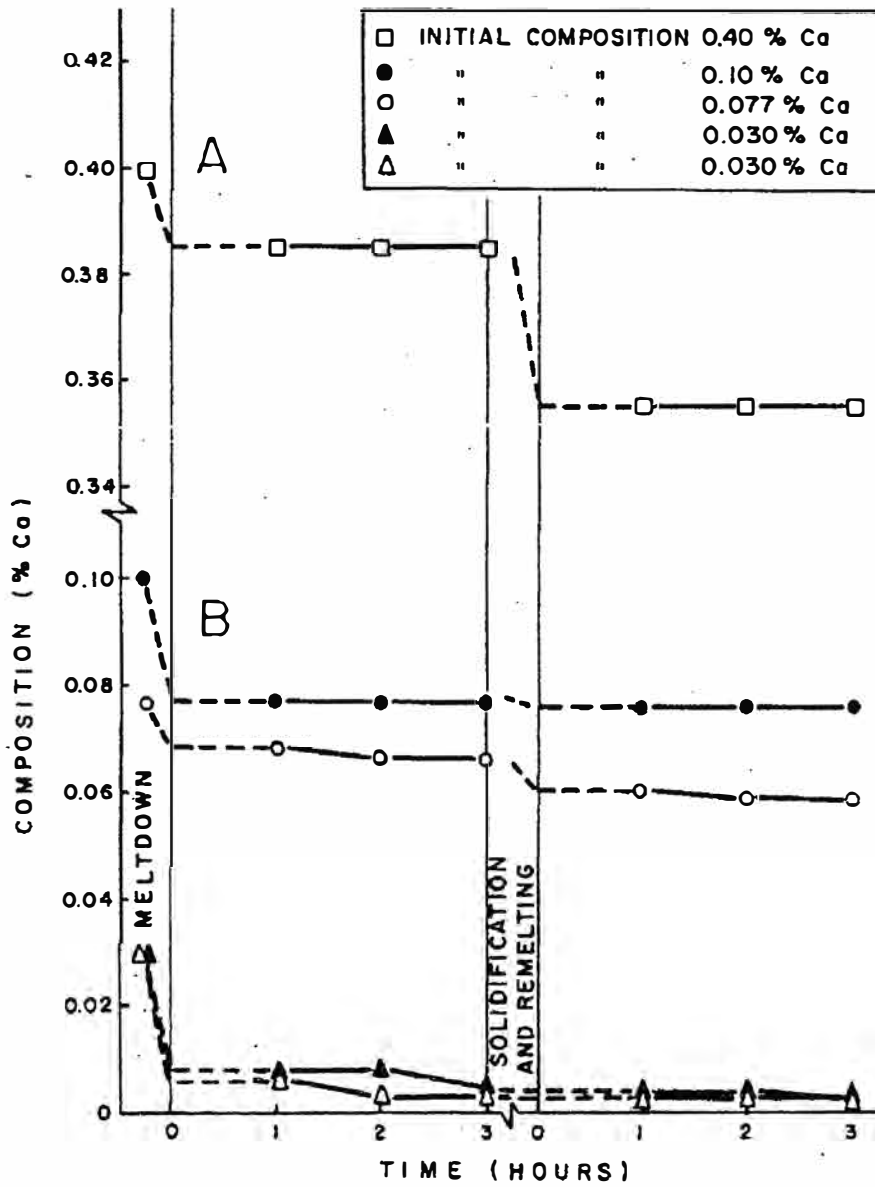


Fig. 2.3 Cambios de composición que ocurren en la aleación Pb-Ca durante la fundición y exposición al medio ambiente a 500 °C. (A: en contacto con aire ; B: bajo atmósfera de argón)
Fuente : CENIM, J. A Gonzales

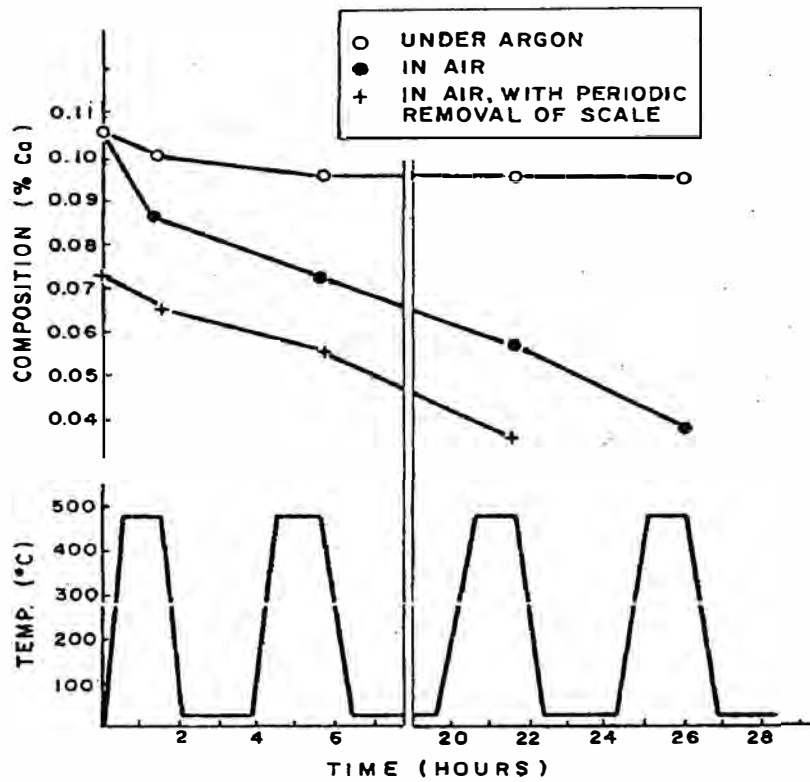


Fig. 2.1 (ARRIBA) Cambio en el contenido de calcio de la fundición, sometido a ciclos térmicos entre 500 °C y temperatura ambiente. (ABAJO) Secuencia cronológica de los parámetros experimentales. Fuente : CENIM, J. A Gonzales

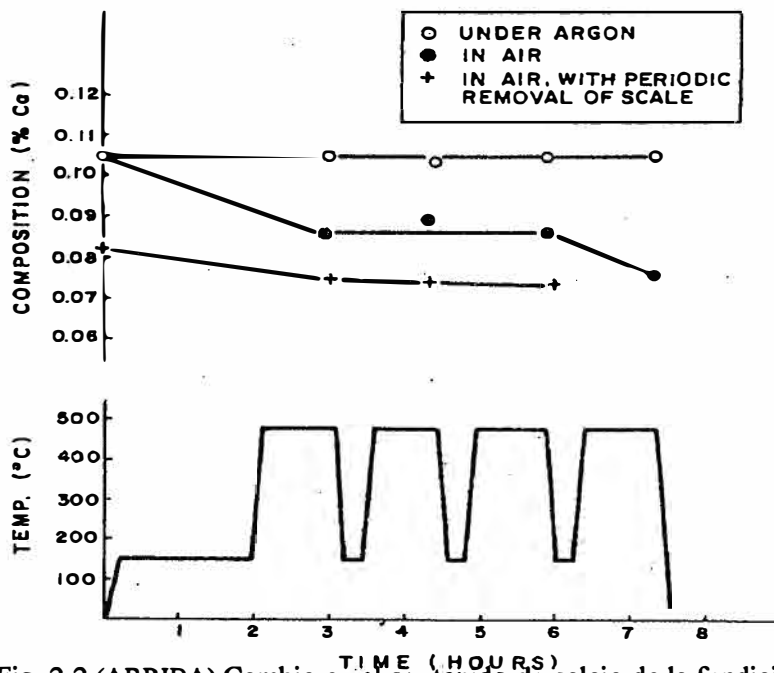
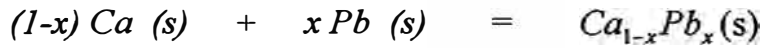


Fig. 2.2 (ARRIBA) Cambio en el contenido de calcio de la fundición, sometido a ciclos térmicos entre 500 °C y 150 °C.

CALORES DE FORMACION DE ALEACIONES SOLIDAS A 617 °C.



$x Pb$	<i>fase</i>	ΔH
0.33	Ca_2Pb	- 16900 (± 2000)
0.50	$CaPb$	- 14300 (± 2000)
0.75	$CaPb_3$	- 7500 (± 1000)

II.2.2. ALEACION PLOMO- CALCIO- ESTAÑO

Adicionando estaño a las aleaciones $Pb-Ca$ se incrementan significativamente sus propiedades mecánicas. Esto se debe a que la adición del estaño cambia el modo de precipitación del $CaPb_3$ al más estable $Pb(Sn,Ca)_3$. Además, el estaño mejora las propiedades electroquímicas de la aleación.

Si solidifica lentamente, las aleaciones conteniendo más de 0.07% Ca también muestran $CaPb_3$ primaria, los cuales tienen apariencia de cubos o dendritas en forma de estrellas. Pequeñas adiciones de estaño en aleaciones diluidas de $Pb-Ca$ y originan la formación de una fase $Pb-Ca-Sn$. Los cuales precipitan como estructuras aciculares en los bordes de grano.

Las propiedades mecánicas se incrementan cuando el contenido de calcio es aumentado sobre un contenido de calcio de aproximadamente 0.075 %. La caída en propiedades mecánicas es originada por la formación de $CaPb_3$ como segunda fase de partículas en el material. Esto no puede ser evitado y resulta en granos finos con bajas propiedades mecánicas. La adición de plata a aleaciones con baja y alta concentración de estaño, incrementan el esfuerzo a la fluencia y el esfuerzo a la tensión.

La estabilidad del material sobre las tensiones de carga y descarga pueden ser estimados por el esfuerzo a la fluencia (tensión donde el material empieza a tomar un permanente alargamiento) y la resistencia a la deformación (medido por

tiempo a falta de una tensión dada). El alto contenido de estaño incrementa rápidamente el esfuerzo a la fluencia y la resistencia a la deformación en moldes de *Pb-Ca-Sn* y produce granos largos.

LAMINACION DE ALEACIONES *Pb-Ca-Sn*.

Uno de los mejores métodos para incrementar las propiedades mecánicas de las aleaciones de *Pb-Ca-Sn* es laminando el material. Todo el material tiene que ser laminado en un ratio de reducción de aproximadamente 10:1. Los ánodos *Pb-Ca-Sn* laminados a 9 mm de espesor, son los electrodos más utilizados actualmente en la electroobtención de cobre. El *Ca* y *Sn* contribuyen a dar estabilidad y rigidez a la matriz de plomo a través de compuestos intermetálicos de grano fino y alargado del tipo Sn_3Ca .

La laminación incrementa las propiedades mecánicas de toda la aleación refinando los granos y eliminando porosidades como un origen de aceleración de la corrosión. La laminación no solamente incrementa el último esfuerzo a la tensión (UTS) y esfuerzo a la cedencia (YS). Sino, también disminuye marcadamente la elongación e incrementa la tensión de ruptura (ver apéndice E).

Es interesante notar que a través de aleaciones de *Pb-Ca-Sn* con alto contenido de estaño, se obtienen propiedades mecánicas similares a aleaciones con alto contenido de antimonio. El YS de alto esfuerzo de aleaciones de *Pb-Ca-Sn* también llegan a altos ratios de UTS, este factor permite que el material pueda contener mucha más tensión antes de deformarse que otra aleación similar.

Un material con alto porcentaje de estaño conteniendo plata, será también laminado. Este material tiene las mismas propiedades mecánicas de algunas de las aleaciones *Pb-Ca-Sn*. Este material debería mostrar excepcional resistencia a la deformación. Como el YS es incrementado (alto contenido de *Sn* o *Ag*) el ratio YS/UTS incrementará y la elongación decrecerá. Debe considerarse que las propiedades mecánicas son también dependientes del porcentaje de reducción establecidas en la laminación.

II.2.3. ALEACION PLOMO – PLATA

Una de las mejores aleaciones para la fabricación de ánodos para electrodeposición es la aleación plomo-plata. Sin embargo, la solubilidad de plata en plomo es muy restringida, pues, se presenta la formación de un eutéctico en el cual la plata tiene baja solubilidad en el plomo. Durante el enfriamiento los granos de plomo reducen su tamaño como resultado de una cristalización nucleada de la plata que retarda el crecimiento individual de los granos de plomo, desarrollando por ello una estructura celular que favorece la resistencia a la corrosión.

La curva de líquidus fue determinada por K. Friedrich y G. Petrenko, con buena concordancia de la data. La composición eutéctica se encontró como: 95.9 (97.8 %wt. *Pb*) por C.T. Heycock, 95.3 (97.5) por K.F. Friedrich, 94.4 (97) por G.I. Petrenko y 95.7 a. (97.7) por F. Yoldi, y la temperatura eutéctica como 304 y 301 °C por O. Hájeck. La solubilidad de *Pb* en *Ag* se determinó entre 300 y 900 °C. La existencia de las soluciones sólidas ricas en plata habían sido ya asumidas. Ver fig. E4 (anexo E).

SOLUBILIDAD DE PLATA EN PLOMO:

La solubilidad sólida de *Ag* en *Pb* es muy restringida. Según S. Seith y G. Hevesy (13), este es 0.055 - 0.065 wt.% a 250 - 270 °C y 0.065 - 0.07 wt.% a 285 °C, basado en experimentos de difusión. Por medios de investigaciones termoresistométricas las solubilidades ligeramente más altas se encontraron: sobre 0.1 wt. % *Ag* a la temperatura eutéctica y sobre 0.05 wt.% *Ag* a 200 °C.

<u>% Ag</u>	<u>T °C</u>
0.039 wt. (0.075 at.)	100
0.05 wt. (0.095 at.)	200
0.09 wt. (0.17 at)	280
0.10 wt. (0.19 at.)	300 - 304

II.2.4. ALEACION PLOMO - ALUMINIO

La existencia de una amplia brecha de miscibilidad en el estado líquido es largamente conocido. En el análisis térmico los datos indicaron que ni el punto de fusión de *Al* ni el de *Pb* es rebajado significativamente por adiciones del otro componente. Luego, se mostró que el punto de fusión del aluminio disminuye en 1.5 °C a un punto monotéctico. Asimismo, el punto de fusión del plomo (327.3 °C) es rebajado para la composición 0.021 wt. (0.16 a)% *Al* a 326.8 °C (punto eutéctico). Se encontró el punto eutéctico a 0.025 wt. (0.19 a)% *Al* es de 326.2°C. Hansen (13).

Los resultados de determinaciones de la solubilidad de *Al* en *Pb* líquido por el análisis térmico y análisis químico, presenta un estimable aumento para altas temperaturas. La curva dada en *Fig. E.5* (anexo E).

<i>T</i> °C	% peso de <i>Al</i>
350	0.03
400	0.19
900	0.50
1100	0.93
1200	2.60

II.2.5. ALEACION PLOMO - ANTIMONIO

A la temperatura eutéctica de 251 °C, 3.5 % *Sb* es soluble en plomo, y con posterior enfriamiento a una baja velocidad (enfriamiento al medio ambiente), pequeños cristales aciculares de antimonio precipitan de la solución sólida. Para un enfriamiento en el horno la precipitación se da en los bordes de grano y posteriormente también dentro de los granos. Si el enfriamiento es acelerado, el antimonio es retenido en la solución, permitiendo un posterior incremento en dureza (por envejecimiento). La mezcla eutéctica tiene una forma laminar, con partículas de antimonio en una solución rica en plomo.

SOLUBILIDAD DE ANTIMONIO EN PLOMO

La existencia de una solución sólida primaria, fue definitivamente establecido por (S. Dean, 1923) mediante estudios sistemáticos de solubilidad. Los trabajos de E. Schuhmacher (1927) en cuidadosos tratamientos térmicos de aleaciones, mostró que la solubilidad debajo de 200 °C es apreciablemente bajo. Sin embargo, como la solubilidad a la temperatura eutéctica, el valor de 3.5 % en peso de *Sb* tiene que ser contrastado con el valor de 2.94 % dado por (Schmid, 1933) para 247 °C. El diagrama de fases se muestra en la figura E.6.

II.3. APLICACIONES DE LAS PRINCIPALES ALEACIONES DE PLOMO EN PROCESOS INDUSTRIALES.

Las aleaciones de plomo tienen un amplio uso en procesos industriales, siendo las principales:

Anodos para la electroobtención de metales (Cu , Zn).

Rejillas para la fabricación de acumuladores eléctricos.

II.3.1. OBTENCION ELECTROLITICA DE METALES

El proceso de electroobtención de metales contempla las siguientes etapas previas:

1. El lixiviado del mineral, bien sea soluble en ácido de manera natural, o que se adecúe a serlo.
2. Disolución del contenido metálico del mineral.
3. Purificación de la solución-adecuación para una electrólisis eficaz.
4. Precipitación electrolítica del metal sobre el cátodo con regeneración del ácido del electrolito.
5. Reutilización del electrolito (que ahora será pobre en ión metálico) como líquido lixivante que complete un ciclo e inicie otro.

Este proceso industrial se aplicó inicialmente al cobre y luego de manera más complicada, al zinc. Además, en la actualidad, la electroobtención se aplica al antimonio, cobalto, cromo, hierro, galio, manganeso y plata.

II.3.1.1. ELECTROOBTENCION DEL COBRE

En diversos lugares del mundo, los minerales que contienen cobre se tratan para la recuperación del cobre, lixiviando o disolviendo el mineral por una solución que a su vez se convierte en electrolito y resulta despojada de una parte de su contenido metálico por precipitación electrolítica, siendo reintegrado el electrolito consumido para lixiviar nueva cantidad de mineral, constituyendo un proceso cíclico.

En el Perú, una de las principales empresas Southern Perú Limited se dedica a la explotación y procesamiento de minerales cupríferos en el sur del país. En el centro minero de Toquepala, durante más de 40 años de funcionamiento, la concentradora depositó en botaderos los sulfuros secundarios de muy baja ley que no son tratables el método de flotación y fundición, de este modo, se acumuló aproximadamente 500 millones de toneladas (Además, en Cuajone se acumularon 15 millones de toneladas). Para el tratamiento y recuperación del cobre disuelto, la empresa mencionada, inauguró la planta de LIX-SX-EW en 1996 diseñada para producir 107.6 TM. de cátodos de cobre de alta pureza al día.

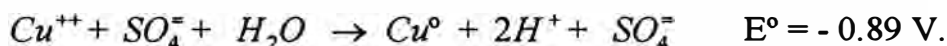
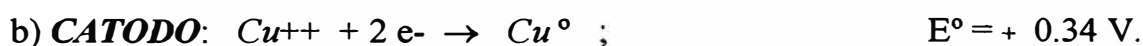
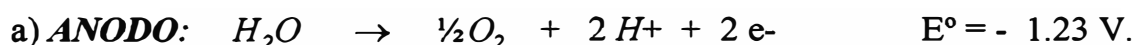
ELECTRODEPOSICION, proceso por el cual se obtienen cátodos de cobre de alta pureza por precipitación electrolítica del contenido metálico (Cu^{++}). Este fenómeno se obtiene en presencia de dos electrodos en una solución electrolítica.

ELECTRODOS, para este caso se utilizan planchas metálicas que permitirán el paso de corriente por el electrolito. El cátodo, es una plancha de acero inoxidable (conectado al polo negativo) y el ánodo es una plancha de aleación Pb-Ca-Sn (conectado al polo positivo).

SOLUCIÓN ELECTROLITICA, mezcla de agua, ácido sulfúrico y sulfato de cobre, que tiene la propiedad de permitir un fácil paso de corriente eléctrica, que descompondrá el sulfato de cobre, liberando y reduciendo el ion Cu^{++} para depositarse en el cátodo como cobre metálico.

TECNOLOGIA ELECTROQUIMICA, mediante el flujo de corriente se provoca la descomposición del sulfato de cobre en el cátodo, mientras en el ánodo se descompone el agua, este fenómeno provoca el desprendimiento de burbujas de O_2 y la formación de iones H^+ que incrementará la acidez.

Reacciones presentes:



A. CELDAS DE ELECTRODEPOSICION:

En planta, las celdas de electrodeposición se distribuyen en filas, los ánodos y cátodos son intercalados y están conectados en paralelo, las celdas y secciones son conectadas en serie. Se conecta a cada fila un rectificador de corriente, para regular la energía entregada al sistema. Por ejemplo, la planta de electrodeposición de Toquepala se cuenta con dos rectificadores de 23000 A y 299 V, de corriente continua. La eficiencia de corriente es del 92 % y el diseño de la densidad de corriente es de 258 A/m^2 a un máximo de 312 A/m^2 .

Dado que junto a la tensión de descomposición deben considerarse las resistencias del electrolito, de los conductores eléctricos, contactos y en base a estos, aplicar una sobre tensión anódica y catódica que posibilite el proceso. El voltaje total de celda para electrodeposición es de 2.0 a 2.5 V, (muy superior al necesario para la refinación electrolítica del cobre, 0.20 a 0.25 V).

Así tenemos:

▪ Potencial de descomposición para producir Cu°	0.90 V.
▪ Caída de voltaje en el electrolito	0.05 V.
▪ Sobrevoltaje anódico	0.60 V.
▪ Potencial en el cátodo, por polarización	0.05 V.
▪ <u>Pérdidas por conexiones, cátodo y ánodo.</u>	<u>0.50 V.</u>
VOLTAJE POR CELDA	2.10 V.

Del texto Mantell (18), valores usuales en plantas del mundo:

Tensión = 2.0 – 2.12 V.

Densidad de corriente = 175 – 200 A/m².

La pureza de los cátodos obtenidos por electrodeposición es de 99.75 – 99.90 % Cu, valor inferior a los obtenidos en los cátodos procedentes de la electro-refinación, 99.99% y menos de 0.005% de impurezas metálicas.

B. PARAMETROS INDUSTRIALES DE OPERACIÓN LIX-EX-EW.

Condiciones típicas de operación en plantas de electrodeposición de cobre:

- $CuSO_4$ (RICO) : 45 – 55 g/L.
- $CuSO_4$ (POBRE) : 30 – 40 g/L.
- Acidez equivalente : 210 – 230 g/L.
- Hierro total : 0.5 – 2.5 g/L.
- Manganeso : 0 – 50 ppm.
- Cloro : 0 – 50 ppm.
- Nitratos : 0 – 20 ppm.
- Cobalto : 80 – 160 ppm.
- Temperatura de operación : 40 – 50 °C.
- Flujo celda : 1.5 – 3.0 l/min m² área de depósito.
- Intensidad de corriente : 230 – 350 /m².

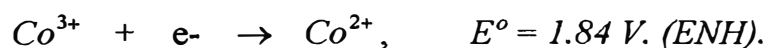
Peso del cátodo	: 40 – 50 Kg.	Acero 316 L.
Distancia cátodo-cátodo	90 – 100 mm.	
Ciclo de depósito	6 – 7 días.	
Celdas	: caja monolítica	premoldeado de concreto polimérico.
Anodos	: <i>Pb-0.06%Ca-1.30%Sn</i> ,	laminado.
Potencial de trabajo	: 2.00 – 2.50 V.	
Potencial mínimo de trabajo	: 1.66 V.	

C. CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE ELECTRODO

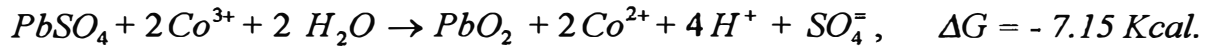
En condiciones normales de operación, la cinética de la reacción de electrodeposición de cobre y de desprendimiento de oxígeno son controlados por transferencia de carga eléctrica. El depósito catódico tiende a crecer en base a cristales orientados en el campo de tamaño adecuado con textura de conjunto y sin macroporosidades (clasificación de Fisher) sin embargo la calidad del depósito catódico depende de varios factores, entre los que destacan entre otros, la verticalidad de los electrodos, la distribución de corriente en el electrodo, la concentración de aditivos y lo homogéneo de la distribución de iones cúprico disponibles para la reacción.

Para estabilizar la capa de *PbO* se adiciona *CoSO₄* al electrolito. El mecanismo de acción del cobalto a nivel de electrodo se ha interpretado en términos de ejercer una disminución de sobretensión anódica y modificar la proporción de óxidos de : Pb (II) y Pb (IV) que se forman sobre la matriz de plomo. La experiencia industrial recomienda dosificar *CoSO₄* al electrolito en concentraciones de 100 – 200 ppm. con el propósito de asegurar una tasa razonable de desgaste del ánodo y un límite máximo de contaminación de los cátodos de plomo.

ACCIÓN DEL COBALTO (II):



REACCION GLOBAL:



Sin embargo, existen mecanismos acelerados de corrosión y de desgaste mecánico que disminuyen notablemente la vida útil de los ánodos. El desprendimiento de la capa de PbO superficial ocasionará contaminación catódica por sobre los límites normales permitidos y una deficiente distribución de corriente de celda.

En caso de corte de energía eléctrica se debe mantener energizado con un generador auxiliar independiente que asegure la polarización continua de ánodos. En caso contrario, existirán pérdidas de la capa superficial de PbO_2 por reducción electroquímica del óxido de plomo.

D. CORROSION ANODICA

A medida que aumenta el cloruro en el electrolito se observa una mayor corrosión local del ánodo. El ataque por corrosión en la interfase es intergranular. El cloruro ataca la capa protectora del ánodo introduciéndose entre los granos alargados producto de la laminación, en la zona de las interfases: *Electrodo // electrolito // aire*

Dado que esta zona tiene menor potencial que el cuerpo anódico (unos 100 a 200 mV de diferencia) este ataque se ve favorecido. Estas zonas de menor potencial poseen una capa protectora de menor calidad, probablemente por tener mayor porcentaje de PbO que de PbO_2 .

El peso del ánodo obliga a la sección de gránulos corroidos a estar tensionados, facilitando así la penetración intergranular. Ambos efectos aceleran la velocidad de corrosión. Cuando esta sección transversal del ánodo disminuye a un cierto valor crítico, se produce la caída de éste por simple peso.

E. ADICION DE REACTIVOS.

E.1. ADICION DE REACTIVO CATODICO:

FLOCULANTE, cuya misión es decantar sólidos en suspensión y que deben presentar un bajo contenido de electrolitos ya que su mayor presencia aumenta la viscosidad y la mayor contaminación de los depósitos.

E.2. ADICIÓN DE REACTIVOS ANÓDICOS:

Por naturaleza, el electrolito presenta un alto potencial. Este potencial oxida rápidamente el plomo y lo transforma en un óxido de plomo, el cual es fácilmente solubilizable por la acción del ácido sulfúrico del electrolito, contaminando entonces a este y luego al cátodo. Para evitar esto se añade sulfato de cobalto, cuya misión es estabilizar el *PbO* producido manteniéndolo adherido al ánodo, formando una capa protectora e impidiendo por lo tanto su solubilización.

II.3.1.2. ELECTROOBTENCIÓN DEL ZINC.

La aplicación industrial de la hidrometalurgia y deposición electrolítica del zinc es relativamente reciente. Los métodos pirometalúrgicos y destilación del zinc han competido fuertemente con este método. Durante muchos años la electrodeposición del zinc (que comprende la lixiviación del mineral, o concentrados de mineral tostado), seguida del depósito electrolítico de zinc contenido en líquido, con ánodos insolubles, tuvo poco éxito. Debido en parte, al gran consumo de energía requerido para depositar el metal (muy bajo en la serie galvánica) de una solución acuosa, empleando un ánodo insoluble. Hubo también dificultad para obtener depósitos catódicos satisfactorios (contaminantes y defectos).

El éxito de la electroobtención del cobre de minerales pobres, ofrecía un considerable estímulo para un método casi análogo, aplicado al zinc.

El proceso de obtención de zinc por el método TAINTON, presenta las características:

- Lixiviación por tandas.
- Separación sólido-líquido CCD.
- Una sola etapa de purificación.
- Alta acidez del electrolito.
- Alta densidad de corriente.
- Necesidad de una gran capacidad de enfriamiento para absorber el gran calor generado.
- Descenso en la eficiencia de corriente.
- Incremento en la corrosión del ánodo.

A. EFECTO DE LAS IMPUREZAS DEL ELECTROLITO:

El contaminante más temible es el antimonio, pues, aun en la proporción de 1 *mg/l* de electrolito rebaja el rendimiento de la corriente. Además, el arsénico y el cobalto son casi igualmente nocivos (una porción minúscula de 1 *mg/l* de cobalto produce orificios de corrosión en el zinc depositado).

B. ANODOS DE PLOMO PLATA, CARACTERISTICAS:

Se ha establecido, que la adición de plata en la aleación del ánodo de base plomo, tiene la ventaja de:

- Incrementar la conductividad eléctrica.
- Disminuir la corrosión.
- Reduce el sobre potencial de oxígeno.

Incrementando la eficiencia de corriente y reduciendo los niveles de contaminación del depósito catódico con productos de corrosión del ánodo.

D. DISEÑO DEL ANODO

La optimización en los procesos metalúrgicos de fabricación y el diseño final del ánodo, representan importantes factores para evitar las fallas por

corrosión. Asimismo, debido a la reducida distancia entre las superficies ánodo-cátodo y las paredes de la celda.

La liberación de gases, propios del proceso de electrólisis, se acentúa por el incremento en la densidad de corriente, y se produce a través de los electrodos, si las burbujas de estos gases no son difundidos hacia la superficie del electrolito, se adhieren o cubren la superficie del electrodo, incrementando el sobrevoltaje.

El sobrevoltaje de un electrodo totalmente plano es muy alto debido a la gran fracción de gas evacuado, que disminuye grandemente cuando se le facilita su difusión por medio de agujeros, (antiguos ánodos de tipo “waffer”).

Un factor crítico en el diseño del ánodo es el espesor o sección transversal, que debe ser de acuerdo a la carga a conducir y evitar el calentamiento de estos.

E. PROTECCION DEL ANODO DE PLOMO-PLATA.

Un buen método de polarización (formación de una capa estable de PbO_2), minimiza las pérdidas y problemas electroquímicos. El empleo de agentes químicos protectores como el permanganato de potasio en cantidades adecuadas (5 – 8 g / l) presenta las siguientes ventajas:

No afecta la molaridad de la solución, por lo que no tiene influencia sobre las otras propiedades del electrolito, caso de: resistividad, viscosidad, conductividad, densidad, fundamentales para una electrodeposición eficiente.

No tiene influencia en reducciones de eficiencia de corriente, para la pasivación del ánodo.

Un depósito moderadamente abundante de manganeso ayuda al control de las impurezas, debido a que lodo formado tiene propiedades de adsorción que incorpora a los iones nocivos (*As, Sb, Co, Te*).

Teorías recientes sobre el depósito de manganeso que recubre al ánodo y precipita al fondo de la celda durante una operación normal, no es MnO_2 estrictamente, sino, un complejo que incluye elementos tales como *Pb, Ni, Fe*, etc. que lo hacen conductor y en ausencia de ellos pierde prácticamente esta

conductividad. La presencia de plomo en el electrolito permite que el MnO_2 lo incluya en su estructura y forme lo que se conoce como criptomelane.

F. PROCESO ELECTROQUÍMICO EN LAS CELDAS

Durante el proceso de electrodeposición, la electrólisis del agua genera oxígeno en el ánodo y el zinc (más el hidrógeno) son depositados en el cátodo, la resistencia a la corrosión del ánodo, depende en gran medida de la formación y mantenimiento de una capa protectora estable de PbO_2 / MnO_2 , además, esta capa debe poseer buena conductividad.

La aleación plomo-plata (el porcentaje de plata varía de 0.75-1.0 % en peso), reduce en gran proporción la corrosión del ánodo y consiguiente contaminación del cátodo durante el proceso. Sin embargo, al no eliminarse completamente la corrosión se debe recurrir al uso de agentes químicos coadyuvantes a la pasivación y eliminación de iones nocivos.

Al ingresar los ánodos a la solución electrolítica, se inicia la disolución del mismo generándose iones Pb^{2+} que al reaccionar con SO_4^- forma el compuesto $PbSO_4$ que precipita en la superficie anódica pasivándolo y reduciendo drásticamente el proceso de disolución inicial. Se forma así una capa dieléctrica, y al incrementar el voltaje a un rango de 900 – 1200 mV, se transforma en una capa conductora estable de $\alpha-PbO_2$. A potenciales mayores a 1200 mV la nueva fase predominante exterior es el $\beta-PbO_2$ que incrementa su volumen en función al tiempo de exposición a potenciales superiores a 1700 mV. Finalmente se logrará formar una capa estable de $\alpha-PbO_2$ y $\beta-PbO_2$ estableciendo el pseudoequilibrio buscado para el sistema.

Se ha establecido que el sobrevoltaje de oxígeno en la película de $\beta-PbO_2$, es mayor que en la fase $\alpha-PbO_2$. Al incrementar la densidad de corriente, esta diferencia se hace más marcado, se acepta que los electrodos que presenten bajo sobrevoltaje de oxígeno presentan mejor resistencia a la corrosión que los electrodos con alto sobrevoltaje de oxígeno.

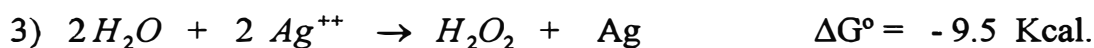
Se ha probado experimentalmente, que aditivos como Co^{++} , Ag^+ pueden reducir el sobrevoltaje de oxígeno y la corrosión anódica. Esto verifica el éxito de la aleación plomo-plata en la fabricación de ánodos.

G. MECANISMO DE LA PLATA COMO DESPOLARIZADOR.

Las siguientes reacciones se dan en el ánodo Pb-Ag, durante la electrodeposición. Como la reacción está cerca a la complejión, la evolución de gases de oxígeno se inicia al mismo tiempo y el potencial anódico toma valores más positivos, provocando las siguientes reacciones:



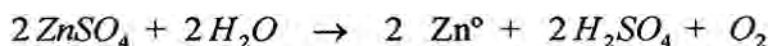
Los iones Ag^{++} generados oxidan las moléculas de H_2O generando H_2O_2 , así:



Se muestra el efecto de la plata, en facilitar la liberación de oxígeno, fenómeno que implica una reducción en el sobrevoltaje y por ende, en la corrosión anódica.

F. PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE ZINC.

Ecuación global del proceso:



La energía total (E_t) necesaria para generar la reacción anterior en la celda, contempla:

$$E_t = E_d + E_r + E_c + E_p$$

Donde:

E_d = Potencial de descomposición para producir Zn^0 .

E_r = Energía para vencer la resistencia del electrolito.

E_c = Energía para vencer la resistencia de los conductores y contactos eléctricos.

E_p = Energía de polarización de los gases.

VOLTAJE TOTAL NECESARIO EN CELDA:

$E_d = 1.950 \text{ V.}$

$E_r = 0.540 \text{ V.}$

$E_c = 0.165 \text{ V.}$

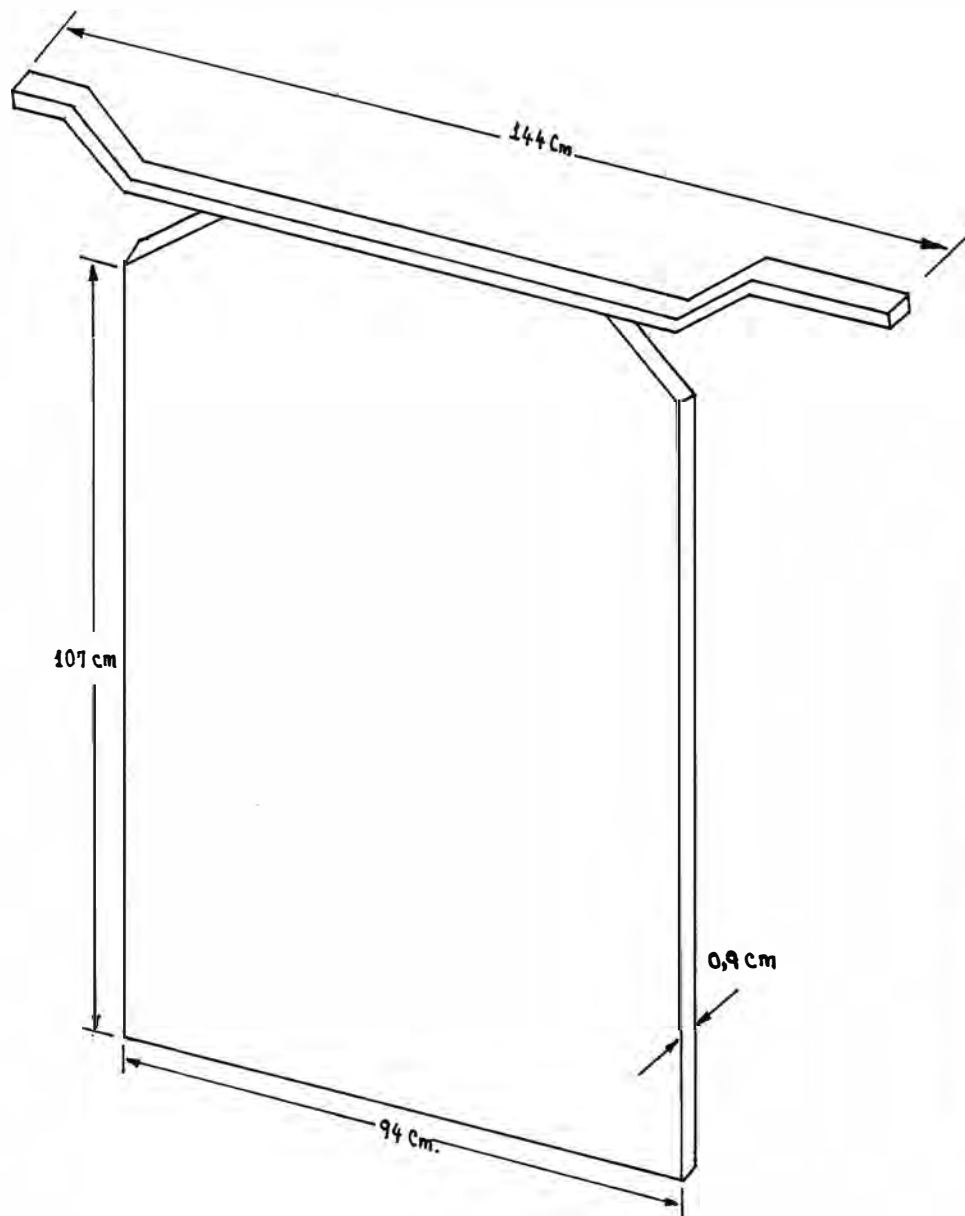
$E_p = 0.650 \text{ V.}$

$E_t = 3.305 \text{ V.}$ diferencia de potencial promedio entre los electrodos.

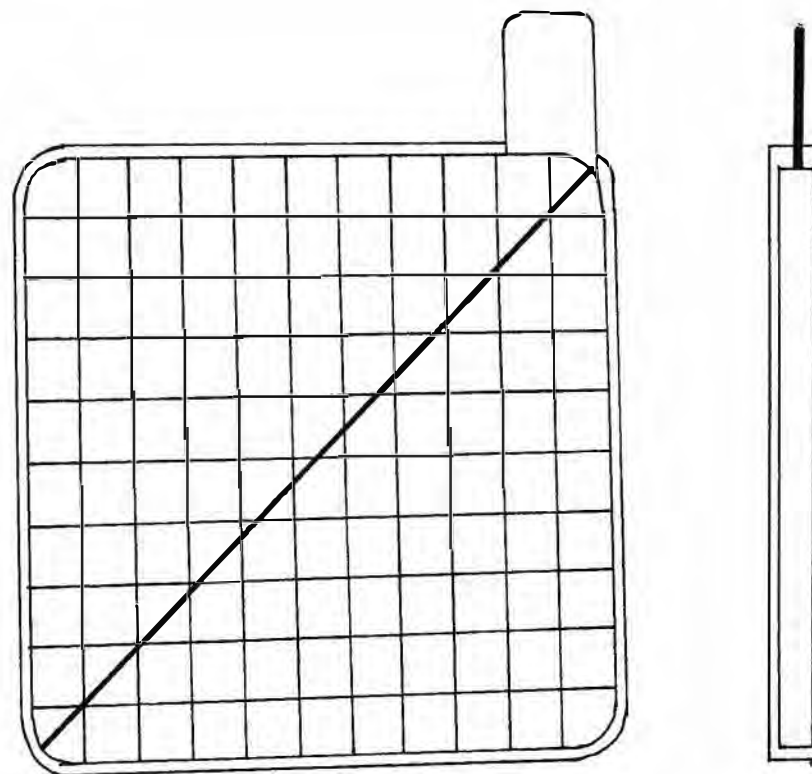
Del texto Mantell (18), valores usuales en plantas del mundo:

Tensión = $3.2 - 3.7 \text{ V.}$

Densidad de corriente = $323 - 450 \text{ A/m}^2$.



ANODO para la electroobtención de metales
(*Pb-Ca-Sn ; Pb-Ag ; Pb-Sb*).



REJILLA para fabricación de Acumuladores
eléctricos (*Pb-Ca-Sn ; Pb-Sb*).

II.3.2. FABRICACIÓN DE ACUMULADORES ELÉCTRICOS DE USO AUTOMOTRIZ

La tecnología actual para la elaboración de baterías de uso automotriz ha incorporado innovaciones que mejoran su desempeño. Investigaciones recientes han permitido superar inconvenientes y se han perfeccionado las denominadas baterías de “libre mantenimiento” en base al entendimiento del rol de las composiciones químicas y de las propiedades mecánicas de las aleaciones empleadas en su fabricación.

La aleación de *Pb-Ca* usado inicialmente para fabricar rejillas positivas de baterías de telecomunicaciones donde el reciclaje es poco frecuente y las rejillas son muy gruesas. Esta aleación presenta el inconveniente de poseer un excesivo tamaño de grano que facilita la generación de corrosión primaria en el límite de grano.

Las aleaciones *Pb-Ca* para baterías contienen menos del 0.10% *Ca* que no se desprende de la aleación durante el servicio. El bajo contenido de calcio prácticamente no produce ningún cambio en la resistencia eléctrica de la aleación en comparación con el plomo puro. Inicialmente el calcio no era tan estable en el proceso de aleación. Por lo tanto, el uso del aleante dictó ciertos procedimientos específicos en el crisol de modo que productos finales tuvieran siempre las características de composición homogénea y estructura interna requeridos. El oxígeno del aire reacciona fácilmente con el calcio y por tanto, se perdía gran proporción del aleante. La adición de pequeñas cantidades de aluminio a la fundición ha servido para estabilizar la composición del metal fundido, además, se han perfeccionado los procesos metalúrgicos de forma que el calcio ya casi no se pierde y no se requieren de adiciones continuas de “masters” *Pb-Ca* ni análisis químico frecuentes, para mantener la concentración programada.

Cuando las aleaciones binarias *Pb-Ca* son utilizadas en baterías de libre mantenimiento, se emplean rejillas delgadas, el contenido de calcio es bajo y la deformación de la misma es moderada. Recientes trabajos indican que los efectos benéficos de la adición de estaño que incrementa la conductividad de la rejilla-

interfase de material activo, además, mejora las propiedades mecánicas, reduce la velocidad de corrosión en la aleación *Pb-Ca-Sn*. Adiciones de plata y el control del proceso de deformación, incrementa la resistencia a la dilatación al aumentar la temperatura de trabajo.

En una batería plomo ácido, las rejillas tienen varias funciones, es el colector de corriente durante las reacciones de carga y descarga, sirve para retener el material activo, debe corroerse en pequeña proporción para que el material activo pueda adherirse, pero no en exceso que afecte la conductividad dentro y fuera de la batería. La rejilla debe ser de fácil fabricación y no debe contener elementos contaminantes que la deterioren o dificulten el reciclaje. Además, deben ser dimensionalmente estables y poseer buenas propiedades mecánicas para resistir las tensiones de la corrosión y de las reacciones de carga y descarga sin deformarse.

Recientes investigaciones indican que los aleantes presentes en las rejillas juegan un rol significativo en la determinación del tiempo de vida de la batería. Baterías con rejillas positivas de aleación *Pb-Sb* fueron y son utilizados extensivamente a través del mundo para aplicaciones cíclicas, estas rejillas tradicionales emplean aleaciones de *Pb-Sb* de 5-8% en peso de *Sb*. Estas baterías muestran excelente recargabilidad, larga vida, y curvas de descarga estable con el tiempo. Una alto porcentaje de antimonio proporciona una excelente fluidez y una estructura uniforme de grano, buenas propiedades mecánicas iniciales y posteriores al envejecimiento y una uniforme velocidad de corrosión (aunque relativamente alto).

El mayor problema en el uso de aleaciones *Pb-Sb* es la transferencia de antimonio de la placa positiva a la negativa durante el ciclaje. El antimonio reduce el voltaje de evolución de hidrógeno conduciendo a la generación de gas hidrogeno y pérdida de agua durante la carga. Se producen baterías de bajo mantenimiento, al reducir el contenido de *Sb* en las rejillas, tienen que ser reducidos de 2 – 4 % en peso. Estas aleaciones tienen bajas propiedades

mecánicas y presentan mayores dificultades para su fabricación que el tradicional alto antimonio.

La tradicional aleación *Pb-Sb* tiene que ser reemplazado por aleaciones *Pb-Ca* y *Pb-Ca-Sn* que permiten fabricar acumuladores de libre mantenimiento, que son sellados, no contienen electrolito libre y los gases producidos durante la sobrecarga se recombinan dentro de la batería. Estas baterías presentan en general inferior ciclo de vida comparado a la batería tradicional (*Pb-Sb*).

El fenómeno de pobre ciclo de vida de las BLM y la prematura pérdida de capacidad. Estas baterías sufren desprendimiento de material activo, baja aceptación de carga, baja capacidad y dilatación de rejillas.

Las aleaciones con solo *Pb-Ca* presentan insuficientes propiedades mecánicas, una estructura granular que conduce a la corrosión, y una composición química no adecuado para una óptima performance. Adiciones de estaño muestran un incremento en las propiedades mecánicas, reduce la tendencia a la pasivación, e imparte estabilidad estructural. La adición de plata también incrementa la resistencia a la deformación y corrosión de la aleación *Pb-Ca-Sn*, estas aleaciones ofrecen propiedades mecánicas comparables a altos contenidos de antimonio, uniforme contenido de aleantes, estructura de grano libre de defectos, grandes mejoras en resistencia a la deformación y corrosión.

Los métodos de laminación para fabricar rejillas por expansión o troquelado, produce grandes cantidades de chatarra y puede alterar las propiedades mecánicas del material. Nuevos procesos que laminan directamente de fundición (colada continua), aleaciones *Pb-Ca-Sn* pueden controlar el espesor inicial de la rejilla, propiedades mecánicas: y microestructuras de estos materiales.

A. ALEACIONES DE MAYOR USO ACTUAL EN LA FABRICACIÓN DE ACUMULADORES.

La adición de antimonio metálico le otorga propiedades importantes a la aleación:

Hace que el plomo fundido tenga mayor fluidez y facilite el moldeo.

Endurece el moldeado final de modo que pueda procesarse sin sufrir daños.

Actúa contra los efectos corrosivos del ácido sulfúrico y la corriente de carga.

Sin embargo, la presencia de antimonio en el metal de la rejilla ha tenido algunas características serias y objetables que empeoran durante la vida de servicio. Desde un principio se ha buscado disminuir el contenido de antimonio (de 12% hasta valores actuales de 3 - 0.85 %), e incluir otros aleantes que ayudarán a la acción de endurecimiento y afinado de grano: (*As, S, Se, Cu*).

La eliminación total del antimonio del acumulador es posible si se endurece el plomo con un pequeño porcentaje de calcio ($Ca < 0.1\%$) y cantidades adecuadas de estaño, es posible moldear rejillas delgadas SLI para acumuladores automotrices. El estaño incrementa en aproximadamente 50 % la resistencia a la tracción, mejora las propiedades de fluidez y otorga buena respuesta al proceso de envejecimiento de la aleación ternaria. Además, el estaño corrige en gran parte la seria falla por pasivación generado cuando el acumulador se descarga por completo y luego de un reposo por largo periodo de tiempo en condición de descarga, la placa positiva sufre un cambio que bloquea todos los esfuerzos por recargar el acumulador a voltajes de carga normales.

Ventajas que presenta el empleo de la aleación plomo-calcio-estaño:

- Producen un mayor voltaje de arranque(mayor velocidad de arranque del motor)
- Menor resistencia eléctrica de las rejillas *Pb-Ca-Sn* respecto a *Pb-Sb*.
- Poseen una buena retención de carga.
- Durante la carga y en desempeño presentan bajo burbujeo.

B. COMPOSICIONES TÍPICAS EN ALEACIONES PARA FABRICACIÓN DE BATERÍAS.

1. BATERIAS CONVENCIONALES (Pb-Sb):

Sb 4.5 - 6.0 %

Sn 0.55 max. - 0.30 min

As 0.50 max - 0.45 min

2. BATERIAS DE BAJO MANTENIMIENTO (Pb- Sb):

Sb 2.75 %
 Sn 0.35 %
 As 0.40 %
 S 0.005 % , nucleante

3. BATERIAS DE LIBRE MANTENIMIENTO (Pb-Ca-Sn):

Ca 0.10 ± 0.01 %
 Sn 0.60 ± 0.1 %
 Ag 0.001 % máx.
 Al 0.02 - 0.04 %
 Sb 0.0005 % máx.

4. BATERIAS HIBRIDAS: Pb-Sb // Pb-Ca.

Rejilla positiva : *Pb-Sb* , (con bajo contenido de antimonio)

Rejilla negativa : *Pb-Ca* , (además contiene estaño)

C. FABRICACION DE REJILLAS DE ALEACION Pb-Ca

La fabricación de rejillas de *Pb-Ca-Sn* implica mayores recursos y conocimientos técnicos, en la actualidad se producen por medio de por lo menos tres métodos, y el resultado de cada uno de ellos es un tanto diferente en características.

- I. Rejillas de *Pb-Ca*, vaciada en lámina, troqueladas o expandidas.
- II. Rejillas obtenidas de máquinas rejilladoras (moldes).
- III. Rejillas hechas con láminas de aleación *Pb-Ca* en rollo, troquelada o expandida por corte.

D. CORROSION DE LA REJILLA POSITIVA

Durante los últimos años, se han hecho investigaciones para determinar la causa de fallas del acumulador en servicio automotriz. Los resultados tabulados de

estas investigaciones han evidenciado de manera bastante consistente que la corrosión de rejillas positivas (degradadas) es uno de los principales motivos de falla del acumulador convencional. Las pruebas de corrosión en laboratorio, al igual que la prueba de campo de los acumuladores de "libre mantenimiento" de servicio prolongado, han demostrado una mejora definitiva en la corrosión de rejilla positiva de las rejillas de *Pb-Ca-Sn* la corrosión de la rejilla positiva es tan ligera que parece razonable que este motivo de falla deje de existir. La mejora en la resistencia a la corrosión es otra gran ventaja junto con la menor pérdida de agua.

II.4. EFECTOS DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LAS PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE PLOMO

Cuando un metal es introducido en un medio ácido, hay tres posibles comportamientos que puede adoptar: CORROERSE, PASIVARSE o permanecer INMUNE; en el primer caso el metal se disolverá formando iones, en el segundo caso los iones metálicos formarán compuestos insolubles sobre la superficie del metal, cortando la corrosión o reduciéndola al mínimo y si por último no sufre ningún cambio en su peso o superficie este será inmune.

En el caso de los ánodos de electrodeposición, debido a la inmersión en H_2SO_4 y a la elevada densidad de corriente de trabajo, tenderán a pasivarse formando diversos compuestos relativamente estables en toda la superficie atacada. Se formarán principalmente $PbSO_4$, $\alpha-PbO_2$ y $\beta-PbO_2 \cdot CaPb_3$.

En principio, un metal puede pasar del estado activo al pasivo aplicando una densidad de corriente adecuada en un medio adecuado. En consecuencia, se puede hablar de una "corriente anódica crítica" para la pasivación, ésta puede ser determinada por medio de la fijación del potencial y registrando la corriente anódica, este tipo de curvas es obtenido por medio del método potenciométrico que involucra el uso de un potenciostato que registre el potencial del electrodo de trabajo, mediante el uso de un electrodo auxiliar de platino y otro de referencia

(lo ideal para nuestros registros, Hg / Hg_2SO_4), pero en nuestro caso se ha utilizado un ECS / puente-capilar de Luggin de sulfato de potasio agar-agar.

Existen dos teorías al respecto de la relación de los mejores aleantes resistentes a la corrosión.

1. LA PRIMERA TEORIA, sostenida por Holstein y Relzer, afirma que aquellos elementos aleantes que tienen más bajo sobrevoltaje de hidrógeno y oxígeno que el metal base forman aleaciones más anticorrosivas, estos elementos pueden ser : Plata, Cobre, Cobalto, Potasio, Calcio, Arsénico, Antimonio, Silicio, etc.
2. LA SEGUNDA TEORIA, sostenida por Dasoyan, atribuye la acción benéfica de los elementos aleantes a su capacidad de dar una cristalización más fina; algunos de estos elementos pueden ser: Teluro, Selenio y Talio.

II.4.1. ALEACIONES PLOMO-CALCIO-ESTAÑO.

En el proceso de electro-obtención de cobre se utilizan ánodos insolubles de bases plomo, en este caso la aleación, sirve de asiento de la reacción anódica principal de oxidación del agua.

Los elementos de adición utilizados en la fabricación de ánodos insolubles de base plomo son principalmente: *Ca*, *Sn*, *Sb*, *Ag*, *Sr*, que sirven para dar mayor resistencia mecánica y estabilidad química frente a la corrosión. Los ánodos de *Pb-Ca-Sn*, laminados (9 mm de espesor), son los electrodos más utilizados actualmente en los procesos de electro-obtención de cobre. El *Ca* y el *Sn* contribuyen en dar estabilidad y rigidez a la matriz de plomo a través de compuestos intermetálicos de grano fino y alargado del tipo Sn_3Ca . Los ánodos insolubles de base *Pb* son altamente resistentes a la corrosión en medio ácido y el deterioro normal que presentan en función del tiempo de utilización, es a la forma de polvo metálico que pasa al electrolito acumulándose en el fondo de la celda. Parte del plomo que permanece suspendido en el electrolito contamina el cuerpo de los cátodos. El límite máximo de plomo permitido en el cobre electrodepositado es de 5 ppm.

II.4.2. ALEACIONES PLOMO-PLATA.

Se han realizado experimentos sobre ánodos moldeados y laminados que presentaron diversos contenidos de plata, desde 0.2 hasta 1.0 por ciento en peso, los cuales fueron evaluados a condiciones de trabajo de alta densidad de corriente y en largos periodos de tiempo. Se obtuvo, que la presencia de problemas de corrosión fue mucho mayor en las ánodos no laminados, una explicación propia de la aleación y su microestructura, está referida a la presencia de grandes cristales cúbicos de cara centrada de la aleación plomo-plata (no laminado) incrementando la tendencia a la corrosión intercrystalina, como efecto benéfico el proceso de laminación homogeniza en gran medida el tamaño y la orientación de los cristales.

Mediante el proceso de laminación en casi la generalidad de los casos se logra incrementar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, en el caso de la laminación de los ánodos moldeados, se ha comprobado en la práctica un tiempo de vida superior de 25 a 30 % respecto a los ánodos no laminados. Sin embargo no se reportan ventajas que indiquen un mejor y más puro depósito catódico.

La eficiencia de otras aleaciones está directamente relacionada a una baja densidad de corriente de trabajo, sin embargo cabe recalcar que la aleación plomo-plata siempre mantiene sus propiedades benéficas en todos los rangos de densidades de trabajo, (un factor que limita la aplicación extensiva de esta aleación es su elevado costo).

II.5. CORROSION Y PROTECCION DE METALES

En la naturaleza, los metales se encuentran formando compuestos con sus minerales, y para su extracción hay que consumir energía en el proceso. De esta manera, el estado metálico representa un estado de elevado contenido energético con respecto a el mineral original (formado generalmente por óxidos, sulfuros o

carbonatos) por lo que es de esperar que tiendan a revertirse espontáneamente a un estado energético más bajo con una correspondiente liberación de energía, que es lo que exactamente ocurre cuando estos se corroen.

II.5.1. DEFINICIONES

DEFINICIÓN DE CORROSIÓN: Cuando el material es no metálico, este término se refiere al deterioro del material por causas químicas. En los materiales metálicos esta definición podría ser aceptada sólo en algunos casos.

Existen otras dos definiciones bastante utilizadas, las cuales son transformación y deterioro (10).

DEFINICIÓN DE TRANSFORMACIÓN: Define la expresión “corrosión metálica” como toda interacción entre un metal o aleación, en estado sólido o líquido, y su ambiente, sea esta deliberada y beneficiosa, o fortuita y perjudicial. Por ejemplo, la disolución anódica deliberada del zinc en el proceso de protección catódica y de los metales en proceso de electrodeposición(10).

DEFINICIÓN DE DETERIORO: Define al término “corrosión metálica” como la transformación indeseada de un metal o aleación debido a su interacción con el ambiente en el que se encuentra, viéndose afectadas en forma adversa aquellas propiedades que deban preservarse en el metal. Por ejemplo, cuando el acero es expuesto a una atmósfera corrosiva, se generan reacciones que producen óxidos y como estos no se adhieren permanentemente al material, no formará barrera protectora alguna que aisle al metal del ambiente continuando la reacción hasta que se consuma totalmente(10).

Es importante indicar que muchas reacciones de corrosión son utilizados ventajosamente en procesos tecnológicos diversos. Por ejemplo, los ataques metalográficos para revelar la estructura microscópica del metal y límites de grano en superficies preparadas, el pulido químico y electroquímico de los metales, entre otros.

II.5.2. HETEROGENEIDADES PRESENTES EN METALES PUROS O ALEADOS

Las posibles heterogeneidades presentes en un metal se pueden clasificar:

1) A NIVEL ATOMICO:

- Posiciones dentro de una capa superficial determinada, variando de acuerdo al plano cristalográfico en particular.
- Posiciones en los bordes de una capa superficial parcialmente llena.
- Defectos de punto en la capa superficial: vacancias, moléculas adsorbidas en la capa superficial.
- Moléculas desordenadas en el punto de salida de las dislocaciones.

2) A NIVEL MICROSCOPICO:

- Límite de grano (generalmente más reactivo que el interior del grano).
- Fases metálicas – metales puros, soluciones sólidas, compuestos intermetálicos; Fases no metálicas, impurezas.

3) A NIVEL MACROSCOPICO:

- Límites de grano.
- Discontinuidades en la superficie metálica – rayaduras, discontinuidades en las partículas de óxidos o en recubrimientos metálicos o no-metálicos aplicados.
- Factores geométricos en general.

II.5.3. TIPOS DE CORROSION.

Dependiendo de la naturaleza del metal y de las condiciones del medio, este puede ser afectado por diferentes formas de corrosión. El metal seleccionado para un uso determinado en un ambiente específico o el sistema de protección aplicado a este, deberán ser tales que no ocurra la posibilidad de que se presente el proceso de corrosión en él, sin embargo, ni en los aspectos técnico ni económico es posible anular este fenómeno por lo que será necesario determinar

las tolerancias a velocidad y forma de corrosión de tal manera que no se perjudiquen las propiedades del metal, por ejemplo, todo diseño sometido a un ambiente altamente corrosivo debe tolerar un ataque uniforme y lento del material metálico, para esto es fundamental que la velocidad de corrosión sea conocida. Las formas de corrosión por picadura es la forma de corrosión más peligrosa y traicionera, pues, en periodos relativos de tiempo conducirán a perforaciones y la consecuente falla del material.

a) **CORROSIÓN UNIFORME**, ataca a toda la superficie del metal, en este caso la corrosión es uniforme y a una misma velocidad. Ejemplos, disolución activa en ácidos, oxidación anódica y pasivación, pulido electroquímico.

b) **CORROSION LOCALIZADA**, se presenta en ciertas zonas de la superficie metálica, en estas, la corrosión es más acelerada debido a la heterogeneidad en la composición del metal, factores externos estructurales, medio, etc. ejemplos, corrosión en grietas filiforme, bimetálica, intergranular.

CORROSIÓN POR PICADURA, forma de ataque muy localizado en zonas específicas que conllevan a la formación de pequeñas picaduras, que con el tiempo pueden perforar el metal. Ejemplo, picadura de metales pasivables en presencia de cloruros.

DISOLUCION SELECTIVA, uno de los componentes de una aleación es removida en forma selectiva del material.

CORROSION MAS FACTOR MECANICO, ataque localizado o fractura debido a esta acción conjunta. Ejemplos, corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga.

II.5.4. IMPORTANCIA DE LOS REACTANTES Y PRODUCTOS DE REACCIÓN

Las condiciones a ambos lados de la interfase metal/electrolito, son las que determinarán en gran medida la velocidad de reacción, por lo tanto, el carácter

físico de los reactantes y productos de reacción deberán de ser considerados para el entendimiento y control de las reacciones de corrosión. Así, las solubilidades de los productos de corrosión y la localización y estabilidad de los precipitados, de alguna forma determinarán la continuidad de la reacción. Ejemplo, una probeta de plomo sumergido en una solución de ácido sulfúrico, en este caso se producirá un ataque inicial que originará la formación y precipitación de sulfato de plomo (producto de corrosión) en la superficie, que actuará como barrera protectora entre el metal y el medio ácido, reduciendo la velocidad de corrosión a valores muy pequeños. Es importante que se mantenga en todo instante una buena conductividad electrónica en la interfase metal/ producto de corrosión / electrolito.

II.6. ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA CORROSIÓN

II.6.1. ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS DE LA CORROSIÓN

Las reacciones de corrosión pueden ser consideradas reacciones redox heterogéneas en la interfase metal/no-metal, donde el metal es el que se oxida y el no-metal el que se reduce. En términos generales, suelen expresarse como una reacción química simple del tipo:



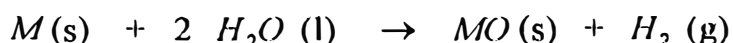
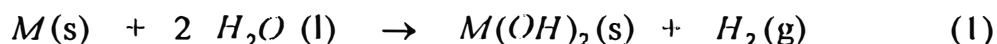
Como solamente los estados inicial y final determinarán el cambio de energía en la reacción, entonces, podrán ocurrir diversos pasos a través de los cuales ocurrirá la oxidación del metal. Ejemplo, si sumergimos un trozo de Zinc en una solución de ácido clorhídrico no aireado, el zinc se oxida y los iones hidrógeno presente en la solución se reducirán, desplazando hidrógeno gaseoso:



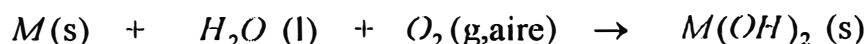
Esta reacción procederá en forma espontánea hacia la derecha hasta que el metal sea consumido totalmente.

II.6.2. ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA CORROSION

La termodinámica posibilita determinar los cambios de la energía libre durante los procesos de corrosión. Proceso que es acompañado por la evolución de hidrógeno, con las reacciones del tipo:

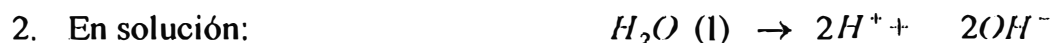


Cuando el oxígeno está presente en el medio, se presentan las reacciones:



La baja energía libre de los metales, cuando son expuestos a la acción del agua es debido a la formación de sólidos (producto de la corrosión). Estas reacciones son espontáneas aun cuando el medio esté saturado con los productos de corrosión, esta es la razón para la complejidad en el control de la corrosión. Los metales fierro, zinc, cromo, aluminio y manganeso, son capaces de reaccionar con el agua en ausencia de oxígeno libre.

Dada la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión, pueden ser representados como reacciones de oxidación y reducción, de esta manera podemos expresar la ecuación (1) como la sumatoria de las siguientes:



Las reacciones anódicas y catódicas son controladas por el flujo de electrones a través del metal. Si el flujo de electrones es detenido, la corrosión electroquímica también cesa.

Las concentraciones de los iones de hidrógeno y del metal afectan los potenciales reversibles de las reacciones de oxidación y reducción según lo establecen las ecuaciones de Nernst. Así:

el potencial reversible de un metal (E_m), a 25°C está dado por:

$$E_m = E_m^o + (2.303 RT)/nF * \log(M_{++}) = E_m^o + 0.0295 \log(M_{++})$$

Donde:

E_m^o : potencial de electrodo estandar (V)

n : número de equivalentes reaccionantes.

R : Constante de los gases (2 cal/°k)

T : temperatura absoluta

F : Faraday (23066 cal/volt)

Los potenciales reversibles de las reacciones de corrosión están relacionados con el cambio de energía libre, por la expresiones:

$$\Delta G = - n F * E \qquad E = - \Delta G / (nF)$$

Donde:

E : potencial de electrodo del metal.

ΔG : cambio de energía libre de la reacción en el electrodo.

n : cambio de carga iónica del proceso en el electrodo.

F : const. de Faraday, 96 500 A.s/ equivalente

La siguiente tabla (1) muestra valores de cambio de energía libre con los correspondientes valores de fuerza electromotriz reversible para reacciones de corrosión en diferentes metales en condiciones determinadas; estos valores son de gran utilidad pues definen la posibilidad que ocurra la reacción en dichas condiciones. De esta manera, un cambio de energía libre negativo (o el correspondiente potencial eléctrico positivo) indica que la reacción ocurrirá en

forma espontánea con la formación de los correspondientes productos de corrosión. En la misma tabla, se observa que la reacción de corrosión en presencia de oxígeno será espontánea para todos los metales en la lista aun cuando el medio se encuentre saturado de productos de corrosión; sin embargo, en ausencia de oxígeno, solo ciertos metales reaccionarán con el agua, siendo estos susceptibles en cierto modo a doble ataque.

TABLA (1)

VALORES DE POTENCIALES REVERSIBLES Y CAMBIO
DE ΔG EN REACCIONES DE DIFERENTES METALES

METAL	PRODUCTO DE RX.CORROSION	Reacción. reducción reducción de H^+		Reacción reducción reducción de O_2	
		E (v)	ΔG cal/at.gr.metal	E (v)	ΔG cal/at.gr.metal
Mg	$Mg(OH)_2$	+1.823	-84,05	+3.042	-140,253
Zn	$Zn(OH)_3$	+0.417	-19,226	+1.636	-75,429
Fe	$Fe(OH)_2$	+0.049	-2,259	+1.270	-58,554
Fe	$Fe(OH)_3$	- 0.070	+4,841	+1.150	-79,532
Pb	PbO	+0.250	+11,526	+0.970	-44,722
Cu	Cu_2O	-0.413	+9,520	+0.800	-18,442
Cu	$Cu(OH)_2$	-0.604	+27,848	+0.615	-28,355
Cu	CuO	-0.357	+24,759	+0.680	-31,352
Ag	Ag_2O	-1.122	+27,016	+0.047	-1,084

LIMITACIONES DE LAS EVALUACIONES TERMODINÁMICAS

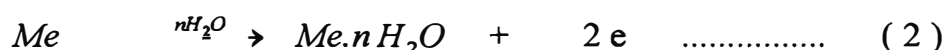
La termodinámica de las reacciones electroquímicas de corrosión es de gran importancia para la determinación teórica de la posibilidad de que puedan ocurrir para determinadas condiciones. Sin embargo, existen ciertas limitaciones que imposibilita la confianza en las predicciones únicamente termodinámicas. Por definición, es imposible obtener desde el punto de vista termodinámico las velocidades de reacción, aun si pronostica que la reacción procede, pueda que sea tan lenta que para fines prácticos se asuma que no está presente.

II.7. ESTUDIO DE LOS SISTEMAS PASIVOS

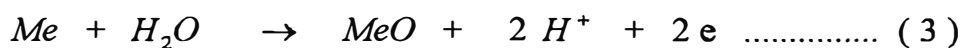
II.7.1. CINÉTICA DEL PROCESO ANODICO

La cinética del proceso anódico, puede ser presentada como dependiente de la densidad de corriente anódica en el potencial de electrodo, esto es, por una curva de polarización anódica. La *figura 2.7.1*, presenta, curvas de polarización anódica (potenciométrica) para un caso ideal, donde la velocidad de auto-disolución del electrodo es pequeña y la corriente anódica externa puede ser considerado equivalente a el total del porcentaje de electrodo disuelto. La densidad de corriente anódica es presentada en el eje horizontal y el potencial electródico en el eje vertical.

El punto E_a° corresponde al potencial de equilibrio del metal sobre las condiciones dadas. La curva $E_a^\circ ABC$ corresponde al logaritmo (Tafel), dependencia del potencial-electrodo en densidad de corriente durante la disolución del metal en el estado activo, para instancia de la reacción típica.



El punto B corresponde al potencial de equilibrio E_f en el cual la producción electroquímica de una película de óxido protector es termodinámicamente posible (oxidado o adsorbido) por una reacción de tipo:



Este potencial es identificado como el potencial de Flade (E_f).

OBSERVACIÓN:

Algunos investigadores prefieren identificar el potencial de Flade con el punto E_{ps} (pasivación completa). Sin embargo, en el curso de la curva anódica (cambio de potencial en la dirección positiva), el potencial de Flade no puede ser localizado más positivamente que el punto E_p .

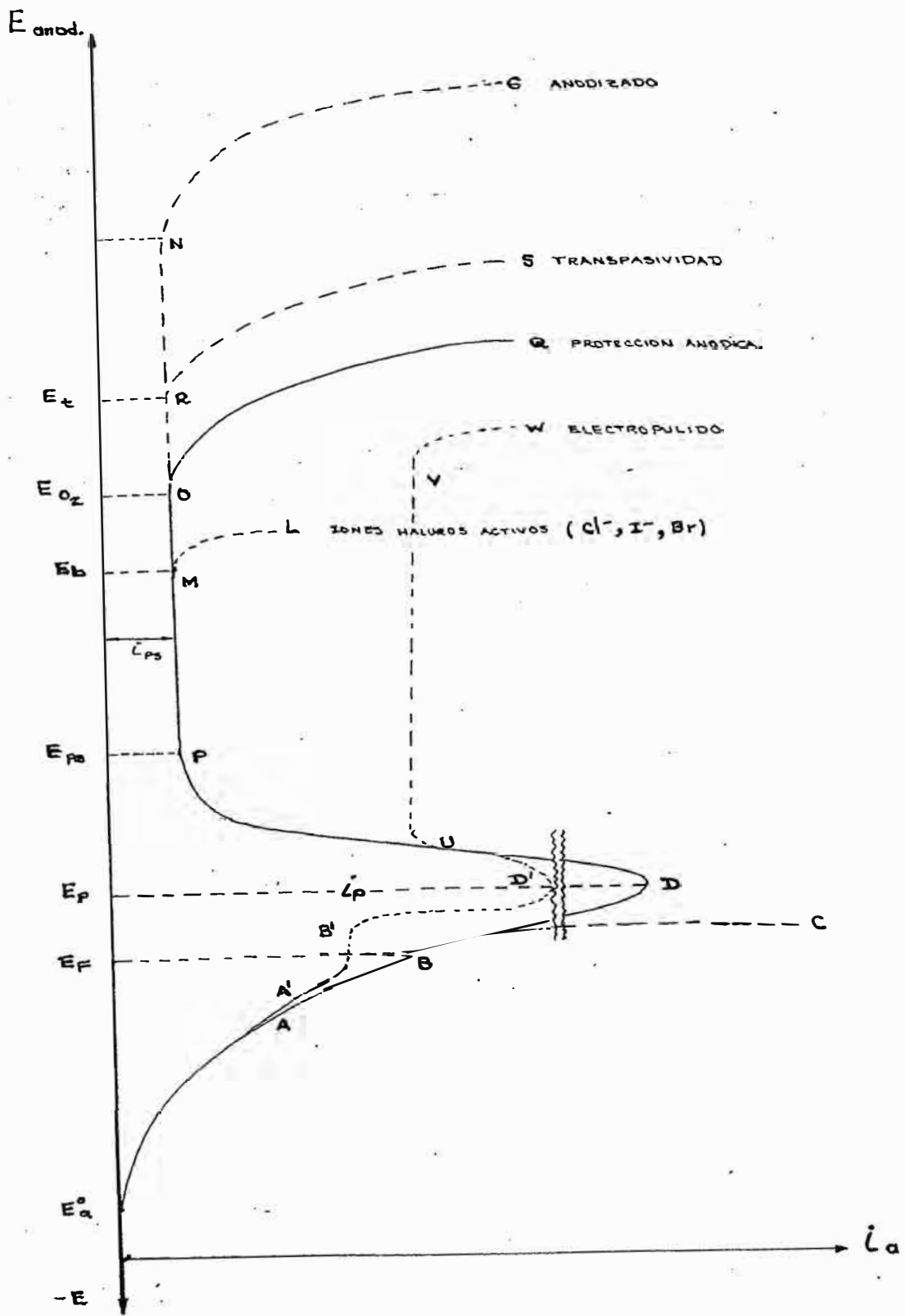


FIG. 2.7.1. CURVAS DE POLARIZACIONES ANODICAS

De acuerdo con la teoría de adsorción de pasividad, es evidentemente el punto al cual el oxígeno empieza a adsorberse en la superficie del metal. La velocidad de formación anódica de una capa protectora a un potencial E_f (o un poco más positivo) es pequeño porque se origina del sobrevoltaje del proceso. Por esta razón, y también porque la disolución química de esta película es alta, todavía no es observable la película protectora en la superficie del electrodo.

Sin embargo, empezando en este punto, la inhibición del proceso anódico es determinado no solamente por polarización por concentración, sino, también por el sobrevoltaje del proceso anódico de adsorción de oxígeno o por la producción de una película protectora. Esta inhibición adicional del proceso anódico, causa una desviación de la curva de polarización de la dependencia logarítmica simple.

En el punto D , al potencial E_p la aceleración de la reacción de disolución del metal (2), como un resultado del incremento del potencial en la dirección positiva, representa a un retardo en este proceso. Debido a el acelerado proceso de formación de la película protectora por la reacción (3). Un fuerte incremento en el porcentaje de disolución del metal no es posible. Así, la limitante corriente de pasivación (i_p) es alcanzada. Es evidente que el potencial de un termodinámicamente posible proceso anódico para la formación de una película protectora E_f , no generalmente coincide con el potencial correspondiente a la iniciación de una aparente pasivación electrodo.

Después de alcanzado el punto D (a un potencial E_p) el porcentaje de la película protectora se incrementa (3) y excede al porcentaje de disolución química, el proceso de formación de la película protectora se inicia. Esta es precisamente la razón para el anómalo curso de la curva anódica que decrece en corriente anódica con un cambio de potencial en la dirección positiva. El proceso de formación de la película protectora termina en el punto P a un potencial de completa pasividad E_{ps} , donde, la superficie completa del electrodo es cubierto por una completa película de óxido. Una porción de superficie alcanzada

corresponde a cada potencial, entre E_p y E_{ps} . Una evaluación aproximada de esta porción de la superficie del electrodo no cubierto con la película protectora α , en algún potencial entre E_p y E_{ps} , puede ser hecho de la relación i_x / i_t , donde i_x es la densidad de corriente anódica a el potencial dado y i_t es la densidad de corriente total.

La aceleración electroquímica del proceso de pasivación resultante del nuevamente establecido cátodo formado sobre secciones cubiertas con película pasivante, es de particular importancia una pasivación espontánea en la región de formación de la película protectora.

Iniciando del punto D , la polarización externa, deberá ser complementado por la polarización anódica interna como un resultado del continuo incremento en la porción pasiva de la superficie y el crecimiento de algún proceso catódico. Esta es la razón para la pasivación espontánea observada en la región cuando algún potencial crítico es alcanzado.

Empezando del punto P , cuando la formación de una película protectora continua es completado, el porcentaje del proceso anódico para el electrodo es casi independiente del potencial y es básicamente determinado por el porcentaje de disolución química de la película protectora en el electrolito. Un curso vertical de la curva de polarización es continuamente observado en este segmento, el cual indica que el proceso químico de disolución de la película protectora es independiente del potencial.

OBSERVACION:

Cuando un incremento en el potencial anódico e intensidad del campo eléctrico en la película, el porcentaje de penetración de iones metálicos a través de la película protectora o de aniones (oxígeno, OH^- , u otros aniones participantes en la formación de la película protectora) en la dirección opuesta aumenta, resultando una película protectora gruesa. Así, el grosor de la película protectora es directamente dependiente del potencial aplicado.

Cada uno de los cursos de la curva anódica, sin embargo, continuará solamente al punto O , el cual corresponde al punto inicial de descarga anódica del oxígeno por la reacción:



Después de que el potencial de descarga de oxígeno es alcanzado, la curva de polarización anódica en el segmento OQ , tendrá una dependencia logarítmica determinado por el sobrevoltaje de descarga de oxígeno en el exterior de la superficie de la película. Sin embargo, por esta reacción tiene lugar solamente la migración de electrones que es requerido a través de la película. Con respecto a la conductividad adecuada de la película protectora, este proceso puede desarrollarse sin mucha dificultad. En otros casos, dependiendo del metal y de las condiciones específicas para el inicio del estado pasivo, pueden haber desviaciones de la sobre-indicada curva de polarización como sigue:

1. En algunos casos, antes de que potencial anódico de película protectora E_p sea alcanzado, la formación de la película protectora como un resultado del proceso secundario de reacción química entre los iones metálicos anódicos disueltos con los iones en la solución, pueden ser observados por la reacción:



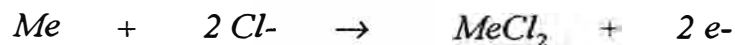
Los productos de reacción formados después de alcanzado la concentración de saturación límite, puede depositarse en la superficie del metal en la forma de una estructura gruesa frecuentemente visible. Pero, usualmente suelto, adherente, poroso y parcialmente protector. En este caso, la curva de polarización anódica tiene un segmento $E_a^\circ A' B' D' P$ en lugar de un segmento $E_a^\circ A B D P$. La polarización frecuentemente

observada del segmento $A'B'$ en este caso, es un resultado de proteger parte de la superficie con productos de la corrosión. La película porosa se continúa incrementando hasta que, dado el continuo incremento en la verdadera densidad de corriente en el punto D' , el potencial E_p para el inicio de la película protectora es conseguido como el resultado del proceso de reacción anódica (3).

La anterior formación de una gruesa capa porosa producto de corrosión facilita el inicio de la pasivación anódica, dado a decrecer en el área superficial (reduciendo el límite total de densidad de corriente de pasivación). En algunos casos, luego, la pasividad es conseguida y el proceso de corrosión es retardado, el visible producto de corrosión poroso es a continuación disuelto por acción química del medio.

2. Si la solución contiene iones activos próximos a la película protectora, tales como Cl^- , Br^- y I^- , las cuales son formados en el caso de películas protectoras en Fe , Al o aleaciones $Fe-Cr$ también llamado ruptura de película (punto M en una parada imprevista de potencial E_b). Del “stand point” teórico de la película.

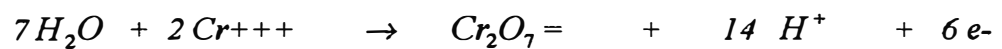
Este fenómeno es determinado por el ataque de un gradual desplazamiento de oxígeno de la película protectora por Cl^- en el potencial llegado o (de acuerdo a la teoría de adsorción) por el desplazamiento del oxígeno adsorbido de la superficie por el Cl^- . Como el resultado el óxido protector es reemplazado por el haluro del metal soluble. El proceso anódico de formación de la película protectora por la reacción (3) es ahora reemplazado por el proceso anódico de metal soluble, compuesto formado por la reacción:



El curso de esta reacción en áreas localizadas conduce al proceso anódico de formación de agujeros.

3. Para algunos metales, de los cuales, el cromo es típico, el ataque de la disolución anódica es posible a potenciales muy positivos. Este fenómeno es conocido como transpasividad y se establece cuando un potencial suficientemente positivo es alcanzado (E_t). Así, a un alto valor de oxidación, al cual es soluble sobre las condiciones dadas y en consecuencia, no está dotado con propiedades pasivas. Es formado después, el proceso anódico de disolución del metal y se extiende para la formación de altas valencias del ión metálico.

En la curva de polarización, esta sección corresponde al segmento *RS*. Para el cromo en soluciones ácidas, a potenciales iguales o superiores a +1.3 V la corrosión de la película protectora de cromo trivalente hacia el cromo hexavalente tiene lugar (iones dicromato) por la reacción:



4. En lo contrario, para algunos otros metales de los cuales el aluminio y el titanio son típicos, un muy alto potencial genera una creciente película de óxido poroso, logrando espesores de 200–300 μ es formado en la superficie de la delgada y no porosa película pasiva. (el caso de la limitación de espesor, es también conocido como la capa barrera). Este proceso de oxidación anódica conocido como “anodizado” es extensamente aplicado en la industria. La capa anódicamente oxidado tiene una sustancial resistencia ohmica el cual puede, por polarización anódica, producir un significativo cambio de potencial en la dirección positiva (para el aluminio sobre $> 100 V$) sin destruir la capa. En la curva principal de polarización, el segmento *OG* corresponde al proceso de anodizado.
5. Si el porcentaje de disolución en la película pasivante es pequeño e insignificante, entonces, en la completa pasivación (punto *P*), solamente una insignificante densidad de corriente es establecida. Sin embargo, en

algunos casos, por ejemplo en el caso de electropulido del metal y en la pasivación de acero inoxidable en mezcla de HNO_3 más HF dado a una elevada acción de disolución del electrolito en la película pasivante, la corriente anódica en el estado pasivo puede ser bastante alto, el curso de la curva correspondiente al segmento UVW es observado.

II.7.2. ESTADO PASIVO

La estabilidad de los estados pasivos, involucra un análisis del proceso corrosión electroquímica en estructuras heterogéneas (aleaciones). Este estudio se puede ejecutar usualmente acompañado por la construcción y análisis de curvas de polarización. Distintos casos de curvas de pasivación pueden ser reconocidos en la base de diferencias en la cinética de procesos anódicos y catódicos, o porque es esencialmente lo mismo, varias combinaciones de curvas anódicas y catódicas.

II.7.3. ESTADO ACTIVO.

Si el porcentaje del proceso anódico es relativamente bajo (alta polarización catódica) entonces hay una alta probabilidad que la curva anódica intersepará la curva catódica $E_c^\circ K_1$ en el segmento activo en el punto A , y alto porcentaje de corrosión en el estado activo será establecido correspondiendo a la corriente $E_{x1}A$ (fig. 2.7.2). El estado estable potencial de corrosión de cada sistema E_{x1} será entre el potencial de equilibrio inicial de el proceso anódico E_a° y el potencial de pasivación E_p , que es $E_a^\circ < E_{x1} < E_p$. Es aparente que para este caso, la densidad de corriente anódica i_{c1} en el potencial de pasivación E_p será menor que en el límite de pasivación corriente i_p y a un potencial de pasivación completa E_{ps} la corriente catódica i_{c1} es menor que la corriente completa de pasivación i_{ps} , que es $i_{c1} < i_p$ y $i_{c1} < i_{ps}$.

La curva de polarización anódica real (esto es, la curva incluyendo la corriente de auto-disolución) para este caso empezará no del punto E_a° (el potencial de equilibrio de el proceso anódico), pero del punto E_{x1} (el potencial de corrosión para el sistema dado). El curso de la real curva de polarización puede ser obtenido de la suma algebraica de la catódica (curva $E_c^\circ K_1$) y la anódica (curva $E_a^\circ DOS$) corrientes a cada potencial (ver *fig. 2.7.3*). Como puede ser visto, a potenciales más positivos, aproximadamente 50-100 mV mas positivos que el estado estable del potencial de corrosión E_{x1} , la curva anódica real $E_{x1}D_1OS$ obtenido para este caso (cuando la corriente de pasivación crítica excede considerablemente a la corriente catódica a el mismo potencial) se diferencia poco de la curva ideal, el cual también tiene como característica una máxima corriente anódica (punto D_1). Cada sistema de corrosión está en un estado espontáneamente estable. Si por alguna acción externa ésta es transferida dentro del estado pasivo, este revertirá espontáneamente al estado activo tan pronto la acción es descontinuada.

II.7.4. ESTADO PASIVO-ACTIVO.

Si la curva catódica tiene una alta efectividad $E_c^\circ K_2$ (una baja pendiente en la curva), este puede intersepar a la curva anódica en tres puntos B , C y F (ver *fig. 2.7.2*). El punto de intersección B en la zona activa, la curva anódica a un potencial E_{x2} , más negativo que E_p . El punto C a un potencial E'_{x2} está en el estado pasivo inestable (entre los potenciales E_p y E_{ps}). El caso descrito para el punto C , con la excepción de algunos casos especiales, inestable y es a veces observado. El punto F refiere a la intersección de la curva anódica en la región pasiva a un potencial E''_{x2} , más positivo que E_{ps} . Así, el posible potencial de estado estable y valores de corrosión del sistema (E_{x2} , E'_{x2} , y E''_{x2}) para este estado de el sistema, deberán incluirse los siguientes límites: $E_a^\circ < E_{x2} < E_p <$

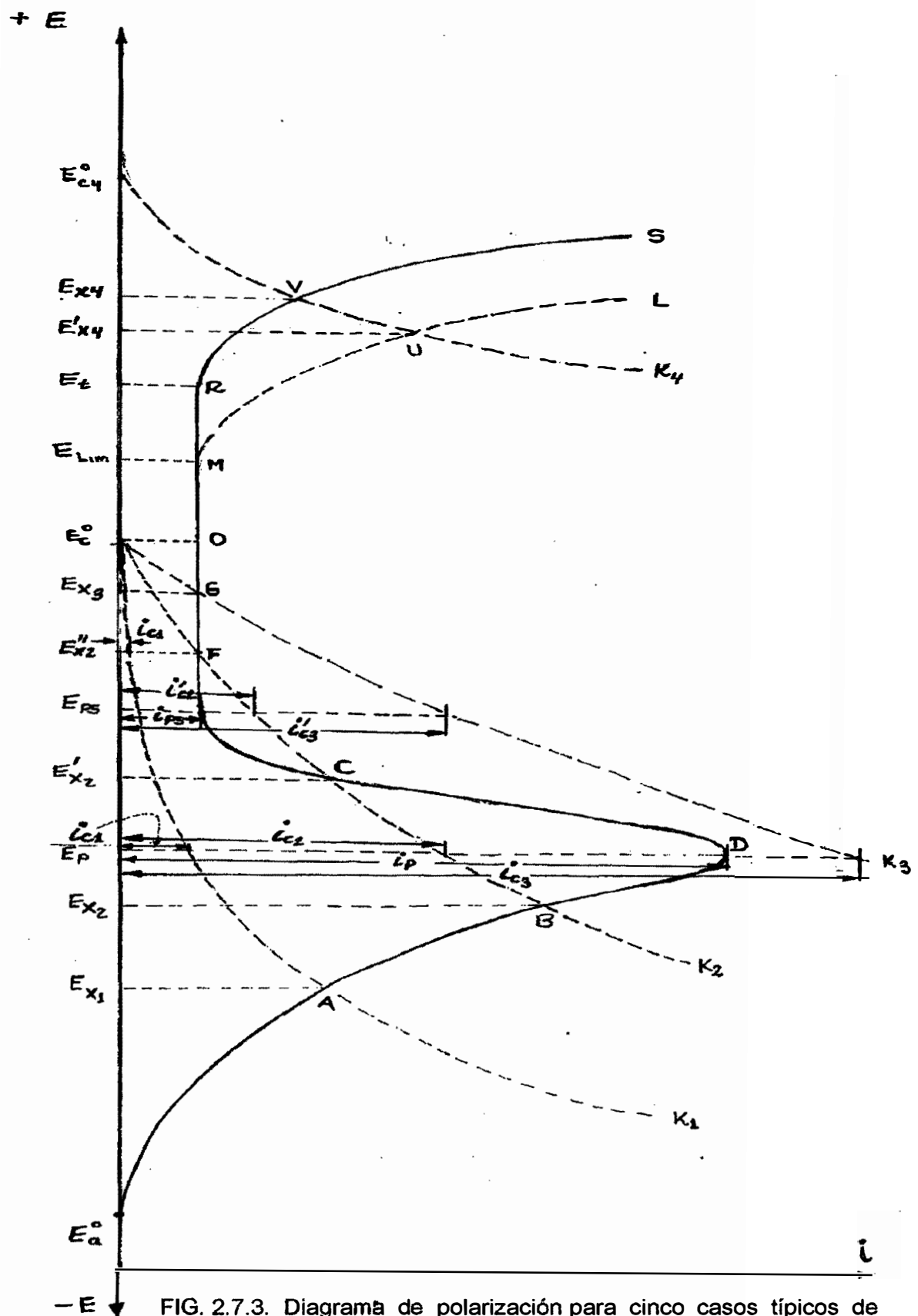


FIG. 2.7.3. Diagrama de polarización para cinco casos típicos de sistemas pasivos.

ESTABLECIMIENTO DEL ESTADO DE CORROSIÓN EN SISTEMA

$E'_{x_2} < E_{ps} < E''_{x_2}$. Las condiciones requeridas por el sistema serán en el estado pasivo y puede también ser formulado en las bases de corrientes. La densidad de corriente catódica i_{c2} al potencial pasivante E_p debe ser menor que la corriente límite de pasivación i_p , pero la densidad de corriente catódica en el potencial de completa pasivación E_{cp} excede la completa corriente de pasivación i_{ps} , que es, $i_{c2} < i_p$, pero $i'_{c2} > i_{ps}$, (ver *fig. 2.7.2*).

Así, el sistema puede estar en dos estados compuestos:

1. El estado activo en el potencial de corrosión E_{x_2} con disolución a la alta corriente de corrosión, segmento $E_{x_2}B$.
2. El estado pasivo estable a un potencial de corrosión E''_{x_2} y corrosión correspondiente a una muy pequeña corriente (segmento $E''_{x_2}F$). Sin embargo estos dos estados no pueden renovarse espontáneamente si uno de ellos es interrumpido. De manera que si el sistema es retirado del estado pasivo descrito por el punto F por alguna acción externa, tal como la limpieza mecánica de la superficie o polarización catódica, este no puede revertir espontáneamente a el estado pasivo, pero, permanecen en el estado activo descrito por el punto B . Si el sistema en el estado activo es pasivado por polarización anódica, si no revierte a el estado activo en el punto B , pero permanecen en el estado pasivo a el punto F . El potencial crítico el cual determina el estado de el sistema dado será al punto $C (E'_{x_2})$. En un potencial más negativo que E'_{x_2} el sistema quedará espontáneamente activo, y a un potencial más positivo que E'_{x_2} el sistema quedará espontáneamente pasivo.

La curva real completa del proceso anódico $E_{x_2}D_2E'_{x_2}E''_{x_2}ORS$ (*fig.2.7.3*) puede ser obtenido por la adición algebraica de las curvas anódica y catódica para los casos dados. El rasgo característico aquí es la zona catódica (lazo catódico) $E'_{x_2}E''_{x_2}$ en la curva de polarización anódica, que es, la región donde,

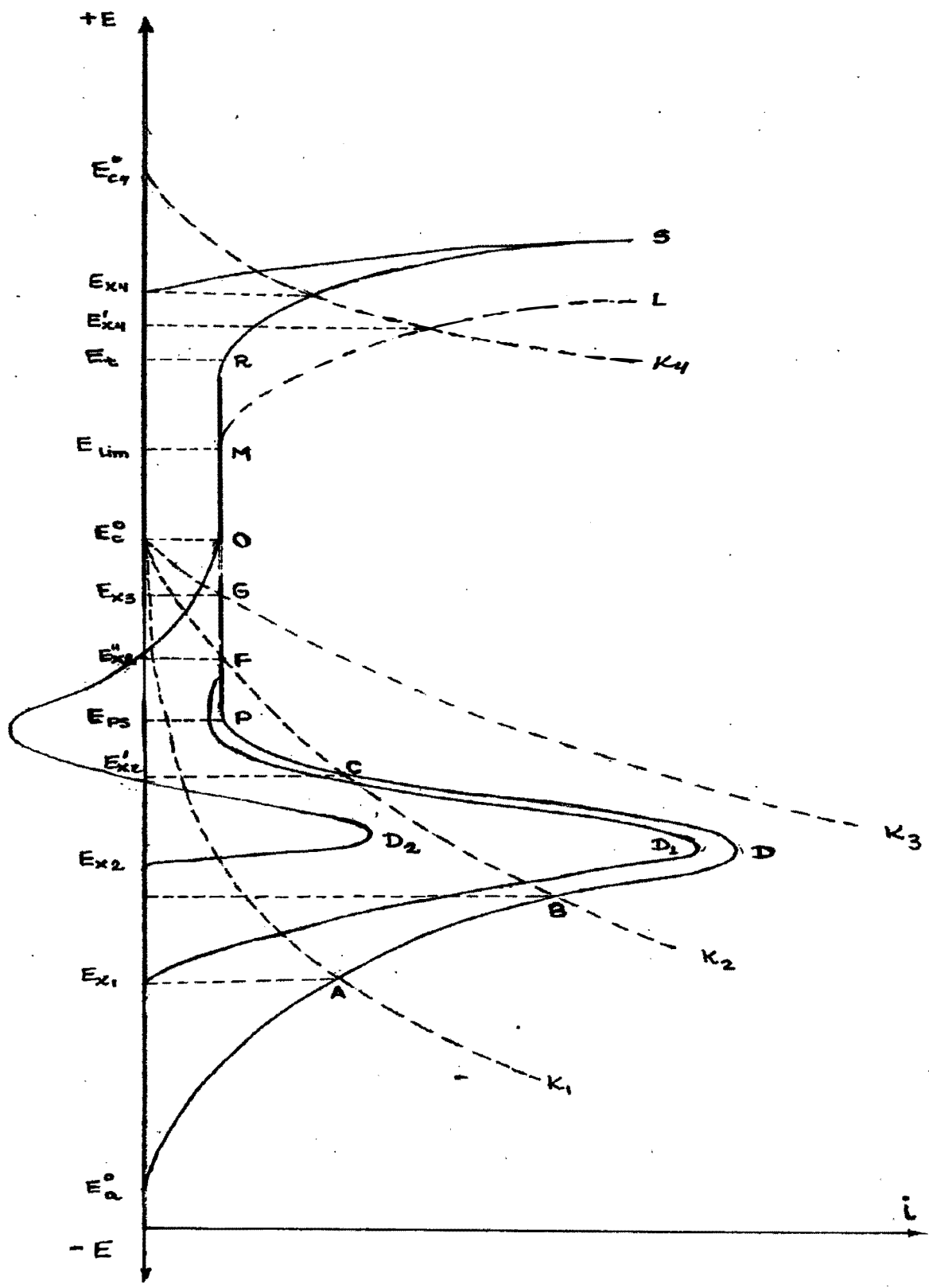


FIG. 2.7.3. Diagrama de polarización para cinco casos típicos de sistemas pasivos.

DETERMINACIÓN DE LA CURVA REAL DE POLARIZACIÓN

a un suave cambio de potencial en la dirección anódica, la polarización anódica externa, corriente no solamente caídas a cero después de iniciada la pasivación, sino también cambios de dirección y se convierte catódico. La apariencia de la región catódica en la curva anódica real, es el resultado del espontáneo proceso de pasivación en áreas de la capa pasiva (DP) y la presencia de un eficiente proceso catódico en el sistema. La curva catódica indica que en esta sección comenzando con el potencial E'_{x2} esto es, el potencial de corrosión localizado en el estado pasivo. Por esta razón mantener artificialmente el sistema a algún potencial entre E'_{x2} y E''_{x2} requerirá la aplicación de polarización catódica.

II.7.5. ESTADO PASIVO ESPONTANEAMENTE ESTABLE

Para un altamente efectivo proceso catódico, una situación probable es la curva catódica $E_c^\circ K_3$ (en la *fig.2.7.2*) no alcanza el lazo de disolución activo, pero intersepta la curva anódica en el completamente estado pasivo (punto G). En este caso, el sistema está en el estado espontáneamente pasivo y presentará una insignificante velocidad de corrosión en el estado pasivo, correspondiendo la corriente $E_{x3}G$. El potencial de corrosión en estado estable E_{x3} de cada sistema será más positivo que el potencial de pasivación completo E_{ps} , pero más negativo que el potencial anódico de adelanto o brecha de la película protectora E_{lim} o el potencial de transición dentro de la zona transpasaiva E_{tp} , que es, $E_{ps} < E_{x3} < E_{lim}$ o $E_{ps} < E_{x3} < E_{tp}$. Es aparente que para este caso la densidad de corriente catódica en el potencial de pasivación y al potencial de pasivación completa exceda el límite. La densidad de corriente y la densidad de corriente de pasivación completa $i_{c3} > i_p$ y $i'_{c3} > i_{cp}$, respectivamente (ver *fig.2.7.2*). En este caso la completa curva de polarización anódica de el sistema es representado por la línea $E_{x3}OS$ (ver *fig.2.7.3*). Solamente un estado pasivo es estable para este sistema, asimismo sin la aplicación de una corriente anódica de origen externo, y

si el estado pasivo es destruido por algún medio (polarización catódica o limpieza mecánica), entonces, después de esta acción, el sistema regresa al estado pasivo. Esto es llamado pasivamiento espontáneo del sistema corrosivo.

II.7.6. FORMACION DE PICADURAS.

El proceso de activación anódico, en la curva de polarización anódica de muchos sistemas pasivos después de alcanzar el potencial E_{lim} (región ML en la curva anódica, *fig. 2.7.2*). En las aleaciones de plomo y otros metales, la existencia de cada proceso es determinado por la presencia de iones haluros en la solución (Cl^- , Br^- , I^-). Si el proceso catódico es suficientemente activo y comienza a un suficiente potencial positivo E_c° , más negativo que el potencial de ruptura de la película, (punto U) es posible, en este caso el estado estable del potencial de corrosión de el sistema E_{x4}' será más positivo que el potencial de ruptura de la película, proporcional a la corriente anódica $E_{x4}' U$. La curva real de polarización también obtenido por la suma algebraica de las curvas anódica OML corriente y la corriente de la curva catódica $E_c' K_4$ correspondiente a la curva $E_{x4}^\circ N$ en la *figura 2.7.3*.

II.7.7. EL ESTADO TRANSPASIVO Y SEGUNDA PASIVACION

Para algunos sistemas de corrosión, por ejemplo, aceros inoxidable cromo, níquel, aleaciones de plomo y algunos otros metales, el estado pasivo puede ser destruido al ingresar el proceso a la de la zona o estado transpasivo, este fenómeno puede ser observado cuando el proceso catódico es muy positivo y empieza a potencial E_{c4}° más positivo que el potencial correspondiente a el estado transpasivo E_{tp} . El potencial de corrosión de estado estable en el estado transpasivo E_{x4} es más positivo que el potencial mínimo de estado transpasivo, que es, $E_{x4} > E_{tp}$. El sistema será corroido correspondiendo a una considerable

corriente $E_{x4} V$ (ver *fig.2.7.2*) en respuesta al fuerte potencial de corrosión. En contraste a la corrosión por picadura, la corrosión en la zona transpasaiva es uniforme. La curva real anódica $E_{x4} S$ (ver *fig. 2.7.3*) para este caso refleja solamente la región del estado transpasaivo, que es propio de un muy positivo potencial de corrosión de estado estable E_{x4} y una relativamente baja polarización anódica.

El fenómeno de transpasividad es característico del plomo y los aceros inoxidable, esto puede ser observado durante la polarización anódica en la región de alto potencial positivo en ácido sulfúrico, nítrico y otros. Transpasividad, manifiesta así mismo, la aplicación de polarización anódica en medios altamente oxidantes, tales como ácido nítrico concentrado, otros agentes oxidantes como dicromatos, etc. El mecanismo involucrado en la transpasividad, como fue indicado anteriormente, es primero la formación de altas valencias de oxidación los cuales son fácilmente solubles, por consiguiente no pasivan la aleación..

La susceptibilidad de metales y aleaciones a transpasivación limita su uso en medios altamente oxidantes usados a menudo en la industria.

En fuerte polarización anódica de algunas aleaciones susceptibles a la transpasividad, el retardo del proceso anódico de disolución en la región de altos potenciales es a continuación observado:

- Este fenómeno es llamado pasivación secundaria. El mecanismo del proceso es casi desconocido. De acuerdo a conceptos elaborados por Neuman y Schurman (29), segunda pasivación de aceros inoxidable es debido a la pasivación del hierro, el contenido superficial se incrementa porque de la selectiva disolución de cromo en la región transpasaiva. Otros, afirman que la segunda pasivación esta asociado con la formación de óxidos complejos en la superficie (conteniendo hierro y cromo) de tipo espinel. Sin embargo la segunda pasivación no solo es observado en aceros inoxidable pero también con níquel. Epelboin (29), en sus investigaciones de segunda pasivación de aceros inoxidable y de níquel llega a la conclusión de que la presencia de

carbón, silicio, boro o aluminio en la aleación tiene un apreciable efecto en la promoción de formación de compuestos superficiales los cuales limitan la difusión de reactivos, así cambiando la cinética del proceso anódico. Es posible que la segunda pasivación pueda ser promovido por diferentes causas para diferentes sistemas de pasivación.

II.7.8. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES POR INCREMENTO DE SU PASIVIDAD

El estudio de curvas anódicas potenciométricas, es la presentación del método más racional y científico establecido para el desarrollo de nuevas aleaciones que son pasivables y, consecuentemente, tienen alta resistencia a la corrosión.

A continuación examinaremos los posibles métodos que pueden ser usados para incrementar la estabilidad del estado pasivo, en el especial caso de aleaciones en un medio muy corrosivo. El Incremento de la estabilidad del pasivante en base al análisis presentado anteriormente es posible por dos métodos básicos:

1. Por inhibición del proceso anódico.
2. Por incremento de la efectividad catódica del sistema.

1.- INHIBICION DE EL PROCESO ANODICO: (mecanismo para el incremento de pasividad para aleaciones). Se ha establecido como principio, que introduciendo un nuevo componente que pasive fácilmente a un metal o aleación, que tenga en mayor o menor extensión, las propiedades pasivantes del material introducido. Por esta razón, es considerada buena práctica para incrementar la resistencia a la corrosión de aleaciones por incremento directo de su polarización anódica a través de aleaciones con elementos dotados con propiedades fuertemente pasivas. Los aleantes pasivantes básicos para las aleaciones de base fierro o níquel, son cromo, molibdeno y silicio, y algunos otros elementos. La explicación propuesta para el efecto de cada elemento aleante y el mecanismo de su acción, aun está siendo estudiada extensamente y puede enunciarse las teorías siguientes:

- a. Caso de superficies planas, de átomos estables (pasivos) debido a la formación de estructuras ordenadas (superestructuras) del componente aleante. Esta suposición es confirmado por la frecuente observación experimental de un abrupto realce en la resistencia a la corrosión, o al ataque, al pasivamiento a alguna razón definida de átomos componentes, que es, cuando el número de átomos de los elementos aleantes comprende un $n/8$ parte de el número de átomos en la aleación (n es un número entero).
- b. Cambio en la estructura interna de los átomos a través de la formación de soluciones sólidas. Por ejemplo, es considerado que cinco vacancias en el átomo de cromo en el $3d$ nivel electrónico hace esto posible, para cada átomo de cromo una porción de cinco electrones de hierro son transferidos por cinco átomos de hierro dentro del estado pasivo.
- c. Gradual enriquecimiento por el proceso de corrosión en la superficie de una solución sólida metálica con átomos de un componente más estable (en este caso, más pasivo). Incrementando la concentración del componente más estable de la aleación resulta en la formación de una nueva estructura superficial, tal como compuestos intermetálicos, o alguna capa superficial del componente estable.

La última teoría, está más desarrollada y respaldada por resultados experimentales.

II.7.9. FACTORES QUE DETERMINAN LA PASIVACION ANODICA DE LAS ALEACIONES

Los siguientes factores incrementan la resistencia a la corrosión del sistema por el incremento de esta pasividad:

1. Una fuerte tendencia a la pasivación en la zona activa debido a la formación de una película protectora parcial de productos insolubles de corrosión (segmento AD' , *fig. 2.7.1*).

2. Reducción en el valor de la densidad de corriente de pasivación, i_p .
3. Mínimo valor en la densidad de corriente anódica, en el estado pasivo i_{cp} .
4. Potencial catódico más negativo E_f .
5. Valores de potencial de pasivación más negativo E_p .
6. Valores de pasivación completa más negativos E_{ps} .
7. Potencial más positivo para fallas de pasividad por aniones activos.
8. Potencial de transpasividad más positiva E_t .

Estudio del efecto de factores internos (1), tal como el metal o composición de aleaciones y la magnitud de tensiones internas en el metal, y factores externos, tal como el carácter del medio corrosivo, la velocidad de flujo, temperatura, tiempo de prueba, radiación, y otros factores en el cambio de posición de los puntos característicos de la curva de polarización, representan importantes direcciones para la investigación de sistemas pasivos.

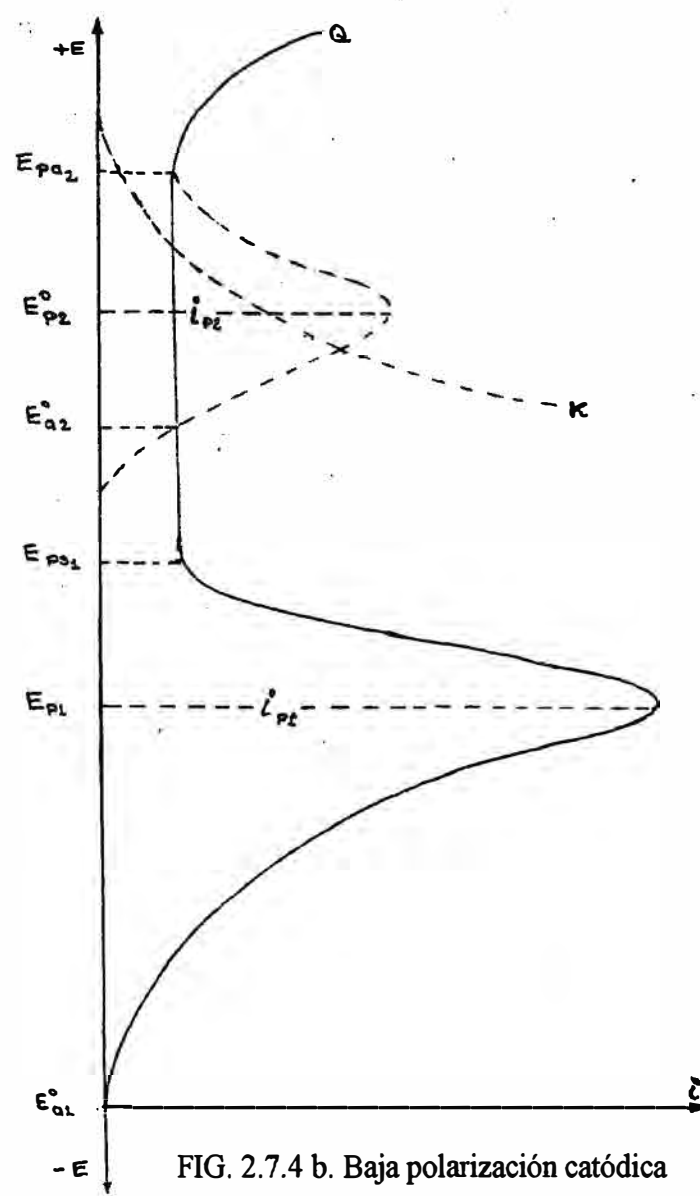
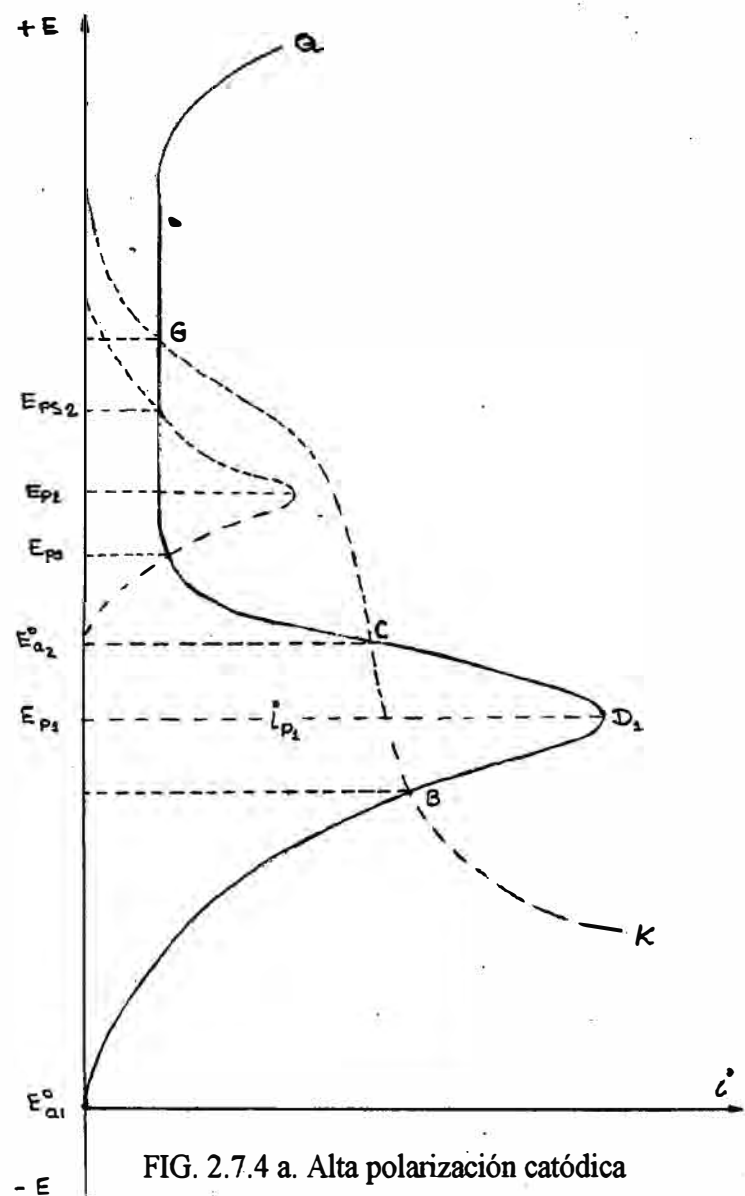
II.7.10. EFECTO DEL PROCESO ANODICO DE PASIVACION DE ALEACIONES

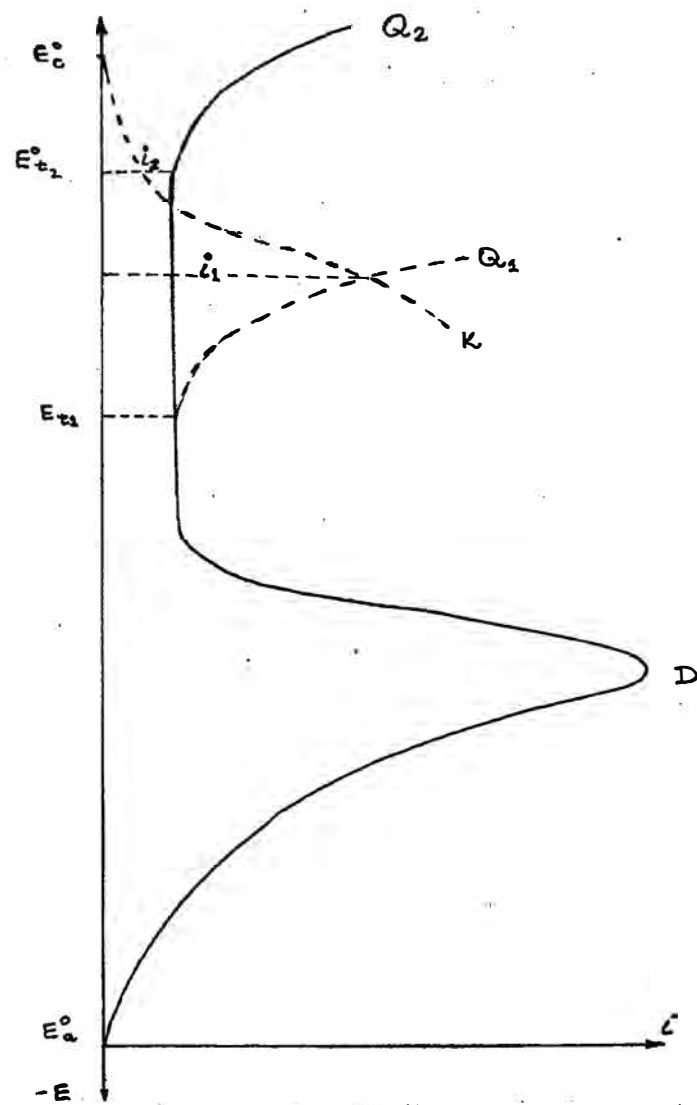
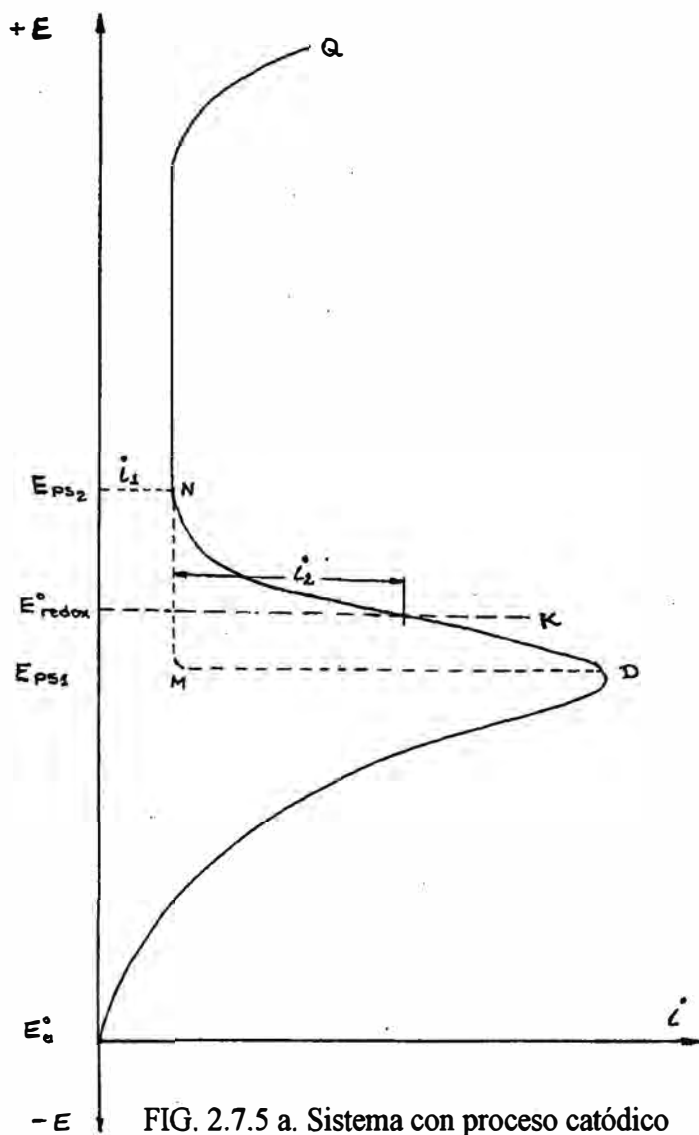
Una interesante e importante pregunta práctica es: *¿que cambios básicos en los parámetros en la curva de polarización (i_p , i_{ps} , E_p , E_{ps} , E_{lim} , E_t) son más importantes para el incremento de la pasivación de el sistema?*. Hay una simple respuesta a esta pregunta para varios casos encontrados sobre diferentes condiciones de corrosión. Esto se comprende mejor mediante los diagramas de polarización. Si la curva de polarización catódica tiene una pendiente en la región pasiva (esto, por ejemplo, es característico para el control de difusión del proceso catódico), entonces, como sigue de la *fig.2.7.4a*, el rol básico en el establecimiento del estado pasivo es determinado por la magnitud de la corriente pasivante limitante i_p , y no por la magnitud de la corriente de pasivación E_p , como puede ser visto en el diagrama de pasivación (*fig. 2.7.4a*) a uno y el mismo

proceso catódico (curva $E_{o_2}^\circ K$) para el proceso anódico $E_{a_1}^\circ D_1 Q$, el sistema puede estar en el estado activo, mientras que para el proceso anódico $E_{a_2}^\circ D_2 Q$, el sistema se pasivará espontáneamente, a pesar de el hecho que para el primer caso el potencial (E_{p_1}) es más negativo que para el segundo (E_{p_2}).

La *fig. 2.7.4.b*, muestra el caso opuesto, cuando el primer sistema (la curva $E_{a_1}^\circ D_1 Q$) está en el estado de espontánea pasivación y el segundo sistema (la curva anódica $E_2^\circ D_2 Q$) está en el estado activo para el mismo proceso catódico $E_c^\circ K$. En el otro caso, el proceso de pasivación está hecho para la magnitud de un potencial (E_{p_1} o E_{p_2}). Una espontánea pasividad corresponde al más negativo potencial de pasivación E_{p_1} del sistema. Mientras el más positivo potencial de pasivación del sistema E_{p_2} determina esta posición en el estado activo.

Es aparente que en casos donde la polarizabilidad del cátodo, en la sección donde la intersección de la curva catódica con la curva anódica es posible (moderada pendiente de la curva catódica), es característico del control de activación del proceso catódico, esto es más dable que la pasividad o estado activo del sistema será determinado por el potencial de pasivación E_p .





II.8. LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SULFATO DE PLOMO EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO.

En base a mediciones electroquímicas y modernas técnicas de identificación (empleando difracción de rayos-X, microscopía electrónica y análisis químico instrumental) se han formulado modelos teórico-práctico que describen la estructura multifásica de óxidos anódicos formados en la interfase plomo/electrolito. Estos modelos tienen que ser cuantitativamente examinados, modificados y adecuados a la evidencia experimental.

Importantes progresos se han logrado en la caracterización de la distribución de los depósitos anódicos y la composición de los mismos, en base a estudios electroquímicos se trata de explicar las condiciones de formación y estabilidad de estas películas de plomo divalente y tetravalente en la solución electrolítica (H_2SO_4 al 30 %).

Las investigaciones han establecido que en el interior de las películas anódicas formadas en el plomo en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, sobre un amplio rango de potenciales de trabajo, consiste de muchas especies químicas, termodinámicamente inestables en las soluciones ácidas.

Se han presentado importantes trabajos semi-cuantitativos que han realizado un serio estudio de la cinética y mecanismos que tienen lugar en el proceso anódico. En este aspecto se cuenta con dos modelos de notable aceptación:

1. Modelo de Pavlov.
2. Modelo de Pavlov-Ruetschi.

II.8.1. EL MODELO DE PAVLOV:

En base a trabajos previos, estudios teóricos y experimentos adicionales, Pavlov y co-investigadores correlacionaron la composición de la capa anódica,

que fue determinado por estudios de difracción de rayos- X y microscopia electrónica, de películas formadas potencioestáticamente, con mediciones de corriente-carga, potencial aplicado y capacitancia eléctrica.

Las composiciones de fases fueron determinadas en la superficie y secciones transversales de placas positivas y negativas. Utilizando micropruebas electrónicas y relacionándolo a mediciones de densidad de ácido sulfúrico, difracción de rayos- X , porosidad y tamaño de poros distribuidos en la superficie como una función del tiempo.

Una descripción del trabajo, transitando entre el potencial de equilibrio del electrodo $Pb / PbSO_4$ (-956 mV , con respecto al electrodo de referencia $Hg / Hg_2SO_4 / 1N H_2SO_4$) y el ataque de una apreciable evolución de oxígeno (para aproximadamente $+1400 \text{ mV}$) puede ser dividido dentro de regiones diferenciados por las transformaciones fisicoquímicos.

- ETAPA 1: de -956 a -400 mV , donde la película anódica consiste de $PbSO_4$ depositado en el sustrato de plomo.
- ETAPA 2: de -400 a $\approx 900 \text{ mV}$, donde la película consiste predominantemente de PbO -tetragonal, y pequeñas cantidades de sulfatos básicos de plomo, PbO -ortorrómbico, $5PbO \cdot 2H_2O$ y $\alpha-PbO_2$ situadas debajo de una capa de $PbSO_4$. Las cantidades de PbO -t y $PbSO_4$ son próximos en este caso el último protege al primero de el ataque del electrolito ácido. La composición interior de la película como una función del potencial aplicado es subdividido con una precisión aceptable.

Mediante determinaciones por difracción de rayos- X se establecen que los sulfatos monobásicos de plomo $PbO \cdot PbSO_4$ aparecen a potenciales más positivos que -400 mV , el PbO -tetragonal aparece a -300 a -200 mV la cantidad de PbO -tetragonal y mono(o di) sulfato básico de plomo reducen su proporción respecto al $PbSO_4$, luego de 70 horas de oxidación sulfato tribásico fue detectado. A potenciales de mayores o iguales a cero se detectan

$5 PbO \cdot 2 H_2O$ y PbO -ortogonal, a +300 mV PbO -tetragonal y $PbSO_4$ están presentes en aproximadamente igual cantidad (el $PbSO_4$ forma la película protectora exterior). Sobre los +500 mV, fueron detectadas pequeñas concentraciones de $\alpha-PbO_2$, manteniendo esta proporción a potenciales por debajo de +900 mV.

La existencia de monóxido de plomo hidratado y sulfato tri-básico dentro de estas películas puede ser la razón para la existencia de una químicamente vinculada forma de hidrógeno presente en la película de PbO_2 electroquímicamente formado, el cual no está presente en PbO_2 preparado químicamente.

- **ETAPA 3:** a potenciales mayores a +900 mV, donde decrece el contenido de especies de plomo divalente con el incremento del potencial. La concentración de $\alpha-PbO_2$ aumenta rápidamente en el interior de la película de $PbSO_4$.

Se establece que la composición de la capa anódica depende fuertemente del potencial y tiempo de oxidación. Así, a potenciales superiores a +1000 mV, el $\alpha-PbO_2$ es el mayor componente de los óxidos existentes bajo el $PbSO_4$. A potenciales mayores a 1200 mV, el $PbSO_4$ empieza a ser oxidado a $\beta-PbO_2$ en medio ácido y paralelamente la formación de $\alpha-PbO_2$ en el interior alcalino.

II.8.2. MODELO DE PAVLOV-RUETSCHI.

Este modelo teórico plantea una explicación de la creación y mantenimiento de un interior alcalino, condición indispensable para la formación de sulfato básico, PbO y $\alpha-PbO_2$.

Ruetschi, elabora un modelo y plantea que cuando la capa de sulfato de plomo, formado anódicamente o por corrosión, tiene un espesor suficiente ($> 1 \mu m$), los macroporos (o espacios intercrystalinos) vienen a estar prácticamente cerrados. Se presentó evidencia experimental que muestran que el sulfato de plomo viene a ser

esencialmente impermeable a los iones SO_4^- , HSO_4^- y Pb^{++} , pero, resulta permeable a los iones H^+ y OH^- , además de otros iones y probablemente H_2O . El fenómeno de corrosión de plomo debajo de la capa de $PbSO_4$ y la consiguiente precipitación de Pb^{++} anódicamente generados, provoca la migración de iones H^+ lejos de la interfase electroquímica debido a la difusión de los otros iones, esto crea un ambiente básico en el interior de la capa anódica, entre el sustrato de plomo y la capa de $PbSO_4$, además, genera una considerable difusión de potencial a través de la capa de sulfato de plomo.

Cuando la reacción electroquímica ocurre debajo de la capa de $PbSO_4$ los valores de pH_i fueron calculados por consideración del equilibrio entre especies conocidos que están presentes, dos casos fueron considerados:

- Las condiciones de equilibrio para la coexistencia de $PbSO_4$ y PbO . $PbSO_4$, el cual rindió un valor de $pH_i = 6.35$ y un valor de potencial de difusión $E_d = 0.405$ V, para $PbSO_4$, 4.2 M en el volumen de electrolito.
- El equilibrio correspondiente a la mínima solubilidad de PbO , el cual resulta en un valor de $pH_i = 9.34$ y $E_d = 0.581$ V.

Ruetschi, estableció que si el PbO en la forma de PbO -tetragonal, PbO -ortorrómbico, $Pb(OH)_2$ ó $5 PbO \cdot H_2O$ no tiene efecto cuantitativo efectivo en el cálculo del potencial de electrodo. Así, el uso del término general PbO implica que no existe distinción entre estos polimorfos.

El potencial entre el sustrato de plomo y un electrodo de referencia en la interfase electrodo/solución, E_r , incluye el potencial de difusión, el cual debe ser adicionado al potencial reversible calculado, E , para un par electroquímico asumido para hacer una comparación con potenciales reversibles experimentalmente observados. Asumiendo que E fue controlado por el equilibrio entre Pb o PbO_2 y $PbSO_4$, sulfato básico o PbO , Ruetschi, calculó $E_t = E + E_d$, y comparó estos valores con potenciales obtenidos experimentalmente,

observados durante el proceso de descarga en circuito abierto de películas anódicas, formados potencioestáticamente en plomo fue reportado una buena correlación entre los potenciales observados y el calculado. Allí, parece no ser razón fundamental para la selección de un valor de Ruetschi de $pH_i = 9.34$, correspondiendo a la solubilidad mínima de PbO . El PbO sólido puede coexistir en equilibrio con esta solución saturada y sulfato básico de plomo sobre un rango de pH . A través de la evidencia experimental se apoyan las asunciones del caso.

- i) con $pH_i = 6.35$ no es necesario suponer el caso.
- ii) con $pH_i = 9.34$, las reacciones electroquímicas de PbO con Pb y PbO_2 tiene una dependencia en potencial, E , de $59 \text{ mV}/pH$ unidades. Cancelando la dependencia de E_d en pH_i , a través de la selección de pH_i . Este no afecta el cálculo de valores de E_r para las reacciones que involucran PbO . Desde el reportado acuerdo con experimentos no tiene que ser alterado por selección de valores de pH_i basados en los significados asumidos. Podría ser más correcto el reemplazar la asunción (ii) por uno basado en las condiciones existentes de equilibrio entre $PbSO_4$ y $3PbO$. $PbSO_4 \cdot H_2O$ ó PbO con constituyentes de la solución pura.

De manera similar para el caso (i) anterior, valores de pH_i pueden ser calculados, en el equilibrio solubilidad- pH ó potencial- pH relacionados por la coexistencia de $PbSO_4$ y sulfatos básicos ó PbO , a un ión sulfato activo, correspondiendo a el producto de solubilidad de $PbSO_4$.

Cada valor de pH_i calculado, los cuales son el promedio de los valores correspondientes a potenciales mixtos, son dados en la *Tabla 2.9.1*. Aquí, el primer valor de $pH = 6.7$ para la coexistencia de $PbSO_4$ y PbO . $PbSO_4$ en desacuerdo con el valor de $pH = 6.35$ calculado por Ruetschi, quién utilizó las ecuaciones de Bode y Boss, basados en algunos datos termodinámicos diferentes. Si se utiliza la data termodinámica de Ruetschi y Angstadt y un valor de $\Delta G^\circ Pb^{++} = -5.81 \text{ kcal/mol}$, correspondiendo a

$E^{\circ} = -0.126$ V el cálculo de las expresiones dadas en la *tabla 2.9.2* de Bode y Boss, diferentes constantes son obtenidos para todas las ecuaciones conteniendo a Pb^{++} .

TABLA 2.9.1

<i>Fases coexistentes en solución acuosa de H_2SO_4</i>	$\log a_{Pb^{++}} = -3.9$ mol/litro $\log a_{SO_4^{--}} = -3.9$ mol/litro	
	<i>Equilibrio</i>	<i>[PbOH⁺] (M)</i>
	<i>pH_i</i>	
$PbSO_4 / PbO \cdot PbSO_4$	6.7	5.0×10^{-5}
$PbSO_4 / 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	6.9	7.9×10^{-5}
$PbO \cdot PbSO_4 / 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	7.3	2.0×10^{-4}
$PbSO_4 / 4PbO \cdot PbSO_4$	8.0	1.0×10^{-3}

TABLA 2.9.2

<i>Potencial Cargado (V)</i>	<i>C = [PbOH⁺] (D = 2×10^{-5} cm²/seg) (M)</i>	<i>pH_i ($a_{Pb^{++}} =$ $10^{-3.9}$)</i>
0.9	6.20×10^{-4}	7.8
1.0	1.63×10^{-3}	8.0
1.1	8.90×10^{-4}	7.9
1.2	1.21×10^{-3}	8.1
1.3	1.50×10^{-3}	8.2
1.4	2.20×10^{-3}	8.3

Los valores de pH en la *tabla 2.9.1*. fueron calculados utilizando las ecuaciones de Ruetschi, Angstadt y Pavlov y la data termodinámica más consistente. En esta tabla se muestran valores de pH_i , correspondientes a la coexistencia de $PbO \cdot PbSO_4$ y $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ en equilibrio con la solución en los poros.

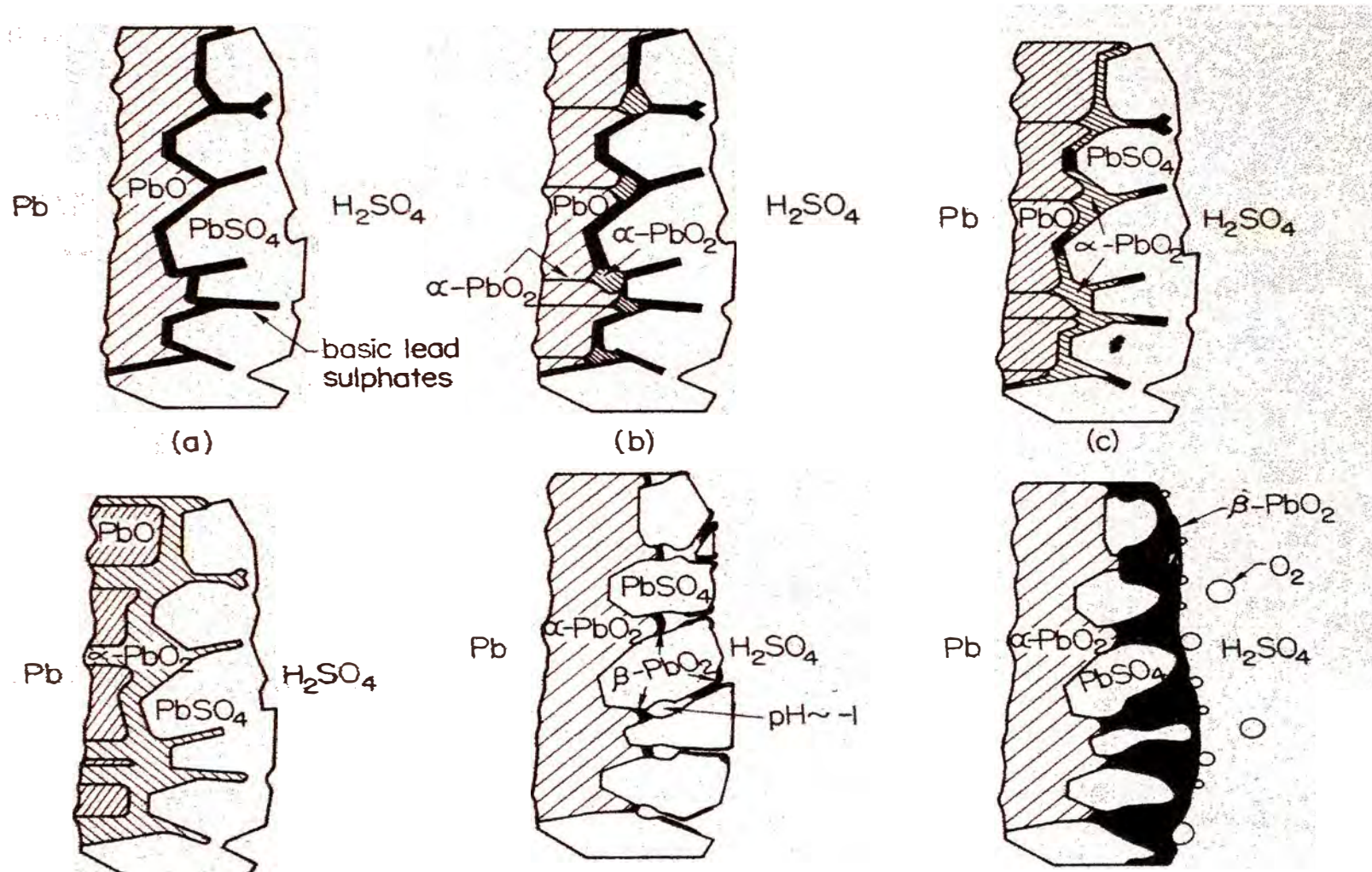
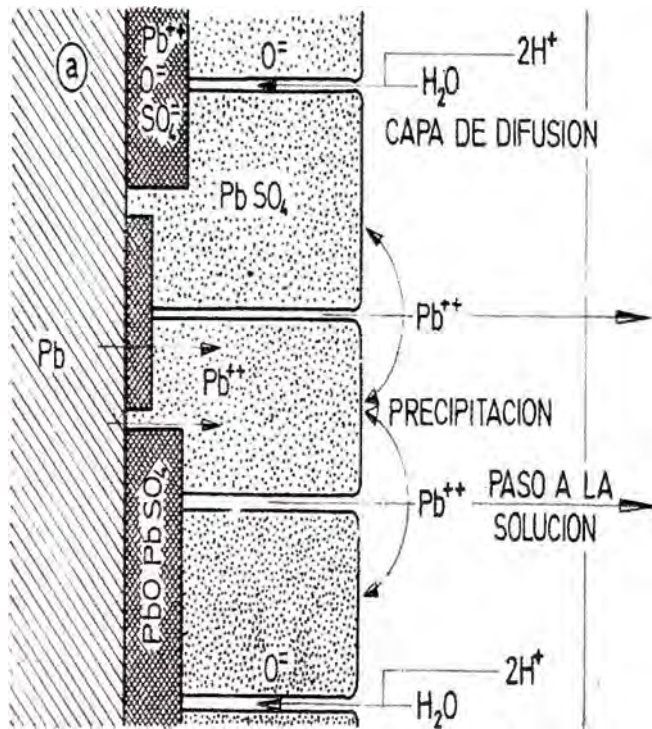
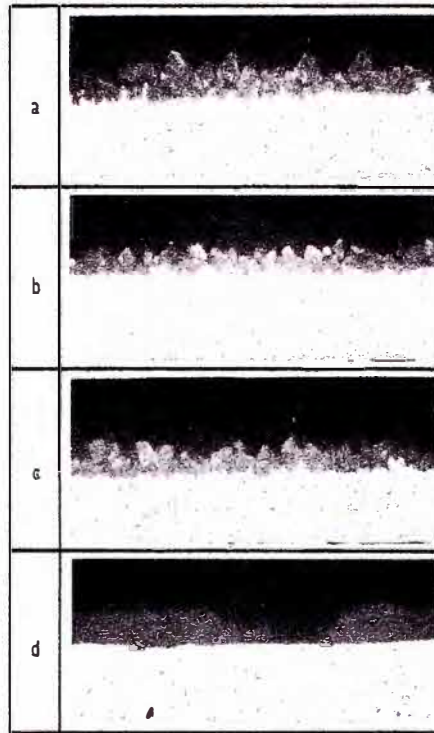


fig. 2.8.1

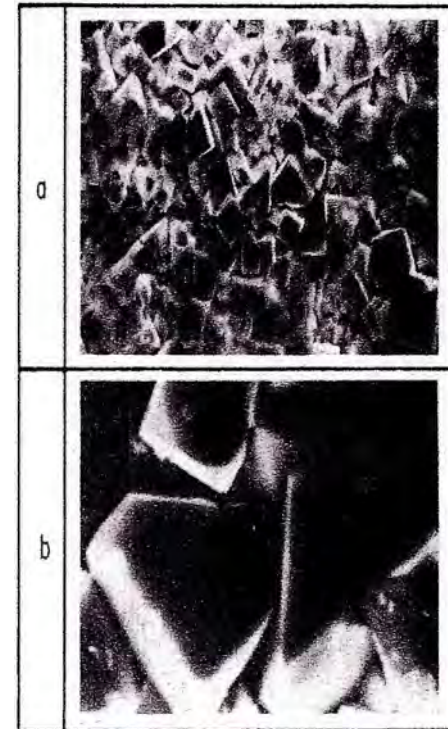
PROCESO DE OXIDACIÓN DE PELÍCULAS DE SULFATO DE PLOMO :se muestra esquemáticamente el crecimiento progresivo y la composición del depósito anódico de plomo en solución de H_2SO_4 25% , siguiendo a la formación de una gruesa capa de $PbSO_4$.



Esquema de la constitución de las capas de productos de corrosión y de la forma de ataque en las aleaciones autopasivables (aleaciones de plomo).



Corte transversal de las capas de productos de corrosión desarrollados por exposición de las aleaciones de plomo en H₂SO₄ diluido



Características morfológicas de la superficie de las capas de productos de corrosión.
Fuente: CENIM.

fig. 2.8.2

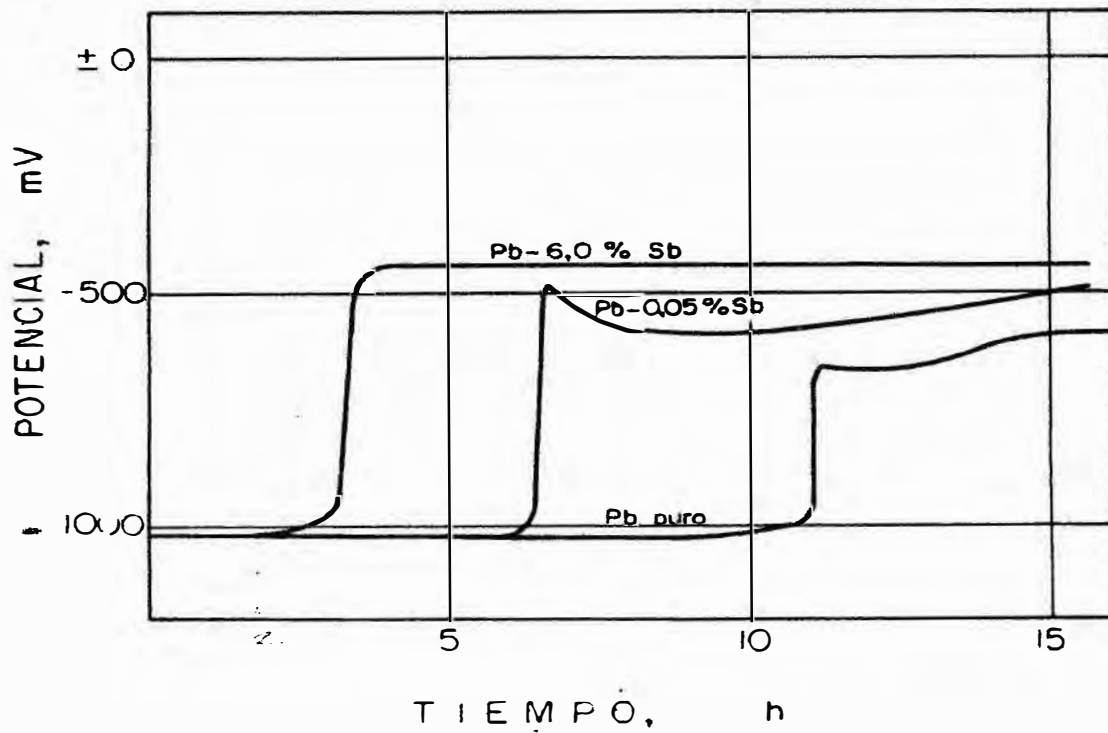


Fig. 2.8. Evolución con el tiempo del potencial de electrodos de base plomo en ácido sulfúrico al 30 %.

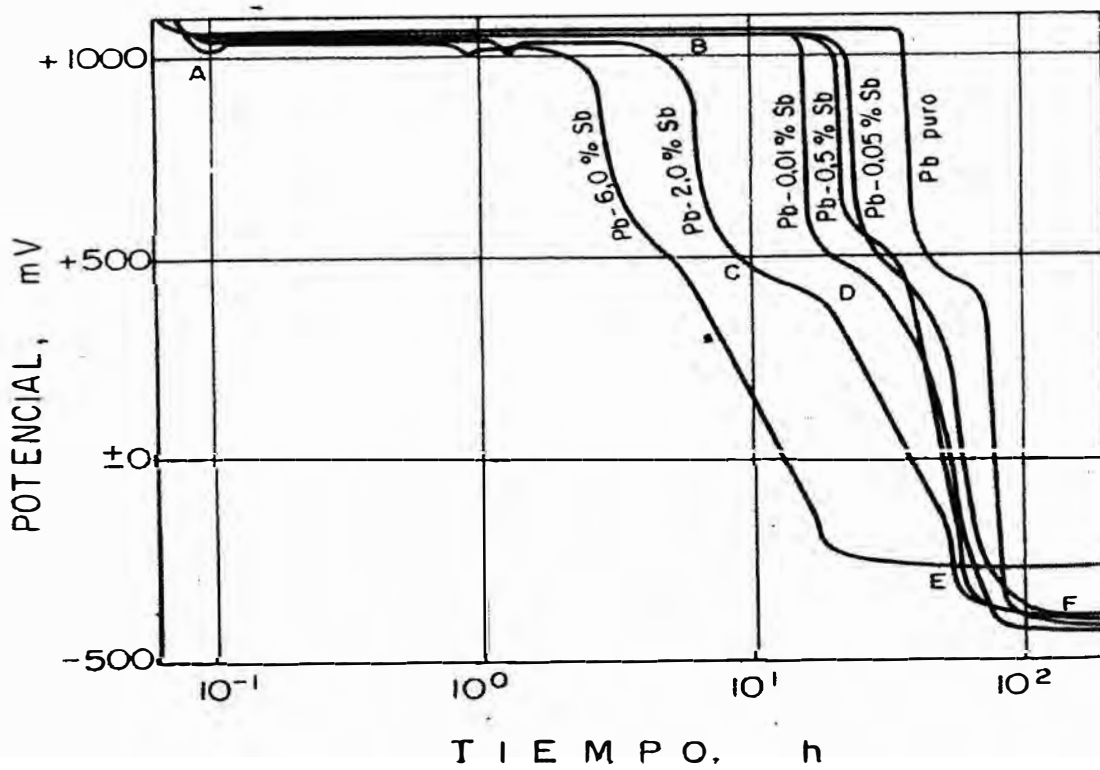


Fig. 2.8. Evolución del potencial en circuito abierto de electrodos de Pb-Sb previamente pasivados. Fuente: CENIM.

Posible evidencia para la existencia de cada pseudo-equilibrio, valores de pH_i , menores que el valor de 9.34 asumido por Ruetschi se presenta en la *tabla 2.9.1*. Sin embargo la selección de valores de pH_i no alteran cualitativamente las conclusiones de Ruetschi, y debe ser mínimo el efecto cuantitativo en los argumentos termodinámicos presentados en soporte del detallado modelo de estructuras multifase de electrodos de plomo-ácido.

Este modelo es esencialmente similar al propuesto por Pavlov y otros, pero difiere en la asignación del equilibrio determinando circuito abierto y la captura de potenciales. Así, Pavlov presentó similares argumentos termodinámicos para el caso del interior alcalino de pH 7.8 – 9.2 en H_2SO_4 1N, pero el potencial de difusión a través de la capa de $PbSO_4$ no fue considerado. El Pavlov School, también presentó una mayor detallada evidencia analítica e interpretaciones de las reacciones electródicas y probó una fina discriminación entre los roles de los sulfatos básicos de plomo.

Sin embargo se afirma que los modelos son generalmente compatibles, difiriendo principalmente en el detalle de la interpretación de los resultados experimentales.

II.8.9. EFECTO DE LAS IRREGULARIDADES GEOMETRICAS SUPERFICIALES EN LA CORROSIÓN ANODICA DE LAS ALEACIONES DE PLOMO.

Son numerosos los defectos superficiales de las piezas coladas. En muchas de ellas, se incluyen las cavidades originadas por la retirada (contracción) del material de bajo punto de fusión de los espacios interdendríticos y de los bordes de grano, grietas producidas por las tensiones desarrolladas en la solidificación, uniones frías como resultado de temperaturas demasiado bajas del molde o caldo, inclusiones de partículas del revestimiento del molde y hasta las huellas de las burbujas de gas que hayan quedado atrapadas entre el molde y la pieza colada. Además, durante la operación de desescoriado de la superficie del caldo metálico, no es posible eliminar completamente el paso de partículas de óxido dentro de la

pieza moldeada, siendo su presencia perjudicial, tanto desde el punto de vista de la resistencia mecánica como de la corrosión, en especial cuando se originan fisuras capilares. Se ha señalado que las inclusiones de cerca de 0.1 mm. representan un serio riesgo de corrosión.

Por ejemplo, la microporosidad de las rejillas coladas, es un viejo problema para los fabricantes y usuarios de acumuladores ácidos de plomo. Exámenes microscópicos de más de 2000 secciones transversales de rejilla han indicado una alta incidencia de microporosidad. Puesto que las áreas porosas están casi invariablemente conectadas a la superficie de la pieza colada, es casi seguro que muchos tipos de corrosión localizada y penetrante se inicia en tales lugares.

En cuanto al mecanismo de corrosión, es probable que dentro de una cavidad estrecha y profunda no se alcance el potencial de formación de PbO_2 protector. La naturaleza y capacidad protectora de los productos de corrosión formados durante la polarización anódica del plomo en ácido sulfúrico varía con el potencial. Se ha comprobado experimentalmente que la velocidad de corrosión desciende de manera drástica cuando la superficie metálica se recubre de. En cambio a potenciales menores en los que tiene lugar la formación de $PbSO_4$, PbO ó mezclas de productos de corrosión divalentes y tetravalentes, $PbSO_4$, PbO , PbO_2 ó $PbSO_4$, PbO_2 , las velocidades de corrosión son considerablemente mayores.

Finalmente señalaremos que las heterogeneidades geométricas imponen una distribución anormal de la densidad de corriente, de manera que la que llega al fondo del defecto puede ser insuficiente para formar el óxido protector. También parece factible que los productos de corrosión, de mayor volumen que el metal consumido, produzcan un efecto adicional de cuña, tendente a mantener abierta la grieta, favoreciendo así al progreso de la corrosión.

PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. PROCESOS DE FUNDICIÓN Y FABRICACIÓN DE ALEACIONES DE PLOMO.

III.1.1. MATERIALES Y EQUIPOS:

Horno de crisol (gas propano).

Horno eléctrico cilíndrico RELES, con controlador-indicador automático de temperatura (20-1200 °C), Diámetro interior = 98 mm, altura = 620 mm.

Termocupla DEGUSSA, tipo "K", termopar *NiCr-Ni*, T_{máx.} 1200 °C. funda exterior de acero inoxidable 316.

Indicador digital de temperatura LEKO.

Crisoles de acero inoxidable 304, diámetro: 70 mm, altura :125 mm, espesor de pared : 4 mm.

Agitador de acero inoxidable de paletas, diámetro de giro = 32 mm.

Molde cónico de grafito y lingotera trapezoidal de hierro fundido.

Tenaza metálica para crisol.

Moldes de acero comercial maquinado.

Crisoles de grafito (MORGANITE).

ALEANTES:

Pb = 99.99 % (proporcionado por ZINSA).

Ca = 99.50 % (proporcionado por ZINSA).

Al = 99.47 % (Riedel - deHaën).

Sn = 99.85 % (Riedel - deHaën).

Sb = 99.80 % (Riedel - deHaën).

Ag = 99.50 % (FIGMM

III.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Se evaluaron diversas estrategias y métodos de fundición para obtener las diversas aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias programadas. En un principio se optó por elaborar directamente (sin uso de “masters”) las aleaciones plomo-calcio-estaño, sin embargo, las concentraciones de calcio obtenidas diferían fuertemente del programado.

Para un mejor control del proceso de fundición y aleación utilizamos para casi todos los casos el horno eléctrico, pese a que su velocidad de calentamiento a la carga es lento, (esto dificultó una rápida recuperación de temperatura, en la etapa posterior a cada adición de aleantes a la fundición).

III.1.3. PREPARACIÓN DE ALEACIONES MADRE DE PLOMO-CALCIO.

a. CONDICIONES OPERATIVAS:

Fundición y adición de aleantes al medio ambiente, no se utilizaron atmósferas inertes.

Calentamiento por resistencias eléctricas, velocidad moderada,

Acceso de aire atmosférico restringido por compuertas corredizas manualmente, presentes en la base inferior y superior del horno cilíndrico.

Máxima temperatura de trabajo del horno 1100 °C.

Moldes metálico y de grafito, secados en horno.

Los aleantes y el metal base totalmente secos, en forma de granallas

Recipiente con abundante agua fría para enfriamiento rápido.

Sistema especial de adición de aleantes.

b. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Se programaron dos concentraciones objetivo, para aleaciones madre:

- i) 0.8 % en peso de calcio , y
- ii) 0.2 % de calcio

III.1.3.1. ALEACIÓN MADRE DE COMPOSICIÓN 0.80 % Ca en peso:

A. REACTIVOS:

Plomo metálico en granallas, T° fusión = 327 °C. cantidad = 1500 g.

Calcio metálico en trozos pequeños, $T^{\circ}f$ = 851°C. cantidad = 14.5 g.

Aluminio metálico en lámina delgada, $T^{\circ}f$ = 660 °C. cantidad = 0.30 g.

B. PROCEDIMIENTO DE ALEACIÓN:

1. Se deja calentar el horno eléctrico hasta aproximadamente 400 °C con las compuertas cerradas, luego, se coloca el crisol con la carga de plomo y se calienta con la compuerta cerrada, prefijando en el controlador un calentamiento rápido hasta 1000 °C.
2. El calcio metálico se envuelve con la pequeña lámina de aluminio y se coloca en la campana de adición con canastilla tipo malla y brazo largo (de acero inoxidable). De este modo, queda listo para sumergirlo en el metal fundido.
3. Cuando el indicador muestra una temperatura de 1000 °C, se abre la compuerta superior y se sumerge toda la carga, se deja en esta posición y se cierra la compuerta por aproximadamente cinco minutos. Luego, se abre agita cuidadosamente con la misma varilla durante cuatro minutos.
4. De inmediato se procede al colado en los moldes, el molde metálico se sumerge íntegro en agua fría. Para el caso del molde de grafito, se extrae la probeta y se sumerge también en agua fría.
5. Se retiran las aleaciones obtenidas y se codifican pues se extraerán muestras para el respectivo análisis químico y metalográfico.

C. OBSERVACIONES:

- En este caso fue necesario separar el aleante calcio en dos porciones similares que se adicionaron sucesivamente, en intervalo de cinco minutos en distintas campanas de adición. Esto se evitará con el uso de mayores volúmenes de fundición.
- Al interactuar el calcio metálico y el plomo fundido, la reacción es violenta generándose un fuerte burbujeo y proyecciones fuera del crisol en regular cantidad. Se observa un fuerte resplandor amarillo claro y abundante humo blanco en los instantes iniciales de la interacción.
- La agitación consiste en un movimiento circular cuidando no perturbar demasiado la capa superior y tratando al máximo homogenizar la fundición.
- La velocidad de calentamiento del horno es moderada, sería ideal un sistema más rápido. Además, se verificó una diferencia relativa de aproximadamente 40 °C en la temperatura en la fundición y el que se lee en el indicador-controlador. Esto motivó un calentamiento hasta valores de 1000 – 1050 °C .
- Se forma una escoria terrosa coloreada de amarillo, verde claro y naranja durante las adiciones y al agitar; además, dependiendo de una adecuada y oportuna adición del calcio, una escoria gris abundante esponjosa que se redisuelve difícilmente, se extrajo porciones de la misma para análisis por difracción de rayos X, (Ver resultados).
- Se adicionó 20 % en exceso de aleante, para compensar pérdidas por oxidación.

D. RESULTADOS:

Reporte del Laboratorio de Análisis Químico, concentraciones obtenidas:

- a. Muestra molde metálico 0.60 % en peso de calcio.
- b. Muestra molde grafito 0.59 % en peso de calcio.

RENDIMIENTO: Concentración programada : 0.8 % en peso de calcio

$$R = (\text{peso calcio útil/peso calcio total adicionado}) * 100$$

$$R = (9.054/14.5) * 100 = 62.44 \%$$

III.1.3.2. ALEACIÓN MADRE DE COMPOSICIÓN 0.2 % en peso:

El procedimiento es similar al caso anterior y aquí la adición de todo el calcio es en una sola etapa y se aprecia la formación de menor cantidad de escoria final.

A. REACTIVOS:

- Plomo metálico en granallas, $T^{\circ}f = 327^{\circ}C$. cantidad = 1500g
- Calcio metálico en trozos pequeños, $T^{\circ}f = 851^{\circ}C$, cantidad = 3.2 g.
- Aluminio metálico en lámina delgada, $T^{\circ}f = 660^{\circ}C$, cantidad = 0.3 g.

B. RESULTADOS:

Reporte del Laboratorio de Análisis Químico, concentración obtenida:

- Concentración obtenida : 0.195 % en peso de calcio.
- Concentración programada : 0.20 % en peso de calcio

C. RENDIMIENTO:

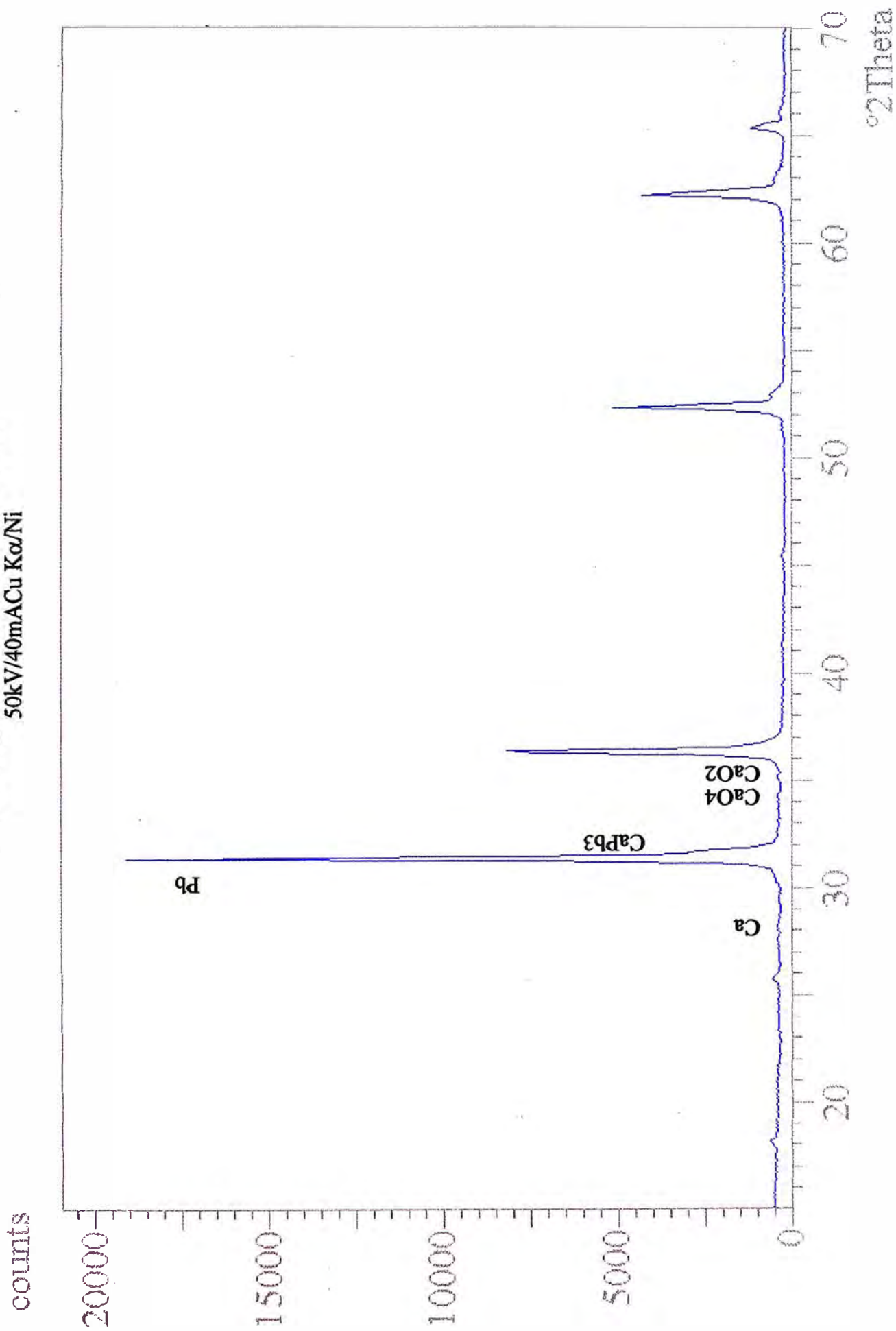
$$R = (2.93 / 3.20) * 100 = 91.56 \%$$

III.1.3.3. EL PROBLEMA DE MANTENER LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN LAS ALEACIONES

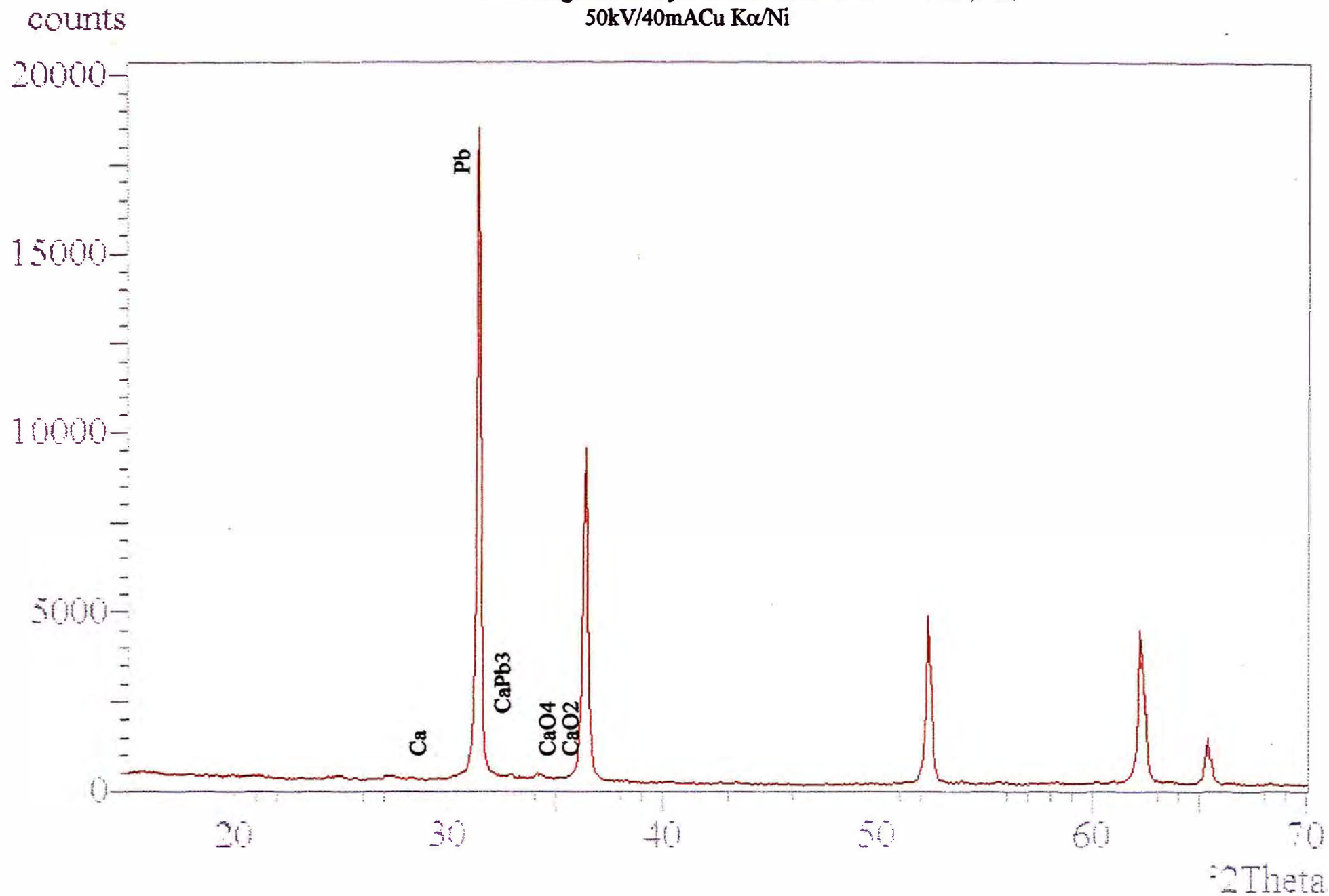
El calcio tiene la tendencia a oxidarse preferentemente durante las operaciones de aleación, concentrándose sus óxidos en las escorias. Esto representa una fuerte pérdida y resulta en un bajo rendimiento como elemento aleante. Cada fenómeno es particularmente serio si uno analiza el bajo contenido de calcio en las aleaciones industriales, con frecuencia menores que 0.1% en peso.

El conocimiento de los factores relacionados a la cinética de esta oxidación preferencial de calcio es necesario, en el sentido de evitar el problema. Con este fin, una investigación fue realizada por Gonzales (12). Sobre las influencias de la temperatura de moldeo y la composición de la atmósfera en la estabilidad de las aleaciones Pb-Ca. Una interesante conclusión de este trabajo fue que si la

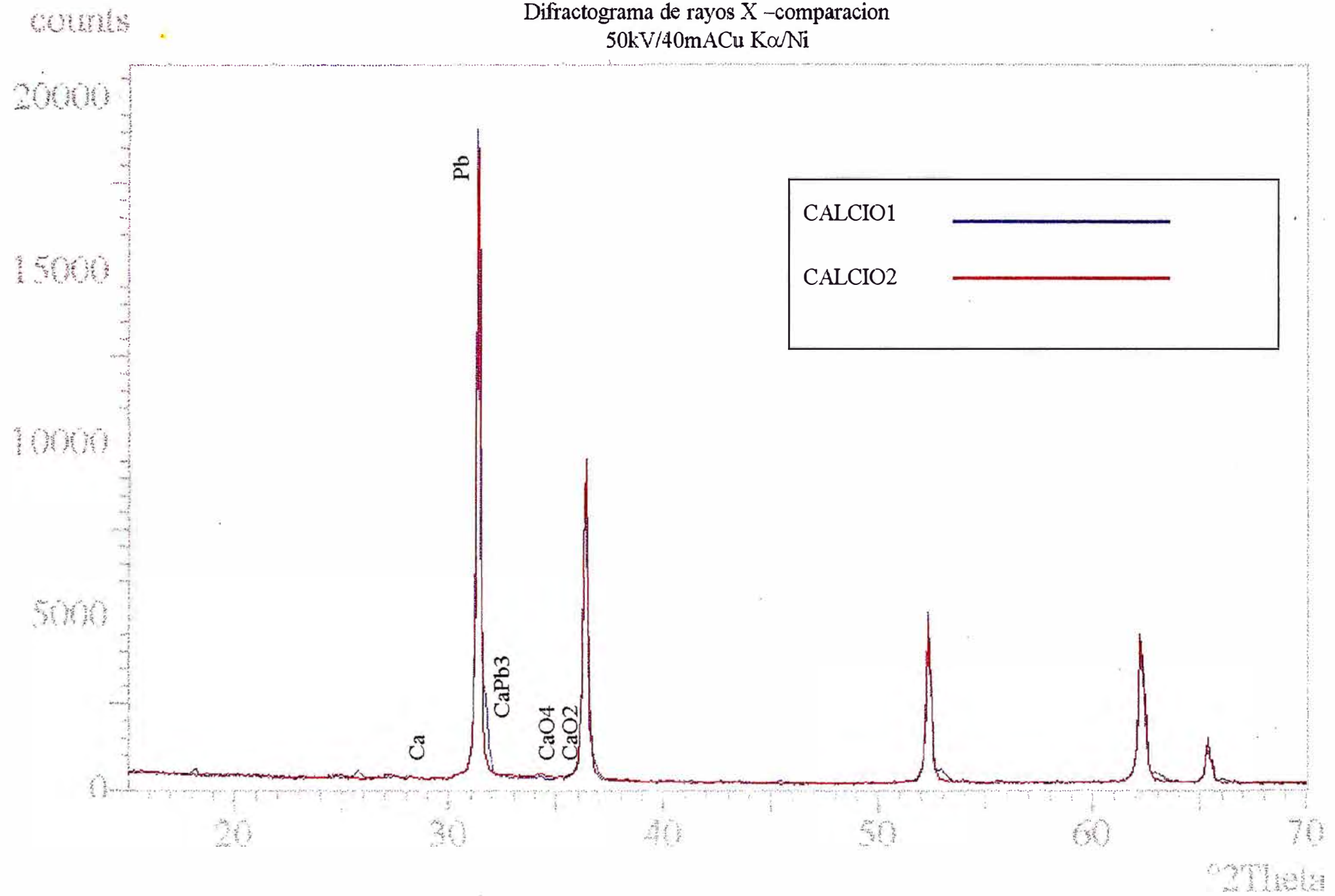
Difractograma de rayos X -Muestra Calcio 0.5% Ca
50kV/40mA Cu K α /Ni



Difractograma de rayos X -Muestra Calcio2 c. 2% Ca
50kV/40mACu K α /Ni

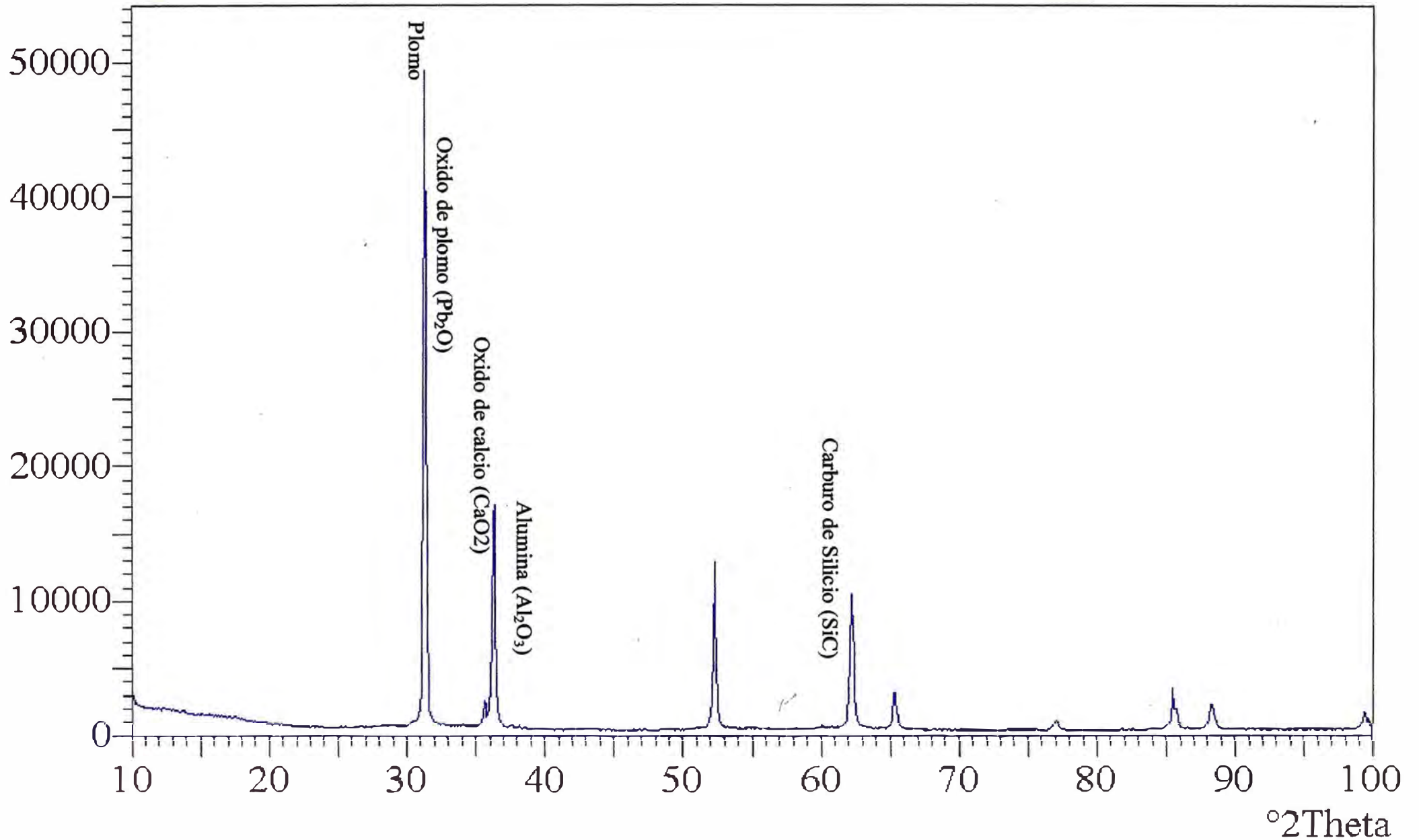


Difractograma de rayos X –comparacion
50kV/40mACu K α /Ni



Difractograma de rayos X -Muestra Escoria de plomo
50kV/40mA
Cu K α /Ni

counts



temperatura no es demasiado alta, la velocidad de oxidación de la fundición Pb-Ca es muy bajo. Así mismo, existen algunos otros factores secundarios que tienden a influenciar en importantes pérdidas de Ca, una de las cuales se presentan con frecuencia en la práctica cuando se moldean aleaciones Pb-Ca.

También Feliu (12), encaró este problema en atención a la producción en laboratorio de probetas de aleación Pb-Ca de composición perfectamente controlado. Fundamentó que el principal decremento en el contenido de Ca tiene lugar justo durante la solidificación.

III.1.4. PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE PLOMO-CALCIO-ESTAÑO:

OBJETIVO: obtener aleaciones de composición Pb-0.08 % Ca -2 % Sn.

Debido a la moderada concentración del calcio en la aleación, optamos por el uso de las “aleaciones madre” obtenidas y la adición de estaño en la etapa final del proceso.

A. REACTIVOS:

- | | |
|--|-------------------|
| - Plomo metálico en granallas, | cantidad: 1160 g. |
| - Estaño metálico en granallas, | cantidad: 31 g |
| - Aleación madre Pb-0.6%Ca, trozos pequeños, | cantidad: 250 g |
| - Aleación madre Pb-0.4%Al, | cantidad: 125 g. |

B. PROCEDIMIENTO:

1. El plomo puro se funde y calienta hasta 400 °C, desescorrear si es necesario.
2. Añadir la aleación madre de plomo-aluminio, dejar fundir y luego agitar lentamente. Dejar en reposo e iniciar el calentamiento hasta 650 °C.
3. Al llegar a los 650 °C, añadir la aleación madre plomo-calcio y agitar cuidadosamente, la fundición, dejar reposar y calentar hasta 520 °C.
4. Con una campana de adición, adicionar el estaño en pequeñas granallas, dejar fundir por unos minutos y luego agitar cuidadosamente durante cuatro minutos.

5. proceder a colar en lingoteras trapezoidales de metal, los cuales se sumergen de inmediato en un recipiente con agua fría.

C. RESULTADOS:

El reporte de laboratorio indica la siguiente composición química:

Calcio	0.06 % en peso.
Estaño	1.323 % en peso.

Concentración programada : 0.08% en peso de calcio.
2.0 % en peso de estaño.

RENDIMIENTO:

CALCIO: $R = (0.9588/1.5) * 100 = 64 \%$.

ESTAÑO: $R = (20.745/31) * 100 = 66.9 \%$.

III.1.5. PREPARACIÓN DE ALEACIONES PLOMO-PLATA:

OBJETIVO: obtener aleaciones de composición Pb - 0.8 % Ag.

A. REACTIVOS:

Plomo metálico en granallas, cantidad: 1400 g.

Plata metálico en lámina, cantidad: 11.578 g.

B. PROCEDIMIENTO:

1. Se deja calentar el horno eléctrico hasta aproximadamente 400 °C con las compuertas cerradas, luego, se coloca el crisol con la carga de plomo y se calienta con la compuerta cerrada, prefijando en el controlador un calentamiento rápido hasta 1000 °C.
2. Se colocan las pequeñas láminas de plata en la campana de adición. Se verifica la temperatura, y al llegar a los 1000 °C se retira la compuerta y se sumerge de inmediato la campana por 5 minutos. Luego, agitamos bien para homogenizar la aleación.

3. Finalmente a 990 °C se retira el crisol y se procede a colar en los moldes, los cuales se sumergen en agua fría.

C. RESULTADOS:

Reporte del laboratorio de análisis químico.

Concentración obtenida 0.69 % en peso de plata.

RENDIMIENTO:

$$R = (9.73/11.578)*100 = 84 \%$$

III.2. METALOGRAFÍA :

III.2.1. INSTRUMENTAL:

PULIDORAS GIRATORIAS, de 10 velocidades. Buehler Ltd. Metallurgical Apparatus. USA. 220 V, CV = 60 W, 10.5 A, HP=1.

EQUIPOS DE DESBASTE GIRATORIO, de 2 velocidades, para lija circular. Buehler Ltd. HP= 1/3, 115 V, RPM=1140/570.

MESAS DE PULIDO, para lijas de carburo de silicio, Buehler Ltd.

MICROSCOPIOS METALOGRAFICOS. Carl Zeiss J.6 V, 50/100W.100X-800X

MICROSCOPIO METALOGRAFICO. Carl Zeiss Jena, con cámara fotográfica. 100X - 600X.

BRIQUETAS PARA ANÁLISIS, fabricados con: resina poliester, cobalto al 6%, peróxido de MEK. Mezcla con endurecimiento en frío.

III.2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Para los ataques se utilizaron los siguientes reactivos:

<u>Reactivos</u>	<u>composición</u>	<u>observaciones</u>	<u>usos</u>
A. ácido acético glacial	3 partes	atacar por inmersión,	plomo puro y
H_2O_2 (30%)	1 parte	durante 6 – 15 seg.	aleaciones <i>Pb-Ca</i>
B. ácido acético glacial	3 partes	atacar por inmersión,	proporciona
HNO_3 concentrado	4 partes	durante 4 – 30 seg.	excelentes
H_2O destilada	16 partes	40 °C, usar algodón	fotografías.
C. ácido perclórico	60 ml	ataque electrolítico	plomo puro
H_2O destilada	40 ml	cátodo de platino.	y aleaciones.

Debido a la baja dureza y fácil deformación del plomo y aleaciones (respecto a otros metales industriales), las preparaciones para el examen metalográfico debe ser muy meticuloso, pues, el plomo se caracteriza por presentar las mayores dificultades para este examen. Los procesos de desbaste y pulido y ataque químico con resultados óptimos, requieren una técnica depurada en la manipulación del material.

Los resultados obtenidos en este proceso de análisis, reporta importantes detalles del ordenamiento y características de las fases presentes en las aleaciones, datos que sumados a los reportes de análisis químico y algunos difractogramas, posibilitan el análisis e interpretación de las microfotografías obtenidas de las aleaciones, y que se presentan como parte de los resultados experimentales.

III.3. OBSERVACIONES:

Para obtener las aleaciones madre de plomo-calcio se requieren altas temperaturas de trabajo, principalmente durante la adición del calcio. Experimentalmente se han evaluado fuertes pérdidas de calcio debido a la

formación de excesivas cantidades de escoria, para prolongados periodos de trabajo a altas temperaturas.

- A las pérdidas de calcio por oxidación se adicionan la pérdidas por segregación durante la solidificación de la aleación. La excesiva pérdida por segregación, se reduce enfriando rápidamente el material y provocando que un gran porcentaje de calcio quede atrapado en el material.
- Es importante tener en cuenta que durante el almacenamiento de las aleaciones “masters” al ambiente, la humedad tiende a condensar en la superficie de los lingotes y posteriormente, durante la refundición este factor incrementará considerablemente la oxidación y pérdida del calcio durante la aleación.
- El análisis de los factores de Hume-Rothery y de los diagramas de fases para las aleaciones, representan una excelente referencia para evaluar la solubilidad y fases presentes en las aleaciones binarias. Nuestras estrategias de aleación se basaron en gran parte en estos estudios.
- Para todos los casos se utilizaron crisoles de acero inoxidable SAE 304 y al verificar la concentración de hierro en las aleaciones se obtuvieron muy bajas concentraciones ($2 - 3 * 10^{-4}$ % en peso). La industria de aleaciones de plomo emplea crisoles de hierro comercial y hierro fundido, y no reporta contaminación fuera del límite máximo. El fundamento de esto se obtiene al analizar el diagrama de fases Pb-Fe (anexoE, *fig. E-8*), donde se comprueba que la solubilidad del hierro en plomo es casi nulo.
- Se ha comprobado experimentalmente la gran utilidad de las aleaciones “masters” para la fabricación de aleaciones ternarias y cuaternarias, pues, facilita los procesos de aleación y reduce la temperatura de trabajo.
- Los rendimientos obtenidos para los elementos aleantes en el horno eléctrico son buenos y los procesos de aleaciones se facilitaron, respecto a los trabajos en el horno de crisol, que requiere instrumental adicional y personal de apoyo.
- Las aleaciones madre de *Pb-Al* se utilizaron básicamente para reducir las excesivas pérdidas de calcio en la fundición. El aluminio forma una delgada capa superficial que protege a la fundición del oxígeno presente en el aire.

- Para verificar la composición química de la aleación y las fases presentes en la misma, se realizó el análisis químico instrumental y difracción de rayos-X, obteniéndose:

a. ANALISIS DE LA ESCORIA DE ALEACIÓN *Pb-Ca*: La muestra se extrajo a 750 °C. El difractograma de la escoria reporta la existencia de:
Pb, Pb₂O, CaO₂

b. ANÁLISIS DE PROBETAS DE ALEACIÓN *Pb-Ca*: aleación *Pb-0.59%Ca*. El difractograma reporta la existencia de:
Pb, CaPb₃, Ca, CaO₂, CaO₄

III.4. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

III.4.1. INSTRUMENTAL:

- Rectificador de corriente
- Potenciostato Wenking POS73 – Gerhard Bank Elektronik, Germany.
- Graficador Hewlett Packard 1015 B. X, Y recorder.
- Potenciostato Pine Instruments Electr.USA, con interfase para toma de datos análoga digital - P.C.
- Multímetros digitales.
- Equipo para Análisis por Difracción de Rayos X. X-pert Phillips.
- Microscopio Electrónico de Barrido. Hitachi,
- Microscopio Metalográfico, Carl Zeiss Jena.
- Electrodo de Calomel.

III.4.2. MATERIALES Y REACTIVOS :

- Electrodo de Calomel.
- Capilar de Luggin.
- Electrodo auxiliar de Platino
- Pastillas magnéticas.
- Celda de pasivación de vidrio (diámetro 180 mm, altura 70 mm)

- $CoSO_4 (II).7H_2O$. al 98%. máx:(0.005Pb, 0.005Fe, 0.20Ni, $0.05SO_4^-$).
- H_2SO_4 concentrado. al 93.2 % Wt, densidad = 1.835.
- Agar-agar.
- Na_2SO_4 .
- H_2O desionizada.
- $KMnO_4$
- Electrodo de trabajo de diversos, briqueteadas en resina poliéster y con alambre conductor de cobre, poseen un área expuesta de 1 cm^2 .
- Puente salino-capilar de Luggin, de *agar-agar* / Na_2SO_4 .

III.4.3. SISTEMA ELÉCTRICO-ELECTRONICO:

- Rectificador de corriente.
- Conexión de celda en serie.
- Durante la pasivación las probetas se conectan en paralelo (ánodos).
- Varilla de platino de 15 cm. conectado al polo negativo (cátodo)
- Multímetro acoplado para el control de la intensidad de corriente alimentada al sistema.

III.4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

III.4.4.1. PREPARACION DE LOS ELECTRODOS:

- a.1. Las diversas probetas de plomo aleado, se acoplan un extremo de cable conductor aislado. Luego, se coloca a un molde adecuado y se briquetea con resina poliéster dejando expuesto un área metálica de 1 cm^2 .
- a.2. finalizado el endurecimiento de la resina, se extrae del molde y se prepara la superficie libre, mediante diversos pulidos que tienen el objetivo de dotarlos de una superficie plana y uniforme.
- a.3. Se verifica el adecuado contacto en la zona de unión de la probeta y cable conductor.

III.4.4.2. INSTALACIÓN DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO:

En una celda de vidrio conteniendo la solución electrolítica, se colocan los tres electrodos que luego serán conectados a los acoples electrónicos del potencióstato. El sistema consiste de:

- Solución de ácido sulfúrico 6 M. Temperatura ambiente (Aprox. 25 °C).
- Electrodo de trabajo, el electrodo preparado con la aleación.
- Electrodo de Calomel Saturado (ECS) / puente capilar de Luggin, *Agar-agar- K_2SO_4* .
- Electrodo auxiliar de platino.

III.4.4.3. PROCESO DE PASIVACIÓN DE PROBETAS:

- Las probetas briqueteadas en resina y con 1 cm^2 de área de exposición, se pulen con lijas finas para metalografía (p500C, p1000B).
- Se comprueba la correcta conexión eléctrica en las probetas y en el sistema electrónico exterior a la celda de pasivación. Luego, se acoplan las probetas y el contacto anódico de platino. La conexión exterior es en serie y las probetas se conectan en paralelo.
- Se añade la solución electrolítica (a temperatura ambiente) y se deja interactuar por una hora. Al final del cual, se activa el rectificador de corriente y se regula la intensidad de corriente de alimentación al sistema. Es normal que en las primeras horas se presente una relativa inestabilidad, por lo que es importante, corregir frecuentemente en torno al valor establecido.
- El tiempo necesario de pasivación, dependerá de la densidad de corriente aplicado a las probetas, se ha establecido el siguiente esquema, en base a los experimentos y resultados:
 - 1) si, $i = 1$ a 2 mA/cm^2 , entonces pasivar de 144 a 192 horas.
 - 2) si, $i = 5$ a 10 mA/cm^2 , entonces pasivar de 72 a 96 horas.
 - 3) si, $i = 20$ a 30 mA/cm^2 , entonces pasivar 48 horas.

Se ha establecido experimentalmente que el espesor y características de la película pasivante depende directamente de la densidad de corriente aplicado a la superficie metálica y el tiempo de exposición a la misma. Definitivamente, estos parámetros son fundamentales para la calidad de la película pasivante y los mejores resultados se han obtenido para el caso 2, indicado anteriormente.

- Finalizado el proceso de pasivación, se verifica que el potencial presente en cada probeta es ligeramente distinto a los otros, pero, al transcurrir el tiempo las diferencias se hacen más marcadas. No se aprecian cambios físicos en la película protectora para todos los casos.

III.4.4.4. BARRIDO POTENCIODINAMICO:

- Se prepara la solución electrolítica con el agente químico respectivo en un vaso de 150 ml, a temperatura ambiente y con la pastilla magnética de agitación.
- Se realizan las conexiones eléctricas establecidas y se incorporan los tres electrodos al vaso, en todos los casos, el electrodo de referencia se conecta mediante un puente salino cuyo extremo inferior (capilar) se coloca tan cerca de la superficie metálica como sea posible (sin dañar la película).
- Se activa el software para la toma de datos en el PC y se activa el potenciostato. El primer paso consiste en determinar el potencial de reposo del electrodo de trabajo y verificar su estabilidad en el tiempo.
- Se han establecido previamente las condiciones para los barridos potenciométricos:
 1. Velocidades de barrido = 0,4 ; 0,75 ; 2,0 ; 5,0 ; 10 mV/s.
 2. Rango de trabajo, que indica el valor de conversión de voltios a mA, se parte de un valor inicial de 10 ó 100 mA/V (adecuado a las condiciones del experimento), y posteriormente se incrementará de ser necesario, es importante verificar el punto exacto donde se efectúa el cambio durante el barrido.
 3. Las temperaturas de trabajo para todos los casos es la del ambiente.

4. La agitación es moderada antes de iniciar el proceso, para homogenizar la solución y luego se desactiva por inconvenientes encontrados para nuestras determinaciones.
- Identificado el potencial de reposo del electrodo de trabajo, se ingresa este valor, que servirá como punto de partida del barrido en sentido anódico, luego, se efectúan los barridos cíclicos en ciertas regiones y finalmente se dirige el barrido hacia la zona catódica.
 - Es fundamental, vigilar que el proceso se desarrolle en el rango prefijado, en caso de exceder este valor inicial el equipo emitirá la señal de advertencia y de inmediato debe incrementarse hasta que desaparezca esta señal. De no ejecutarse esta acción el potencioestado será dañado.
 - Finalizados las secuencias de barrido se detiene y desconecta el sistema del potencioestado, se codifica y almacena en el PC el registro de datos obtenidos.

■I.4.5. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LAS ALEACIONES DE PLOMO EN ACIDO SULFURICO.

El estudio de los desarrollo de los fenómenos de corrosión electroquímica en las aleaciones de plomo, es fundamental para lograr mejoras en su aplicación industrial y sobre todo, incrementar el tiempo de vida útil manteniendo óptimas sus principales propiedades.

Las curvas de polarización obtenidas para las diversas aleaciones de plomo, buscan describir su comportamiento, estabilidad y resistencia en la solución de ácido sulfúrico. Parte del estudio se basa en comparaciones entre el comportamiento del plomo puro y las diversas aleaciones en diferentes pruebas que modifican importantes parámetros experimentales.

Los experimentos se desarrollaron en dos condiciones físicas muy diferenciadas para las probetas:

- ELECTRODOS SIN CAPA PASIVANTE.
- ELECTRODOS CON CAPA PASIVANTE.

Los gráficos obtenidos para cada caso se muestran en las figuras adjuntas (ANEXO B.1).

III.4.5.1. ATAQUE A ELECTRODOS SIN CAPA PASIVANTE:

Para estos casos, se utilizaron electrodos recién pulidos en lija metalográfica muy fina (P 1000 B). Las velocidades de barrido potenciométrico son relativamente bajas (0,4; 0,75; 2,0 mV/s. En un rango de barrido que se extiende de la región de evolución de hidrógeno (- 850 mV./ ECS) a la región de evolución de oxígeno (+ 1800 mV./ECS). En un proceso que consiste en dos barridos cíclicos completos a velocidad de barrido constante, para cada caso.

III.4.5.1.1. BARRIDO EN SENTIDO ANODICO:

El proceso se inicia a – 850 mV, con abundante evolución de hidrógeno de la superficie de la probeta, la reacción disminuye al incrementarse progresivamente el potencial y cesa totalmente al cruzar el eje de ordenadas y situarse en la zona anódica, en esta etapa, la intensidad de corriente se incrementa rápidamente y al llegar un punto máximo (i_p) decrece rápidamente hasta quedar prácticamente constante (zona pasiva) tendencia que se mantiene hasta llegar a valores de superiores a 1900 mV. A partir del cual, nuevamente se incrementan los valores de intensidad de corriente de manera acelerada (zona transpasiva).

La máxima intensidad del pico de corriente anódico para la reacción $Pb/PbSO_4$, esta reacción de pasivación fue afectado de alguna manera por parte del elemento aleante (oxidación). Al sobrepasar el pico del potencial de pasivación, normalmente se espera una estabilización en los valores de corriente, sin embargo, al analizar los gráficos obtenidos, se observan pequeños picos y puntos que establecen una cierta irregularidad en la línea de barrido, (este fenómeno es más evidente a bajas velocidades de barrido). Es posible establecer una relación de este efecto con un proceso paralelo de oxidación del elemento aleante y de posibles compuestos transitorios presentes en la película pasivante en formación.

A potenciales superiores a 1900 mV. el rápido incremento de la intensidad de corriente se debe en gran parte a la descomposición de las moléculas de agua, además, a la reacción de oxidación $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$.

III.4.5.1.2. BARRIDO EN SENTIDO CATODICO:

Al concluir el barrido anódico para valores próximos a 2100 mV y al iniciar el descenso también se inicia el barrido catódico. En general, se obtiene un comportamiento muy similar para todos los casos, el pico catódico superior, cuyo origen se debe al grado de oxidación a que es sometido la película formada en la etapa anódica. Este pico catódico representa a la reacción de reducción del tipo $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, además, también está asociado a un proceso de desorción del exceso de oxígeno y a fenómenos de descarga de otros compuestos presentes en la película.

Es importante anotar que si el barrido anódico previo llega justo al punto de inicio de la zona transpasaiva, y desde este valor se inicia el barrido catódico, no se formará el pico mencionado anteriormente. En caso contrario, si sobrepasamos largamente el valor transpasaivo, de seguro, se formará un pico directamente proporcional a esta magnitud.

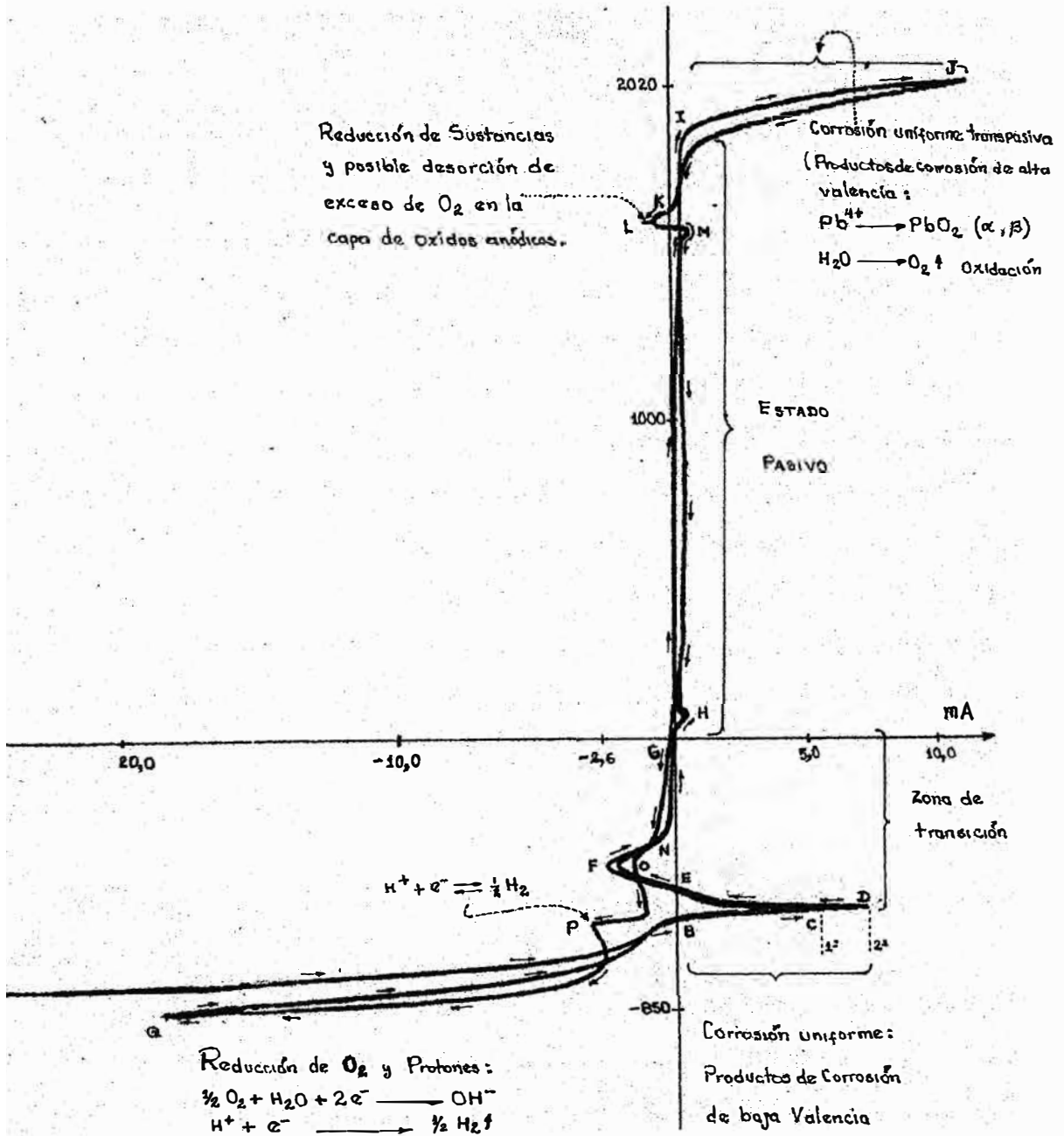
III.4.5.1.3. OBSERVACIONES:

- Los barridos en zona anódica evidencian que los elementos aleantes reaccionan a potenciales inferiores al potencial de transformación $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$. Y pueden continuar reaccionando en forma paralela a la formación de PbO_2 , en relación a su concentración.
- Las aleaciones de plomo sumergidas en la solución ácida, sufren al principio un ataque intenso. Lo cual se evidencia en los elevados valores de intensidad de corriente registrados al iniciar el barrido. Esto crea sobre la superficie de la probeta un grado de sobresaturación que genera la aparición de un gran

número de núcleos de cristalización. A continuación se inicia la precipitación en masa de sulfato de plomo por toda la superficie.

- Para una probeta sumergida en el electrolito, la pasividad se manifiesta por un brusco ennoblecimiento del potencial, esto se alcanza cuando los núcleos de cristalización y formación de sulfato de plomo entran en contacto y crean una película protectora.
- El proceso de corrosión una vez iniciado, puede proseguir de dos formas diferentes:
 1. Con el paso iones Pb^{++} a la solución.
 2. Con la precipitación del $PbSO_4$ sobre la probeta.
 - * En el primer caso a medida que la concentración de la solución se acerca a la de saturación, paralelamente se reduce la velocidad de corrosión.
 - * Una vez alcanzada la saturación la única forma de que el ataque continúe es a través de un engrosamiento de la capa de $PbSO_4$.
- Pese a que todas las aleaciones de plomo se comportan favorablemente frente a soluciones de ácido sulfúrico, sin embargo, queda latente la posibilidad de que el efecto de las pilas locales (intergranulares) pueda incrementar y agravar el ataque corrosivo.
- La medida del potencial libre del electrodo de trabajo, permite hacer ciertas conclusiones, respecto a que si se encuentra en estado activo o pasivo. Interpretaremos que para potenciales suficientemente negativos (debajo de $-450 \text{ mV} / \text{ECS}$) se encuentra en estado activo, para valores suficientemente positivos (superiores a $+200 \text{ mV} / \text{ECS}$) se encontrará en estado pasivo. Este es el método electroquímico más simple para distinguir rápida y terminantemente entre los tipos de ataque a las aleaciones de plomo en soluciones de H_2SO_4 .

CURVA DE POLARIZACIÓN (BARRIDO POTENCIOMETRICO)



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.06Ca-1.5Sn; laminado y sin pasivar

Velocidad de barrido: 0.75 mV/s

Factor de corriente 100 mA.V

Potencial de reposo : -90 mV

Tiempo total : 210 minutos

Solución electrolítica : H₂SO₄ 30% + CoSO₄ 100 ppm.

III.4.5.2. ATAQUE A ELECTRODOS CON CAPA PASIVANTE:

III.4.5.2.1. PRE-TRATAMIENTO ANODICO:

Las densidades de corriente utilizadas en este proceso, son suficientemente altos para formar y mantener una película protectora de PbO_2 sobre la superficie de las aleaciones de base plomo.

Los electrodos de trabajo, se instalan en la celda con la solución ácida y el agente químico específico. En este proceso, las principales variables son, el tiempo de pasivación, la densidad de corriente constante, el pH del electrolito y la concentración del agente químico. Durante los experimentos se han variado estos factores, en base a las sugerencias bibliográficas y de los resultados mismos.

Este procedimiento, es fundamental para su desempeño posterior y en este aspecto, las opciones son muy variadas. El resultado final debe ser la formación de una película estable, semipermeable e insoluble y sobretodo con la composición química adecuada. Es importante resaltar que para todos los casos, se utilizaron agentes químicos específicos que influyeron en gran medida a incrementar las cualidades indicadas anteriormente.

Experimentalmente se establecieron las siguientes características para los pre-tratamientos:

- ***Tiempo de pasivación corto a densidad de corriente moderada***, en este caso la película protectora obtenida es delgada, presenta una coloración pardo claro y ofrece un comportamiento irregular durante el barrido potenciométrico.
- ***Tiempo de pasivación corto a alta densidad de corriente***, la película protectora es gruesa e irregular, la coloración es pardo oscuro y durante el barrido potencioestático tienden a desprenderse algunos fragmentos (principalmente de la parte central de la probeta) ofrecen un comportamiento irregular.

- ***Tiempo de pasivación y densidad de corriente adecuados***, la película protectora presenta un espesor apropiado y homogéneo, la coloración es pardo oscuro y durante el barrido su comportamiento es regular y se mantiene estable aun para potenciales extremos de barrido.

Es importante determinar una adecuada velocidad de barrido y el rango óptimo de potenciales en los extremos anódico y catódico.

III.4.5.2.2. BARRIDOS POTENCIODINÁMICOS:

Las curvas se obtuvieron para diferentes velocidades de barrido, el punto de partida fue a partir del potencial de reposo (E_r) y en sentido anódico, con el objetivo de no romper la pasividad. Luego de una polarización variable de unos centenares de mV. Se invierte el sentido del barrido manteniendo todas las condiciones iniciales. Como resultado, se obtienen curvas conteniendo trazos en las regiones anódicas y catódicas para las diferentes aleaciones. Con las curvas obtenidas en los barridos, se busca determinar el comportamiento de la película pasiva en el proceso de oxidación (barrido anódico) y en el proceso de reducción (barrido catódico), que entre otras reacciones, involucra las transformaciones $PbSO_4/PbO_2$ y $PbO_2/PbSO_4$. Asimismo, verificar la influencia y propiedades de los compuestos $\alpha-PbO_2$, $\beta-PbO_2$ como principales componentes de la película protectora, luego del proceso de pasivación y durante la aplicación industrial de la aleación, esto involucra a todas las aplicaciones consideradas en este estudio.

Los diagramas que se obtienen para las diversas aleaciones, muestran ciertas diferencias en las magnitudes de los puntos críticos, pero en general, la tendencia es muy similar para todos los casos.

Los barridos cíclicos, realizados para las principales aleaciones tiene por objeto, establecer alguna evidencia que permita interpretar y relacionar el buen desempeño que muestran estas aleaciones en las condiciones de trabajo.

i) BARRIDO EN SENTIDO ANÓDICO:

Se desconectan las probetas en pre-tratamiento y se colocan en la celda correspondiente al sistema potenciométrico. Las soluciones utilizadas fueron:

- Para aleaciones *Pb-Ca-Sn* y *Pb-Sb*:
solución electrolítica : H_2SO_4 (30%) / $CoSO_4$ (100ppm).
- Para aleaciones *Pb-Ag*:
solución electrolítica : H_2SO_4 (30%) / $KMnO_4$ (5 g / l).

Para iniciar el proceso anódico, se establece el potencial de reposo y a partir de este valor se inicia el barrido en sentido anódico, hasta potenciales ligeramente superiores al potencial de evolución de oxígeno, es importante indicar, que para las diversas aleaciones estos potenciales varían considerablemente.

En este primer tramo anódico, no se aprecian picos, pero, la intensidad de corriente se incrementa rápidamente (generalmente, los potenciales de reposo fueron superiores a +1400 mV), es evidente que a estos potenciales la intensidad obtenida involucra diversos factores, como la hidrólisis, oxidación de compuestos de la película protectora, oxidación del sustrato mismo, etc.

ii) BARRIDO EN SENTIDO CATÓDICO:

En el mismo proceso, al concluir la etapa anódica, se inicia el barrido catódico desde el máximo potencial alcanzado y en su representación gráfica se aprecia la formación de un pico catódico a potenciales superiores al potencial de reposo, se encontró que su magnitud está directamente relacionada a los valores alcanzados en la etapa anódica anterior. Se relaciona este fenómeno a reacciones de reducción, descarga y procesos de desorción del exceso de oxígeno adsorbido.

RESULTADOS EXPERIMENTALES : POTENCIOMETRIA

I. Barrido potenciodinámico de probetas no pasivadas:

A. Factor de corriente = 100 mA.V

Velocidad de barrido = 2 mV/s

ALEACIÓN	ip1(mA/cm2)	ip2 (mA/cm2)	Ep1 (mV)	Ep2 (mV)	Et (mV)
Pb-0.03Ca	12.0	21.0	-484	-484	1886
Pb-0.2Ca	9.0	17.0	-551	-551	1852
Pb-0.6Ca	14.7	27.0	-507	-507	1925
Pb-0.06Ca-1.5Sn (laminado)	9.0	13.8	-504	-504	1886
Pb-0.7Ag (laminado)	6.3	9.4	-531	-531	1869
Pb-2.8 Sb	6.4	9.8	-514	-514	2013

B. Factor de corriente = 100 mA.V

Velocidad de barrido = 0.75 mV/s

ALEACIÓN	ip1(mA/cm2)	Ep1 (mV)	Et (mV)
Pb-0.2Ca	3.5	-595	1854
Pb-0.6Ca	4.7	-595	1864
Pb-0.06Ca-1.5Sn (laminado)	5.0	-537	1857
Pb-0.7Ag (laminado)	3.0	-612	1761
Pb-2.8 Sb	2.3	-567	1984

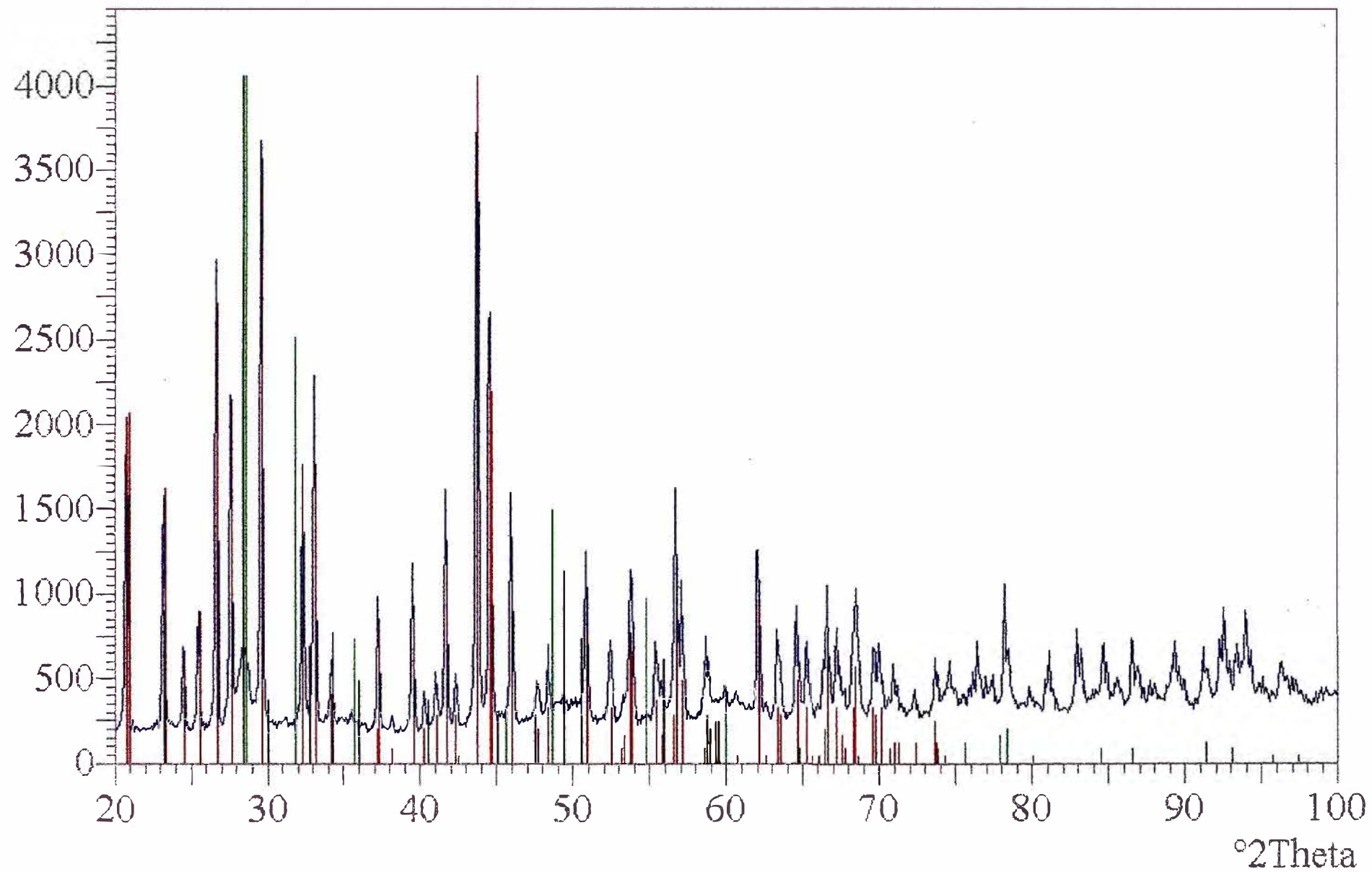
ip : intensidad de pasivación.

Ep : potencial de pasivación.

Et : potencial transpasivo (inicio).

PELICULA PASIVANTE ANODICA, PROBETA Pb-0.70% Ag (H₂SO₄ 30%, 30 mA/cm², 72 h) : PbO₂-α; PbO ; PbSO₄

counts



REPORTE: DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS DE OXIDOS

ANODICOS , (PROBETA Pb- 0.0 6% Ca -1.5%Sn, pasivado).

I. SE IDENTIFICAN LOS SIGUIENTES COMPUESTOS:

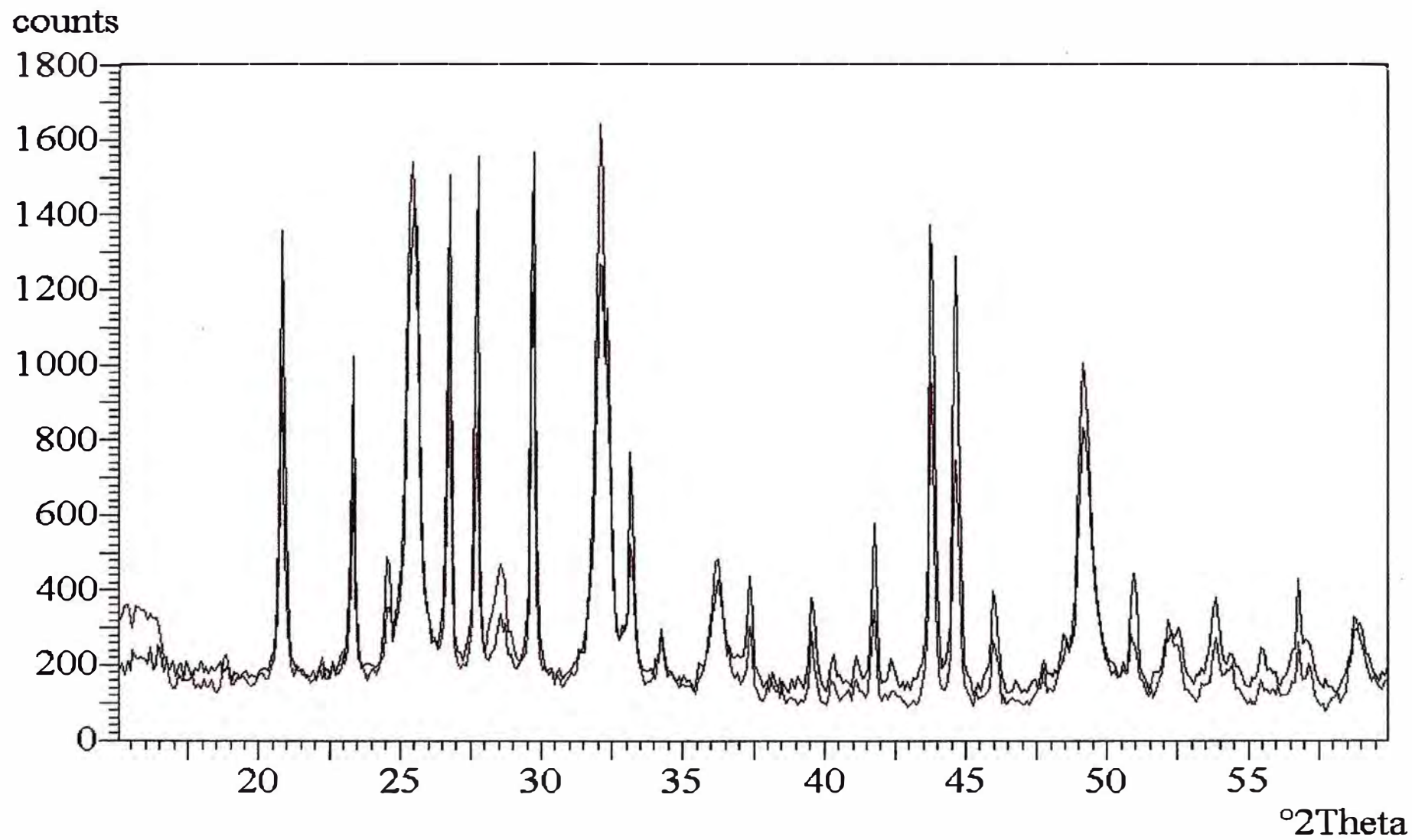
- <i>Anglesite</i>	$PbSO_4$
- <i>Plattnerite</i>	$\beta - PbO_2$
- <i>Lime</i>	CaO
- <i>Lead</i>	Pb
- <i>Scrutinyte</i>	$\alpha - PbO_2$
- <i>Lead oxide</i>	PbO
- <i>Litargirio</i>	PbO

II. LOS COMPUESTOS PRESENTES EN MAYOR PORCENTAJE SON:

<i>Anglesite</i> ($PbSO_4$)	-----	50 X
<i>Plattnerite</i> ($\beta - PbO_2$)	-----	40 X
<i>Scrutinyte</i> ($\alpha - PbO_2$)	-----	10 X

* El resto de los compuestos están presentes en un menor porcentaje.

Difractograma de rayos X – Muestra: OXIDO ANODICO (SPL)
50kV/40Ma - Cu K α /Ni (línea marrón =lado adjunto al metal; línea negra = lado electrolito)



III.4.5.2.3. OBSERVACIONES:

Para las condiciones de pasivación utilizadas se presentan grandes diferencias entre dos tipos de ataque y respuesta:

- TIPO 1 : con alimentación de corriente de pasivación ($> 0.4 \text{ mA/cm}^2$), se caracteriza porque desarrolla capas protectoras superficiales compactas y adherentes, de tonalidad oscura (pardo o gris) y de gran valor protector.
- TIPO 2 : pasivación natural, se manifiesta con la aparición de capas de un PbSO_4 blanco, de grano fino, que son poco adherentes y protectores. No garantizan que el proceso de corrosión se encuentre en estado pasivo, (caso observado en probetas que pierden contacto eléctrico con la fuente de alimentación)

En proceso tipo 1 (simulado potenciodinámicamente), en forma simultánea a la aparición de la pasividad, se reduce bruscamente la intensidad de corriente y cambia la coloración de la capa de sulfato blanco a pardo oscuro. El estado pasivo se extiende hasta aproximadamente $+1800 \text{ mV} / \text{ECS}$, valor sobre el cual se inicia el desprendimiento del oxígeno en el ánodo.

En el proceso tipo 2, (para un máximo de 24 horas de pasivación natural), numerosas investigaciones señalan una reactivación del ataque de corrosión. Parece ser, que el oxígeno disuelto en el ácido es responsable de este comportamiento. Al reducirse catódicamente el oxígeno se puede favorecer catódicamente la pasivación al garantizar una densidad de corriente suficiente. Con el transcurso del tiempo disminuye el oxígeno disuelto y va desapareciendo su efecto al ser sustituido en el proceso catódico de reducción de protones y generación de gases de hidrogeno.

La exposición de la superficie pasivada al microscopio electrónico de barrido, muestra una capa irregular compuesta por diversas fases dispersas que cubren toda la superficie presentando un aspecto poco compacto y poroso.

Los picos anódicos e irregularidades posteriores al potencial crítico de pasivación, pueden deberse en parte, al efecto de los elementos aleantes. Sin

embargo, la influencia de los otros factores, caso pre-tratamiento, velocidad de barrido es muy grande para concluir en factores directos.

- Ruetschi (20), plantea que las películas de $\text{PbSO}_4 / \text{PbO}_2$ pueden actuar como membranas permeables-selectivas. Siendo permeables para los iones SO_4^- y HSO_4^- , cuando se alcanza un espesor superior a 1 micra. Bajo esta condición, la corrosión adicional de substrato de plomo debería ocurrir por disociación del H_2O debajo de la película de PbSO_4 , la precipitación del anódicamente generado Pb^{++} bajo la forma de PbO , y la migración de iones H^+ lejos de la interfase electródica.
- En los procesos anódicos la reacción típica es la formación de oxígeno, la reducida velocidad de ataque anódico (que es capaz sin embargo, de producir efectos importantes cuando la acción anódica se prolonga suficientemente en la zona transpasiva) debe atribuirse principalmente a la lenta desintegración de la película de óxido. Esto resalta la importancia de conocer el efecto de los diferentes elementos aleantes en la estabilidad de esta película protectora.
- De acuerdo a lo supuesto anteriormente podría esperarse alguna dependencia entre la velocidad de corrosión del electrodo (inestabilidad de la película protectora) y la presencia de elementos aleantes que den compuestos anódicos insolubles. Sin embargo, los resultados obtenidos no son concluyentes y pese a la comprobación experimental de la presencia de óxidos del aleante en la capa pasivante, queda por evaluar su efecto.
- En los gráficos obtenidos potenciodinámicamente, se comprueba la estabilidad de las películas protectoras y la influencia de algunos aleantes y aleaciones para mejorar ciertas características. Están confirmados los aporte del aleante plata en el incremento de estabilidad de la película protectora. Este efecto, parece ser superado por las adiciones de calcio y estaño (laminado), se deduce que esto se deba al efecto combinado del estaño. Pues, la aleación binaria plomo-calcio es relativamente inestable.
- Aparentemente, a mayores densidades de corriente de pasivación, la presencia de los elementos aleantes benéficos hace más decisiva su influencia

Se han observado al microscopio las superficies expuestas de las diversas probetas ensayadas. La probeta de Pb-0.2% Ca presentó graves irregularidades y un marcado ataque corrosivo del tipo intergranular. Estos efectos no se aprecian en las otras aleaciones binarias ni terciarias.

Para las aleaciones ternarias Pb-Ca-Sn, se reporta que las condiciones de elevada resistencia a la corrosión se obtiene sólo para concentraciones más o menos fijas de aleantes calcio y estaño y no se repiten con otro elemento distintos al estaño, o conteniendo estaño y en ausencia del calcio. Se tienen las siguientes composiciones de buena resistencia a la corrosión:

Pb – 0,09% Ca 1.2 % Sn-0.005%Ag ; Pb –0,06% Ca –1,30 % Sn (laminado).

Al sumergir la probeta de *Pb-Ca-Sn*, parece posible que la reacción del calcio con el agua, elevando el *pH* de ésta en la vecindad inmediata del metal, favorezca la formación de un precipitado de hidróxido de estaño mucho más insoluble y protector que el hidróxido de plomo. Porcentajes demasiado pequeños de calcio y estaño impedirán alcanzar las condiciones óptimas de precipitación de hidróxido de estaño. Tampoco se conseguirán con aleaciones de alto contenido de calcio, quizás, porque entonces la excesiva alcalinización del medio en la proximidad del metal tienda a solubilizar el hidróxido de estaño (carácter anfótero del estaño).

Las adiciones de plata, además de dar estabilidad al ánodo, despolarizan marcadamente el proceso de formación de oxígeno, logrando una importante reducción en la velocidad de corrosión (su acción es indirecta).

A mayor número e importancia de los defectos geométricos superficiales, mayor será la superficie del ánodo en condiciones apropiadas para que se formen óxidos inferiores de plomo menos protectores que el PbO_2 , y mayor será el ataque.

Las heterogeneidades geométricas imponen una distribución anormal de la densidad de corriente, de manera que la que llega al fondo del defecto puede ser insuficiente para formar el óxido protector.

IV. DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL - RESULTADOS

Los fundamentos y cálculos detallados se presentan en el anexo (D).

Los cálculos teóricos iniciales se inician mediante estimaciones en los parámetros basados en la experiencia industrial. Los ingenieros consultores basan las estimaciones, o incluso las garantías, para un horno nuevo sobre los datos obtenidos de hornos similares existentes y que funcionan en condiciones similares.

FACTORES IMPORTANTES PARA EL DISEÑO DEL HORNO:

- Temperatura deseada de trabajo.
- El combustible a utilizar.
- La distribución del calor.
- El flujo de transmisión del calor.
- El volumen de combustión.
- El tamaño y velocidad de la llama.
- Los refractarios adecuados.
- La forma y dimensiones del horno.
- Los conductos de aire.
- Los sistemas de recuperación del calor desperdiciado.
- La economía del sistema.

DISTRIBUCIÓN DEL CALOR PRODUCIDO POR EL COMBUSTIBLE:

- Calor cedido a la carga.
- Calor almacenado en las paredes del horno, en el crisol, en la escoria.
- Calor perdido a través de las paredes del horno.
- Calor radiado a través de las aberturas.
- Combustible no quemado que se queda en las cenizas.
- Calor sensible de los gases que escapan.
- Combustible no consumido arrastrado por los gases calientes.

IV.2. DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL - RESULTADOS NUMERICOS

4.2.1. TEMPERATURA DE LLAMA ADIABATICA :

$$Q_{1-2} = H_{r-p} = \sum_p n(\bar{h}_f + \Delta h)|_{T_2} - \sum_r n(\bar{h}_f + \Delta h)|_{T_1}$$

Entalpias de formación (de la tabla F1):

	2400 °K	2300 °K	
$\Delta h \text{ CO}_2 =$	115788	109671	kJ/kmol
$\Delta h \text{ H}_2\text{O} =$	93604	88295	kJ/kmol
$\Delta h \text{ N}_2 =$	70651	67007	kJ/kmol

CALOR DE REACCION:

$Q =$	-219265.48	kJ/kmol
-------	------------	---------

para temperatura de llama de 2300 °K

$Q =$	16741.36	kJ/kmol
-------	----------	---------

para temperatura de llama de 2400 °K

Entonces tendremos:

T ° K	Q (kJ/kmol)
2300	-219265.48
2400	16741.36

Interpolando para $Q = 0$:

2393	$Q = 0$
------	---------

Entonces: temperatura de llama adiabatica = 2393 °K

4.2.2. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN LA TEMPERATURA DE LLAMA

1. EXCESO DE AIRE : asumiendo un exceso de aire del 20% :

i) Calor de reacción (Q_{r-p}), para una temperatura de llama de 2100 °K:

Entalpias de formación :
para 2100 °K:

$\Delta h \text{ CO}_2 =$	97 500	kJ/kmol
$\Delta h \text{ H}_2\text{O} =$	77 831	kJ/kmol
$x\text{N}_2 =$	82.72	
$\Delta h \text{ N}_2 =$	59 748	kJ/kmol
$y\text{O}_2 =$	11	
$\Delta h \text{ O}_2 =$	62 986	kJ/kmol

Calculando:	$Q_{r-p} =$	-55721	kJ/kmol
-------------	-------------	--------	---------

ii) Calor de reacción para una temperatura de llama de 2200 °K:

Entalpias de formación :	$\Delta h \text{ CO}_2 =$	103 575	kJ/kmol
para 2200 °K:	$\Delta h \text{ H}_2\text{O} =$	83 036	kJ/kmol
	$x \text{ N}_2 =$	82.72	
	$\Delta h \text{ N}_2 =$	63 371	kJ/kmol
	$y \text{ O}_2 =$	11	
	$\Delta h \text{ O}_2 =$	66 802	kJ/kmol

Calculando:

$Q_{r-p} =$	216 642	kJ/kmol
-------------	---------	---------

De este modo elaboramos el siguiente cuadro:

4.2.3. CALOR DE REACCION PARA LA COMBUSTION DE HEPTANO LIQUIDO (1 atm., 25°C)

CUADRO N° 1

% CO	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE				
	0%		20%		40%
	T °K	Q (KJ)	T °K	Q (KJ)	T °K
0	2300	-219	2100	-56	1800
	2400	17	2200	217	1900
0.4	2300	-177	2000	-201	1800
	2400	119	2100	69	1900
0.8	2300	-12	2000	-74	1800
	2400	224	2100	197	1900
1.2	2200	-140	1900	-163	1700
	2300	94	2000	56	1800
1.6	2200	-32	1900	-32	1700
	2300	203	2000	188	1800
2	2100	-156	1800	-214	1600
	2200	78	1900	103	1700

% CO	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE				
	40%	60%		80%	
	Q (KJ)	T °K	Q (KJ)	T °K	Q (KJ)
0	-344	1700	-166	1600	-60
	268	1800	175	1700	316
0.4	-196	1600	-344	1500	-239
	166	1700	4	1600	133
0.8	-46	1600	-160	1500	-43
	317	1700	178	1600	329
1.2	-196	1500	-318	1400	-211
	107	1600	16	1500	157
1.6	-40	1500	-139	1400	-8
	260	1600	195	1500	360
2.0	-182	1400	-350	1300	-215
	118	1500	43	1400	198

Para $Q = 0$, se calculan las temperaturas de llama adiabática, y se obtiene :

CUADRO N° 2

%	TEMPERATURA DE LLAMA ADIABÁTICA , °K				
	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE				
CO	0%	20%	40%	60%	80%
0	2393	2120	1895	1749	1616
0.4	2349	2078	1854	1699	1564
0.8	2305	2027	1813	1647	1512
1.2	2260	1974	1765	1595	1457
1.6	2214	1914	1713	1542	1402
2.0	2167	1868	1661	1489	1352

4.2.4. CALCULO DE LA TEMPERATURA REAL DE LLAMA

$$\text{Temperatura real de llama} = 0.68 * \text{Temp. de llama adiabática}$$

CUADRO N° 3

%	TEMPERATURA REAL DE LLAMA (° K)				
	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE				
CO	0%	20%	40%	60%	80%
0	1627	1442	1289	1189	1099
0.4	1597	1413	1261	1155	1064
0.8	1567	1378	1233	1120	1028
1.2	1537	1342	1200	1085	991
1.6	1506	1302	1165	1049	953
2	1474	1270	1129	1013	919

CALOR NECESARIO DE FUSION (KJ)

METAL	m Kg	Tf °C	Tr °C	Ce.AF KJ/Kg.°C
PLOMO	500	327.4	600	0.136

METAL	Ci.f KJ/Kg.	Ce.DF KJ/Kg.°C	To °C
PLOMO	24.5	0.149	22

4.2.5. CALCULO DEL CALOR UTIL (Qu) :

$$Q_u = m [C_{e_{AF}} (T_f - T_o) + C_f + C_{e_{DF}} (T_r - T_f)]$$

$$Q_u = 53\,325.9 \text{ KJ}$$

Valor base para el cálculo del calor total necesario en el horno .

$$\text{CALOR TOTAL} = Q_u / (\text{eficiencia del horno})$$

MASA DE COMBUSTIBLE NECESARIO:

(petroleo diesel N° 2 , P.C.inferior = 42700 KJ/Kg)

CUADRO N°4

METAL	Qu KJ	rendimiento del horno %	calor total KJ	masa comb. mc. (Kg)
PLOMO	53325.9	20	266629.5	6.244
		25	213303.60	4.995
		30	177753.00	4.163
		40	133314.75	3.122

MASA DE AIRE NECESARIO (Kg), (para la mezcla comburente)

CUADRO N°5

METAL	rendimiento del horno %	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE			
		0%	20%	40%	60%
PLOMO	20	90.105	90.285	90.465	90.645
	25	72.084	72.228	72.372	72.516
	30	60.070	60.190	60.310	60.430
	40	45.052	45.052	45.052	45.052

VOLUMEN DE AIRE NECESARIO , (m³)

CUADRO N° 6

METAL	rendimiento del horno %	PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE			
		0%	20%	40%	60%
PLOMO	20	106.089	106.301	106.513	106.726
	25	84.871	85.041	85.211	85.380
	30	70.726	70.868	71.009	71.150
	40	53.045	53.045	53.045	53.045

4.2.6. CALCULO DEL CALOR RADIADO HACIA LA CARGA

RELACION DE AREAS REFRACTARIO/CARGA :

S	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
AR	1.537	1.620	1.690	1.770	1.850
AR/AC	1.590	1.670	1.750	1.830	1.910

S : distancia entre la pared interir del horno y el crisol , (m.)

CALOR RADIADO HACIA LA CARGA

Emisividad del gas = 0.300

Emisividad del crisol de hierro fundido oxidado(200 - 800 °C) = 0.780

k1 = 0.429 ; k2 = 0.282

aplicando los datos a las fórmulas planteadas , se obtiene:

S	0.050	0.075	1.000	0.125	0.150
Fp-c	0.386	0.375	0.364	0.353	0.344
Fc-G	0.730	0.738	0.745	0.753	0.759
Fc-G	0.348	0.339	0.330	0.321	0.313

* La temperatura de la carga debe ser en todos los casos, inferior a la temperatura de llama real, (gases incandescentes) :

Temperatura de recalentamiento de la carga = 700 °C

Tr =	973 °K
Tg =	2200 °K

reemplazando los datos en la ecuación (O) :

$$Q_{G-c} = 393471.35 \text{ KJ , calor radiado hacia la carga .}$$

TABLA N° 7

		para: 0 % DE EXCE SODE AIRE				
% CO \ S	S	CALOR RADIADO HACIA LA CARGA (KJ) , S en metros				
		0.05	0.075	0.10	0.13	0.15
0.0		106800	103906	101164	98564	96093
0.4		98039	95382	92866	90478	88211
0.8		89757	87325	85021	82835	80759
1.2		81763	79548	77449	75458	73567
1.6		74071	72064	70162	68359	66645
2.0		66691	64884	63172	61548	60005

		para : 20 % DE EXCE SODE AIRE				
% CO \ S	S	CALOR RADIADO HACIA LA CARGA (KJ) , S en metros				
		0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
0		59776.37	58156.44	56622.00	55166.44	53783.85
0.4		53974.19	52511.50	51126.00	49811.72	48563.33
0.8		47386.28	46102.12	44885.73	43731.87	42635.85
1.2		41047.16	39934.79	38881.12	37881.62	36932.23
1.6		34461.43	33527.53	32642.91	31803.78	31006.70
2		29814.59	29006.62	28241.28	27515.30	26825.70

		para: 40 % DE EXCE SODE AIRE				
% CO \ S	S	CALOR RADIADO HACIA LA CARGA (KJ) , S en metros				
		0.05	0.075	0.10	0.125	0.15
0.0		32501	31620	30786	29994	29243
0.4		28467	27695	26965	26271	25613
0.8		24692	24022	23389	22787	22216
1.2		20586	20028	19499	18998	18522
1.6		16500	16053	15629	15228	14846
2.0		12770	12424	12096	11785	11490

4.2.7. TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DEL REFRACTARIO DEL HORNO :

Temperatura de equilibrio que alcanzan las paredes re-radiantes del horno

S	0.050	0.075	1.000	0.125	0.150
AR	1.537	1.620	1.690	1.770	1.850
AR/AC	1.590	1.670	1.750	1.830	1.910

k =	2.423	2.467	2.511	2.555	2.599
-----	-------	-------	-------	-------	-------

TEMPERATURA DE LA PARED REFRACTARIA INTERNA

CUADRO N°8

		para : 0% EXCESO DE AIRE				
% CO	S	TEMPERATURA DE PARED REFRACTARIA (K), (S en metros)				
		0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
0.0		1455	1540	1582	1602	1615
0.4		1431	1434	1438	1441	1444
0.8		1407	1410	1413	1416	1419
1.2		1382	1385	1388	1391	1394
1.6		1357	1360	1363	1366	1368
2.0		1331	1334	1337	1340	1342

		para : 20% EXCESO DE AIRE				
% CO	S	TEMPERATURA DE PARED REFRACTARIA (K), (S en metros)				
		0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
0.0		1306	1309	1311	1314	1316
0.4		1283	1286	1288	1291	1293
0.8		1256	1259	1261	1263	1266
1.2		1228	1231	1233	1235	1237
1.6		1197	1199	1201	1203	1205
2.0		1174	1176	1178	1179	1181

		para : 40% EXCESO DE AIRE				
% CO	S	TEMPERATURA DE PARED REFRACTARIA (K), S en metros				
		0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
0.0		1188	1190	1192	1193	1195
0.4		1167	1169	1171	1172	1174
0.8		1146	1148	1150	1151	1153
1.2		1123	1124	1126	1127	1128
1.6		1098	1099	1100	1101	1103
2.0		1073	1074	1075	1076	1077

4.2.8. DETERMINACION DEL ESPESOR DE PARED Y AISLANTE

Opciones según dimensiones del ladrillo refractario: 63, 114, 229, 126, 177 mm.

CALCULO DEL CALOR PERDIDO POR LAS PAREDES

$$Q_{\text{perdido paredes}} = \frac{(T_{PI} - T_{PE})}{\frac{LN(Rm / R_{PI})}{2\pi \cdot Kr \cdot H} + \frac{LN(Ra / Rm)}{2\pi \cdot Ka \cdot H} + \frac{LN(Re / Rac)}{2\pi \cdot Kac \cdot H}} = Ae * h_{cr} * (T_{PE} - T_a)$$

CALCULO DEL ESPESOR DEL AISLANTE:

$$Ra = R_m * e \left[\frac{T_{PI} - T_{PE}}{6.28 * (Ra + Ep) * H * W * (T_{PE} - Ta)} \frac{LN(Rm / R_{PI})}{K_1} \right] K_2$$

Donde:

$$Z_1 = \frac{(T_{PI} - T_{PE}) * K_2}{6.28 * H * W * (T_{PE} - Ta)} \quad Z_2 = \frac{LN(Rm / R_p) * K_2}{K_1}$$

Evaluando en hoja de cálculo electrónico:

$K_1 = 2 * \pi * Kr * H =$	1.40672	$Hh =$	0.7	m
$K_2 = 2 * \pi * Ka * H =$	0.3064	$Kr =$	0.32	W/m°C
$K_3 = 2 * \pi * Kac * H =$	197.82	$Ka =$	0.0697	W/m°C
$W = 5,68 * (hc + hr) =$	13.5328	$Kac =$	45	W/m°C
$hc =$	0.9625	$Tpe =$	90	°C
$hr =$	1.4300	$Ta =$	20	°C
$Z_1 =$	0.06644	$Tpi =$	993	°C
$Z_2 =$	0.06637	$Rm =$	0.434	m
$Ra =$	0.422 m.	$Rpi =$	0.320	m
		$S =$	0.150	m
		$er =$	0.114	m
		$Rc =$	0.170	m
		$ea =$	0.028	m
		$eac =$	0.005	m
		$Ra =$	0.434	m
		$Rpe =$	0.467	m

$$ea = Ra - Rm = 0.012 \text{ m}$$

ESPESOR DEL AISLANTE TERMICO, (m)

(fibra cerámica, alúmina-silica. Kr = 0,0697 J.m/m2.s.°C)

Espesor del aislante (m), en función del % de CO, temperatura de pared interna, y espesor del ladrillo refractario.

CUADRO N° 9

S (m)	Tpe (°C)	0,8 % CO Tpi = 800°C		0,8 % CO Tpi = 850°C		0,8 % CO Tpi = 900°C		0,8 % CO Tpi = 986°C	
		er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114
0.075	60	0.069	0.057	0.074	0.063	0.080	0.021	0.089	0.077
	90	0.026	0.013	0.029	0.016	0.032	0.033	0.036	0.024
0.100	60	0.071	0.059	0.076	0.065	0.081	0.070	0.090	0.079
	90	0.027	0.014	0.030	0.017	0.033	0.020	0.037	0.026
0.125	60	0.072	0.061	0.077	0.066	0.083	0.071	0.091	0.080
	90	0.028	0.015	0.031	0.018	0.033	0.021	0.038	0.027
0.150	60	0.073	0.062	0.078	0.067	0.084	0.073	0.092	0.081
	90	0.028	0.016	0.032	0.019	0.034	0.021	0.039	0.028

CALOR PERDIDO POR LAS PAREDES, (Joules / s)

CUADRO N° 10

S (m)	Tpe (°C)	0,8 % CO Tpi = 800°C		0,8 % CO Tpi = 850°C		0,8 % CO Tpi = 900°C		0,8 % CO Tpi = 986°C	
		er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114	er (m) 0.063	er (m) 0.114
0.075	60	4351	2612	4639	2795	4962	2977	5529	3320
	90	4519	2717	4826	2899	5125	3089	5688	3422
0.100	60	4748	2833	5060	3032	5413	3231	6033	3592
	90	4929	2946	5282	3145	5591	3343	6205	3711
0.125	60	5143	3054	5504	3268	5865	3483	6536	3881
	90	5340	3176	5698	3389	6056	3603	6722	4000
0.150	60	5517	3274	5927	3504	6316	3734	7038	4161
	90	5750	3405	6136	3634	6521	3863	7238	4289

V. HIGIENE INDUSTRIAL Y PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE

5.1. CONFIGURACIÓN DE LA PLANTA

El edificio y los terrenos adyacentes deberán tener dos sistemas de drenaje separados para permitir el control de todos los desechos líquidos salientes, así:

1. El drenaje del sanitario se conecta a todos los retretes, duchas y lavabos, este sistema, deberá conectarse al servicio urbano.
2. El drenaje de desechos líquido industrial, se conecta a todos drenajes de las diferentes secciones de la planta. Es conveniente derivar toda esta masa a dos grandes depósitos de captación y acumulación que permitirán la sedimentación de cualquier partícula de material del proceso.

Los drenajes deberán tener facilidades para su limpieza y deben contar con unidades de filtración. El drenaje del proceso industrial, se conecta a una área de tratamiento. Aquí, el líquido se decanta (neutralizado si es necesario) y los compuestos de plomo insolubles se separan del efluente. De ser necesario realizar el tratamiento del líquido de desecho del proceso antes de que finalmente deje la planta.

Al diseñarse la planta deben establecerse las distancias mínimas entre las operaciones, esto, no solo es importante para alcanzar una producción eficiente, sino que también, ayudará a reducir la cantidad de plomo en el aire. Cuanto más corta se a la distancia de transporte de materiales de plomo, menor será la cantidad de polvo de plomo diseminado. Los techos deberán tener una buena altura para reducir la exposición del trabajador al plomo que se encuentra en el aire (mayor a 3.5 metros).

Es importante considerar en el diseño del edificio de la planta, la construcción de duchas y casilleros para los trabajadores. Aplicar el sistema de doble casillero, una exclusiva para la ropa usada en horas de trabajo. El segundo, para las ropas usadas al llegar y salir de planta.

5.2. CONTROL DEL EFECTO TOXICO DEL PLOMO

TEMPERATURA, cuando los crisoles de plomo se encuentran a temperaturas inferiores a 450 °C, no constituyen un peligro de contaminación, pues, los vapores de plomo se producen a temperaturas mayores. Se recomienda utilizar máscaras químicas para el proceso de desescorado. Tener cuidado al manipular el recipiente que contiene la escoria, para evitar cualquier cantidad excesiva de polvo de plomo disperso en el área de trabajo.

PROTECCIÓN POR MASCARILLAS, para cuando sea conveniente, el obrero debe utilizar una mascarilla apropiada para protegerse. Debe proveerse la limpieza o sustitución de todas las mascarillas de la planta a intervalos regulares (una mascarilla sucia no representa una protección para la salud).

5.3. EFECTOS DEL PLOMO EN EL SER HUMANO.

Está comprobado que cualquier persona que trabaje en una planta de procesos de plomo, absorberá cierta cantidad de plomo. Sin embargo, siempre que la exposición no sea excesiva y el individuo tenga una salud normal, no habrá peligro, ya que el cuerpo humano tolera un determinado nivel de plomo. Solo cuando la cantidad de plomo alcance niveles muy altos se aplica el término de “envenenamiento por plomo”. La absorción de plomo por el cuerpo se acelera en gran medida a causa de una mala salud. Aún sin la mala condición de salud temporal, es posible que se detecte una mayor absorción de plomo.

Algunos de los síntomas que pueden detectarse, aunque no siempre, con un alto contenido de plomo en el cuerpo son: dolor de estómago o cólico, calambres, estreñimiento, náuseas, dolor de cabeza, insomnio y un estado general de cansancio o fatiga. Es importante llevar un registro médico del personal, por lo general, un muestreo sistemático adecuado y una análisis de sangre y orina revelarán el grado de absorción de plomo antes de que el obrero presente síntomas. Con el transcurso del tiempo, en cuestión de semanas el obrero podría recuperar su condición de salud normal.

5.4. TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS

Dada las características del proceso productivo y de los residuos del mismo, se establece que la sedimentación será el único tratamiento al que se someterá el efluente líquido del proceso industrial. El procedimiento sedimentación será del tipo discreto, pues, las partículas de plomo en polvo, durante la deposición mantendrán su individualidad. Es decir, no se disolverán ni se someterán a un proceso de coalescencia con otras partículas. Las propiedades de la partículas (tamaño, forma, peso específico) no cambian durante el proceso. Es decir, existirá una deposición final en forma de partículas de arena.

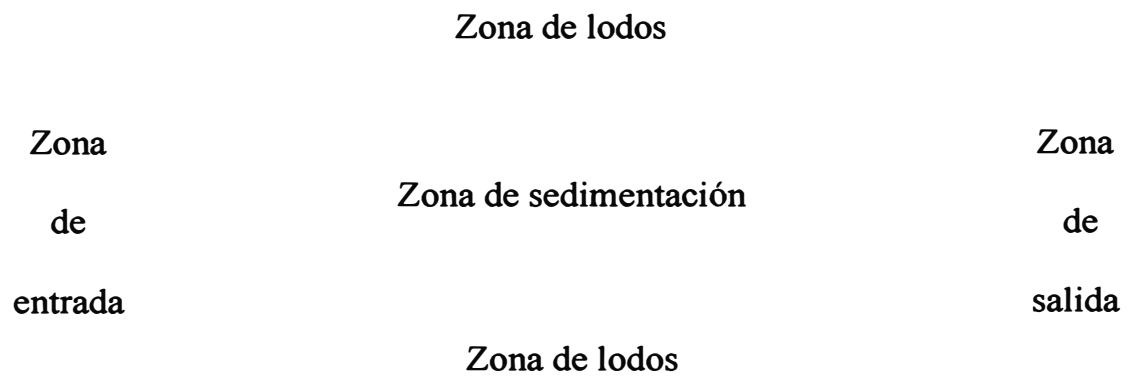
DEPOSITO O TANQUE DE SEDIMENTACIÓN

Un modelo aplicable para el tanque de sedimentación, consistente en cuatro zonas:

1. **Zona de entrada**, en la cual el flujo se puede considerar laminar, se supone que en el límite de esta zona las partículas se distribuyen uniformemente según la sección de entrada.
2. **Zona de sedimentación**, la partícula deja de estar en suspensión cuando llega al fondo de esta zona.

3. **Zona de salida**, el agua residual se recoge aquí antes de su paso al tratamiento posterior.
4. **Zona de lodos**, esta zona es la reservada para la retirada de los lodos

TANQUE DE SEDIMENTACIÓN



VI. ESTIMACIÓN DE COSTOS FIJOS

Estableceremos el costo de instalación de una planta de fundición y aleación de plomo, donde se obtendrán los siguientes productos:

1. Bobinas de aleación Pb-Ca-Sn, con un rango de espesor de 1.2-1.5 mm. Para la fabricación de rejillas mediante el proceso de troquelado y expansión.
2. Anodos de Pb-Ag, Pb-Ca-Sn y Pb-Sb, con un rango de espesor de 9 – 12 mm. Para la electroobtención del zinc y cobre.

Actualmente, las empresas mineras peruanas, importan los ánodos de plomo aleado (Pb-Ca-Sn y Pb-Ag). La empresa Southern Peru importa de Chile 10,000 ánodos de Pb-Ca-Sn cada cuatro años a un costo de \$1'900,000 . Mientras la industria de acumuladores eléctricos importa rejillas de aleación Pb-Ca-Sn para elaborar las primeras baterías de libre mantenimiento nacionales (esta producción está en la fase experimental). Sin embargo, en nuestro mercado ya están presentes estos acumuladores a precios muy competitivos.

6.1. FACTIBILIDAD DEL PROYECTO

Definitivamente, la producción de baterías de libre mantenimiento implica mayores recursos económicos y conocimientos técnicos. Sin embargo, actualmente existen por lo menos tres métodos de producción, de los cuales se puede optar por el más adecuado para un volumen medio de producción y el uso de tecnologías apropiadas. La abundancia y la calidad de la materia prima (plomo electrolítico) que representa el 80 % del producto terminado y la capacidad técnica para desarrollar estos nuevos productos, basado en la elevada calidad y prestigio de las actuales baterías convencionales peruanos en el mercado internacional

En lo referente a la producción de ánodos, los requerimientos de las empresas mineras que operan en nuestro país son importantes y se proyectan incrementos, por la creciente demanda del cobre y el zinc en el mercado internacional. Además, la experiencia y prestigio minero de nuestro país es una gran fortaleza para garantizar una óptima calidad y mejoras constantes en los productos.

6.2. CRITERIOS DE DECISIÓN PARA EJECUTAR EL PROYECTO

La necesidad de otorgar valor agregado a nuestras exportaciones mineras (en el caso del plomo, somos el 5º productor a nivel mundial), esto se enmarca en un proyecto serio de desarrollo de la industria nacional.

La experiencia y prestigio actual en la fabricación de acumuladores convencionales, cuyo proceso de fabricación es similar al de las baterías de libre mantenimiento.

Las actuales tendencias y necesidades del mercado nacional e internacional.

La ubicación estratégica de nuestro país, posibilita un comercio fluido con los países vecinos. Y la factible presencia en mercados internacionales con precios y calidad muy competitivos.

6.3. EVALUACIÓN DE COSTOS

6.3.1. COSTOS DE MATERIALES Y EQUIPOS PARA EL HORNO DE CRISOL.

N°	CANTIDAD	DESCRIPCIÓN	COSTO (U.S.\$)
1	01	Ventilador centrífugo 3 HP. Suministro aire al quemador	520,00
2	01	Quemador para petróleo Diesel 2 y Residual 4	140,00
3	01	Tanque de 380 litros, para combustible.	110,00
4		Tuberías, conexiones y accesorios	80,00
5	01	Válvula solenoide para regular aire al quemador (1/2")	300,00
6	01	Estructura exterior de acero para el horno	100,00
7	02	Crisoles de fierro fundido	400,00
8	01	Soporte interior para el crisol	200,00
9		Sistema vasculante auxiliar, (tecle, cable de acero)	840,00
10		Sistema eléctrico e instrumentación	550,00
11		Estructura de soporte y giro, accesorios mecánicas	780,00
12	02	Kaowool manta (1"x 12"x 300"), 50 pie ²	162,00
13	20	Ladrillo refractario recto Repsa , 9"x4 1/2"x2 1/2"	44,00
14	180	Ladrillo Repsa arco2, 9"x 4/12"x 2 1/2"-13/4".	389,00
15	02	Castable super, Repsa (40 Kg/sco.)	77,00
16	01	Mortero Harwaco Bond (40 Kg/sco)	42,00
17	01	Plancha de acero LAC, (8x920x2400 mm)	205,00
18	01	Cono de encendido (estructura refractaria)	120,00
19	05	Lingoteras de fierro fundido	265,00
20	01	Balanza de 500 Kg.	860,00

SUB-TOTAL: 6184,00

6.3.2. COSTO SERVICIOS PARA LA CONSTRUCCIÓN E INSTALACIÓN DE EQUIPOS:

Nº	DESCRIPCIÓN	COSTO (U.S.\$)
1	Construcción del horno de crisol	480,00
2	Instalaciones eléctricas e instrumental electrónico.	120,00
3	Mano de obra en el montaje total	350,00
4	Obras civiles	150,00
5	Servicios adicionales	120,00
		SUB-TOTAL : 1 220,00

6.3.3. COSTO DE INSUMOS BASICOS

Nº	CANTIDAD	DESCRIPCIÓN	COSTO (U.S.\$)
1	500 Kg.	Plomo electrolítico (99.999 %)	280,00
2	3,0 Kg.	Calcio metálico	156,00
3	7,0 Kg.	Estaño metálico	37,00
4	0,5 Kg.	Plata metálico	67,00
5	10 Kg	Antimonio metálico	68,50
6	0,5 Kg.	Aluminio metálico	4,00
8	60 Gls.	Petróleo diesel Nº 2	116,00
			SUB-TOTAL : 728,00

6.3.4. COSTO TOTAL DE MONTAJE DE LA LINEA DE FUNDICIÓN:

ASUNTO	DESCRIPCIÓN	COSTO (U.S.\$)
A.1.	Materiales y equipos para el horno de crisol	6184,00
A.2.	Costo de servicios para la construcción e instalaciones	1220,00
A.3.	Costo de insumos básicos	728,00
		<hr/>
		TOTAL : 8 132,00

VII. CONCLUSIONES

A.1. ALEACIONES Y METALOGRAFIA :

1. El control de la temperatura de trabajo durante la aleación es fundamental para la cinética de oxidación del calcio. Se ha comprobado que la velocidad es menor al reducir la temperatura de trabajo.
2. El análisis metalográfico evidencia los fenómenos de segregaciones, estructuras dendríticas e inclusiones, para las diversas aleaciones.
3. La obtención de aleaciones “masters” con alta concentración de calcio, es factible mediante el uso de técnicas metalúrgicas apropiadas. El enfriamiento rápido, evita condiciones de equilibrio, atrapa los compuestos de calcio formados y crea una solución sólida saturada.
4. Las aleaciones “master” de plomo-calcio, presentan el compuesto CaPb_3 en cantidades y formas relativas para cada concentración, esto fue confirmado mediante difractogramas y microfotografías de las aleaciones.
5. Los análisis por difracción de rayos-X realizados, a la escoria formada durante la elaboración de las aleaciones “master” de plomo-calcio, revelan la presencia de abundantes óxidos de plomo y calcio. Esto implica, que es inconveniente el sobrecalentamiento para fluidizar la escoria e intentar recuperar el calcio.
6. Los diversos metales aleantes utilizados corrigen con distinto grado de eficiencia la característica del plomo de ser muy blando y de poseer un excesivo tamaño de grano. Sin embargo, crean una estructura interna muchas veces, más susceptibles a la corrosión.

A.2. DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL.

1. Los valores obtenidos para la temperatura real de llama, muestran importantes descensos en sus valores, debido a incrementos en el porcentaje de aire en la mezcla comburente y a la excesiva presencia de CO en los gases de combustión.
2. Se establece que la mayor pérdida de calor en el sistema es a través de los gases de combustión que escapan a elevada temperatura. Por tanto, debemos optimizar al máximo el diseño interno del horno. La relación, tamaño del crisol respecto a la cámara interior del horno y regular el tamaño de llama del quemador.
3. El espesor del aislante térmico está directamente relacionado al espesor de la pared refractaria. El espesor total final, debe establecerse en base al ahorro que se logra por una mínima pérdida de calor a través de esta pared.
4. La eficiencia calculada para el horno diseñado es de aproximadamente 32 %, valor dentro del rango para este tipo de hornos
5. El precalentamiento del horno y en lo posible, un funcionamiento continuo, evitará un acelerado deterioro del material refractario y reducirá los costos de operación.

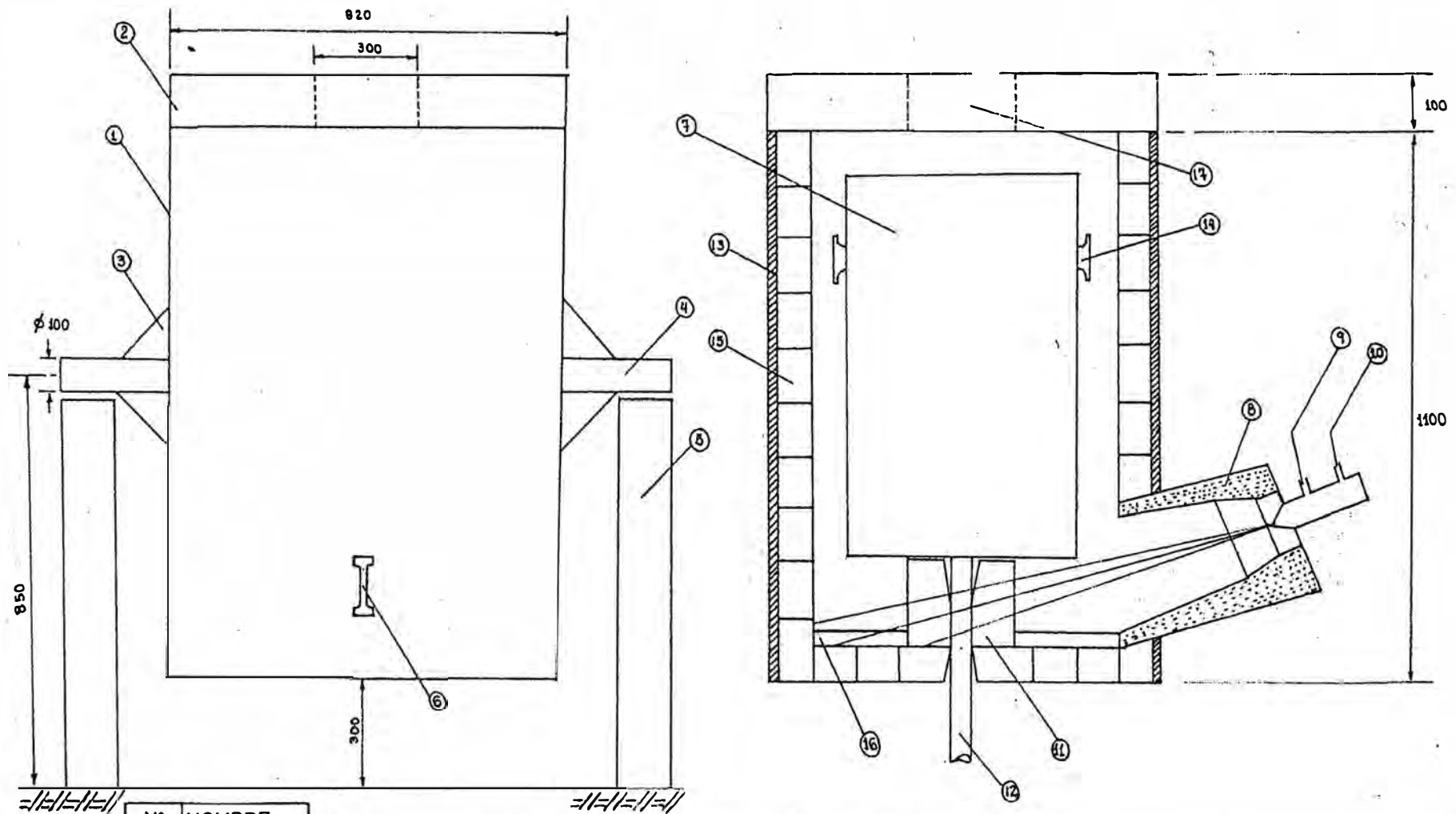
B. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

1. Las probetas preparadas, deben presentar buen contacto eléctrico y ningún defecto estructural que posibilite el flujo del ácido a su interior y determine su irremediable falla, de ser el caso, desechar esta probeta. El efecto rendija en las zonas de contacto resina-metal, posibilitan estas deficiencias.
2. La formación de PbO_2 en la capa pasivante es incrementado para valores muy positivos de barrido, y para un tiempo adecuado de aplicación, representará el componente mayoritario. Al invertir el sentido del barrido, o al desconectar la fuente de energía, procede una rápida transformación del PbO_2 en $PbSO_4$.

3. En los procesos anódicos la reacción típica es la oxidación de algunos compuestos y la formación de oxígeno, mientras en los procesos catódicos, la reducción y formación de hidrógeno gaseoso.
4. Se comprobó experimentalmente la influencia de la magnitud de la densidad de corriente aplicada y el tiempo de exposición de la probeta, en la regularidad de las curvas potenciométricas obtenidas posteriormente.
5. Los defectos superficiales y un excesivo tamaño de grano coadyuvan a un ataque localizado, por la desigual distribución de la densidad de corriente. Un adecuado proceso de laminación, elimina este problema.
6. Para los parámetros de operación empleados, los difractogramas revelan la presencia de $PbSO_4$, PbO , $\alpha-PbO_2$ y $\beta-PbO_2$ en proporciones adecuadas y confirma la rápida transformación del PbO_2 en $PbSO_4$ al retirar la alimentación de energía al sistema.
7. En las pruebas potenciométricas, es importante mantener un mismo valor de factor de corriente potenciodinámico, y las velocidades de barrido son determinantes para la validez de cada prueba. Se debe trabajar en el rango de 0.4 – 2.0 mV/s.
8. El estado pasivo de las aleaciones es determinado por la magnitud de la intensidad crítica de pasivación (i_p) y no por la magnitud del potencial de pasivación (E_p).
9. La utilidad y resistencia de una aleación de plomo, radica en su capacidad de pasivarse bajo las condiciones de exposición. En el tiempo, la aleación sufre un ataque muy diferenciado en los estados activo o pasivo.
10. La velocidad inicial de ataque condiciona el comportamiento posterior de la aleación. Es decir la velocidad de reacción de una aleación puede estar ligada a la forma de cristalización del $PbSO_4$.
11. Una vez alcanzado el estado pasivo, el grado de ataque no suele variar demasiado, para las aleaciones en condiciones de ataque diversos. Por lo tanto, las características mecánicas que son otorgado por los aleantes, pueden ser en la práctica un factor de gran trascendencia.

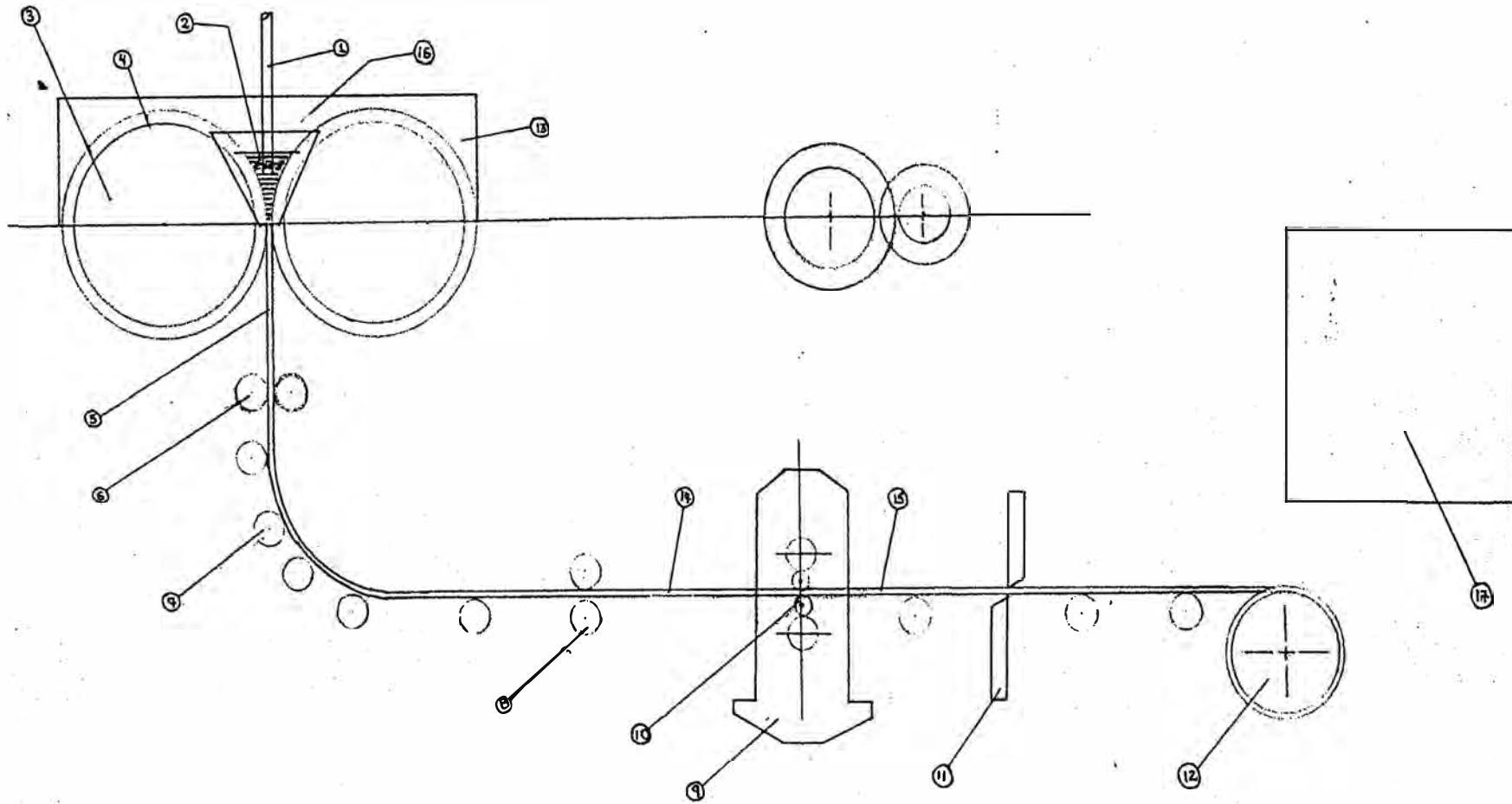
C. CONCLUSIONES GENERALES

1. Las aleaciones Pb-Ca-Sn y Pb-Ag, presentan muy buenas propiedades mecánicas y resistencia al ataque corrosivo en soluciones concentradas de ácido sulfúrico y con alta densidad de corriente. Además, si se laminan estas aleaciones se incrementan las cualidades mencionadas y se obtiene un material óptimo para los procesos industriales de electroobtención del cobre y zinc respectivamente.
2. Al sumergir los ánodos en la solución ácida, de inmediato se forma una fina película blanquesina de sulfato de plomo, de poca utilidad práctica. Sin embargo, al aplicarle una adecuada densidad de corriente, se inicia una lenta oxidación y para potenciales mayores a 1700 mV, se obtiene una gruesa capa de α - PbO_2 y β - PbO_2 , compuestos conductores, estables e insolubles. Para preservar esta capa formada se requiere una alimentación constante de energía eléctrica en un rango de valores adecuados.
3. Una adecuada capa pasivante se logra fijando para el ánodo una densidad de corriente superficial de 20-40 mA/cm² para un tiempo mínimo de pasivación de 48 horas. La película tendrá un color pardo oscuro y un aspecto homogéneo y compacto.
4. Los hornos de crisol poseen una baja eficiencia térmica, pero por su bajo costo de fabricación y gran versatilidad se plantea como el más adecuado para una mediana producción industrial de las aleaciones de plomo. Al realizar el diseño del sistema de fundición es importante establecer la correcta relación entre el tamaño del crisol y el espacio interior del horno. Debe evitarse una excesiva exposición del material fundido a los gases presentes y para reducir la temperatura de trabajo y el tiempo de operación deben utilizarse siempre aleaciones “madre” de Pb-Ca y Pb-Ag.
5. Para el tratamiento de los efluentes industriales líquidos, el uso del método de sedimentación en tanques, es adecuado y eficiente para separar las pequeñas partículas de plomo y óxidos de plomo dispersos en las corrientes de drenaje.



N°	NOMBRE	
1	Horno	7 Crisol
2	Tapa	8 Cono de encendido
3	Cartela	9 Ingreso aire
4	Eje	10 Ingreso combust.
5	Soporte	11 Peana
6	Punto de tiro	12 Tubo descarga
		13 Aislante térmico
		14 asa de transport.
		15 Ladrillo refractar.
		16 Solera
		17 Salida humos.
		18

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA		
Número	Designación	
1	DISPOSICIÓN DE EQUIPOS PARA EL HORNO DE CRISOL	
Escala	Dibujado por	Fecha
	Cesar Chávez Machado	08/02/01



N°	NOMBRE	
1	tubo de alimentación	7 rodillos directores
2	metal líquido	8 rodillos tensores
3	rodillo de acero inox.	9 laminador
4	manga de cobre	10 cilindro de laminac.
5	metal colado sólido	11 cizalla
6	rodillo conductor	12 bobinadora
		13 caja de protección
		14 banda laminada(e1)
		15 banda laminada(e2)
		16 atmósfera inerte(N2)
		17 caja de tratamiento térmico de bobinas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA		
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA		
Número	Designación	
1	Sistema de colada y laminación	
Escala	Dibujado por	Fecha
	Cesar Chávez Machado	08/07/01

BIBLIOGRAFIA

- 1- Abrigo Yoni. Metalografía y Propiedades de los Metales Industriales. Editorial Progreso. Lima, 1993.
- 2- Artículos Técnicos Afines. Revista Metalúrgica. CENIM, Madrid. Publicaciones diversas. Años 1974 – 1989.
- 3- Avner Sydney. Metalúrgia Física. Editorial Reverte. México 1976.
- 4- Azevedo Telmo Coutinho. Metalografía de NaoFerrosos, Análise e Prática. Editora Edgard Blucher Ltda. 1980.
- 5- Bader O., Theret M. Diccionario Enciclopédico de Metalúrgia. Editores Técnicos Asociados S.A, Barcelona 1972.
- 6- Baleriote E., Gallop L. Journal of Electrochem. Society. Vol. 124, N° 3. March 1977.
- 7- Bockris and Reddy. Electroquímica Moderna. T.I,II. Editorial Reverté. 1971.
- 8- Burrougs Charles. The Metallurgy of Lead. Editorial Limusa 1970.
- 9- Cotton Albert, Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa, 1990
- 10- Fullea J, Gonzales J. Feliu S. Corrosión y Protección. CENIM, Madrid 1975.
- 11- Gonzales Fernandez J. A. Control de la corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. CENIM. Editorial Grafirren. S.A. Madrid, 1980.
- 12- Gonzales J. Martin M. Journal of Power Sources. Netherlands, 1978.
- 13- Hansen . Atlas of Binary Alloys . Tomos I , II. McGraw Hill. 1958.
- 14- Hehner Nels K..Manual de Fabricación de Acumuladores. Concorde Battery Corporation. California - USA. 1981.
- 15- Henricci Peter. Elementos de Análisis Numérico. Editorial Trillas. México 1970.
- 16- Holman. J. Transferencia de Calor. Editorial Continental. 6° Edic. México 1995.

- 17- Laque F.L; Compson H.R. Corrosion Resistance of Metals and Alloys. Rinhold. New York.1963.
- 18- Mantell. C. Ingeniería Electroquímica. Editorial Reverte, México 1980.
- 19- Miller J.C., J. N. Miller. Estadística para Química Analítica. Editorial Addison Wesley Iberoamericana. 1996.
- 20- Pavlov D, Zanova S. Journal of Electrochemical Society. Vol. 126, N° 10. October 1977.
- 21- Perry J. H. Manual del Ingeniero Químico, T I, II. 3° Edición. Editorial Uteha, México.
- 22- Ralph Hultgren. Selected Vues of Term Property Metals. Editorial McGraw Hill.1963.
- 23- Santos Nestor. Elaboración y Evaluación de Proyectos. PUCP, Lima 1986.
- 24- Schlotter W, Fleischmann C. Journal of Electrochemical Society. Vol. 126, N° 10. October 1977.
- 25- Skoog/West/Holler. Química Analítica Instrumental. Editorial McGraw Hill.1995
- 26- Son Javier. New Analitical Tecniques for Trace. ASTM. Editorial Adelina. 1981.
- 27- Standars of Corrosion: G3, G4, G5, G59, G102. ASTM.
- 28- The Electrochemistry of Corrosion. Published by NACE.1991.
- 29- Trinks W.Tratado de Hornos Industriales.Volumen I. Editorial Urmo.Bilbao,1971
- 30- Ugarte F. P. Termodinámica II. Editorial San Marcos. Lima 1991.
- 31- Uhlig. The Corrosion Hand Book. John Wiley&Sons.Inc.1948
- 32- Ulick R.Evans. The Corrosion and Oxidation of metals. Edward Arnold LTD. London.1981.
- 33- Valdez B. Cerámica y Refractarios. CONCYTEC- Edit. A&B S.A.Lima, 1994.
- 34- Wood George Vinal. Acumuladores, Editorial John Wiley &Sons. N.Y.1964.

VIII. RESUMEN

En la actualidad, las aleaciones de plomo tienen múltiples aplicaciones industriales de gran importancia, tales como:

1. Fabricación de ánodos de Pb-Ag, Pb-Ca-Sn y Pb-Sb, para la electrodeposición de Zinc y Cobre.
2. Fabricación de rejillas de Pb-Sb, y Pb-Ca-Sn, para acumuladores eléctricos de uso automotriz e industrial.

Para el desarrollo de la tesis se prepararon las aleaciones mencionadas en concentraciones diversas, a partir de insumos metálicos básicos y aleaciones “madre” de Pb-Ca y Pb-Ag, preparados previamente en un horno eléctrico.

El estudio de las aleaciones involucra dos áreas de análisis claves:

1. Estudio metalográfico de las aleaciones.
 2. Estudio electroquímico de las aleaciones.
1. *Estudio metalográfico*, a través de cuidadosos procedimientos se obtienen microfotografías y difractogramas que permiten determinar las estructuras y fases presentes.
 2. *Estudio electroquímico*, se inicia con pruebas de pasivación y la estabilidad de las mismas. Luego, se efectúan barridos potenciodinámicos a probetas sin capa pasivante y probetas pasivadas previamente. De este modo, evaluamos la estabilidad de los estados pasivos y determinamos las diferentes condiciones propensas a la corrosión. También, grafican las características de los procesos anódicos y catódicos para todas las aleaciones.

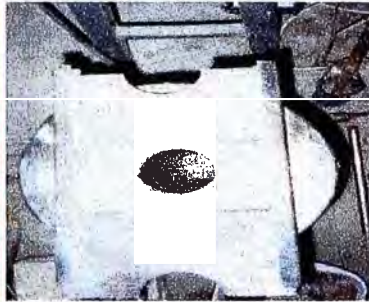
Finalmente, se presenta el diseño detallado de un horno de crisol, apropiado para la fabricación de las aleaciones de plomo a escala industrial.

ANEXO A :

MICROFOTOGRAFÍAS DE LAS ALEACIONES DE PLOMO



Laboratorio de Electrofundición
FIGMM- UNI



HORNO ELECTRICO



ACCESORIOS



Microscópios metalográficos, Carl Zeiss Jena, con
cámara incorporada. 100X – 600X



Durómetros
Carl Zeiss Jena



Mesas para pulido.
Buehler Metalurg.



Moldes, lingotes y probetas



Sistema de intercambio iónico.FIQM.



Laboratorio de Potenciometría – FIQM / UNI

MICROFOTOGRAFÍAS DE LAS DIVERSAS ALEACIONES DE PLOMO
(Obtenidas en los laboratorios de metalografía de la FIGMM – UNI)

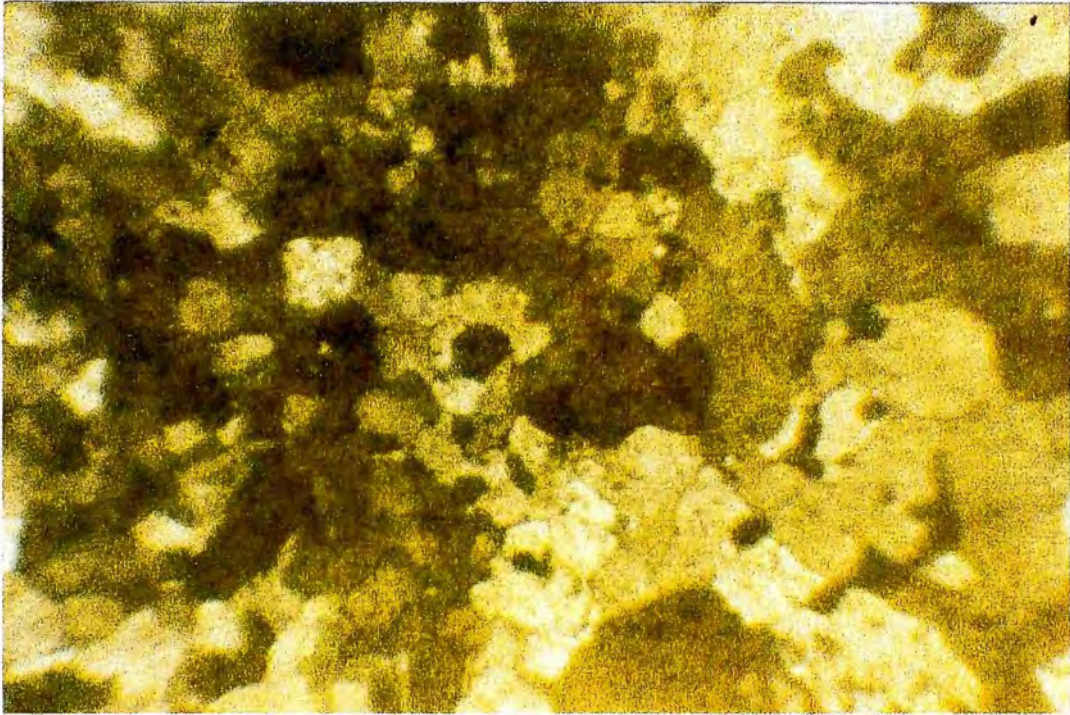


FOTO1:Pb-0.03%Ca, tamaño de grano mediano y de forma irregular. No se observan estructuras aciculares de PbCa₃. (ataque H₂O₂ 30% + HNO₃ cc. 1: 3) 100X.

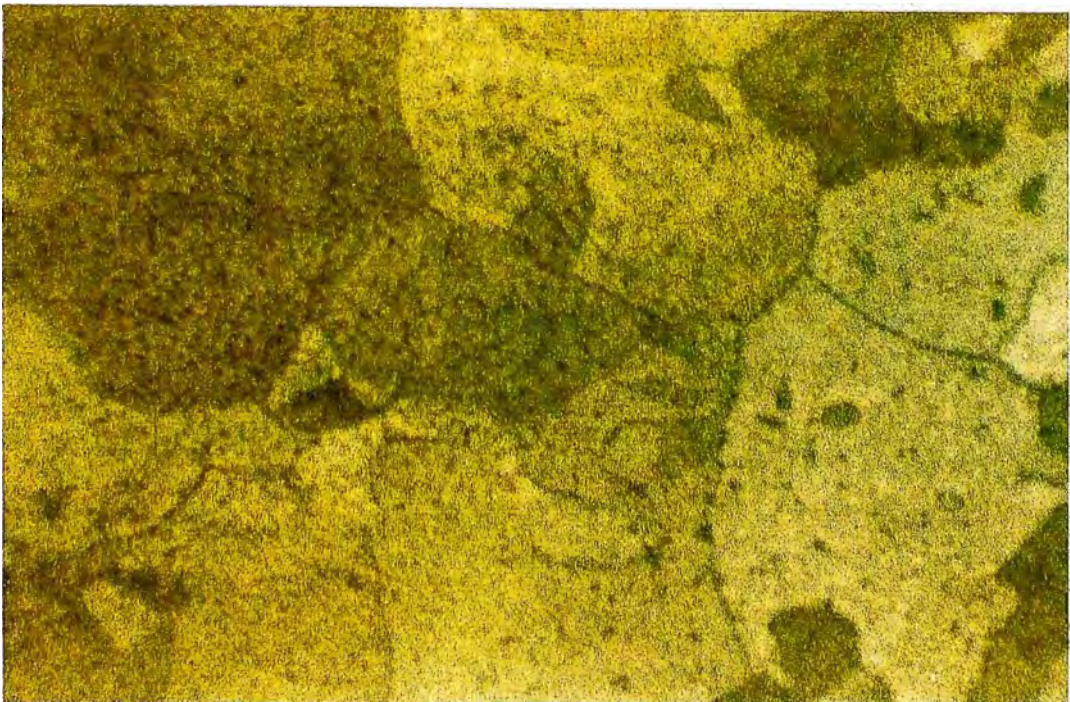
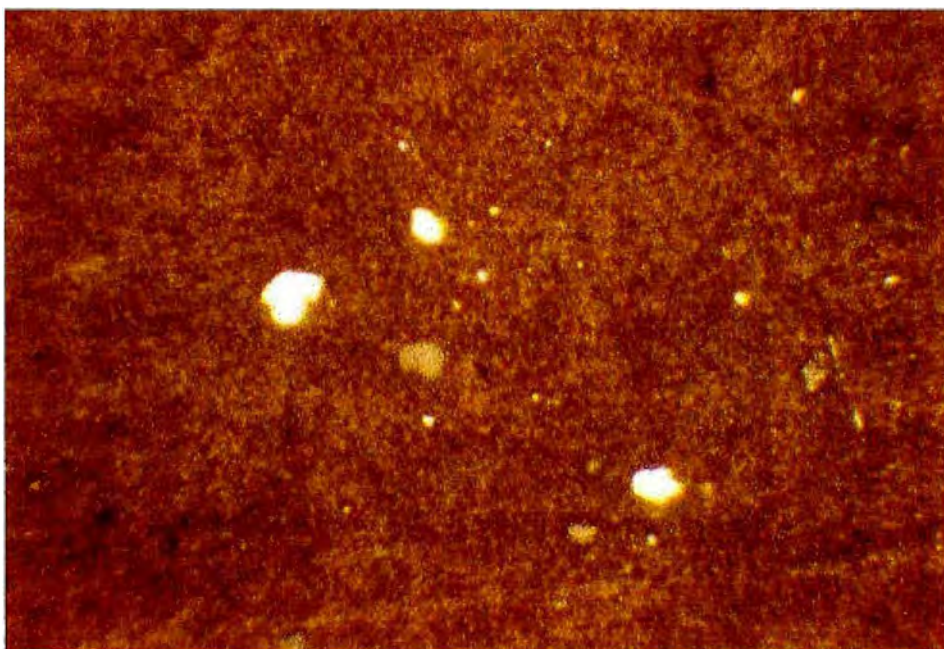
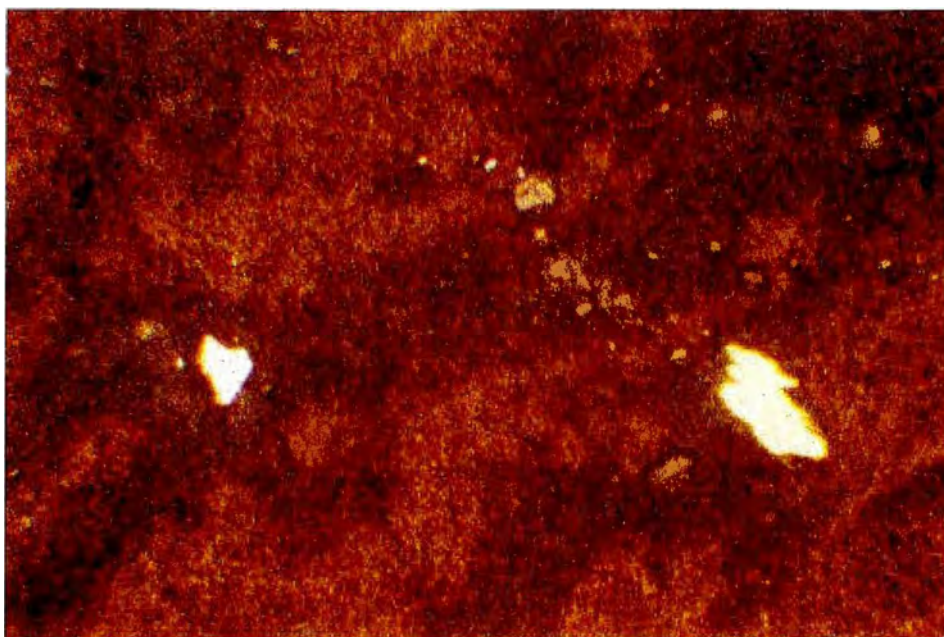


FOTO2: Pb-0.03%Ca muestra anterior, no se aprecian segregaciones en los límites de grano. (ataque H₂O₂ 30% + HNO₃ cc. 1: 3) 100X.



FOTOS 3, 4: Pb-0.2%Ca, la fase clara de PbCa₃ está disperso en la matriz en forma de inclusiones. (sin ataque químico) 100X.

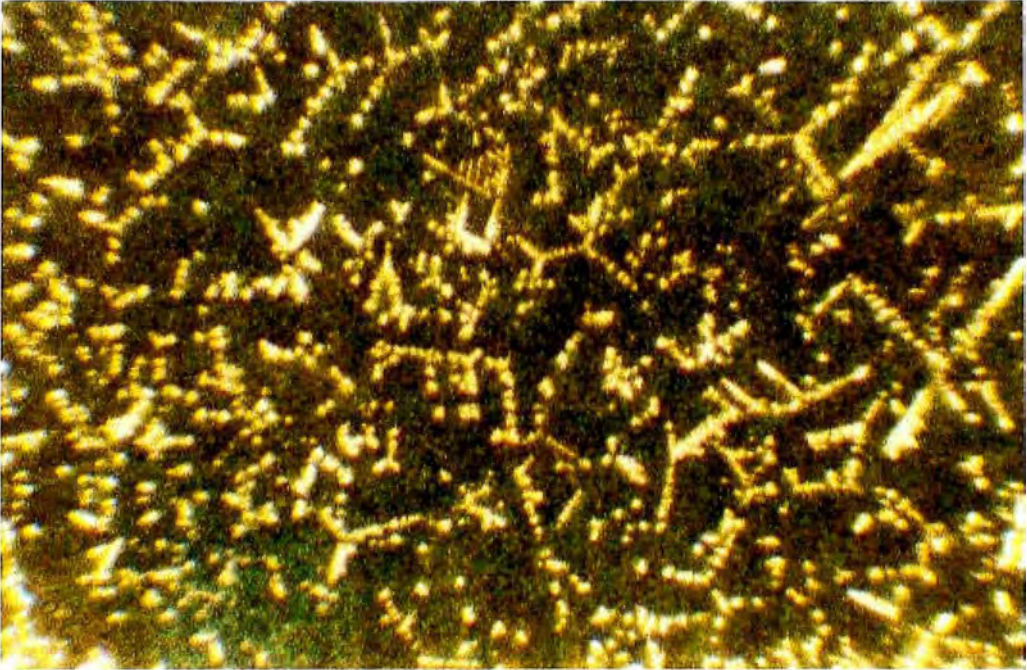


FOTO 5: Pb-0.6%Ca, aleación supersaturada, gran cantidad de inclusiones aciculares de PbCa₃ disperso (estructuras claras). Aleación de gran dureza respecto al plomo puro. (sin ataque químico). 100X



FOTO 6: Pb-0.6%Ca, muestra anterior con ataque químico, las estructuras aciculares se opacan. (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac.cc.1: 3) 100X.

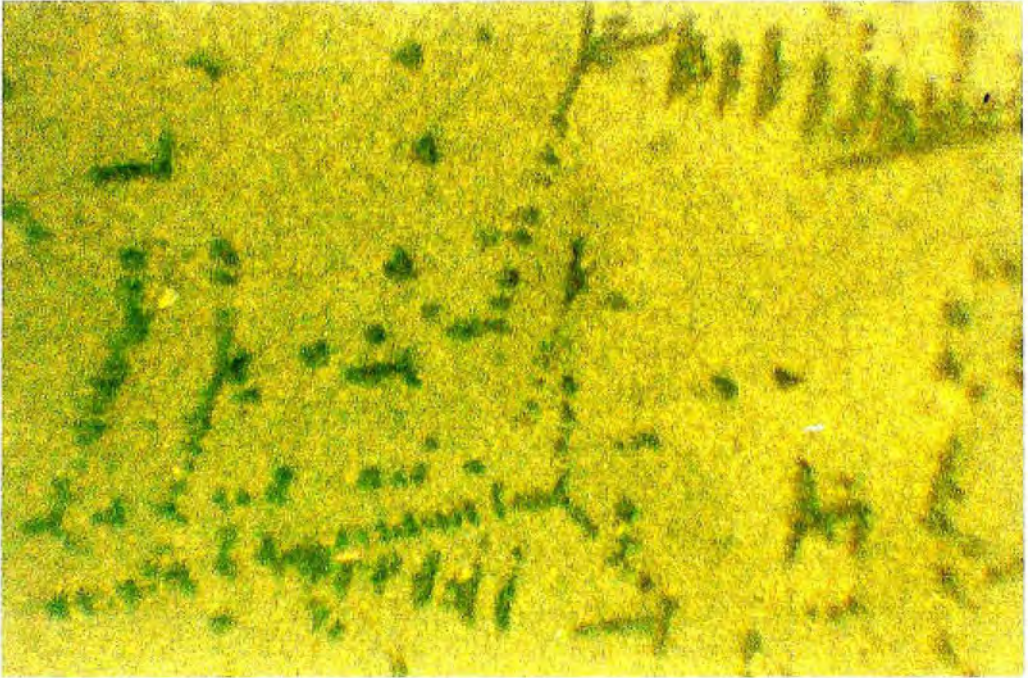


FOTO 7: Pb-0.6%Ca se aprecian detalles de las inclusiones aciculares de PbCa₃, presentan alineación angular. (ataque H₂O₂ 30% +H.Ac 1: 3) 200 X.

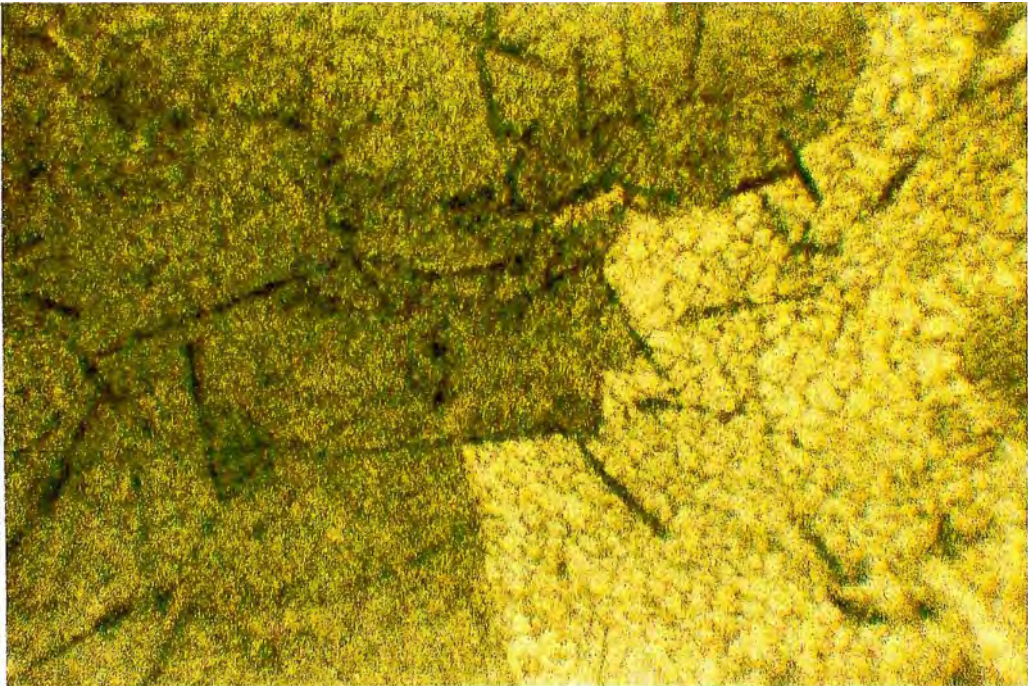
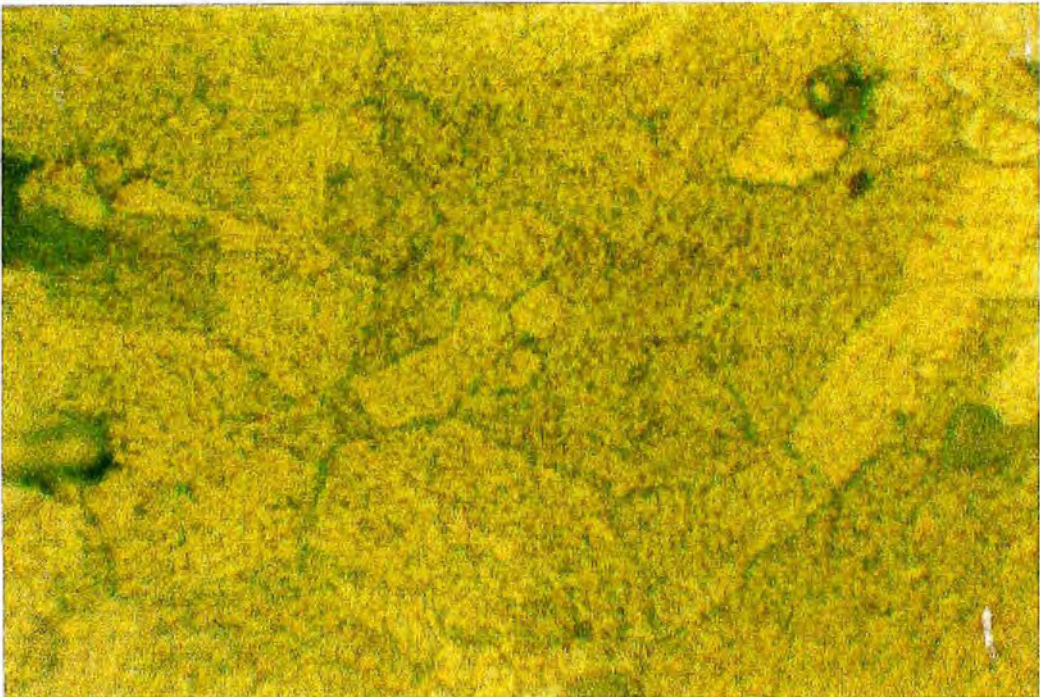


FOTO 8:Pb-0.6%Ca límite de grano donde se ubican inclusiones de PbCa₃, también se encuentran dentro de los granos.(ataque H₂O₂ 30% +H.Ac 1: 3) 500 X.



FOTOS 9, 10: Pb-0.02%Ca-1.8%Sn, grano alargados de diversa tamaños. No se aprecian segregaciones en los bordes de grano. (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac. cc. 1:3) 200X.

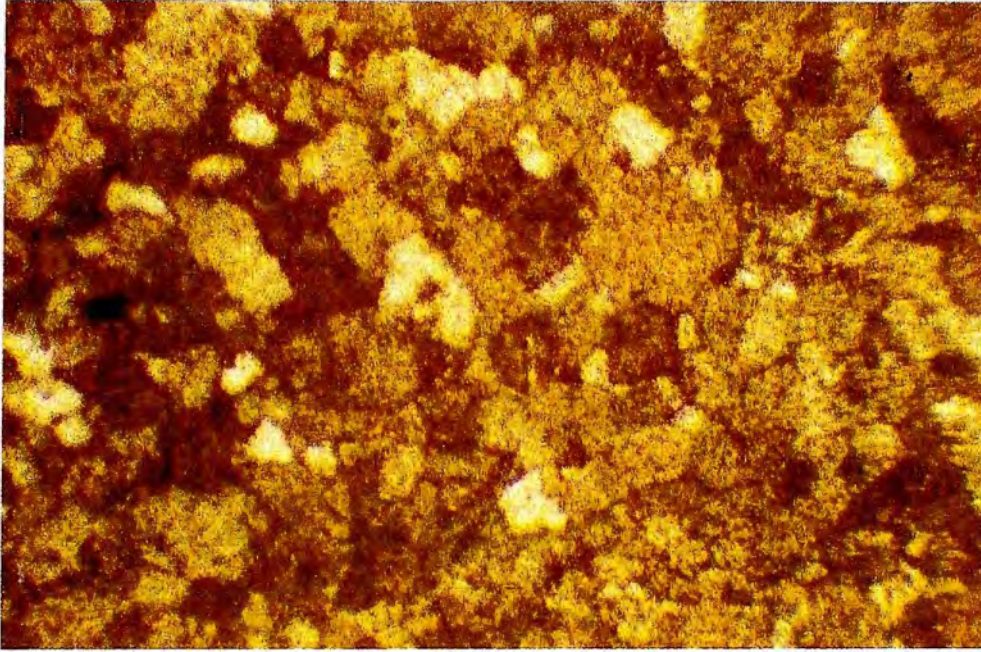


FOTO 11: Pb-0.4%Al, granos de tamaño medio e irregulares (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac cc. 1: 3) 100X.

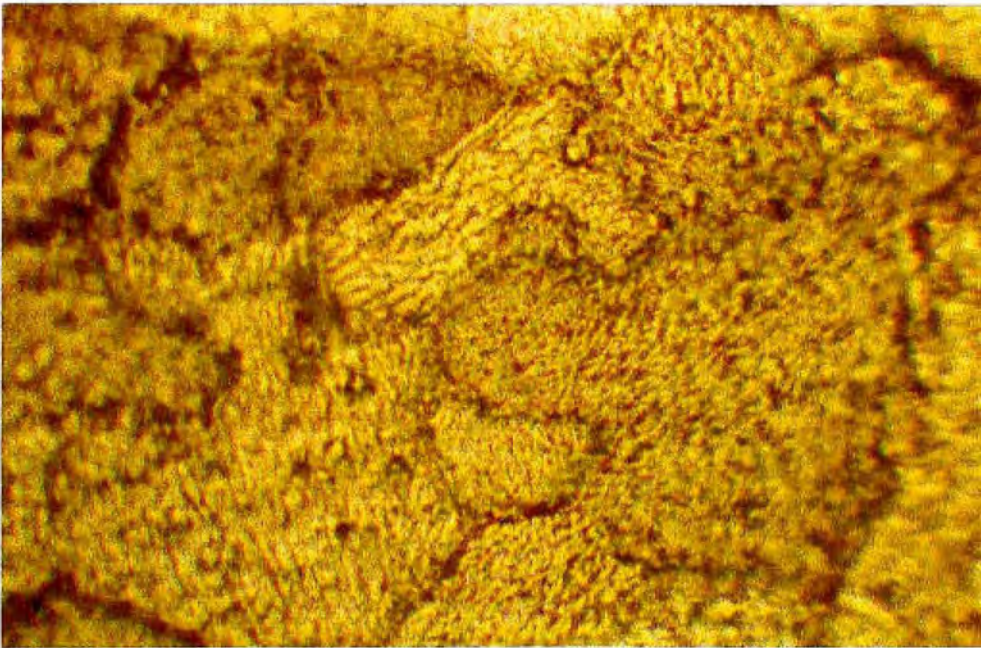


FOTO 12: Pb-0.4%Al, se observan segregaciones en los bordes de grano.(H₂O₂ 30%+ H.Ac.cc. 1: 3) 500X.

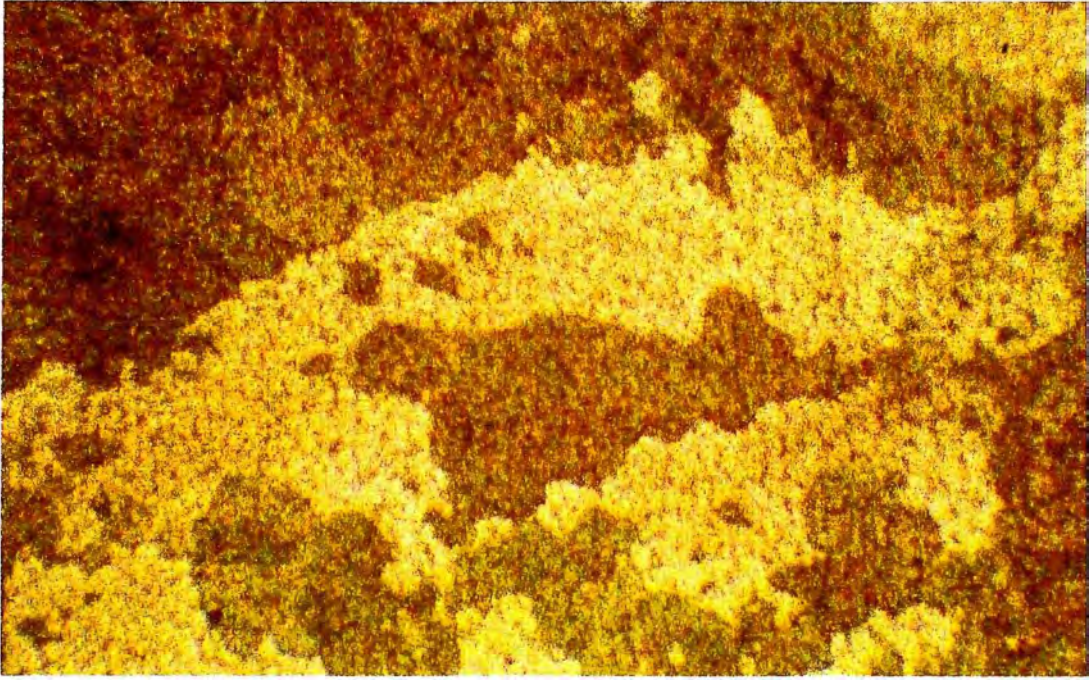
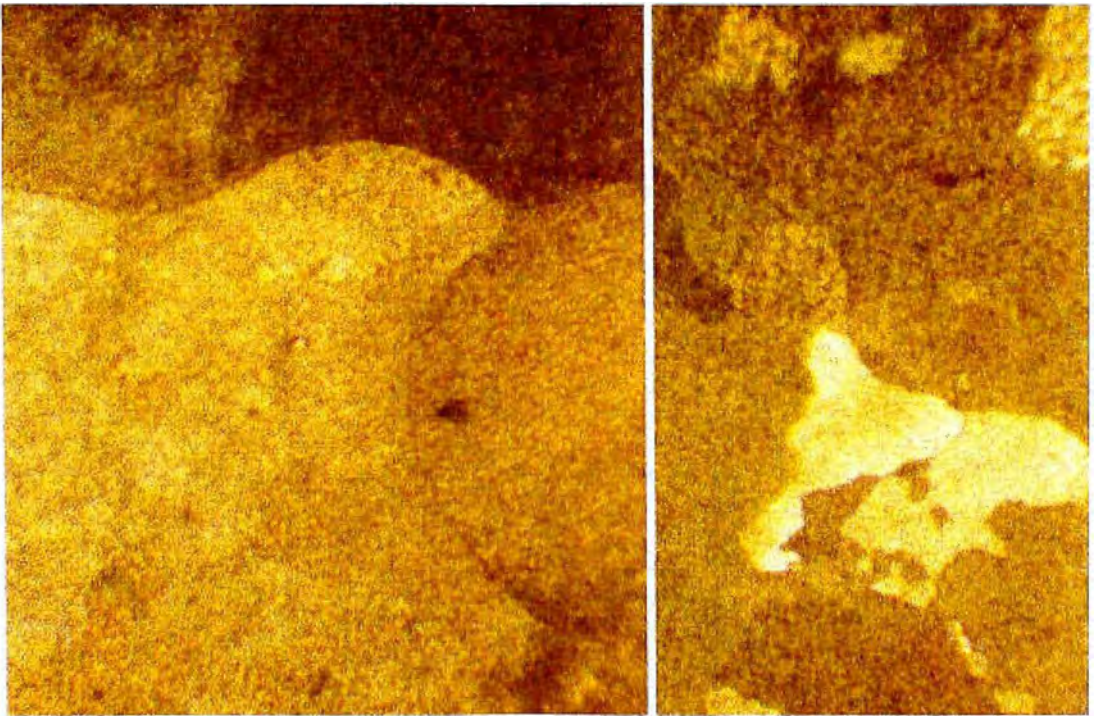


FOTO13:Pb-1.8%Sn, estructuras irregulares, no se aprecian segregaciones en los límites de grano (ataque H₂O₂ 30% + HNO₃ cc. 1: 3) 100X.



FOTOS 14,15: Pb-1.8%Sn, muestra anterior, detalles de la fase clara, no hay segregaciones en los bordes de grano. (ataque H₂O₂ 30% + HNO₃ cc. 1: 3) 100X.

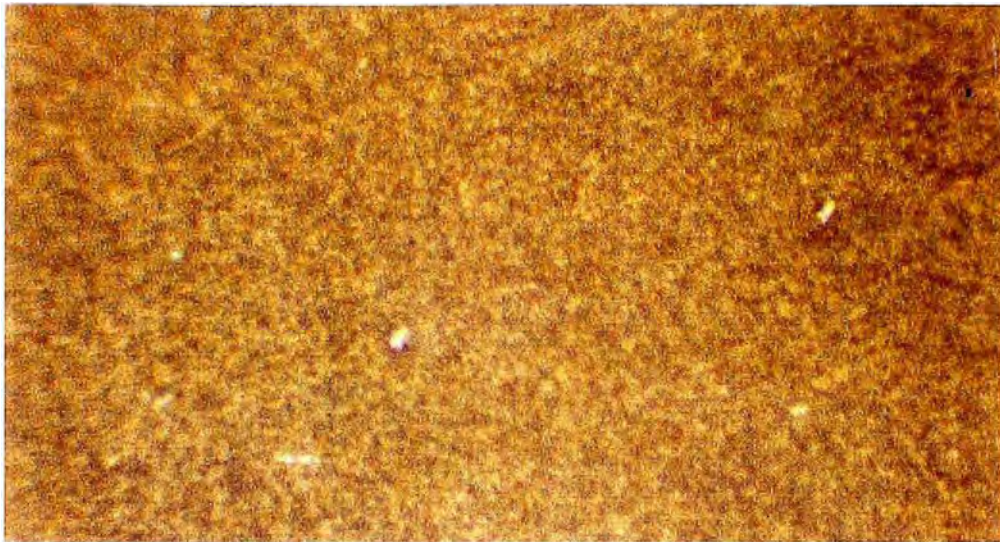


FOTO 18: Pb-0.06%Ca-1.5%Sn, se muestra la cara laminada. (sin ataque químico) 100X

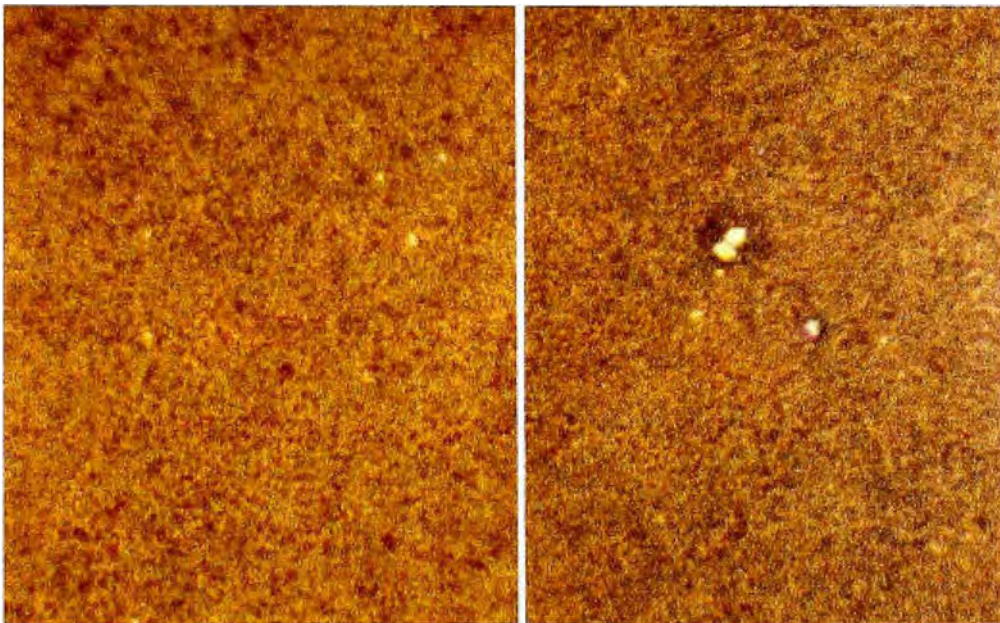


FOTO : Pb-0.06%Ca-1.5%Sn, probeta anterior, secciones transversales. Se observan inclusiones de aspecto similar al $PbCa_3$. (sin ataque químico) 100X

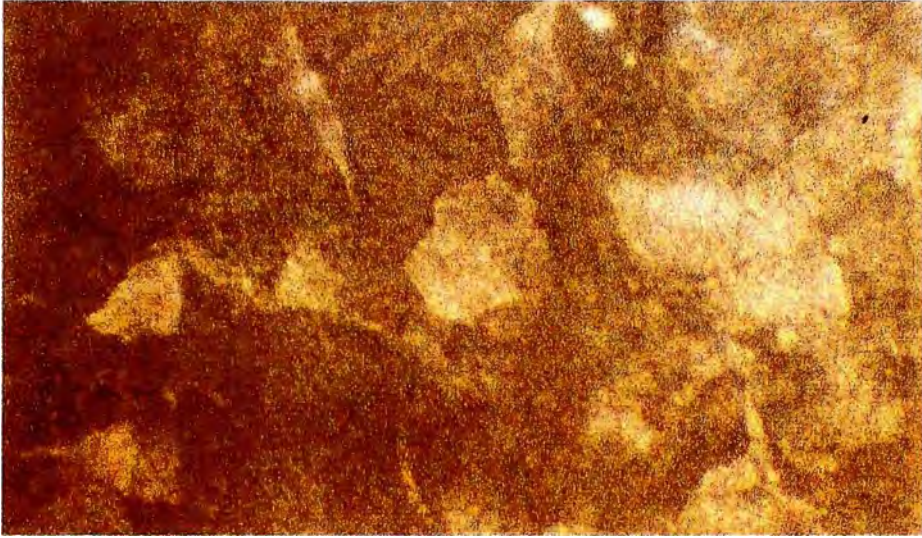


FOTO 21: Pb-0.06%Ca-1.5%Sn, se muestra la cara laminada de la aleación (ataque H₂O₂ 30%+ HNO₃ cc. 1: 3) 200X.

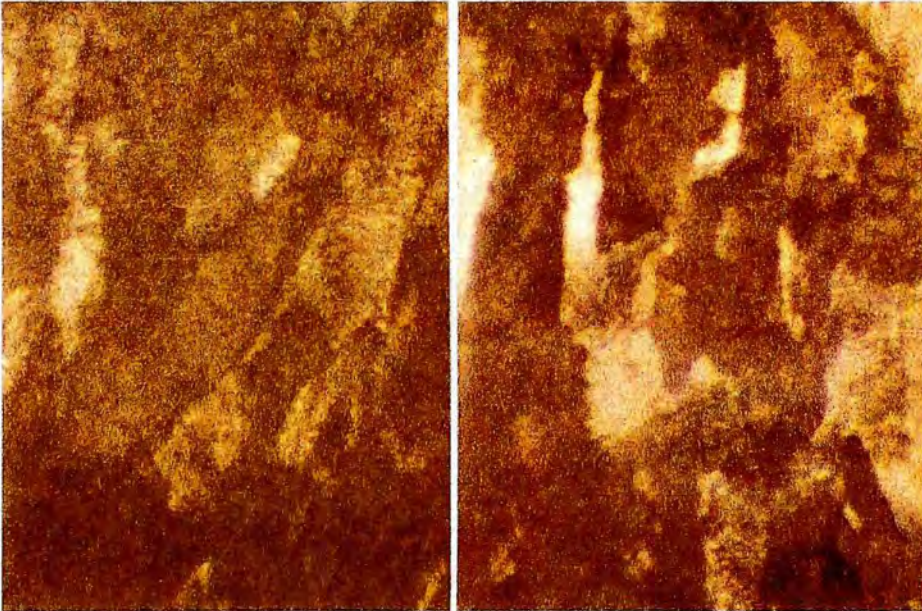


FOTO 22, 23: Pb-0.06%Ca-1.5%Sn, probeta anterior, secciones transversales. Se aprecia la geometría alargada de y paralela al sentido de laminación. (ataque H₂O₂ 30% + HNO₃ cc. 1:3) 200X.

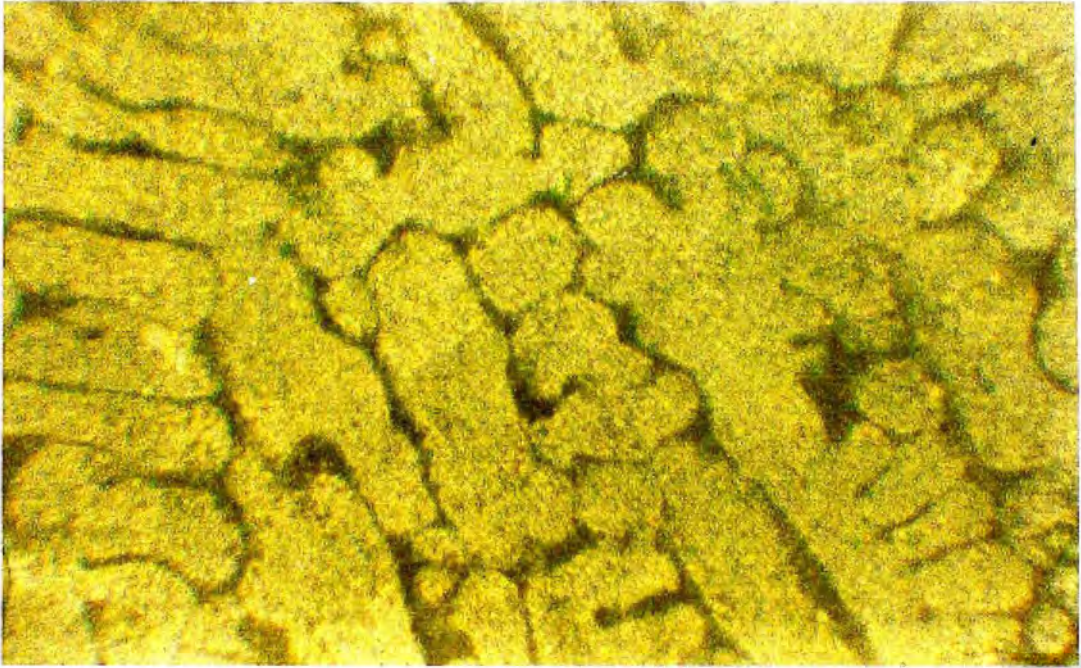


FOTO 24: Pb-0.7%Ag, probeta obtenida con enfriamiento lento y sin laminar. Se observan estructuras dendríticas muy desarrolladas, las zonas oscuras corresponden al material segregado rico en plata (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac. cc. 1:3) 200X.

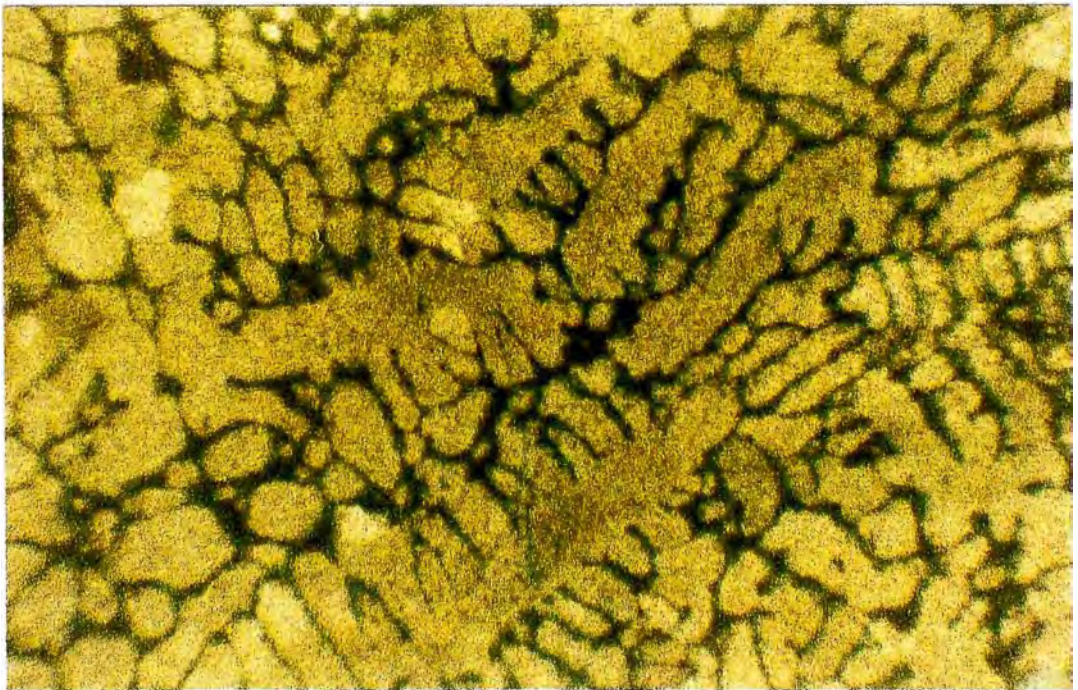


FOTO 25: Pb-0.7%Ag, probeta anterior, se aprecia en detalle el desarrollo de las estructuras dendríticas y el límite de crecimiento de las mismas. (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac.cc. 1:3) 200X.

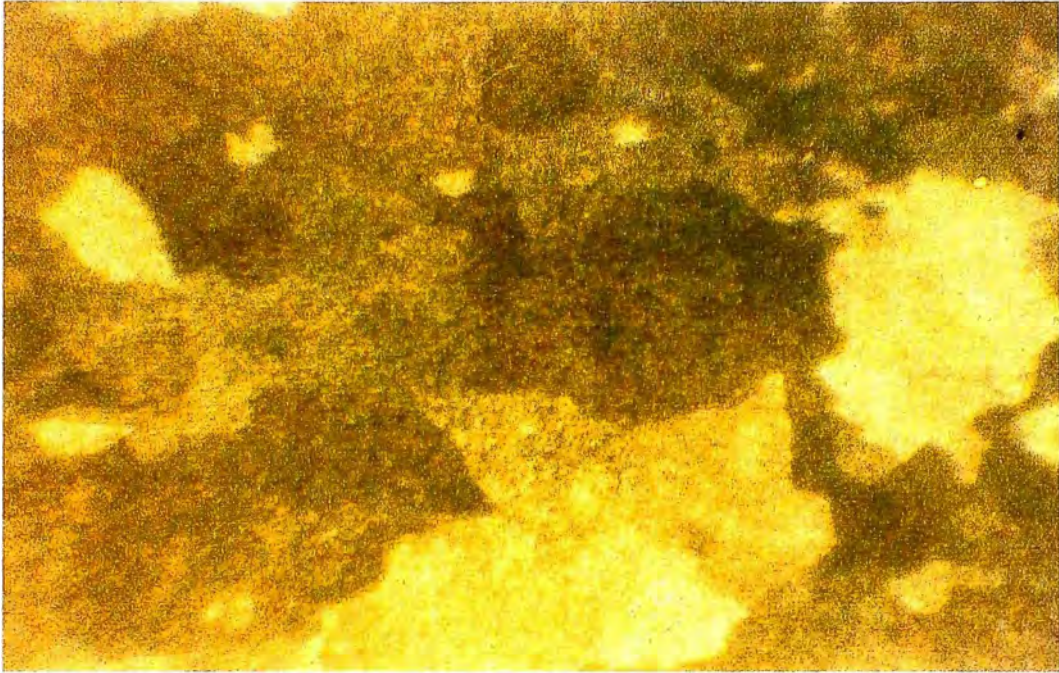


FOTO 26: Pb-0,6%Ag, probetas obtenidas con enfriamiento rápido en agua fría, sin laminar. Se aprecian estructuras poliédricas irregulares con una estructura interna muy fina de tipo celular. (ataque H₂O₂ 30% + H.Ac.cc. 1:3) 100X.

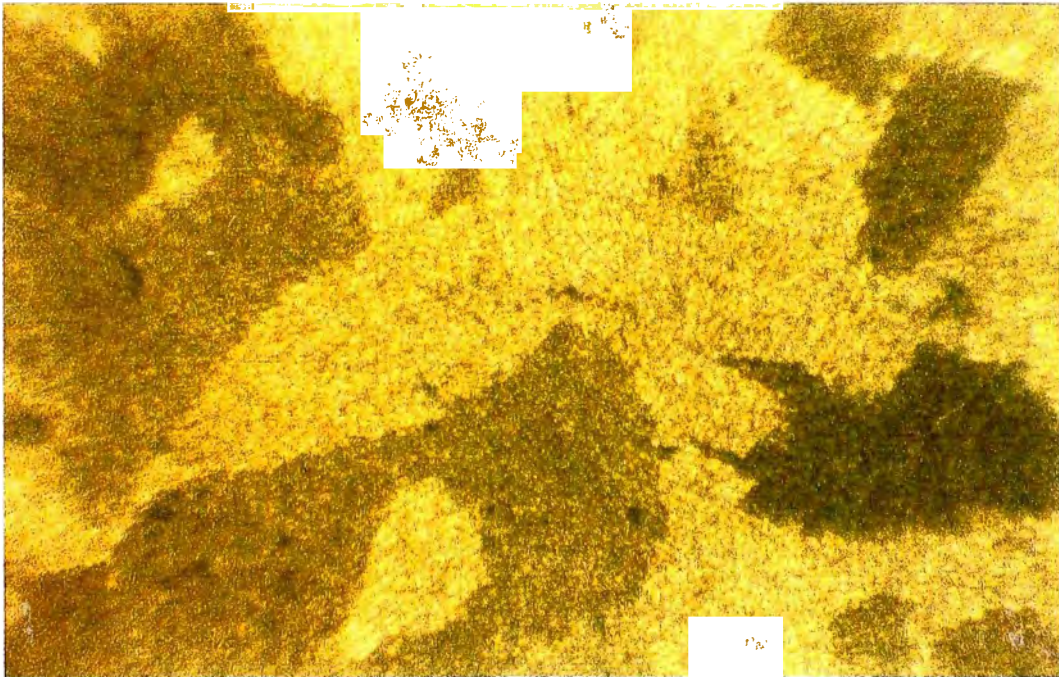


FOTO 27: Pb-0,6%Ag, probeta anterior, no se aprecian zonas extensas de material segregado en los límites interdendríticos. (ataque H₂O₂ 30% + H.Ac.cc. 1:3) 200X.

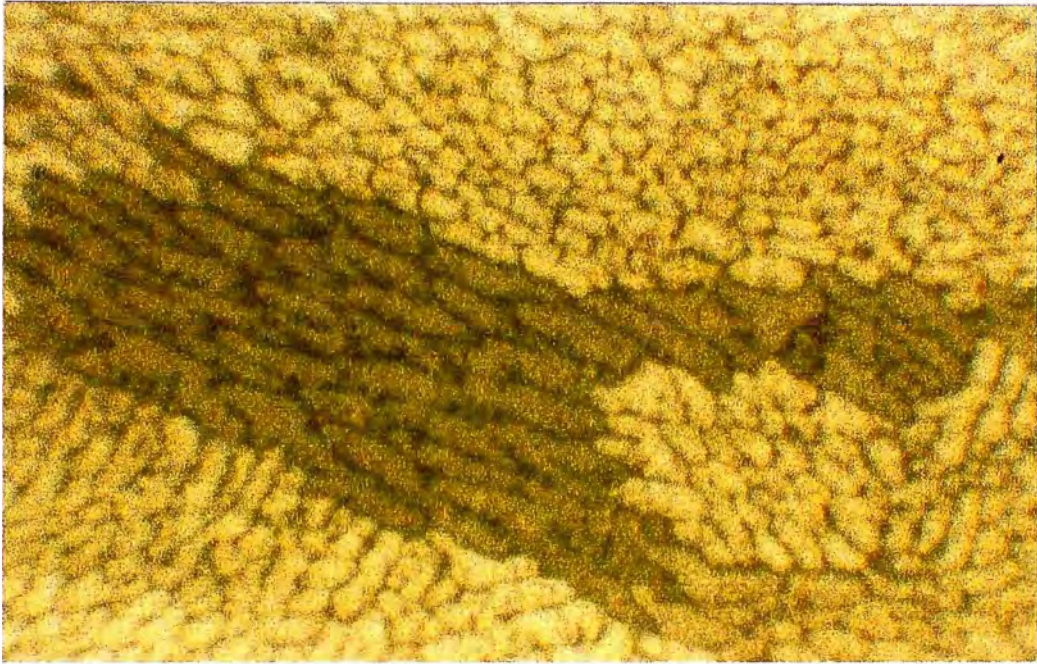


FOTO 28: Pb-0,6%Ag, probeta anterior, se muestran detalles de las estructuras tipo celular fino. (ataque H₂O₂ 30% + H.Ac.cc. 1:3) 500X.

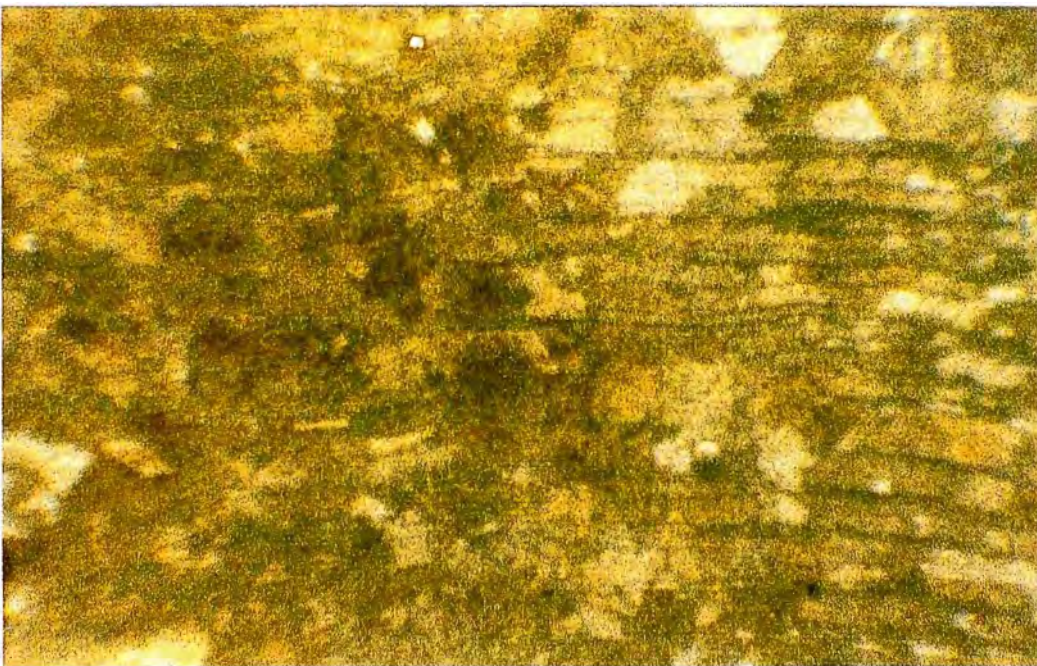


FOTO 29: Pb-0,8%Ag, probeta laminada, se aprecia el material interdendrítico rico en plata que resalta las bandas de laminación. Las otras estructuras han recristalizado . (ataque H₂O₂ 30% + H.Ac.cc. 1:3) 200X.

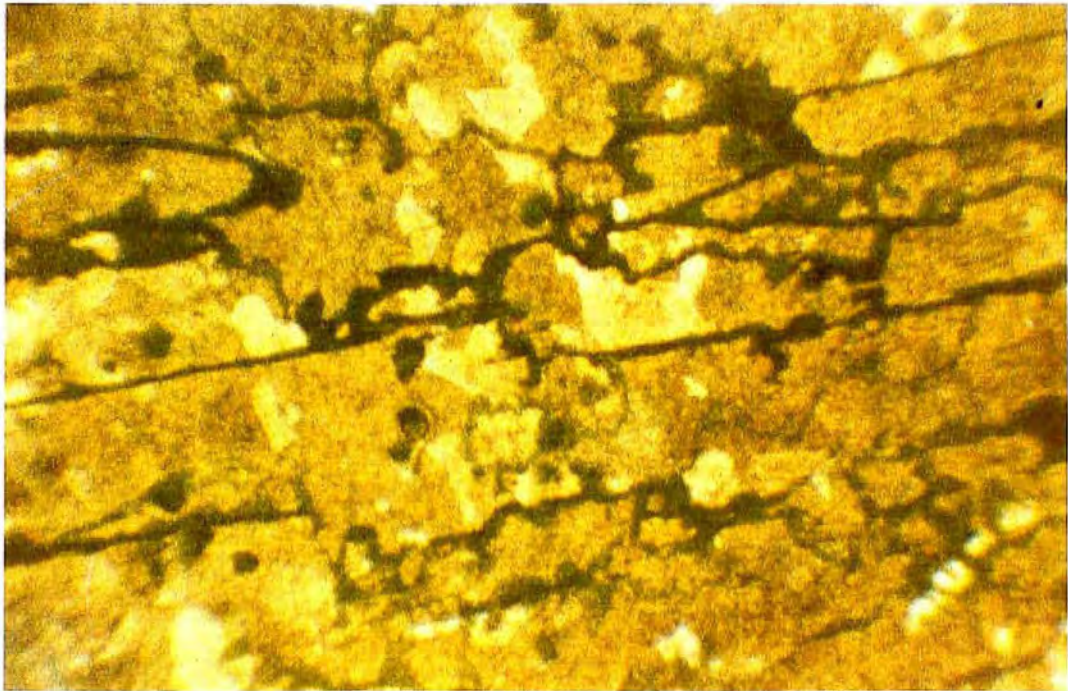


FOTO 30: Pb-0,8%Ag, probeta laminada, el abundante material interdendrítico conserva la deformación por laminación por laminación y en torno a estos, se regeneran otros granos. (ataque H₂O₂ 30% + H.Ac.cc. 1:3) 200X.

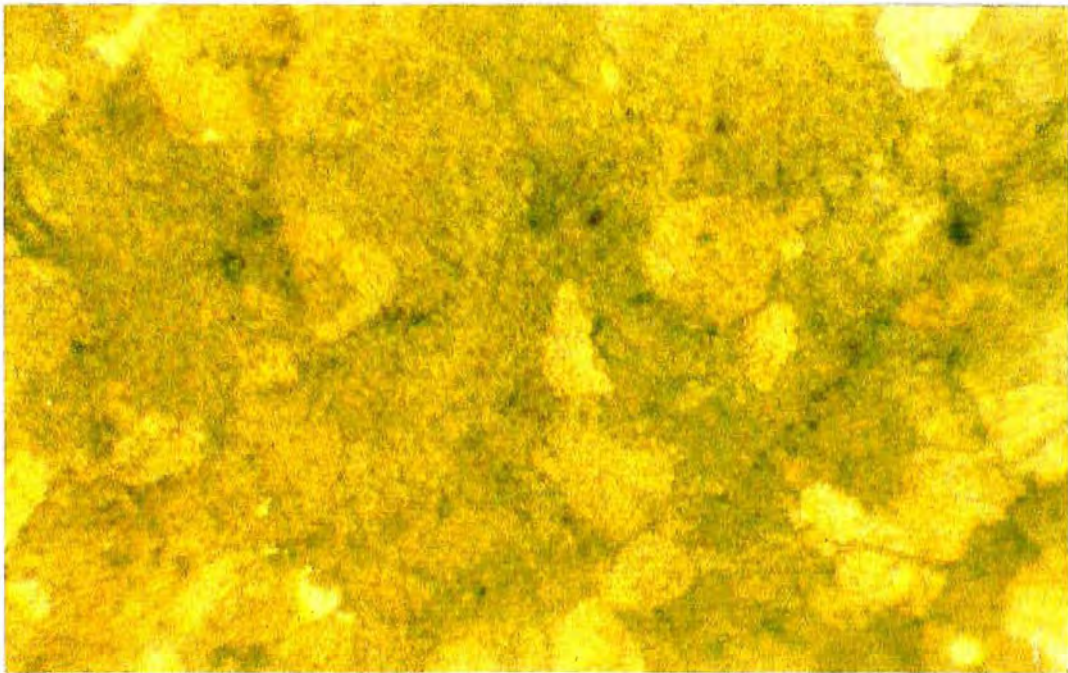


FOTO 31: Pb-0,8%Ag, probeta anterior, se muestra la cara laminada, se aprecian las estructuras típicas, los granos se han regenerado fácilmente. (ataque H₂O₂ 30%+H.Ac.1:3)100X.

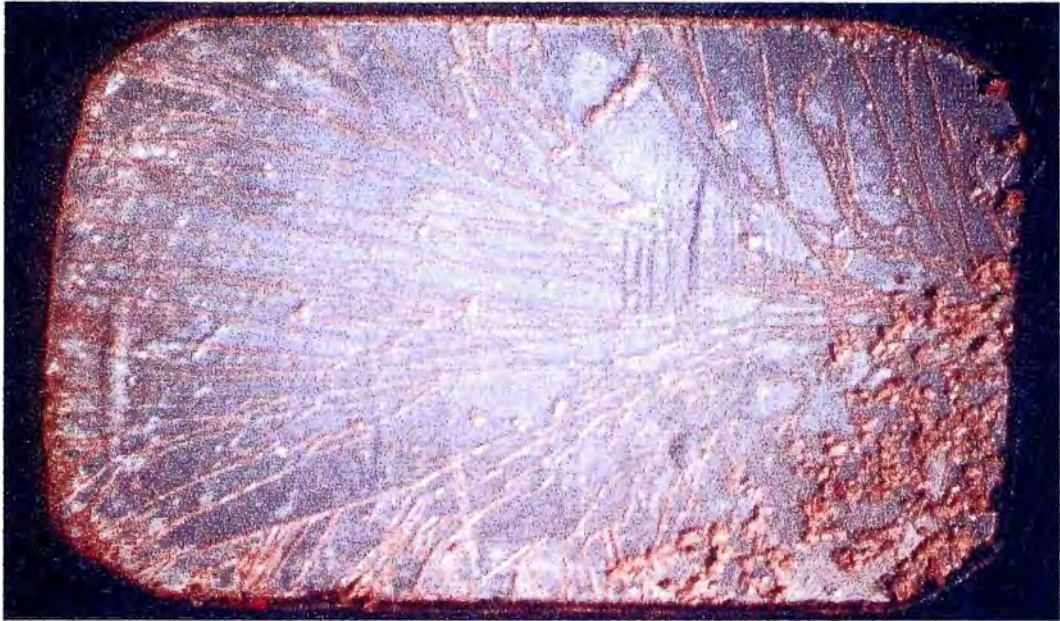


FOTO 32: Pb-0.2%Ca, probeta con ataque electroquímico (pasivación: 60H, 30mA/cm²).

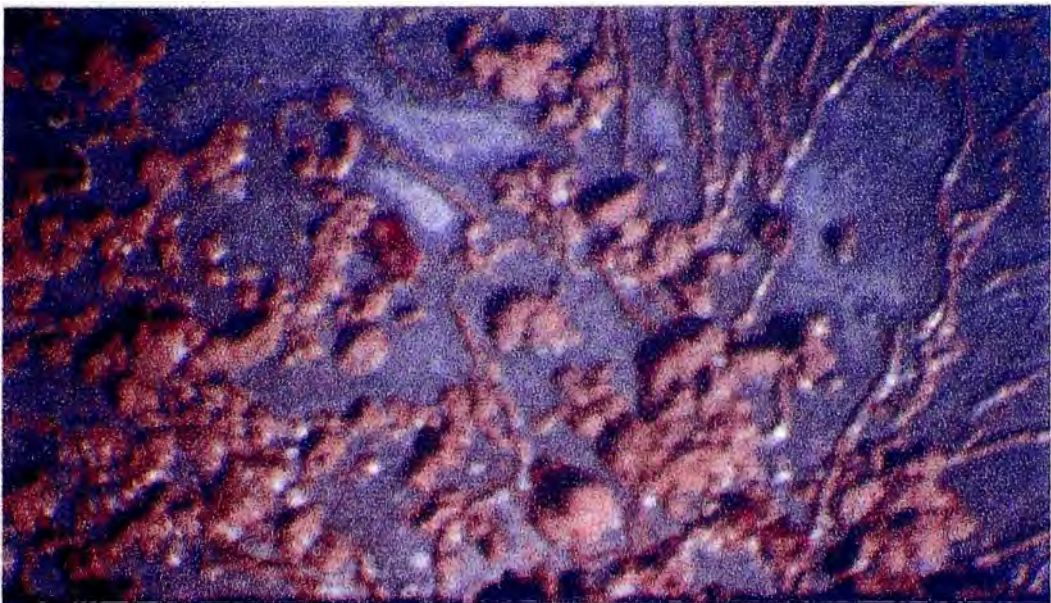
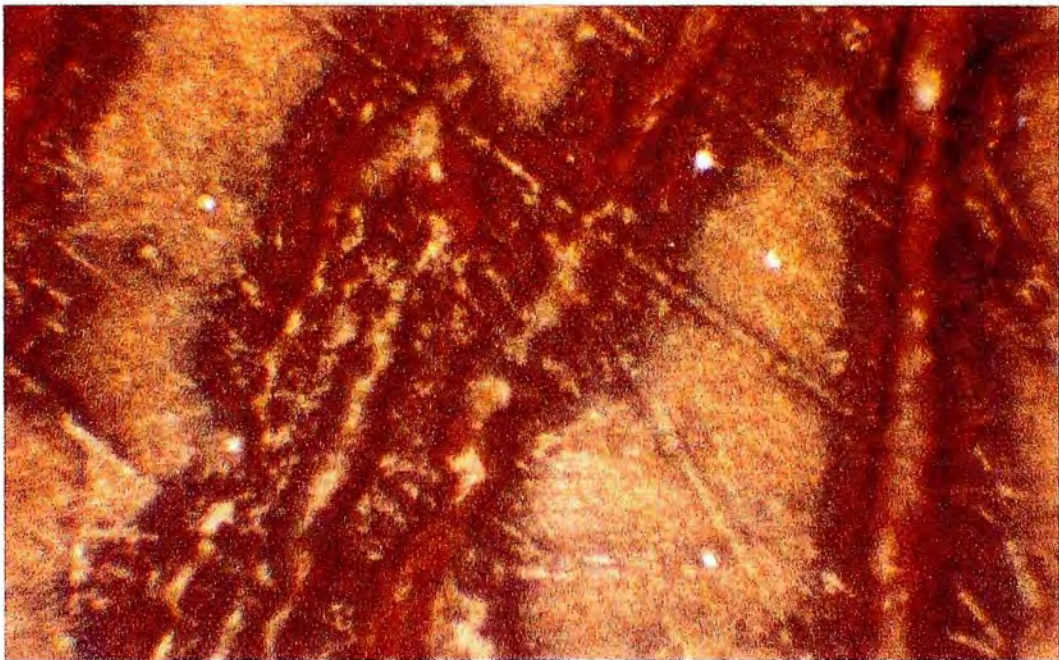


FOTO 33: Pb-0.2%Ca, muestra anterior, depósitos de óxidos y sulfato de plomo.



FOTO 34: Pb-0.2%Ca, probeta anterior, se aprecian las líneas interdendríticas atacadas atacadas fuertemente por la solución ácida y densidad de corriente (30 mA/cm²).



FOTOS 35: Pb-0.2%Ca, muestra anterior, se observa la profundidad del ataque corrosivo.

PLOMO Y ALEACIONES DE PLOMO – MICROFOTOGRAFÍAS
(METALS TECHNOLOGY ASARCO. Inc.)



FOTO 1: Plomo puro, sección transversal, granos grandes resultados de la ausencia de elementos nucleantes. Tamaño normal.

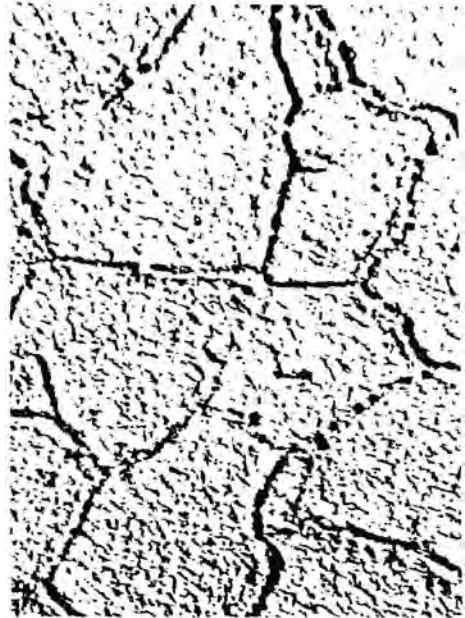


FOTO 2: Plomo puro, superficie oxidado y con ataque intergranular. Anodizado en H_2SO_4 diluido. 45.X



FOTO 3: Pb-0.039%Ca, prueba de corrosión por Anodizado en H_2SO_4 diluido. 45.X



FOTO 4: Pb-0.05%Ca-0.48%Sn, anodizado en H_2SO_4 diluido. 45.X

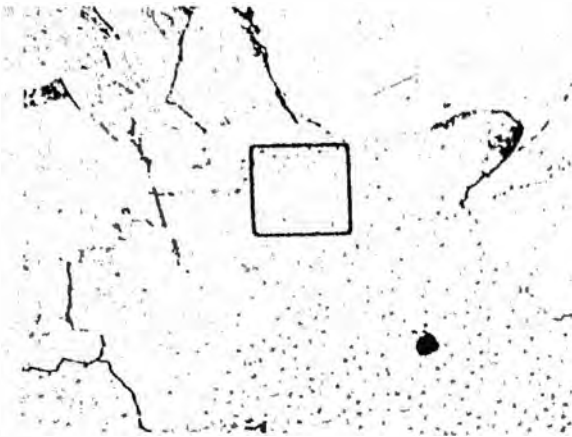


FOTO 5: Pb-0.044 %Ca . 92X .

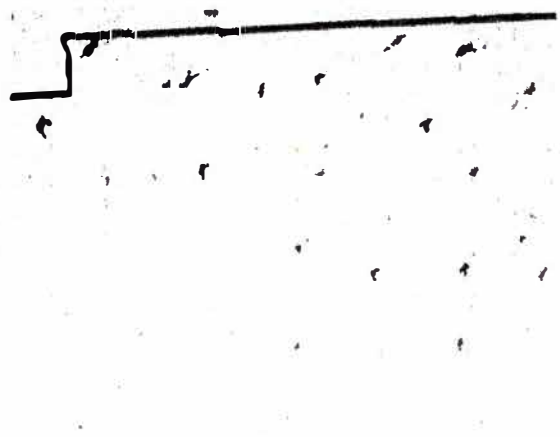


FOTO 6 :Vista ampliada del recuadro anterior.600X

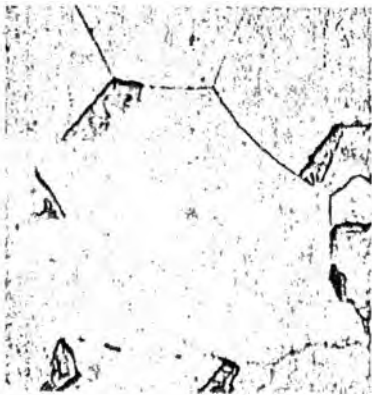


FOTO 7: Pb-0.045%Ca-0.46%Sn. granos grandes. 92X.



FOTO 8: (Ampliación) aprecipitado acicular de Pb-Ca-Sn.1825X.

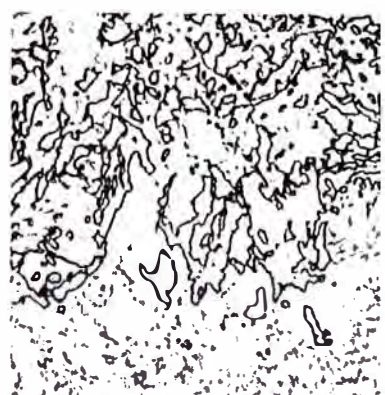


FOTO 9: Pb-0.083%Ca-0.49%Sn pequeños granos. 92 X.



FOTO 10: Pb-0.058 %Ca, partículas de Pb₃Ca (negro) precipitan cerca de los límites de grano. 1825X



FOTO 11: ampliación de la foto 5, muestra precipitados aciculares de Pb-Ca-Sn.1825X

ANEXO B :

GRAFICOS POTENCIOMETRICOS:

B.1. CURVAS DE PROBETAS NO PASIVADAS.

B.2. CURVAS DE PROBETAS PASIVADAS.

B. OBTENCIÓN DE GRÁFICOS POTENCIODINAMICOS

I. INSTRUMENTOS:

Potenciostato Wenking POS73 – Gerhard Bank Elektronik, Germany.

Graficador Hewlett Packard. 7015 B. X, Y recorder.

Bi-Potenciostato Pine Instruments Co. Modelo AFRDES/con interfase para toma de datos – PC.

Multímetros

II. SISTEMA DE TRES ELECTRODOS:

Electrodo auxiliar (EA) de Platino.

Electrodo de trabajo(ET), aleación de base plomo.

Electrodo de referencia (ER), electrodo de Calomel saturado, ECS.

III. VOLTAJES OBTENIDOS:

a. *Para el potenciostato AFRDES. (resultados en PC):*

Vb : Voltaje controlado (barrido prefijado).

Vc : Voltaje que se transforma a corriente (aplicando el factor de corriente).

b. *Para el potenciostato Wenking POS 73. (resultados a graficador X-Y):*

V1 : Voltaje controlado (barrido prefijado).

V2 : Voltaje que se transforma a corriente (aplicando el factor de corriente).

IV. EXPERIMENTO, datos fundamentales:

Velocidad de barrido.

Factor de corriente.

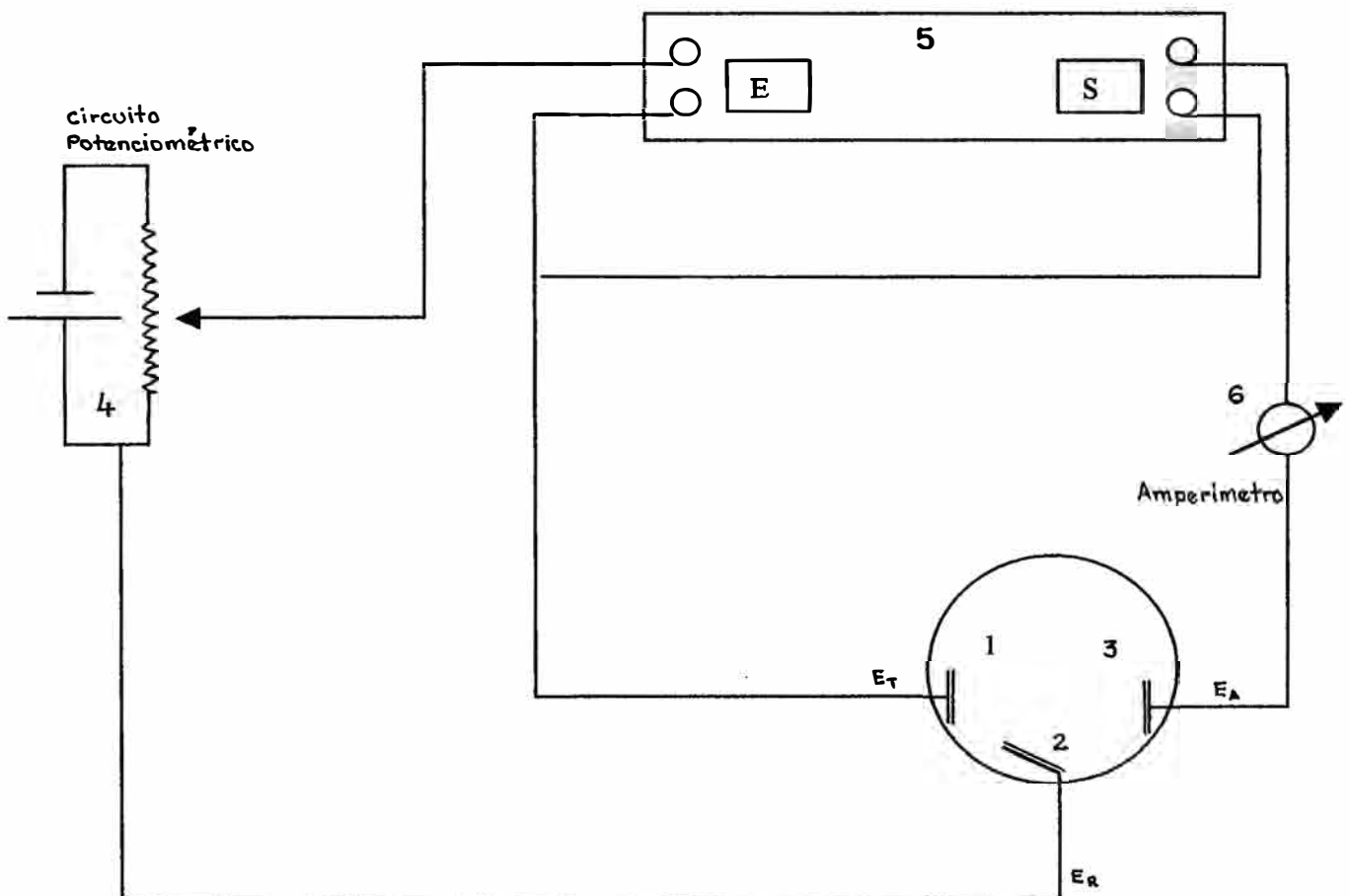
Potencial de reposo.

Tiempo total.

- Número de tomas.
- Reactivos en la solución electrolítica.
- Electrodo de trabajo.
- Operador.
- Fecha.

EL POTENCIOSTATO

Dispositivo electrónico que mantiene a un electrodo a un potencial constante y es capaz también de variarlo según una secuencia de tiempo, dentro de un margen amplísimo de velocidades de barrido. Actualmente es el instrumento más usado en los estudios de corrosión



El potencioestado permite mantener constante el potencial de la probeta (1) medido respecto al electrodo de referencia (2). El potencial se fija mediante el circuito potenciométrico (4).

El potencioestado tiene una entrada E, de alta impedancia, que al detectar una diferencia entre el potencial (1) – (2) y el fijado en el circuito (4), envía una corriente entre (1) y (3) tal que compense dicha diferencia.

Una característica importante en un potencioestado es su velocidad respuesta. En general, se logra que desde la detección de una diferencia en E hasta su compensación se tarde de 1 a 10 microsegundos.

La corriente medida en (6) es igual a la que circula por la probeta y se usa como medida de la velocidad de corrosión de la probeta.

La curva de polarización potencioestática se obtiene a partir de los valores de corriente medidos en (6) para cada potencial.

POTENCIODINAMICA

Denominada también potenciocinética, es la técnica de variar el potencial del electrodo de trabajo de una manera continua y a velocidad prefijada. Se utiliza con frecuencia en la obtención de las curvas de polarización.

POTENCIOSTATICA

Técnica que mantiene el potencial de un electrodo de trabajo constante, a un valor prefijado, durante cualquier tipo de ensayo, como, por ejemplo, la medida de la intensidad durante un periodo de tiempo.

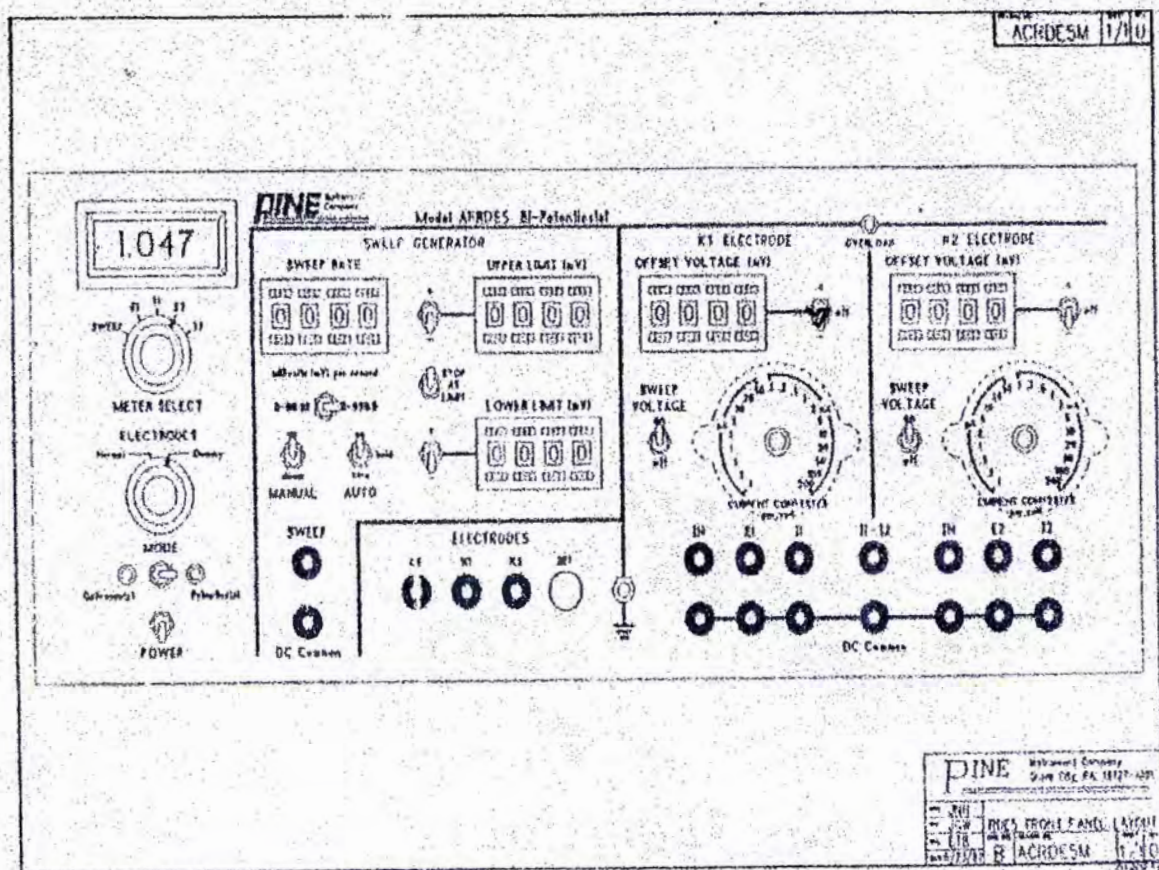


Figure 6.1. Front Panel Illustration of AFRDE5

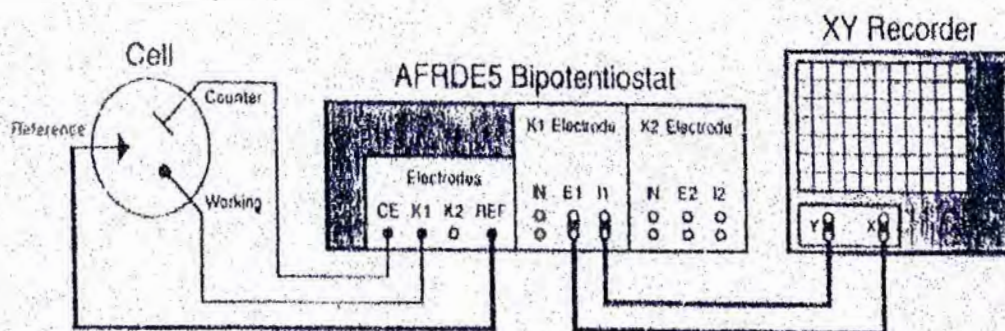


Figure 6.2. Cable Connections for Cyclic Voltammetry

DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : PLOMO PURO

Velocidad de barrido : 0.75 mV / s

Factor de corriente : 100 mA.V

Potencial de reposo : - 125 mV

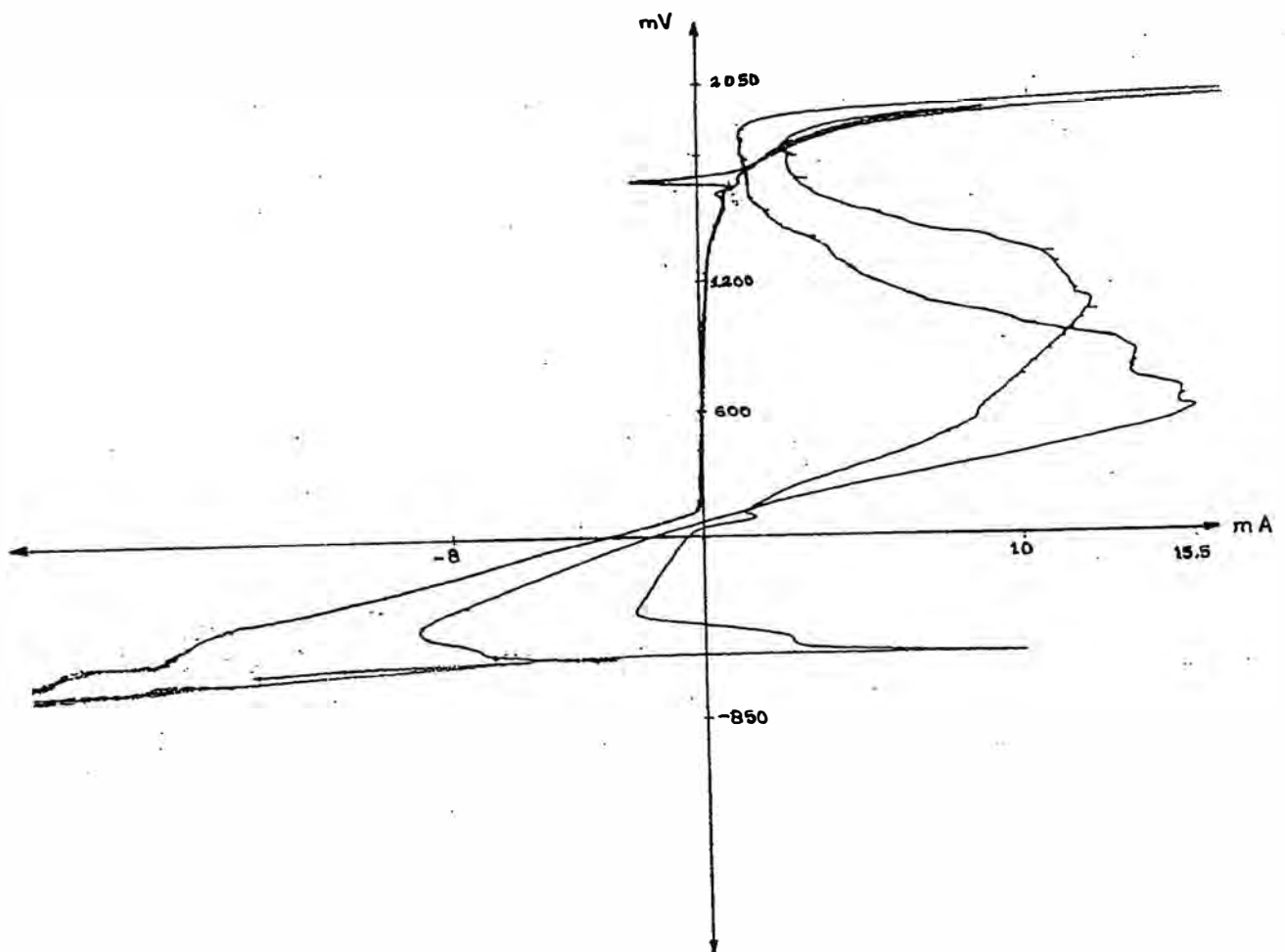
Tiempo total : 255 min.

Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)

Operador : César Chávez Machado.

Fecha : 14 / 10 / 2000

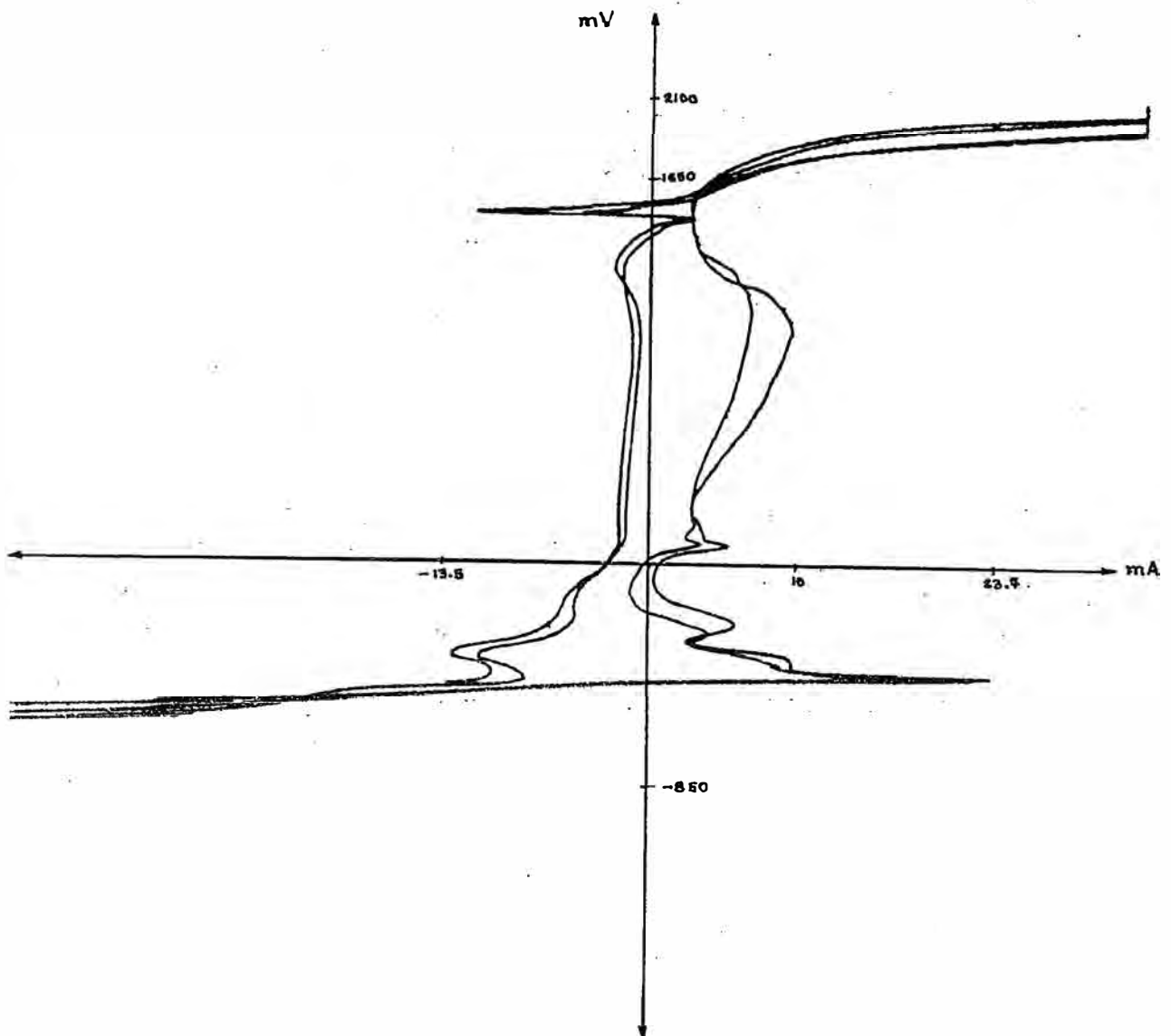
b.1



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : PLOMO PURO
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 115 mV
Tiempo total : 98 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm. CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 14 / 10 / 2000

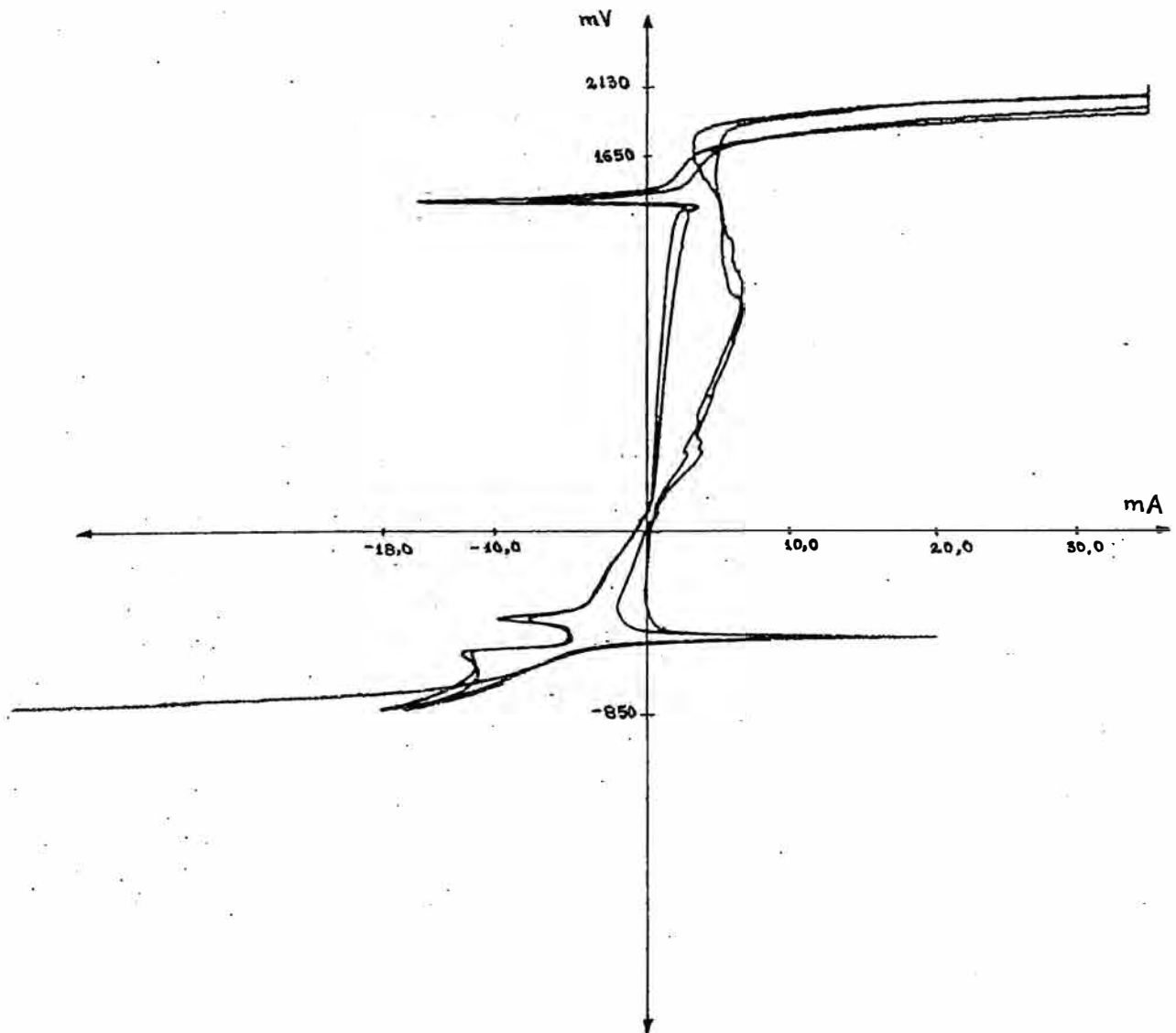
b.2



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.03%Ca.
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 86 mV
Tiempo total : 99 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 25 / 10 / 2000

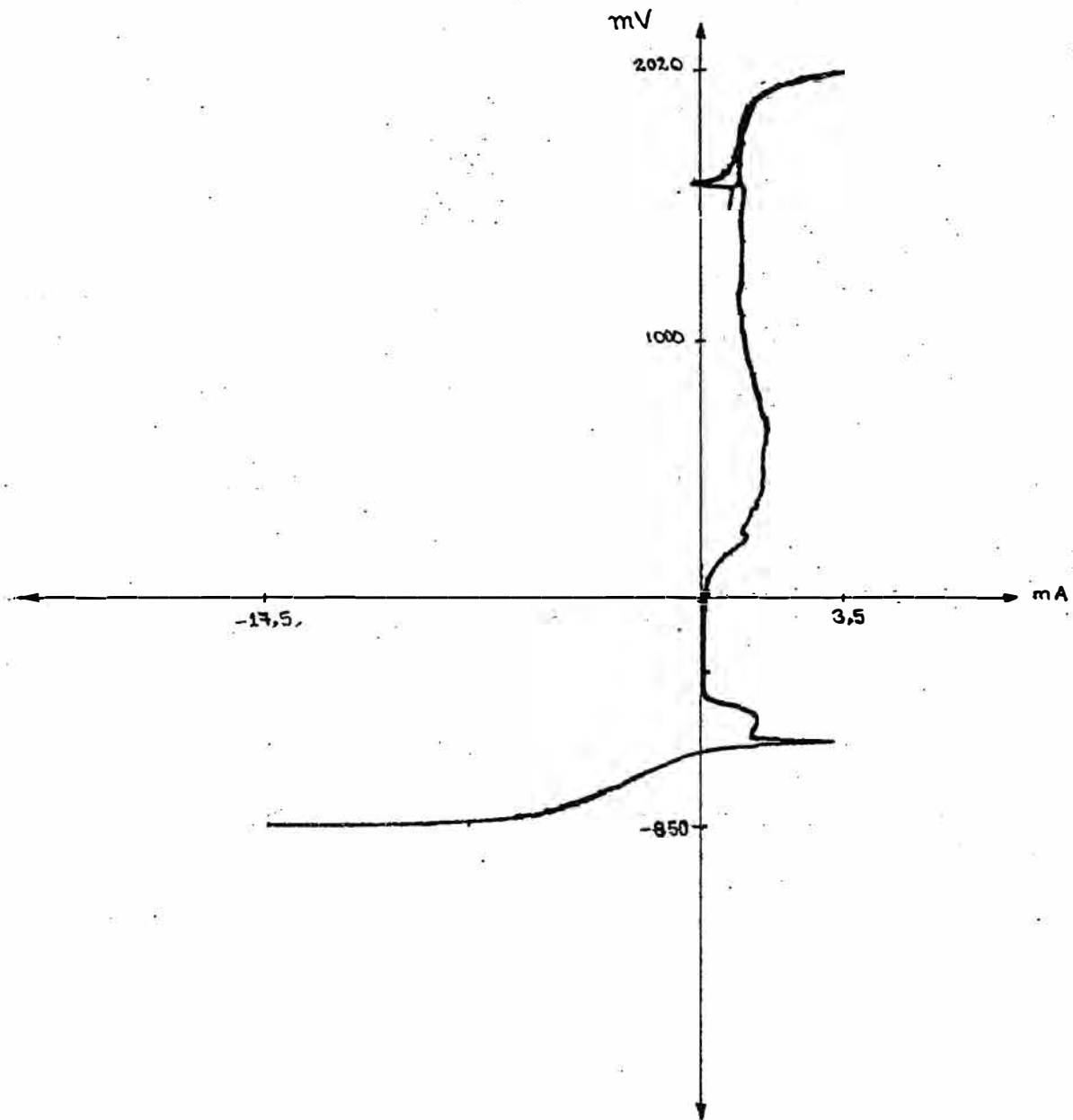
b.3



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.2%Ca
Velocidad de barrido : 0.4 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 86 mV
Tiempo total : 118 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 15 / 10 / 2000

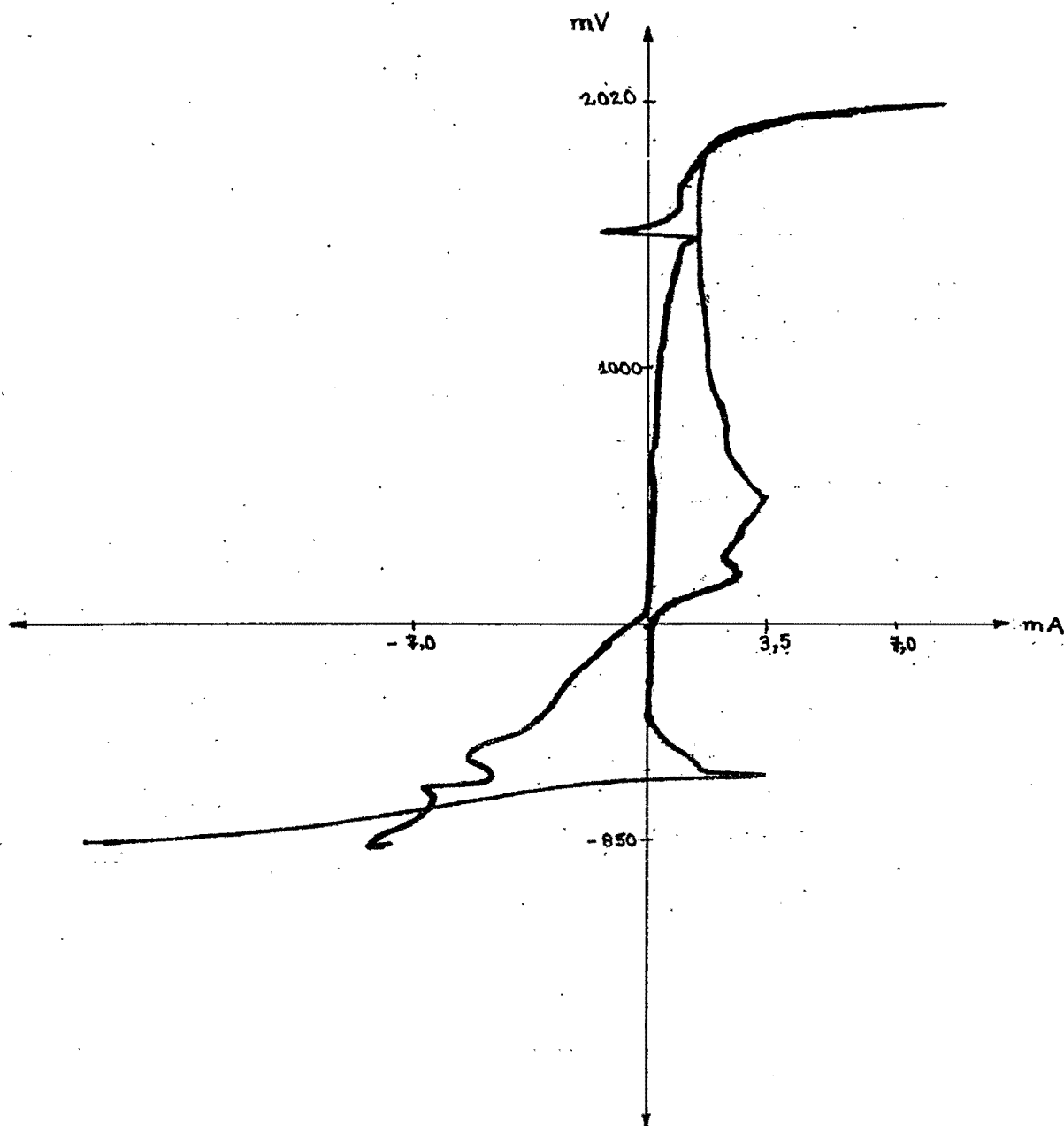
b.4



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.2%Ca
Velocidad de barrido : 0.75 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 112 mV
Tiempo total : 128 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 15 / 10 / 2000

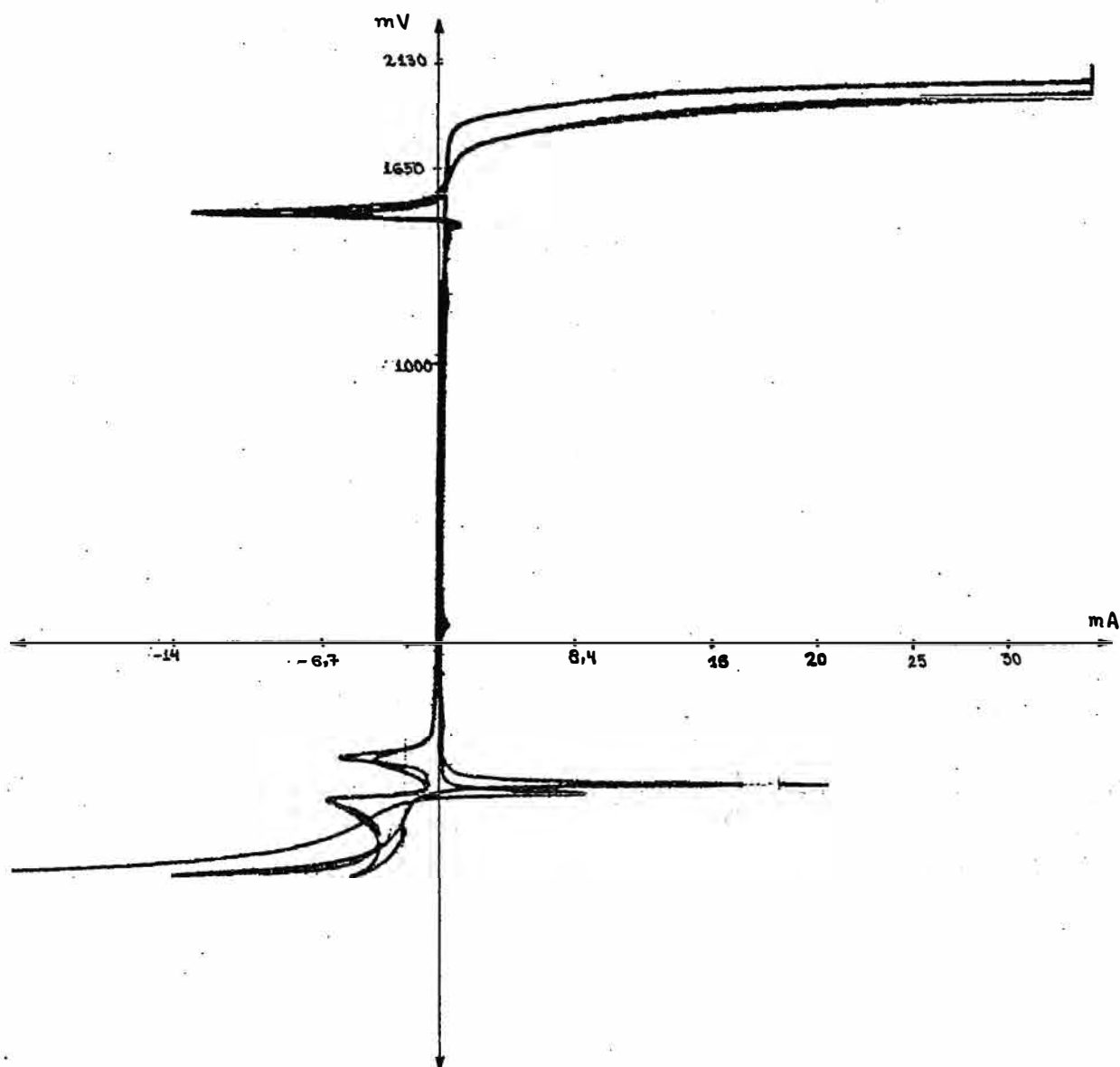
b.5



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.2%Ca
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 110 mV
Tiempo total : 99 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 15 / 10 / 2000

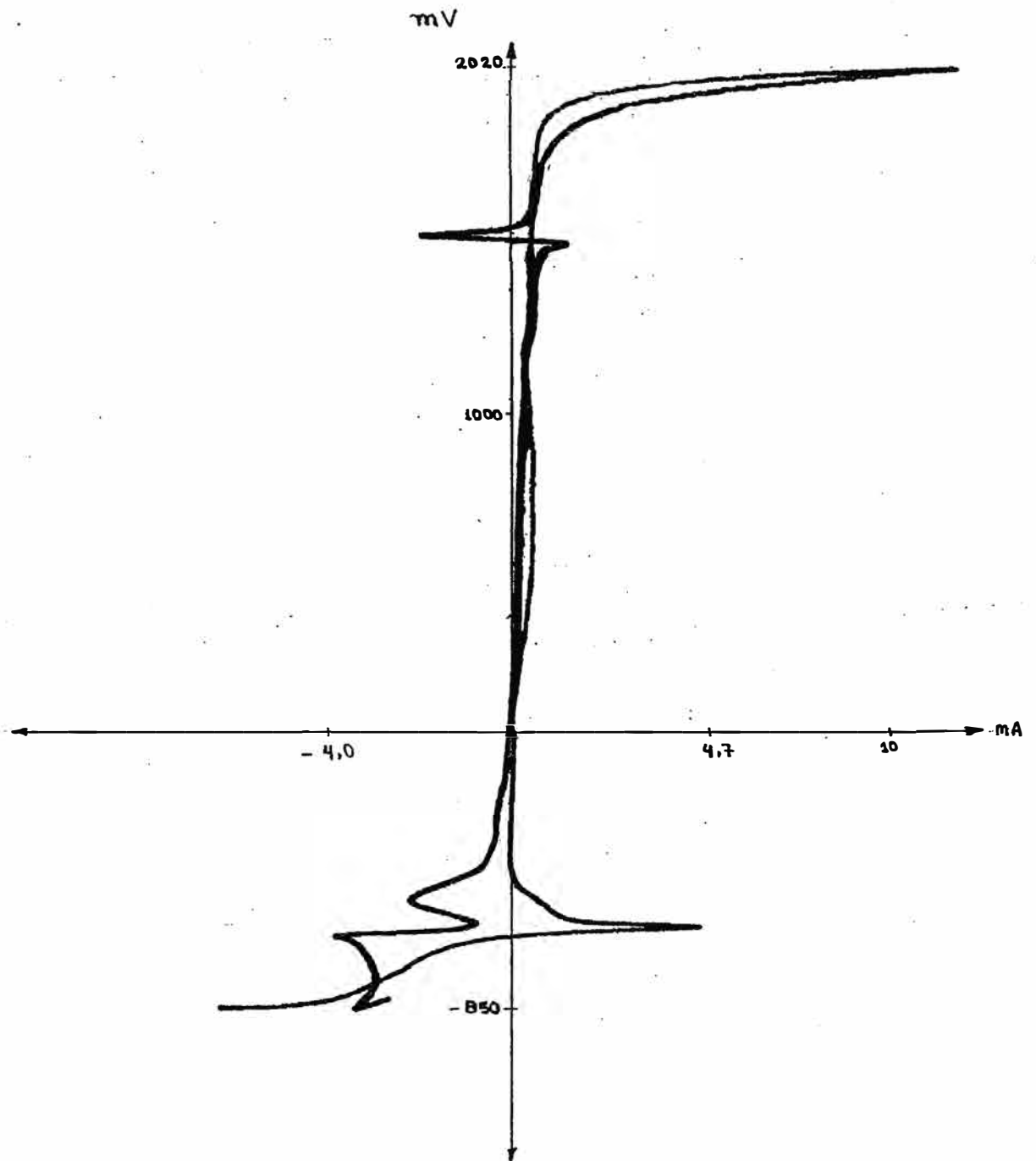
b.s



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.6%Ca
Velocidad de barrido : 0.75 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 52 mV
Tiempo total : 128 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 17 / 10 / 2000

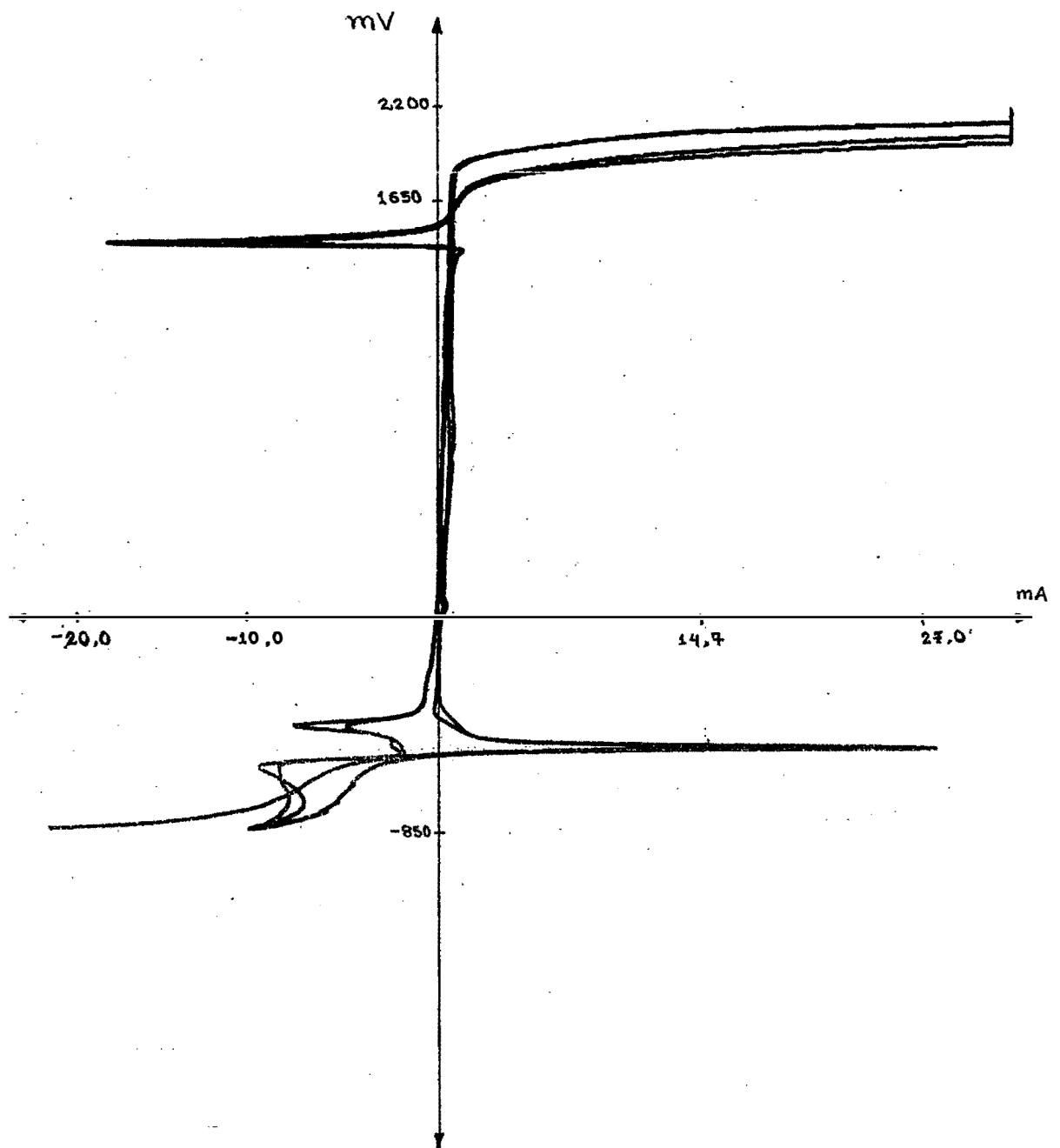
b.7



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.6%Ca
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 41 mV
Tiempo total : 102 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 17 / 10 / 2000

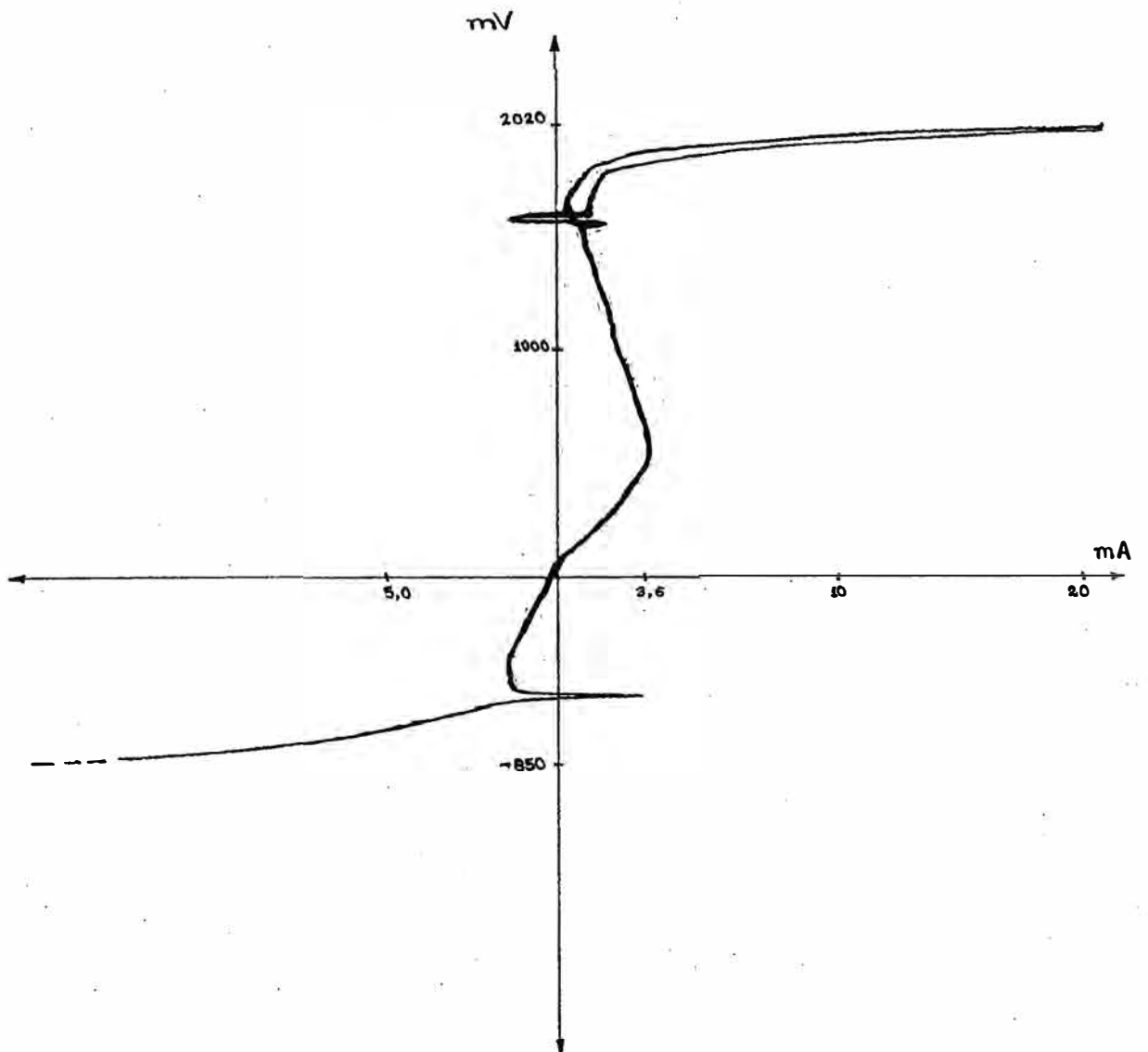
b.8



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.6%Ca-1.5%Sn
Velocidad de barrido : 0.5 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 87 mV
Tiempo total : 290 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 23 / 10 / 2000

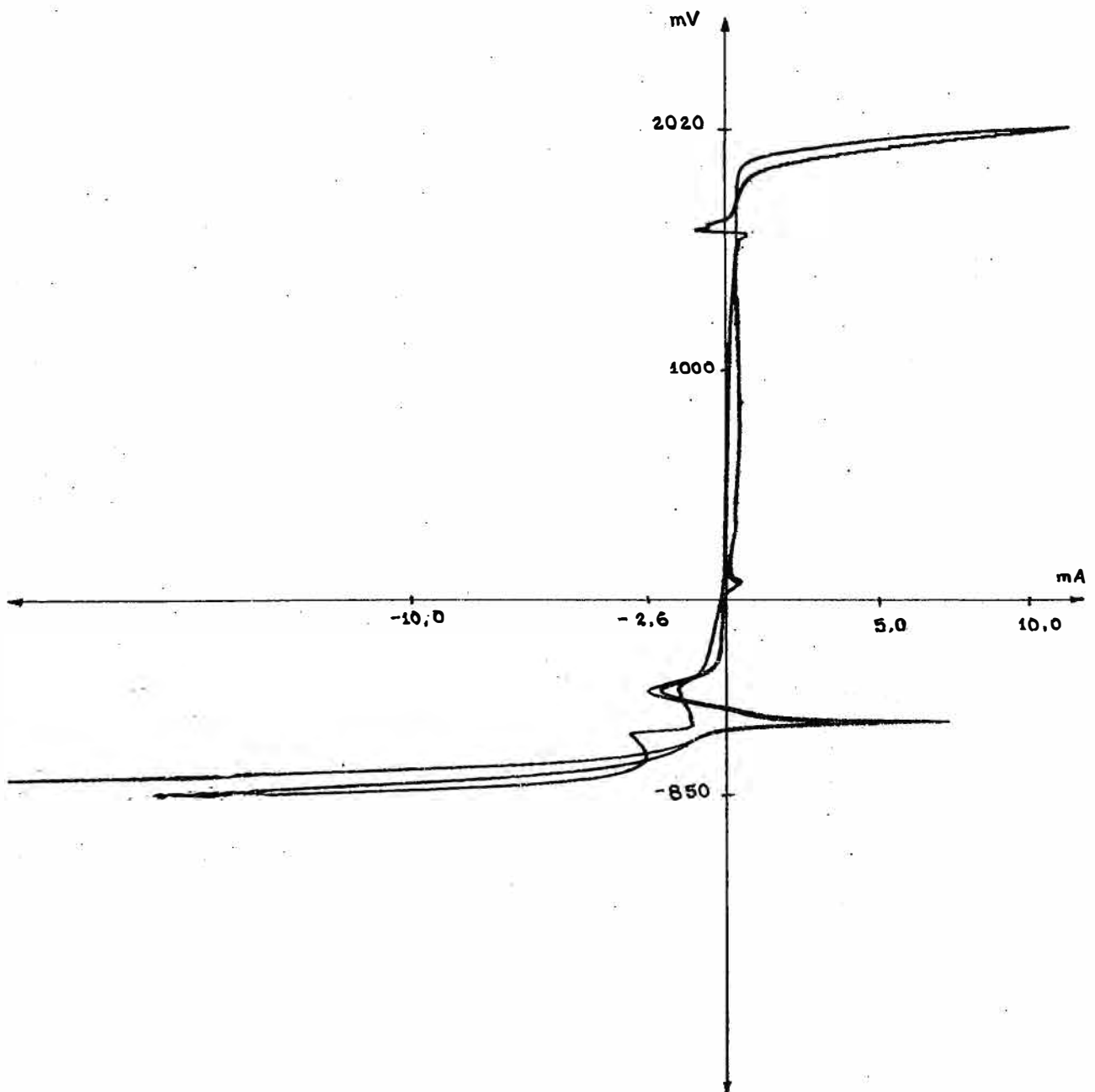
b.9



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.6%Ca-1.5%Sn
Velocidad de barrido : 0.75 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 90 mV
Tiempo total : 210 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 17 / 10 / 2000

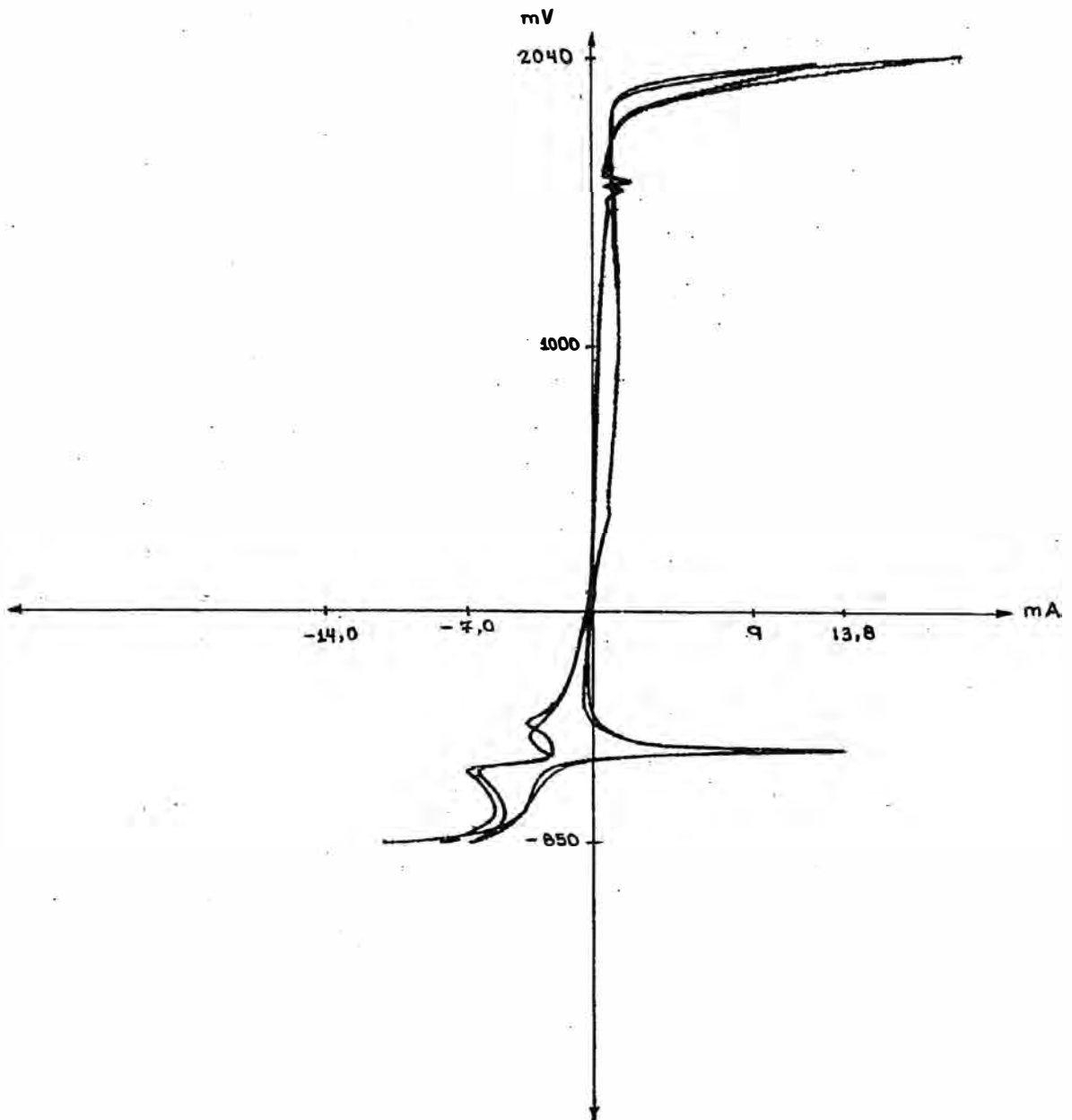
b.10



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.6%Ca-1.5%Sn
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 87 mV
Tiempo total : 96 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 19 / 10 / 2000

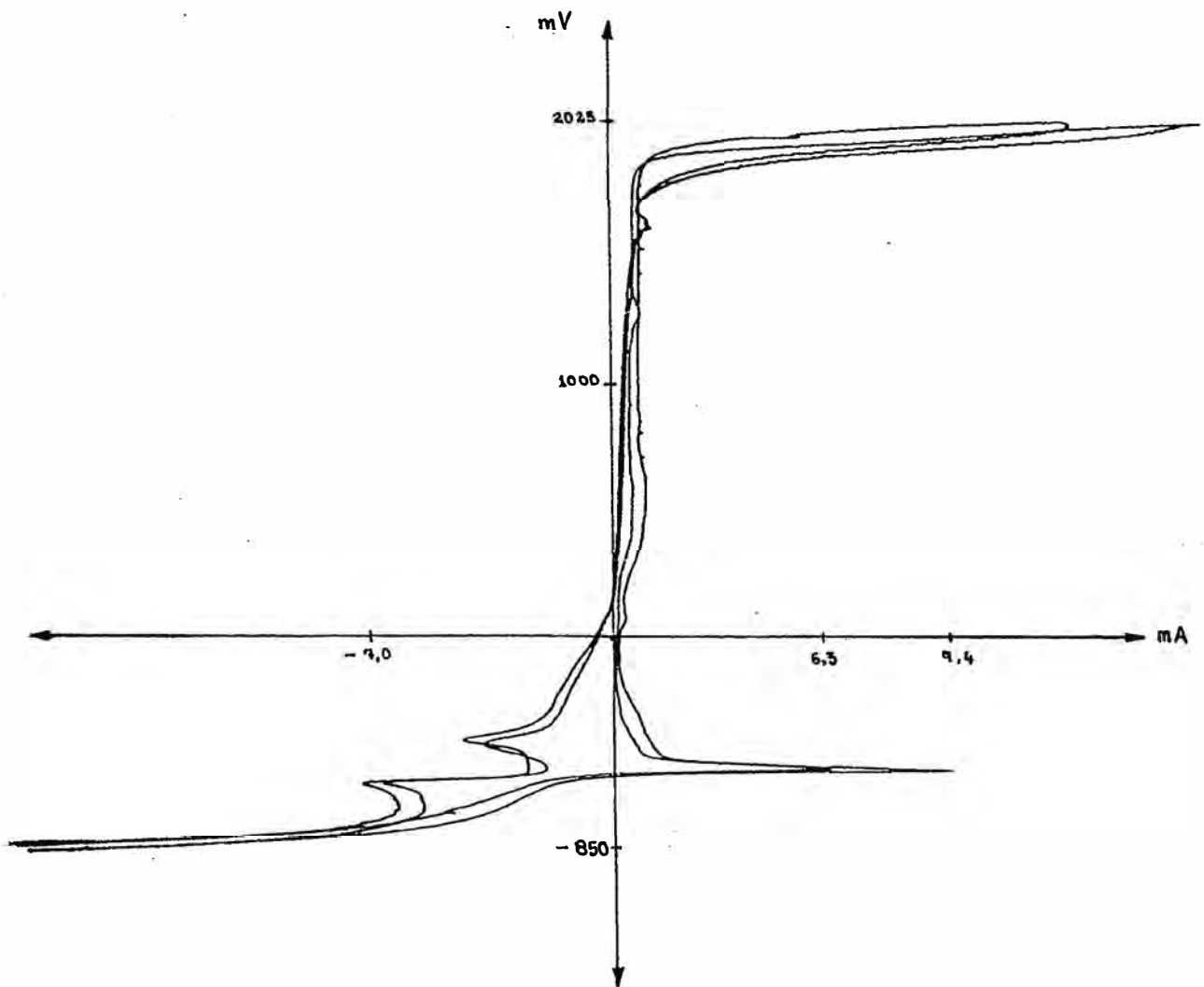
b.11



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.7%Ag.
Velocidad de barrido : 2 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 122 mV
Tiempo total : 92 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 25 / 10 / 2000

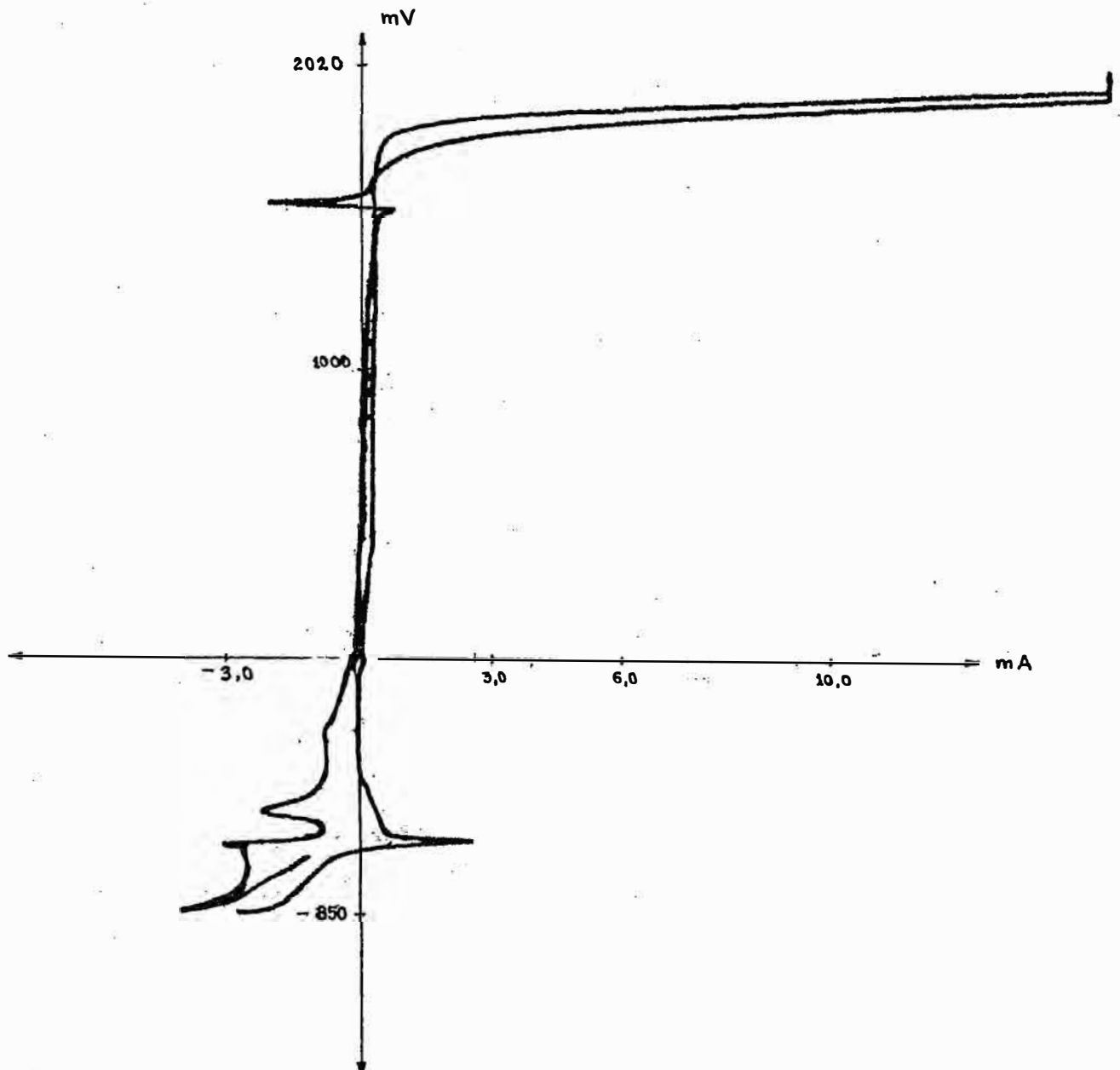
b.12



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-0.7%Ag.
Velocidad de barrido : 0.75 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 120 mV
Tiempo total : 128 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 26 / 10 / 2000

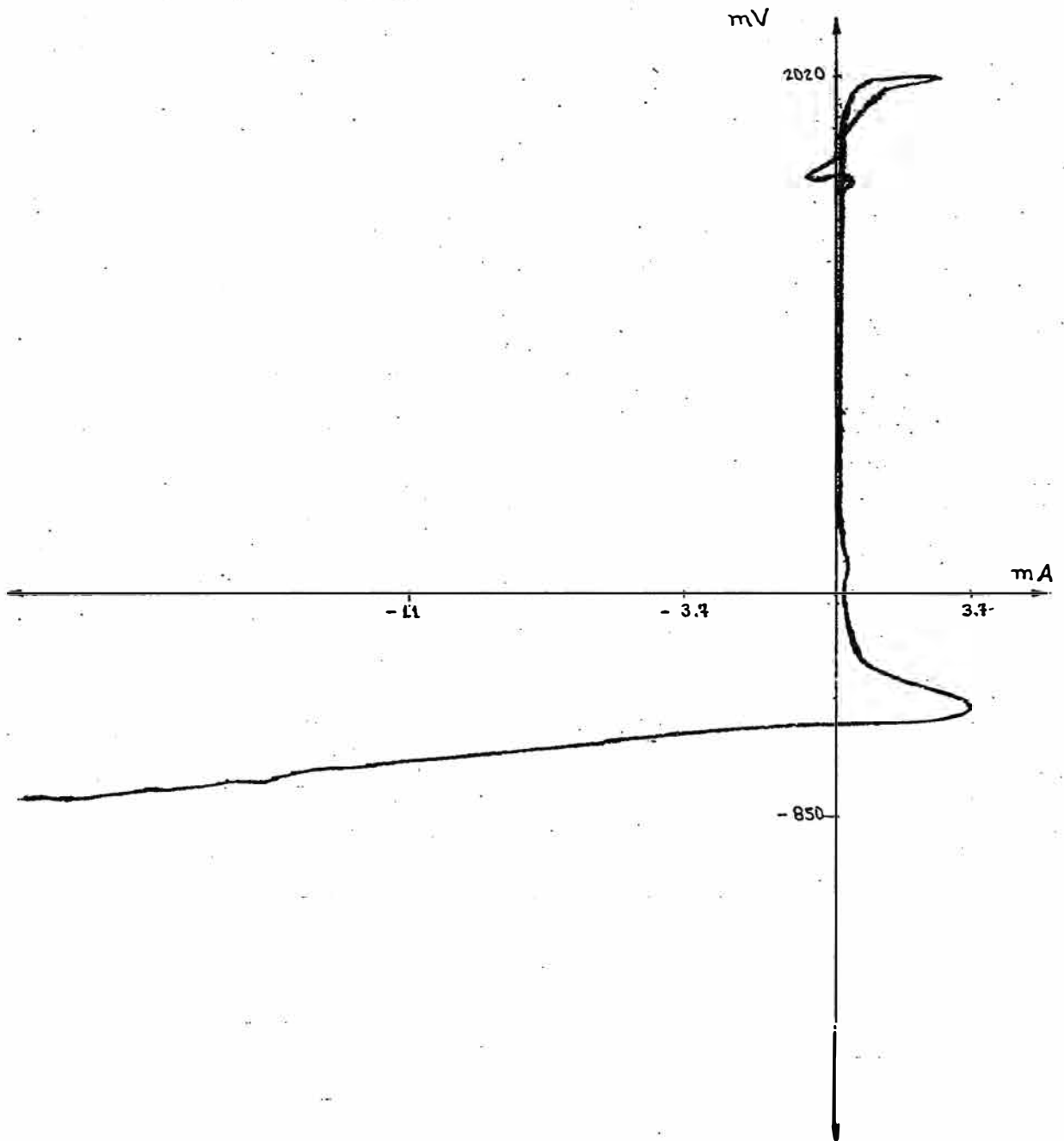
b.13



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-2.8%Sb
Velocidad de barrido : 0.4 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 80 mV
Tiempo total : 118 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 15 / 10 / 2000

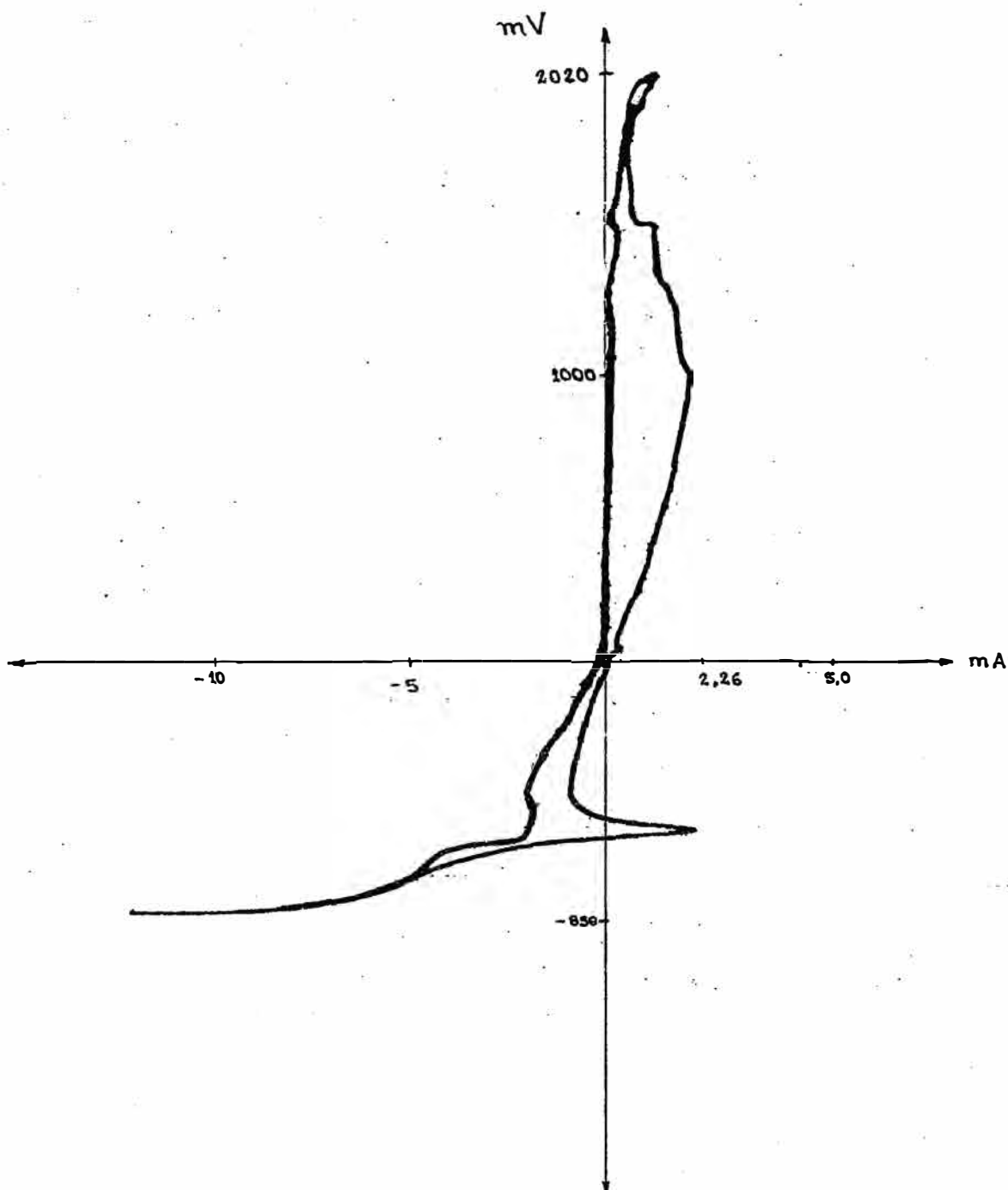
b.14



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-2.8%Sb
Velocidad de barrido : 0.75 mV / s
Factor de corriente : 100 mA.V
Potencial de reposo : - 80 mV
Tiempo total : 128 min.
Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)
Operador : César Chávez Machado.
Fecha : 14 / 10 / 2000

b.15



DATOS EXPERIMENTALES:

Electrodo de trabajo : Pb-2.8%Sb

Velocidad de barrido : 2 mV / s

Factor de corriente : 100 mA.V

Potencial de reposo : - 86 mV

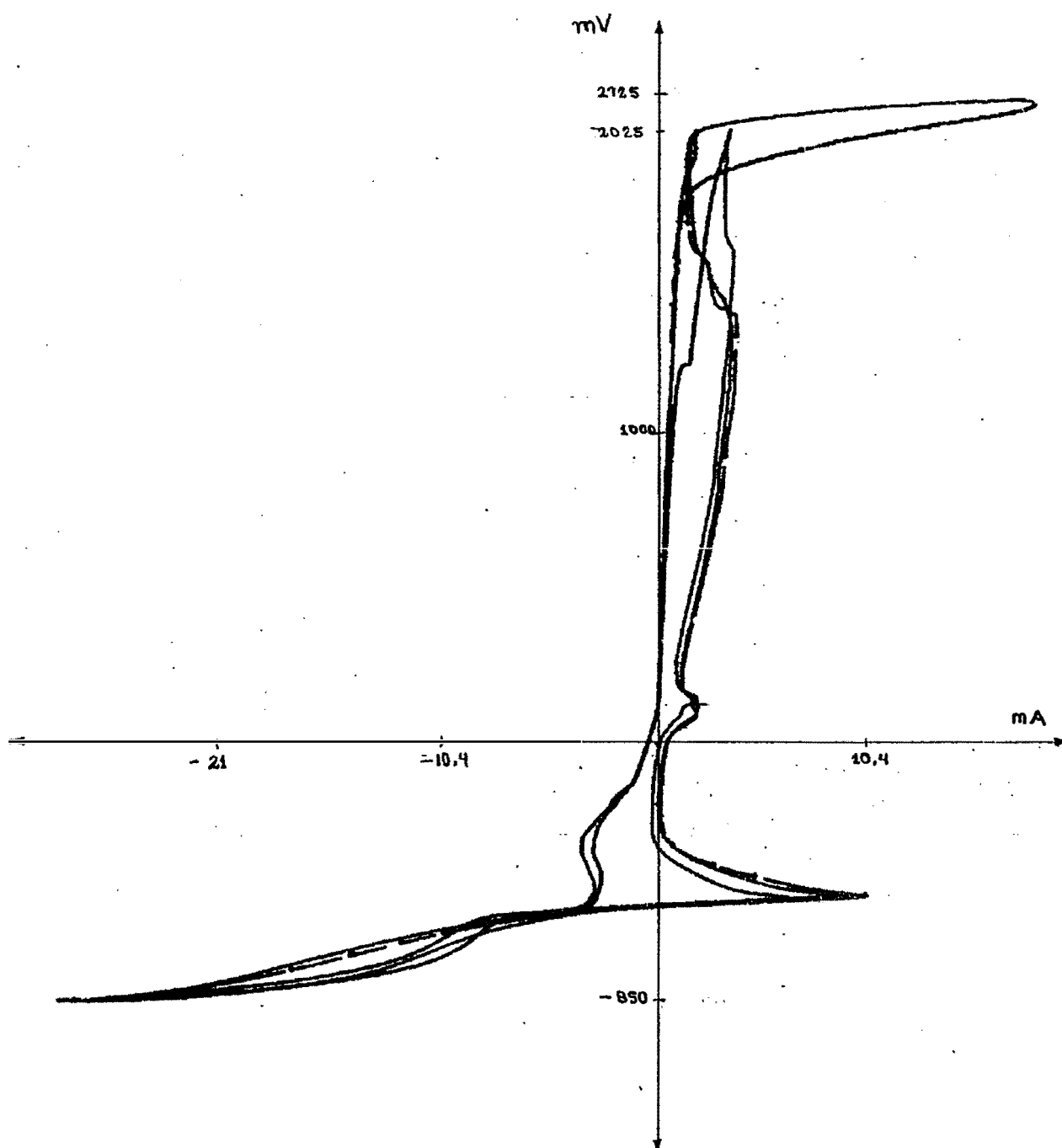
Tiempo total : 150 min.

Reactivos en la solución electrolítica : 100 ppm CoSO₄, (en H₂SO₄ 30%)

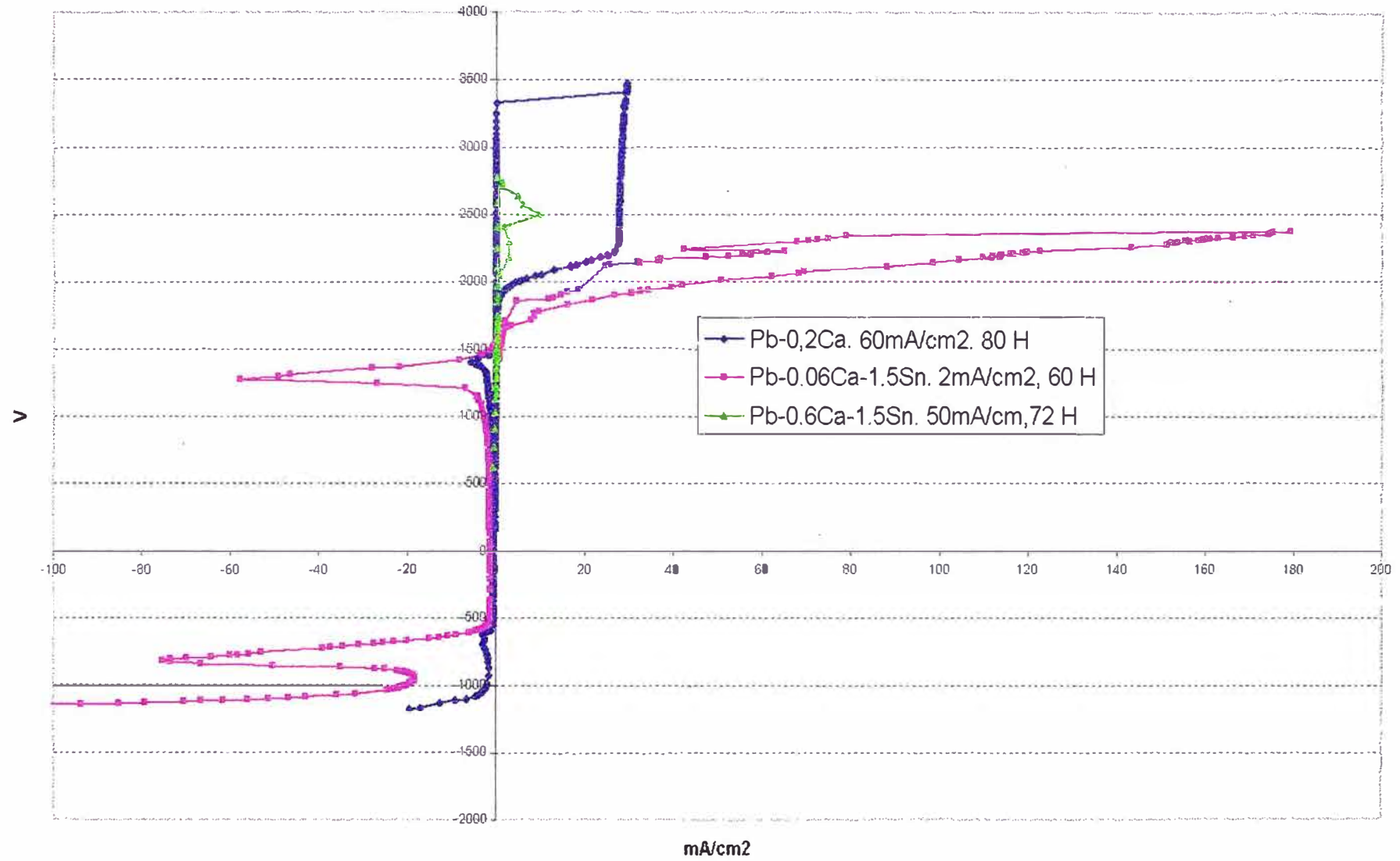
Operador : César Chávez Machado.

Fecha : 14 / 10 / 2000

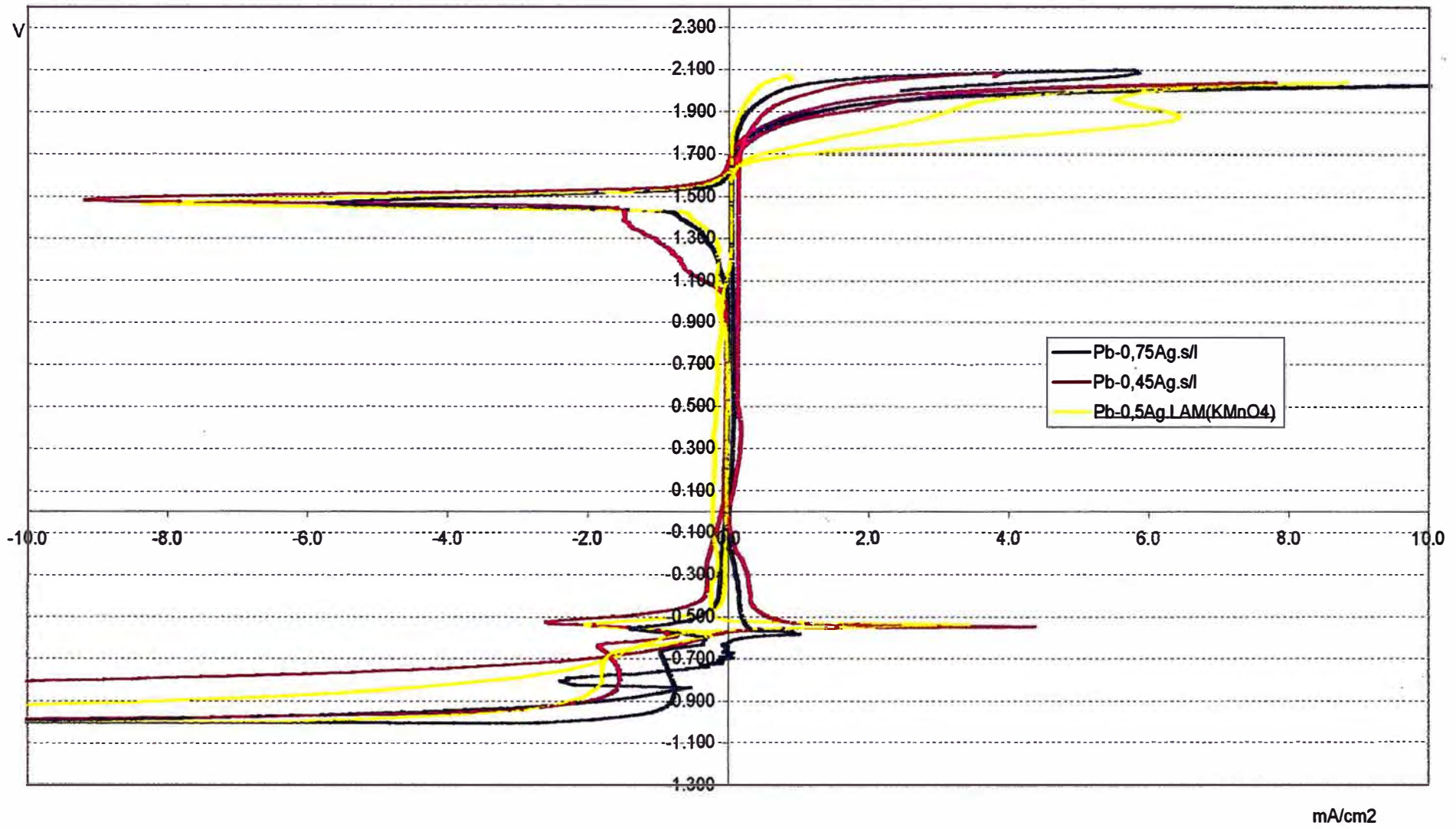
b.16



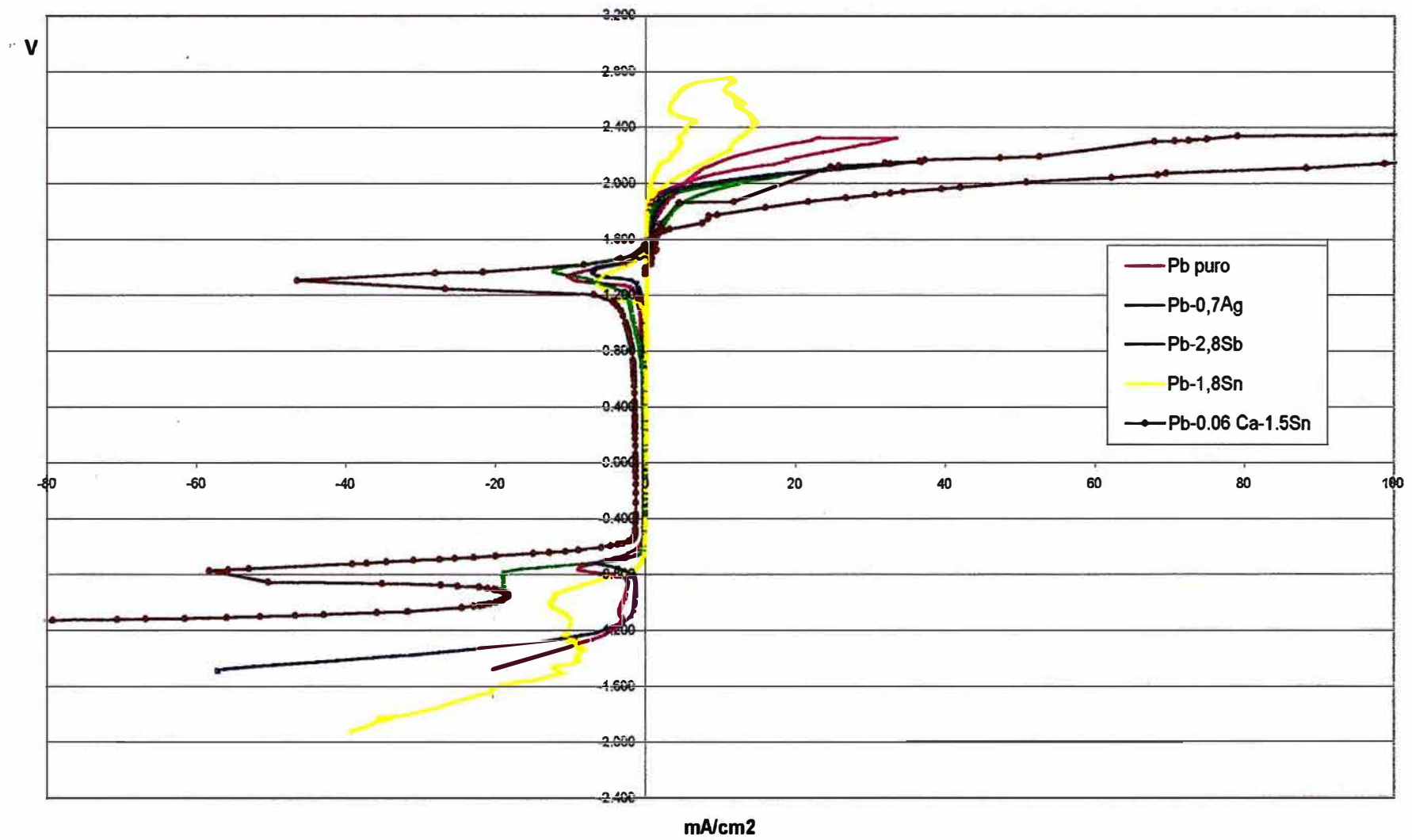
PROBETA PASIVADA: Pb-0.6Ca-1.5Sn (para diversas densidad de corriente y tiempos de pasivación) - H2SO4 30%, 5 mA/s)



BARRIDO CICLICO - PROBETAS PASIVADAS Pb-Ag /10 mv/s(5g/l KMnO4-H2SO4 30%, 72 H, 30 mA/cm2)



PROBETAS PASIVADAS: 4g/l KMnO4 - 30% H2SO4, ECS/Na2SO4- 10mV/s - (pasivam:40 mA/cm2 - 80 Hr.)



ANEXO C :

DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS ALEANTES

C. PRINCIPALES ELEMENTOS ALEANTES

I. CALCIO (*Ca* : P.A. 40.08)

El calcio es un metal blanco plateado bastante blando. Funde a 845 °C. Es atacado por el oxígeno atmosférico y la humedad con las que forma óxidos y/o hidróxidos de calcio. El calcio descompone al agua dando hidróxido de calcio e hidrógeno. En soluciones acuosas el calcio forma el catión calcio (II), Normalmente sus sales son polvos blancos y forma soluciones incoloras, a menos que el anión sea coloreado. El cloruro de calcio sólido es higroscópico y a menudo se usa como agente secante. El cloruro de calcio y el nitrato de calcio se disuelven fácilmente en etanol o en una mezcla etanol anhidro y eter dietílico 1+1.

DENSIDAD: 1.55 g/cc.

PUNTO DE FUSION: 854 °C

PUNTO DE EBULLICION: 1440 °C

Ocupa el quinto lugar en la serie de los elementos en cuanto a su abundancia en la corteza terrestre (3.63%). Se encuentra en la naturaleza en forma de carbonato CO_3Ca (caliza, mármol, creta), sulfato (yeso, anhidrita). Algunos de sus compuestos tienen gran importancia industrial: cal viva CaO , carburo cálcico CaC_2 .

Se obtiene en la industria electrolizando a 780-800 °C el cloruro cálcico puro fuera del contacto del aire. El metal resultante contiene impurezas que se eliminan volviéndolo a fundir o sublimándolo en el vacío. Otro procedimiento consiste en reducir la cal con aluminio a 1200°C bajo un vacío elevado



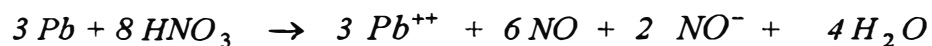
Desde el punto de vista metalúrgico el *Ca* es un elemento de aleación en las aleaciones de plomo con endurecimiento estructural (la solución sólida de calcio en plomo es de 0.1 % a la temperatura de fusión y de 0.01 % a temperatura ordinaria) y en las aleaciones de plomo para frotamiento en las cuales el calcio forma grandes cristales de $CaPb_3$ duros en una matriz dúctil.

Es un elemento muy sensible a la acción de los gases (*O, N, H*) y posee gran afinidad con el azufre; por ello se emplea junto con sus aleaciones (silico-calcio, carburo cálcico) como desulfurante, desoxidante de numerosos metales y aleaciones: *Cu, Fe, Ni, Cr-Ni, Ni-Co*, fundición al *Ni-Cr*, bronce al *Ni*, etc.).

El carburo de calcio se emplea como desgasificante y reductor y proporciona el metal para las aleaciones (aleaciones *Pb-Ca*).

II. **PLOMO** (*Pb* : *PA 207.19*)

El plomo es un metal gris azulado en corte reciente, inalterable al aire seco y frío. De gran densidad (11.48 g/ml a temperatura ambiente). Se disuelve fácilmente en *HNO₃* concentrada al medio (8 M) formándose óxido de nitrógeno.



DENSIDAD: 11.34

PUNTO DE FUSION: 327.4 °C

TEMPERAT. EBULLICION: 1740

Es un metal muy blando (HB = 3.9), muy maleable y dúctil, pero de pequeña resistencia: $R_t = 2 \text{ kg/mm}^2$ aprox. Resiste bien la acción del *H₂SO₄*.

Su mineral es la galena (*SPb*), argentífera generalmente, asociada frecuentemente a la pirita de hierro y a la blenda (*SZn*).

Después de eliminar la plata por medio de *Zn*, que disuelve mejor los metales preciosos que el plomo (zincado) se afina el plomo de obra en una fusión oxidante: a baja temperatura (400°C) se eliminan las espumas cupríferas. A alta temperatura (800 °C) se eliminan *Sn, Ni, Cu, As*. y a 1000°C se insufla aire para eliminar el *Fe, Zn, Sb*.

En el afino electrolítico el plomo de obra forma el ánodo, el electrolito es una disolución de fluosilicato de plomo, depositándose el plomo puro (99.99 %) sobre el cátodo de plata mientras que *Zn, Ni, Co, Fe*. Se disuelven y *Ag, Au, Cu, Sb, As, Bi*. Se reúnen en los barras.

El plomo puede endurecerse añadiéndole el 0.9 a 1.1 % de *As* (plomo de caza) o 6-8 % de *Sb* (granadas). Los caracteres de imprenta contienen 60 % de *Pb*,

15-30 % de *Sb*, 10% de *Sn*. Otras aleaciones contienen plomo: las soldaduras (*Pb,Sn*), las antifricciones (*Pb ,Sn ,Sb*) y las empleadas en la soldadura indirecta.

El plomo es el material más eficaz para el aislamiento y protección contra las radiaciones tales como los rayos X y los rayos gamma.

III. **ESTAÑO** (*Sn*: P.A. 118.69)

Es un metal blanco y plateado que es maleable y dúctil a temperaturas ordinarias, pero, a bajas temperaturas se vuelve quebradizo debido a su transformación en una forma alotrópica diferente (tres formas alotrópicas). Funde a 231.8 °C. El metal se disuelve lentamente en *HCl* diluido y ácido sulfúrico con la formación de sales de estaño (II).

DENSIDAD : 7.3 g/cc.

PUNTO DE FUSION : 231.8 ° C

TEMPERATURA DE EBULLICION: (2200 °C)

A temperaturas muy bajas es muy frágil hasta reducirse a polvo, esto se debe a una de sus formas alotrópicas llamada peste de estaño, que presenta por debajo de 18 °C: el estaño blanco se transforma en un material gris pulverulento. El estaño blanco es tetragonal hasta 170 °C, rómbico hasta el punto de fusión. Su mineral principal es la casiterita (óxido SnO_2), duro e inalterable.

IV. **ALUMINIO** : (*Al* : P.A. 26.98)

El aluminio es un metal blanco, dúctil y maleable, el polvo es gris. Los objetos de aluminio expuestos al aire se oxidan sobre la superficie, pero la capa de óxido protege al objeto de oxidaciones futuras. El *HCl* diluido disuelve fácilmente el metal, la disolución es más lenta con H_2SO_4 y HNO_3 diluidos.

DENSIDAD : 2.7 g/cc.

TEMPERAT. FUSION: 659 °C

TEMPERAT. EBULLICION: 1800 °C

Su principal mena es la Bauxita (roca *Al, Fe, Si*). Su conductividad eléctrica es un 60 % de la del cobre pero por su menor densidad le sustituye a menudo en los cables de conducción eléctrica. El aluminio de 99.99 % tiene un alargamiento del 60 %, su conductividad es de 65 % de la del cobre y su resistencia a la corrosión es notable.

El Aluminio es miscible con numerosos elementos (*Cu, Zn, Mg, Ni, Ti*, etc.) dando lugar a las llamadas aleaciones ligeras y a las aleaciones pesadas tales como el bronce de aluminio. Se emplea en siderurgia como desoxidante y en fundición como elemento de adición.

IV. **PLATA** (*Ag : P.A. 107.868*)

La plata es un metal blanco, maleable y dúctil. Tiene densidad alta (10.5 g/cm³) y funde a 960.5 °C. Es insoluble en HCl, *H₂SO₄* diluido y ácido nítrico diluido (2M). Se disuelve en ácido nítrico más concentrado (8M) y en *H₂SO₄* concentrado y caliente.

DENSIDAD : 10.5 g/cc.

PUNTO DE FUSION : 960.5 °C

TEMPERATURA DE EBULLICION: 2163 °C

ANEXO D :

DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL - FUNDAMENTOS Y CÁLCULOS

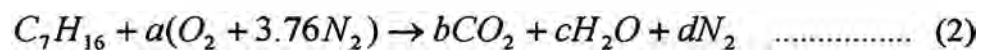
D. DISEÑO DEL HORNO DE CRISOL - FUNDAMENTOS Y CALCULOS

1. CALCULO DE LA TEMPERATURA DE LLAMA ADIABATICA

En base a la primera ley de la termodinámica:

$$Q_{1-2} = H_{r-p} = \sum_p n(\bar{h}_f + \Delta h)|_{T_2} - \sum_r n(\bar{h}_f + \Delta h)|_{T_1} \quad \dots\dots (1)$$

La ecuación estequiométrica para la reacción de combustión:

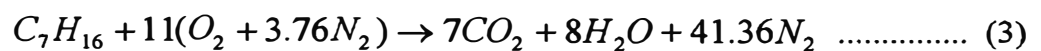


* Relación en el aire atmosférico: $N_2 / O_2 = 79 / 21 = 3.76$

Balanceando la ecuación por elementos, tendremos:

$$a = 11, \quad b = 7, \quad c = 8, \quad d = 41.36$$

Reemplazando en 2



De datos termodinámicos (tabla F), entalpías de formación a 25°C y 1 atm. :

$$\bar{h}^{\circ}_{fC_7H_{16}} = -224538 KJ / Kmol$$

$$\bar{h}^{\circ}_{fCO_2} = -393522 KJ / Kmol$$

$$\bar{h}^{\circ}_{fH_2O} = -241827 KJ / Kmol$$

Aplicando la ecuación (1) a la reacción de combustión indicada en (3) :

$$Q_{rp} = [7(\bar{h}^{\circ}_{fCO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 8(\bar{h}^{\circ}_{fH_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 41(\bar{h}^{\circ}_{fN_2} + \Delta h_{N_2})]_{T_2} - [(\bar{h}^{\circ}_{fC_7H_{16}} + \Delta h_{C_7H_{16}}) + 11(\bar{h}^{\circ}_{fO_2} + \Delta h_{O_2}) + 11(3.76)(\bar{h}^{\circ}_{fN_2} + \Delta h_{N_2})]_{T_1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

En este caso asumimos las entalpía de formación para $T_1 = 25^\circ\text{C}$, para el caso de los reactantes. Además, \bar{h}°_f para sustancia puras = 0 KJ/Kmol. y $\Delta\bar{h}$ a $298^\circ\text{K} = 0$ KJ/Kmol.

Reemplazando estos datos en (4), obtendremos:

$$Q_{rp} = [7(\bar{h}^\circ_{fCO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 8(\bar{h}^\circ_{fH_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 41(\Delta h_{N_2})]_{T_2} - [(\bar{h}^\circ_{fC_7H_{16}})]_{T_1} \dots (5)$$

Del cuadro N°1 , el calor de reacción para la combustión de heptano líquido (C_7H_{16}) y aire atmosférico:

T °K	Q (MJ)
2300	-220
2400	+16

*Datos que servirán para interpolar el valor de l temperatura para $Q = 0$.

Luego, calculo de Q, para $T_2 = 2300^\circ\text{K}$:

$$\Delta h_{CO_2} = 109671 \text{ KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{H_2O} = 88295 \text{ KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{N_2} = 67007 \text{ KJ/Kmol}$$

Reemplazando en la ecuación (5), obtendremos:

$$Q_{rp} = \underline{-219\ 265 \text{ KJ}}$$

Realizando un cálculo similar para $T_2 = 2400^\circ\text{K}$, obtendremos:

$$\Delta h_{CO_2} = 115\ 788 \text{ KJ/Kmol.}$$

$$\Delta h_{H_2O} = 93\ 604 \text{ KJ/Kmol.}$$

$$\Delta h_{N_2} = 70\ 651 \text{ KJ/Kmol}$$

$$Q_{rp} = \underline{+16\ 741 \text{ KJ.}}$$

Finalmente, interpolaremos entre los valores obtenidos para Q_{rp} :

T °K	Q_{rp} (KJ)
2300	- 219 265
2400	+ 16 741

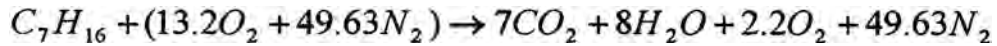
Interpolando, para $Q_{rp} = 0$, entonces: $T = 2\ 393\ ^\circ\text{K}$, este valor representará aproximadamente a la TEMPERATURA DE LLAMA ADIABATICA

2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMBUSTION Y LA TEMPERATURA DE LLAMA

La combustión consiste en la reacción química en la que intervienen el combustible y el oxígeno o aire atmosférico y generalmente esta reacción va acompañado de una llama. Al diseñar una instalación de combustión, debe considerarse siempre un exceso de aire que permita aproximarse a la combustión completa, de esta manera, se incrementa la probabilidad de reacción entre el oxígeno y el carbono presentes en los reactantes a altas temperaturas. Los errores en el diseño o en los cálculos para las proporciones de la mezcla comburente, permitirá la presencia de monóxido de carbono en altos porcentajes en los productos de combustión, lo cual representará una seria deficiencia y un factor de bajo rendimiento térmico de la combustión. Sin embargo, tampoco debe exagerarse en el exceso de oxígeno, pues, de darse representará un factor de pérdida de calor por enfriamiento (generalmente ingresa a bajas temperaturas y con cierto porcentaje de humedad), requerirá mucho calor para la vaporización de la humedad presente y por excesivo arrastre de calor al salir del hogar del horno.

Para fines de cálculo inicial, asumamos una combustión completa al utilizar un 20 % de exceso de aire. Además, utilizando las ecuaciones (2) y (1), tendremos:

CASO: Combustión con 20 % de exceso de aire:



Luego:

$$Q_{rp} = [7(\bar{h}^{\circ}_{fCO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 8(\bar{h}^{\circ}_{fH_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 49.63(\Delta h_{N_2}) + 2.2(\Delta h_{O_2})]_{T_2} - [(\bar{h}^{\circ}_{fC_7H_{16}})]_{T_1}$$

Reemplazando los valores de tablas, para \bar{h}°_f a 25 °C y 1 atm.:

$$Q_{rp} = [7(-393522 + \Delta h_{CO_2}) + 8(-241827 + \Delta h_{H_2O}) + 49.63(\Delta h_{N_2}) + 2.2(\Delta h_{O_2})]_{T_2} - [(-224538)]_{T_1}$$

Además, de la tabla 1, se tiene:

T °K	Q (MJ)
2100	-56
2200	+216

*Datos que servirán para interpolar el valor de la temperatura para Q = 0

Luego, calculo de Q para T2 = 2100 °K:

$$\Delta h_{CO_2} = 97\,500 \quad \text{KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{H_2O} = 77\,831 \quad \text{KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{N_2} = 59\,748 \quad \text{KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{O_2} = 62\,986 \quad \text{KJ/Kmol}$$

Reemplazando en obtendremos:

$Q_{rp} = -55\,721 \text{ KJ}$

Realizando un cálculo similar para T2 = 2200 °K, obtendremos:

$$\Delta h_{CO_2} = 103\,575 \quad \text{KJ/Kmol} \quad , \quad \Delta h_{N_2} = 63\,371 \quad \text{KJ/Kmol}$$

$$\Delta h_{H_2O} = 83\,036 \quad \text{KJ/Kmol} \quad , \quad \Delta h_{O_2} = 66\,802 \quad \text{KJ/Kmol}$$

$$Q_{rp} = + \underline{215\,642 \quad \text{KJ.}}$$

Finalmente, interpolaremos entre los valores obtenidos para Q_{rp} :

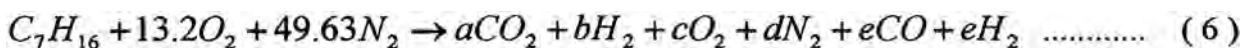
T °K	Q_{rp} (KJ)
2100	- 55 721
2200	+ 215 642

Interpolando, para $Q_{rp} = 0$, entonces:

$$T = 2\,120 \quad ^\circ\text{K} \quad , \quad \text{este valor representará aproximadamente a la TEMPERATURA DE LLAMA ADIABATICA}$$

Para complementar los cálculos anteriores, adicionaremos la condición de la presencia en los productos de combustión de 0.4 % de CO en base seca. Además, se tendrá en cuenta la presencia de hidrógeno (en base a reportes presentes en publicaciones especializadas que indican cantidades muy similares entre CO y H₂).

CASO: combustión con 20% en exceso de aire y 0.4 % de CO entre los productos de combustión:

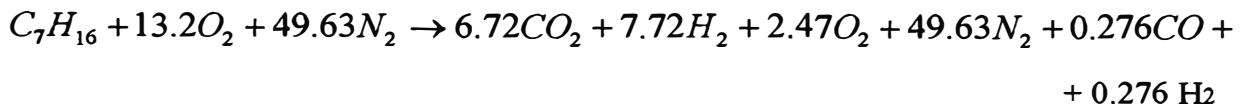


Donde: $e = (0.4/100) * (a + b + c + d + 2e)$

Balaceando la ecuación por elementos, obtendremos:

$$e = 0.276, \quad a = 6.72, \quad b = 7.72, \quad c = 2.47, \quad d = 49.63$$

Reemplazando en (2.1):



Luego:

$$Q_{rp} = \left[\begin{array}{l} 6.7(-393522 + \Delta h_{CO_2}) + 0.27(-110529 + \Delta h_{CO}) + 7.72(-241827 + \Delta h_{H_2O}) + \\ + 49.63(\Delta h_{N_2}) \end{array} \right]_{T_2} + \\ + 2.47(\Delta h_{O_2}) + 0.27(\Delta h_{H_2}) \Big|_{T_2} - [-224558]$$

De la tabla 1:

T °K	Q (MJ)	Q_{rp} (KJ)
2000	-201	-200 887
2100	+69	+68 756

Interpolando: $T_{llamaadiabática} = 2078 \text{ °K}$

En base a los cálculos realizados para las diferentes condiciones de combustión, apreciamos el efecto del exceso de aire y de la mala combustión (CO) sobre la temperatura de llama adiabática (inferior al valor anterior).

3. TEMPERATURA REAL DE LLAMA DE COMBUSTION

En la práctica, es imposible de alcanzar la temperatura de llama adiabática, debido a que la llama en forma simultánea a su desarrollo irradia calor por radiación al ambiente circundante en el horno. Este factor obliga a definir el concepto de eficiencia pirométrica como la relación de temperatura máxima de llama y la temperatura adiabática de llama, cuyo rango de valor está comprendido entre 0.75 y 0.80, del dato anterior, si tomamos un valor medio de $\eta_p = 0.8$.

Podemos determinar la temperatura máxima real como:

$$T_{\text{máx. real}} = 0.8 * T_{\text{llama. adiabática}}$$

De igual importancia, es el detalle de que las condiciones de la llama varían al alejarse del quemador y que para simplificar el cálculo de transferencia de calor por radiación se puede trabajar con una temperatura promedio de llama en la cámara del horno.

Las referencias sugieren adoptar un valor del 85% de la temperatura máxima real, que representa la temperatura de los gases incandescentes
Aplicando al caso anterior:

$$T_{\text{llama}} = T_{\text{gas}} = [0.85 * (0.8 * T_{\text{llama. adiabática}})] ,$$

$$\text{finalmente: } T_{\text{gas}} = 0.68 * (T_{\text{llama. adiabática}}) \quad (7)$$

Expresión válida para cálculos y análisis en hornos.

3. TRANSMISION DE CALOR EN HORNOS DISCONTINUOS: HORNOS DE CRISOL.

La cantidad de calor liberado varía con el tipo de equipo de "generación" de calor. El volumen de la combustión y la longitud de la llama depende del tipo de combustible y del tipo de dispositivo.

En los hornos de crisol, los productos de combustión (partículas incandescentes, llama luminosa) y los gases a elevada temperatura, transmiten calor por radiación y convección tanto hacia la carga (crisol) como hacia las paredes refractarias, las cuales actúan como superficies re-radiantes y reflejan el calor hacia la carga a través de la llama. El crisol al elevar su temperatura transfiere calor por conducción y radiación al metal depositado en su interior. Por

su parte, una fracción del calor incidente en los refractarios es conducido hacia el exterior, donde se pierde por convección natural y radiación al medio ambiente.

Si realizamos una clasificación teórica de la transmisión del calor, debemos indicar que este se transmite por conducción, convección y radiación y que en la práctica de los hornos, el calor se transmite por una combinación de las tres formas.

4.1. TRANSMISION DEL CALOR POR CONDUCCION:

Conducción es la transmisión de calor de una parte a otra de un mismo cuerpo o de un cuerpo a otro con el que se está en contacto físico, sin que se produzca un desplazamiento apreciable de las partículas del cuerpo.

La ecuación diferencial fundamental para la transmisión de calor por conducción es la ley de FOURIER:

$$\frac{dQ}{d\Theta} = -k * A * \frac{dt}{dx} , \quad \left(\frac{KJ}{s.m^2.(^{\circ}k/m)} \right).$$

Donde:

- $\frac{dQ}{d\Theta}$,(cantidad por unidad de tiempo), es el flujo de calor.
- A , es el área normal a dirección en que fluye el calor.
- $\frac{dt}{dx}$, es la rapidez con la que varía la temperatura en función de la distancia en la dirección y sentido en que fluye el calor, esto es, el gradiente de temperatura.
- k , factor que se denomina conductividad térmica y depende del material a través del cual fluye el calor.

Efecto de la temperatura sobre la conductividad térmica de los metales (k):

$$k = \left(\frac{Kcal}{h.m^2.(^{\circ}C/m)} \right)$$

METAL	temperatura °C							T fusión
	0	100	200	300	400	500	600	
	k							
Aluminio	174	177	185	198	215	231	-	660
Plomo	30	28	27	27	-	-	-	327
Estaño	54	51	49	-	-	-	-	232
Cobre	334	325	320	316	313	308	304	1083
Acero	-	39	39	37	34	33	31	1375

4.2. TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONVECCION:

La convección, es un factor importante en muchos casos de transmisión de calor en los que intervienen líquidos y gases donde por atracción molecular y de masas se mantiene una capa de fluido en la superficie de cada sólido. El calor se transmite por conducción a través de esta capa quieta. Si una corriente de un fluido gaseoso fluye paralelamente a la superficie del sólido las moléculas vibrantes de los gases estacionarios y en movimiento se mezclan. La película de capa quieta se acelera y la de la corriente móvil se frena. El espesor de la capa límite quieta (mal conductor de calor) se reduce y la transmisión del calor aumenta.

Para expresar el efecto total de la convección, utilizaremos la ley de enfriamiento de Newton:

$$q = h * A * (T_w - T_{\infty})$$

Aquí, la rapidez de transferencia de calor está relacionada con la diferencia de temperatura total entre la pared y el fluido, y el área de la superficie A. h, es el coeficiente de transferencia de calor por convección.

La transferencia de calor por convección, además de su dependencia de las propiedades térmicas del fluido (conductividad térmica, calor específico, densidad) tendrá una cierta dependencia de la viscosidad del fluido. Esto es lógico, pues, la viscosidad influye en el perfil de velocidad y de manera correspondiente, la rapidez de transferencia de energía en la región cercana a la pared.

Los fenómenos de ebullición y condensación también se agrupan bajo esta forma de transferencia de calor

4.3. TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACION:

En este caso el mecanismo de transferencia de calor es la radiación electromagnética (puede transferirse aun en el vacío perfecto). En este caso corresponde el estudio de la radiación electromagnética que es propagada como resultado de una diferencia de temperaturas; esto viene a ser la radiación térmica.

Consideraciones termodinámicas muestran que un radiador ideal o cuerpo negro, emitirá energía a una rapidez proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta del cuerpo. Cuando dos cuerpos intercambian calor por radiación, el intercambio de calor neto es entonces proporcional a las diferencias en T^4 , así:

$$q = \sigma * A * (T_1^4 - T_2^4) \dots\dots\dots (\alpha)$$

Donde, σ , es la constante de proporcionalidad de Stefan-Boltzmann con un valor de $5.669 * 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$, la ecuación es sólo aplicable a cuerpos negros y válida únicamente para la radiación térmica.

Un cuerpo negro irradia energía de acuerdo con la ley T^4 . A tales cuerpos les llamamos negros por la coloración de su superficie, tales como pedazos de metal cubiertos con carbón negro, se aproximan a este tipo de comportamiento. Otros tipos de superficies, como una brillante superficie pintada o una placa de metal pulida no irradian tanta energía como un cuerpo negro. Sin embargo, la radiación total emitida por estos cuerpos, por lo general sigue la proporcionalidad T^4 . Para tomar en cuenta la naturaleza "gris" de estas superficies, introducimos otro factor en la última ecuación, factor denominado "emisividad" (ϵ) que relaciona la radiación de la superficie "gris" y la superficie negra ideal. Además, debe tenerse en cuenta de que no todas las radiaciones que dejan una superficie alcanzarán la otra superficie, ya que la radiación electromagnética viaja en línea recta y algunas se perderán en los alrededores. Por consiguiente, para tomar en

cuenta ambas situaciones, se adicionan dos nuevos factores en la ecuación anterior (α), entonces tendremos:

$$q = F_{\epsilon} * F_G * \sigma * A * (T_1^4 - T_2^4). \dots\dots\dots (\beta)$$

Donde:

- F_{ϵ} , es la función de emisividad.
- F_G , es la función geométrica.

NOTA:

1. La emisividad del hierro y el acero varían mucho con el grado de oxidación y de rugosidad. Para una superficie metálica limpia se obtienen valores de emisividad de 0.05 - 0.45 a temperaturas bajas hasta 0.4 ó 0.7 temperaturas altas. Las superficies oxidadas o rugosas o ambas cosas de 0.06 - 0.95 a bajas temperaturas, y hasta 0.9 - 0.95 a temperaturas elevadas.
2. Para la construcción de crisoles de fundición se recomienda el uso de hierro fundido.

4.3.1 RADIACION ENTRE SOLIDOS

El calor neto transmitido por radiación es la diferencia entre el calor irradiado por el cuerpo caliente al cuerpo frío y el proceso inverso.

El calor radiado por un cuerpo sólido se expresa por la siguiente expresión:

$$\frac{Q}{A} = \sigma * \epsilon * T^4$$

Donde:

Q: calor transmitido por unidad de tiempo, (Kcal/hr.)

A: área del cuerpo radiador (m²).

σ : coeficiente del cuerpo negro ($4.92 * 10^{-8}$ Kcal/m².h.°K⁴).

ϵ : emisividad del cuerpo radiador.

T: temperatura del cuerpo (°K).

En las superficies grises la emisividad (ϵ) es igual a la absorvancia (α), entendiéndose por absorvancia la fracción entre el calor absorbido y la absorción máxima posible (o absorción del cuerpo negro) en la unidad de tiempo y por unidad de superficie.

Para un cuerpo negro la radiación neta de calor es:

$$Q = 4.92 * A * \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]$$

Donde:

A: área envolvente del cuerpo a analizar en m².

T₁: temperatura del cuerpo más caliente °C.

T₂: temperatura del cuerpo más frío °C.

Para aplicar la última ecuación a cuerpos reales, deben tenerse en cuenta factores, como:

- Los cuerpos reales no son cuerpos negros.
- La visibilidad de un cuerpo con el otro, es decir, que un cuerpo sólo intercepta una parte de la radiación del otro y viceversa.
- Por la forma de la superficie emisora y receptora de la radiación.
- Influencia de la presencia de superficies refractarias.
- Forma del hogar del horno.

4.3.2. RADIACION DE LA LLAMA LUMINOSA.

Sabemos que la transmisión del calor de una llama es mayor que la de un gas puro que tiene la misma temperatura. La diferencia es mayor a máximas temperaturas de trabajo, así, a mayores temperaturas, mayor es la energía radiante de cada molécula del gas, pero, menor es el número de moléculas radiantes por unidad de volumen. Además, las bandas de radiación gaseosa mantienen su posición independientemente de la temperatura, mientras que el punto de máxima intensidad de radiación sólida se desplaza hacia longitudes de onda más cortas

(lejos de estas bandas) al aumentar la temperatura. Finalmente, se concluye que al aumentar la temperatura, la radiación de gases puros no puede crecer tan rápidamente como la radiación de sólidos.

Es frecuente asignar incorrectamente la palabra llama a gases muy calientes puros y casi invisibles. Las llamas son luminosas, si una llama se enfría de tal manera que deja de ser luminosa, se vuelve humo. La luminosidad de las llamas se debe a la incandescencia de las partículas de humo.

Las partículas en suspensión de las llamas de gas tienen su origen en la descomposición térmica de los hidrocarburos y de una mezcla incompleta con el aire, el tamaño inicial de las partículas antes de que se aglomeren es de 0.006 a 0.06 μ .

En el caso de los derivados del petróleo las partículas provienen de la ruptura de hidrocarburos, y por la coquización componentes pesados bituminosos presentes en cada gota. El diámetro de estas partículas es entre 50 y 250 μ . Estas partículas de coque en las llamas de petróleo son de un tamaño que pueden considerarse prácticamente opacas a la radiación entre ellas, mientras que el hollín es tan pequeño que dan lugar a interacciones con la radiación térmica y pueden considerarse cuerpos transparentes o difusos.

La luminosidad depende de los hidrocarburos y con mayor influencia depende del mezclado del combustible y aire, también depende de la velocidad del quemado, la cantidad de movimiento del chorro de combustible; de la atomización que se hace por la influencia del aire en el chorro, de la atomización que se hace por la influencia del aire en el chorro, de la forma de admisión de aire, del tamaño del sistema y también de la relación de superficie del refractario y de la carga ya que esta afecta la velocidad de enfriamiento de la llama.

5. DISEÑO TERMICO DEL HORNO DE FUNDICIÓN

5.1. CALCULO DEL CALOR DE FUSION.

El calor de fusión es parte del flujo de energía térmica que procede de la combustión del petróleo o gas industrial y al cual se denomina calor útil, que

servirá en primera instancia para elevar la temperatura de la carga metálica hasta llegar al punto de fusión y posteriormente continuar adicionando calor para la total fusión de la carga (calor latente de fusión).

Debido a condiciones de proceso la temperatura del metal fundido de estar muy por encima del punto de fusión por lo que es necesario la entrega de un importante flujo térmico adicional para:

1. Proceso de aleación (adición de aleantes).
2. Operaciones de transporte y colada final.

El calor útil que es la suma de los calores antes mencionados se calcula por la siguiente expresión:

$$Q_u = m [C_{e_{AF}} (T_f - T_o) + C_{lf} + C_{e_{DF}} (T_r - T_f)]$$

Donde:

- m : masa del metal a fundir.
- $C_{e_{AF}}$: calor específico del metal antes de fundir.
- $C_{e_{DF}}$: calor específico del metal fundido.
- C_{lf} : calor latente de fundición.
- T_f : temperatura de fusión.

CAPACIDAD CALORIFICA DEL PLOMO

sustancia	estado	capacidad calorífica a presión constante T=°K , (Cal/grado mol)	intervalo de temperat.°K
Plomo	c	5,77 + 0,00202 * T	273 -600
Plomo	l	6.8	600 - 1273
PbO	c	10,33 + 0,00318 * T	273 - 544
PbO2	c	12,7 + 0,00780 * T	273 - ?

c:cristal , l:líquido , g:gas.

T_r : temperatura de recalentamiento.

T_o : temperatura ambiente.

CONDUCTIVIDAD TERMICA, CALOR ESPECIFICO Y DIFUSIBILIDAD TERMICA
(a 38 °C)

material	conductividad térmica Kcal/m.h.°C , a 38 °C	peso específico Kg/m3	calor específico Kcal/Kg.°C	difusividad y conductividad de temperatura (m3/h)
Plomo (s)	28.3	11 341	0.0325	0.0808
Plomo (l)	14.1	10 412	0.0357	0.0399
Al, molde ado	160.7	2 643	0.26	0.241
Acero	44.6	7 817	0.12	0.0502

PROPIEDADES FISICAS DEL PLOMO:

Metal	m, Kg	Tf, °C	Tr, °C	Kcal / Kg.°C	
				CeAF	Celr
Plomo	500	327.4	600	0.03	5.53

Reemplazando valores:

$$\begin{aligned}
 Q_{u,pb} &= 500 * [0.0325 * (327 - 25) + 5.53 + 0.0357 * (600 - 327)] \\
 &= 500 * [9.828 + 5.53 + 9.80] = 12743.10 \text{ Kcal} = 53325.9 \text{ KJ.}
 \end{aligned}$$

Luego, el calor requerido para fundir 500 Kg de plomo y llevarlo hasta 600 °C es:

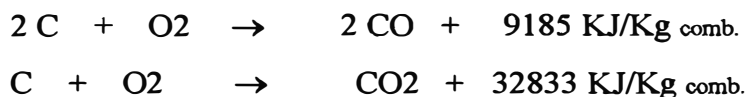
$$\underline{Q_u = 53325.9 \text{ KJ.}}$$

6. PERDIDAS DE CALOR EN EL SISTEMA

6.1. PERDIDA DE CALOR POR COMBUSTION INCOMPLETA:

En un proceso de fundición en un horno de crisol, es usual proteger la carga para reducir su oxidación. Esto permite considerar un exceso de aire orientado a incrementar la eficiencia en la combustión. Sin embargo, este incremento también ocasionará una mayor pérdida de calor por efecto de un mayor caudal en los gases calientes que escapan del horno. Las razones mencionadas, entre otras, hacen indispensable un estricto control del proceso de combustión y los mecanismos asociados a ella.

Las pérdidas de calor por combustión incompleta se calculan teniendo en cuenta las reacciones químicas que se dan en el proceso:



Se tiene:

$$Q_{c.i.} = \frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO} * C * (32833 - 9185) \frac{KJ}{Kg_{combust.}} \dots\dots\dots (6.1)$$

Donde:

%CO₂ : porcentaje de CO₂ en base seca.

%CO : porcentaje de CO en base seca.

C : relación de carbono en el combustible.

En la expresión anterior, la diferencia representa el calor en KJ que se deja de generar por la reacción parcial hacia CO.

6.2. PERDIDAS DE CALOR A TRAVES DE ABERTURAS

En el horno de crisol se ha diseñado una tapa que posee una abertura circular para la evacuación de los gases de combustión. Asimismo, posee una abertura lateral, a través de la cual se realiza el vaciado. Estas aberturas permiten irradiar calor hacia el exterior y para evaluar estas pérdidas usamos la fig. F anexo F

6.3. PERDIDAS POR CALENTAMIENTO DE LA HUMEDAD DEL AIRE

Esta pérdida de calor se origina por el vapor de agua contenido en el aire, que al ingresar al horno absorbe parte del calor de combustión, calentándose hasta la temperatura de los gases de escape, para salir luego al exterior.

$$Q_{H.A.} = W * R_{A/C} * C_{p_v} * (T_g - T_{bs}) * m_c \dots\dots\dots (6.2)$$

Donde:

- HR: la humedad relativa.
- T_{bs}: temperatura de bulbo seco media.
- W: contenido de humedad Kg.agua/Kg.aire.
- Ra/c: relación real (aire/combustible).
- C_{pv}: calor específico de vapor de agua.

7. RANGO DE EFICIENCIA PARA UN HORNO DE CRISOL

Se define el rendimiento térmico del horno como la relación de calor útil respecto al calor total aportado. Asimismo, debe definirse un rendimiento para el hogar y la cámara del horno, así:

- I. Rendimiento del horno : $\eta_r = \frac{Q_u}{Q}$
 - II. Rendimiento del hogar : $\eta_f = \frac{Q_r}{Q}$
 - III. Rendimiento de la cámara : $\eta_r = \frac{Q_u}{Q_r}$
- $$\eta_T = \eta_f * \eta_r$$

Donde:

- Q_u : calor útil.
- Q_r : calor que ingresa a la cámara del horno.
- Q : calor de entrada.

7.1. CALCULO DEL COMBUSTIBLE NECESARIO

Sea la eficiencia η_T , entonces, la energía total será:

$$E_T = \frac{Q_u}{\eta_T}$$

La masa necesaria de combustible será:

$$m_C = \frac{E_T}{P.C_{inferior}}$$

7.2. REQUERIMIENTO DE AIRE REAL

El volumen de aire que será necesario ingresar al horno a través del quemador, impulsado por un ventilador. Será calculado en función del combustible necesario para el proceso. Para esto, nos basaremos en el dato teórico, relación aire-combustible para obtener la mezcla comburente.

Para el petróleo Diesel 2 esta relación es de 14.43, por lo tanto, si tenemos como una variable de diseño el porcentaje de exceso de aire, podemos calcular la masa de aire, del siguiente modo:

$$m_{aire} = m_C * R_{a/c} real \quad \dots\dots\dots (7.1)$$

$$m_{aire} = m_C * (1 + E) * 14.43 \quad \dots\dots\dots (7.2)$$

Donde:

E : exceso de aire en fracción decimal.

mc : masa de combustible.

Los resultados son presentados en función del exceso de aire y para las eficiencias térmicas señaladas.

8. PARAMETROS DE DISEÑO PARA EL HORNO Y CRISOL

Dentro de los parámetros construcción:

- A. La geometría del horno, que involucra el espaciamiento “S” entre las paredes refractarias y el crisol, lo cual determina la sección de paso de los gases de

combustión y consecuentemente ejerce influencia en el régimen de flujo de estos.

- B. El espesor de la pared, estudio de su influencia y factibilidad en relación a las dimensiones del ladrillo refractario.

En cuanto a los parámetros térmicos, ajustaremos a las condiciones impuestas por el modelo de una zona de gas descrita anteriormente. Aquí, se considerarán:

Las paredes se dividen en un área receptora gris, a una temperatura T_c y una superficie refractaria a temperatura T_r uniforme y radiativamente adiabática.

Cámara a una temperatura uniforme T_g .

En referencia a la temperatura de la pared exterior del horno, en base a la información disponible, determinamos un rango de temperatura aceptable de 50 a 80 °C, condición que nos permitirá determinar la necesidad de un elemento aislante adicional a considerar.

8.1. CAPACIDAD DEL HORNO

Este aspecto es fundamental para el diseño del sistema y del proceso productivo, el valor establecido incluye análisis económicos y técnicos. En base a estimaciones del mercado existente y corroborado en consultas a expertos se considera factible el diseño de un horno de crisol para fundir 500 Kg. de plomo y la proyección a instalar una mediana planta de fundición.

8.2. DISEÑO Y MATERIAL DEL CRISOL

Partimos de una capacidad de 500 Kg., en base a la densidad aparente del plomo, donde su densidad en estado líquido es menor al metal en estado sólido:

$$\delta_{sólido}^{Pb} = 11.4 \text{ g/cm}^3 ; \quad \delta_{líquido}^{Pb} = 10.34 \text{ g/cm}^3$$

La carga del crisol consistirá en lingotes de plomo electrolítico, que al apilarse requerirá de un cierto sobredimensionamiento del crisol. Además, por las características del proceso de fundición y aleación, requiere del diseño de un sistema de alimentación adecuado, pues, en caso contrario, puede involucrar:

- Pérdidas de tiempo en cada adición.
- Pérdida de calor por ingreso de aire frío y fugas por aberturas frecuentes.
- Recargo en el trabajo al operador.

En base a las experiencias en fundiciones (laboratorio), se han establecido las siguientes características para el crisol:

- a) Material : fierro fundido , acero comercial LAC.
- b) Capacidad total: 48 356 cm³ , más 30% : 62 863 cm³.
- c) Altura : 700 mm.
- d) Diámetro : 360 mm.
- e) Espesor medio de pared : 20 mm.

8.3. RELACION DE AREAS REFRACTARIO / CARGA

AREA DE CARGA (A_c) : la consideraremos igual al área lateral exterior del crisol, según las dimensiones del crisol seleccionado, tendremos:

$$A_c = \pi * D_m * l$$

AREA DEL REFRACTARIO (A_r) : será igual a el área lateral interna de las paredes del horno, cuya altura mantendremos constante, para analizar la influencia del espaciamiento (s) entre el crisol y la pared.

Por tanto:

$$A_r = \pi * D_o * H_i \quad \dots\dots\dots (\beta)$$

Donde:

$$D_o = D_m + S \quad ; \quad H_i = m * (l + 0.3)$$

Reemplazando en (β) se tiene:

$$A_R = \pi * (0.44 + S)(1) = 3.14 * S + 1.38$$

La relación de área será por tanto:

$$\frac{A_R}{A_c} = \frac{3.14 * S + 1.38}{0.967} = 3.247 * S + 1.427 \quad \dots\dots\dots (\gamma)$$

Los resultados obtenidos utilizando la ecuación (γ) para diferentes valores de S, se muestran en el siguiente cuadro:

S	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.175
A_R / A_c	1.59	1.67	1.75	1.83	1.91	1.99
A_R	1.537	1.62	1.69	1.77	1.85	1.93

8.4. CALOR RADIADO HACIA LA CARGA.

Se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Q_{G-C} = A_c * f_{C-G} * \sigma * (T_G^4 - T_C^4)$$

Donde:

$$\sigma = 5.71 * 10^{-8} \quad w / m^2 k^4$$

$$\frac{1}{f_{C-G}} = \frac{(1 - \epsilon_c)}{\epsilon_c} + \frac{1}{F_{C-G}}$$

$$F_{C-G} = \epsilon_G * \left(1 + \frac{A_P / A_C}{\epsilon_g / (1 - \epsilon_G) * 1 / F_{P-C}} \right)$$

$$F_{P-C} = \frac{1}{1 + \frac{A_R}{A_C}} ;$$

Además, de tablas:

$$\epsilon_G = 0.3 , \quad \epsilon_{\text{acero oxidado}} = 0.78 = \epsilon_C$$

$$\epsilon_G = (\epsilon_{CO_2} + \epsilon_{H_2O}) * 0.95 \quad ; \quad \epsilon_{CO_2} = 0.22 , \quad \epsilon_{H_2O} = 0.1$$

9. DETERMINACION DEL ESPESOR DE LA PARED Y DEL AISLANTE TERMICO

En el mercado se comercializan ladrillos refractarios con las dimensiones y formas adecuadas para la construcción de la pared del horno. Las dimensiones del ladrillo rectangular REPSA son, 229x114x63 mm. (9" x 4 1/2" x 2 1/2"), para las paredes obtendremos los siguientes espesores posibles:

$$63 \text{ mm (2 1/2")} ; \quad 126 \text{ mm (5")} ; \quad 114 \text{ mm (4 1/2")} ; \quad 177 \text{ mm (7")}$$

El espesor del aislante adicional, se determinará en base a el cálculo de las pérdidas de calor por radiación y convección natural desde la superficie exterior de la pared hacia el ambiente. Se puede establecer la siguiente correlación:

$$Q_{\text{convección interna}} = Q_{\text{conducción por pared}} = Q_{\text{convección externa}} + Q_{\text{radiación externa}}$$

Del cual concluimos:

$$Q_{\text{perdido pared}} = Q_{\text{convección externa}} + Q_{\text{radiación externa}}$$

El cálculo del calor perdido por las paredes se realiza mediante la fórmula:

$$Q_{\text{perdido paredes}} = \frac{(T_{PI} - T_{PE})}{\frac{LN(Rm/R_{PI})}{2\pi \cdot Kr \cdot H} + \frac{LN(Ra/Rm)}{2\pi \cdot Ka \cdot H} + \frac{LN(Re/Rac)}{2\pi \cdot Kac \cdot H}} = Ae * h_{cr} * (T_{PE} - T_a)$$

Donde:

$$Ae = 2 * \pi * Re * H$$

$$W = h_{cr} = 5.68 * (hc + hr) \quad ; \quad W/m^2 \cdot ^\circ C$$

$$h_c = 0.19 * (T_{PE} - T_a)^{\frac{1}{3}} \quad ; \quad T_{PE}, T_a \text{ en } ^\circ F.$$

$$h_r = 0.00685 * \left(\frac{T_{PE} - T_a}{2 * 100} \right) \quad ; \quad T_{PE}, T_a \text{ en } ^\circ R.$$

H : altura del horno.

9.1. CALCULO DEL ESPESOR DEL AISLANTE

El aislante a emplear es una fibra cerámica alumina-silica con muy bajo coeficiente de conductividad térmica. La siguiente expresión permitirá el cálculo del radio de la capa del aislante:

$$Ra = R_m * e^{\left[\frac{T_{PI} - T_{PE}}{6.28 * (Ra + Ep) * H * W * (T_{PE} - Ta)} \frac{LN(Rm/R_{PI})}{K_1} \right] K_2}$$

Simplificaremos la expresión para fines de cálculos iterativos (métodos numéricos)

$$e_a = R_{ac} - R_a$$

Sea:

$$Z_1 = \frac{(T_{PI} - T_{PE}) * K_2}{6.28 * H * W * (T_{PE} - Ta)}$$

$$Z_2 = \frac{LN(Rm/Rp) * K_2}{K_1}$$

Entonces:

$$Ra = R_m * e^{\left(\frac{Z_1}{Ra + e_r} - Z_2\right)}$$

10. BALANCE TERMICO

Las condiciones de diseño para el horno de crisol, se establecerán en base a parámetros que incrementen la eficiencia térmica del sistema. Para fines de cálculo, establecemos las siguientes parámetros iniciales:

- Temperatura ambiente : 20 °C.
- Temperatura superficial del horno: 60 °C.
- Exceso de aire: 20 %.
- Relación aire-combustible : 14.4 (para el combustible Diesel 2).
- % CO presente gases salida: 0.8 –1.2 %.
- Tiempo de operación 7200 s.

10.1. CALCULO DEL CALOR PERDIDO POR SALIDA DE GASES DE COMBUSTION

Este valor se obtendrá mediante la expresión:

$$Q_{pg} = mg * Cp_g * (T_{ge} - Ta) \quad \text{-----} \quad (\alpha)$$

Donde:

$$mg = \frac{m_{cl} * (1 + (1 + E) * r_{a/c})}{\eta * t}$$

mg : flujo de gases

mc : masa teórica de combustible requerida para el proceso. De cálculos anteriores se obtuvieron, $mc = 3.183$ Kg (teórico-calor útil) , $mc = 10.611$ Kg (real – calor total).

Asumimos una eficiencia inicial de $\eta = 30\%$:

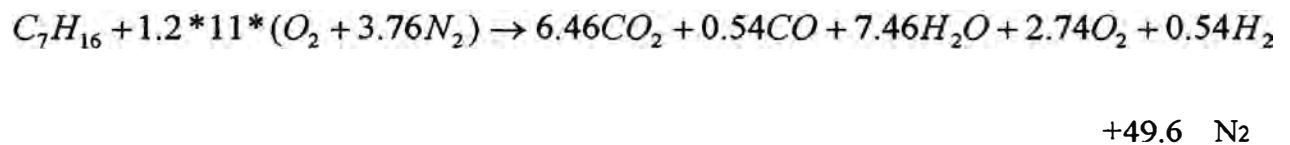
Entonces:

$$mg = \frac{3.183 * (1 + (1 + 0.2) * 14.4)}{0.03 * (7200)} = 0.02694 \text{ Kg/s.}$$

10.1.1. CALOR ESPECIFICO DEL GAS DE COMBUSTION DE SALIDA (C_{pg})

El valor de C_{pg} se calculará como un promedio de los diversos C_p de los productos de combustión a la temperatura de salida del gas (T_{ge}).

Para las condiciones indicadas anteriormente, se obtiene la siguiente ecuación balanceada de combustión:



$$C_{p_g} = \frac{2408.19 \text{ KJ} / \text{Kmol}^\circ \text{C}}{1911.26 \text{ Kg} / \text{Kmol}} = 1.26 \text{ KJ} / \text{Kg}^\circ \text{C}$$

Luego, reemplazando en (α):

$$Q_{pg} = 0.02694 \text{ Kg} / \text{s} * 1.26 \text{ KJ} / \text{Kg}^\circ \text{C} * (800 - 20)^\circ \text{C} = 26.47 \text{ KJ} / \text{s}$$

10.2. CALOR PERDIDO POR LAS PAREDES

Para las condiciones establecidas, de cálculos anteriores (Cuadro 10):

$$\dot{Q}_{pp} = 2.946 \text{ KJ/s}$$

10.3. CALOR PERDIDO POR LAS ABERTURAS DEL HORNO (RADIACION)

La tapa del horno posee una abertura circular de 0.30 m de diámetro, y en el borde de la pared superior del mismo, existe una abertura cuadrada de 0.10 x 0.10 m para el vaciado de la fundición.

Para el cálculo del calor perdido por radiación:

$$Q_{PR} = f * \sigma * A * (T_p^4 - T_a^4) \text{ ----- (B)}$$

Donde:

f : factor de radiación de la Fig. 6.1.

σ : $5.67 * 10^{-8} \text{ KJ} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}^4$.

$$T_{p1} = 850^\circ \text{C} = 1123^\circ \text{K}$$

$$e_p = 0.114 \text{m.}$$

$$\Rightarrow \text{Relación} = \frac{\text{diámetro.o.ancho.mínimo}}{\text{espesor.de.la.pared}} = \frac{D}{X}$$

$$R_T = 0.30 / 0.114 = 2.63 \Rightarrow f_T = 0.72$$

$$R_p = 0.10 / 0.114 = 0.877 \Rightarrow f_p = 0.51$$

En (β) tendremos:

$$Q_{PR} = \frac{[0.72 * \pi * 0.15^2 + 0.51(0.1^2)] * (5.67 * 10^{-8}) * (1123^4 - 293^4)}{7200}$$

$$\dot{Q}_{PR} = 0.704 \text{KJ} / \text{s.}$$

10.4. CALOR PERDIDO POR COMBUSTION INCOMPLETA

$$Q_{CI} = \frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO} * C * (32833 - 9185)$$

Para las condiciones asumidas:

$$\% CO = 0.8 \%$$

$$\% CO_2 = 9.7 \%$$

% en peso de C en el combustible Diesel 2 = 86 % , entonces , C = 0.86

$$Q_{CI} = \left[\frac{0.8 * 0.86 * (32833 - 9185)}{9.7 + 0.8} \right] * 4.11 = 6368.5$$

$$Q_{CI} = 6368.5 / 7200 = 0.884 KJ / s.$$

10.5. PERDIDA DE CALOR POR CALENTAMIENTO DE LA HUMEDAD DEL AIRE

En la ciudad de Lima, se tiene una humedad relativa promedio de, HR = 80.2 % (T^oa = 20 °C). Con estos datos, en la carta psicométrica el contenido de la humedad es:

$$W = 0.0116 \text{ Kg.vapor/ Kg. aire}$$

El calor cedido se calcula con la siguiente expresión:

$$Q_{HA} = W * m_c * (1 + E) * R_{a/c} * C_{p_v} * (T_g - T_a)$$

$$= 0.0116 * 4.11 * (1 + 0.2) * 14.4 * 2.36 * (800 - 20) = 1526.5$$

$$Q_{HA} = 0.21 KJ / s$$

10.6. SUMATORIA DE PERDIDAS DE CALOR EN EL HORNO

$$\begin{aligned}\sum \dot{Q}_P &= \dot{Q}_{pg} + \dot{Q}_{PP} + \dot{Q}_{PR} + \dot{Q}_{CI} + \dot{Q}_{HA} \\ &= 26.47 + 2.946 + 0.704 + 0.88 + 0.21 = 31.21 \text{ KJ/s}\end{aligned}$$

11. ANALISIS DE LA EFICIENCIA TERMICA DEL SISTEMA

$$\sum \dot{Q}_P = 31.21 \text{ KJ/s}, \quad \text{sumatoria de calor perdido}$$

En los cálculos iniciales se obtuvo, calor útil: $Q_u = 53325,9 \text{ KJ}$.

Para una hora:

$$Q_u = \frac{53325.9}{3600} = 14.813 \text{ KJ/s}$$

La eficiencia térmica se define:

$$\eta_t = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{Q}_T} = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{Q}_u + \sum \dot{Q}_P}$$

Entonces:

$$\eta_t = \frac{14.813}{14.813 + 31.21} = 0.322$$

Finalmente, la eficiencia obtenida en el horno es de 32.2 %.

12. OPTIMIZACION DE LA EFICIENCIA DEL HORNO

Inicialmente asumimos una eficiencia del 30 % y el resultado final de los cálculos reporta una eficiencia del 32.2 %. Evidentemente hay que efectuar un recálculo en base a los posibles factores de distorsión. En este sentido, al comparar los valores obtenidos para las pérdidas de calor, fácilmente se concluye que la pérdida de calor a través de los gases de escape, es el principal factor. De modo que cualquier procedimiento de optimización de la eficiencia debe incluirlo necesariamente.

Análisis de ecuaciones:

En: $\sum \dot{Q}_P = \dot{Q}_{pg} + \dot{Q}_{pp} + \dot{Q}_{pr} + \dot{Q}_{Cl} + \dot{Q}_{HA}$, Asumiremos constantes todos los factores, menos \dot{Q}_{pg} , debido a su trascendencia y a la factibilidad de recálculo en el diseño inicial.

Luego, de:

$$Q_{pg} = mg * C_{p_g} * (T_{ge} - T_a)$$

$$mg = \frac{m_c * (1 + (1 + E) * r_{a/c})}{\eta * t}$$

$$\Rightarrow Q_{pg} = \frac{m_c * (1 + (1 + E) * r_{a/c}) * C_{pg} * (T_{ge} - T_a)}{\eta * t}$$

Reemplazando valores :

$$Q_{pg} = \frac{7.942}{\eta}$$

Además

$$\eta = \frac{Q_u}{Q_u + \sum Q_P} = \frac{Q_u}{Q_u + Q_{pg} + 4.74}$$

$$\eta = \frac{14.813}{14.813 + 4.74 + \frac{7.942}{\eta}} = \frac{14.813}{19.55 + \frac{7.942}{\eta}}$$

$$\eta = \frac{14.813}{19.55 + \frac{7.942}{\eta}}$$

Utilizando el método de Newton para la solución de esta ecuación no lineal, obtenemos el valor de eficiencia:

$$\eta = 0.3514 ; \text{ es decir, una eficiencia de } \underline{\underline{35.14 \%}}$$

ANEXO E :

E.1. DIAGRAMAS DE FASES BINARIAS

E.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS ALEACIONES.

DIAGRAMA DE FASES DE LA ALEACION PLOMO-CALCIO.

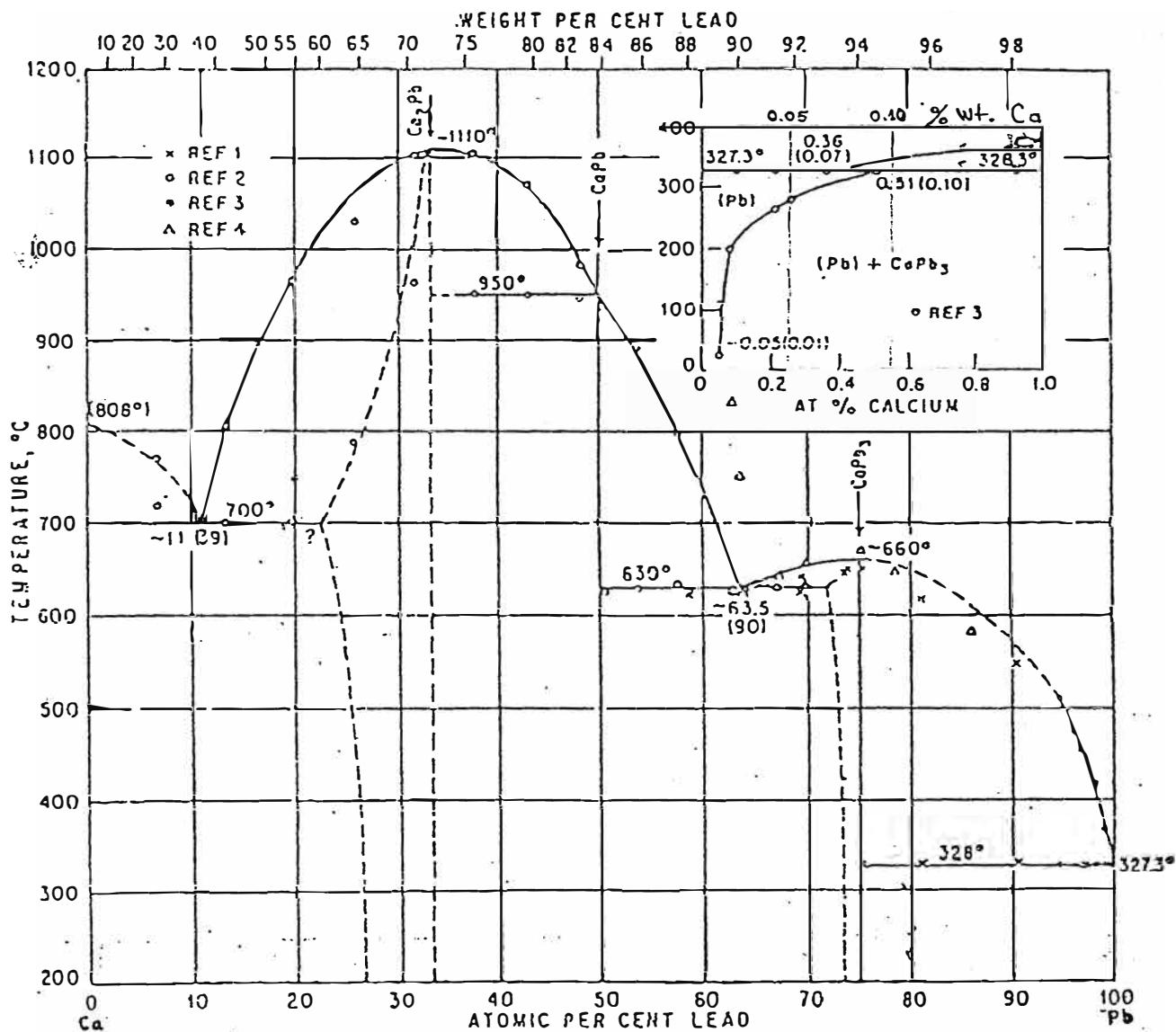


Fig. E.1.a. Ca-Pb

La Zona resaltada corresponde a la región de trabajo para las diversas muestras a obtener. (0.23 - 0.56 % atómico de Ca). Fuente: Hultgren R. Term Property Metals.

ALEACIÓN PLOMO - CALCIO

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

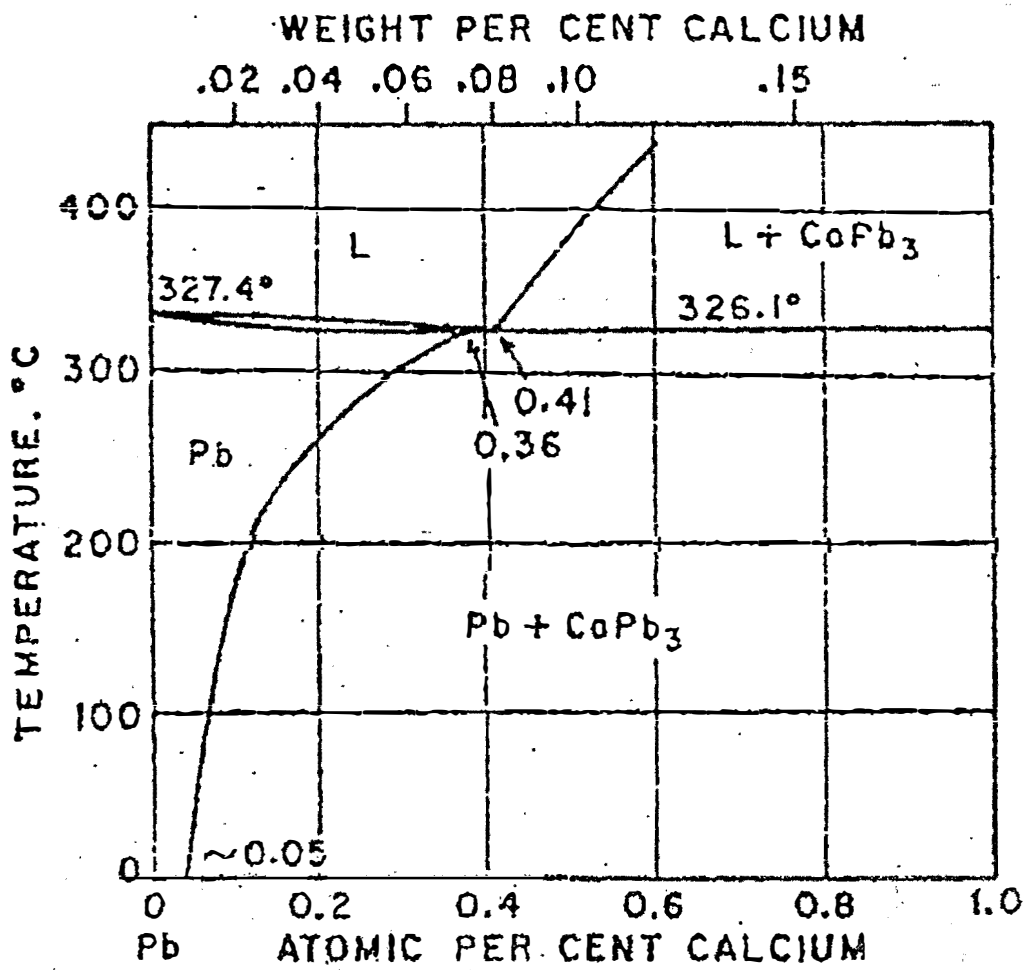


Fig. E.1.b. Ca-Pb

ALEACIÓN PLOMO - ESTAÑO

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

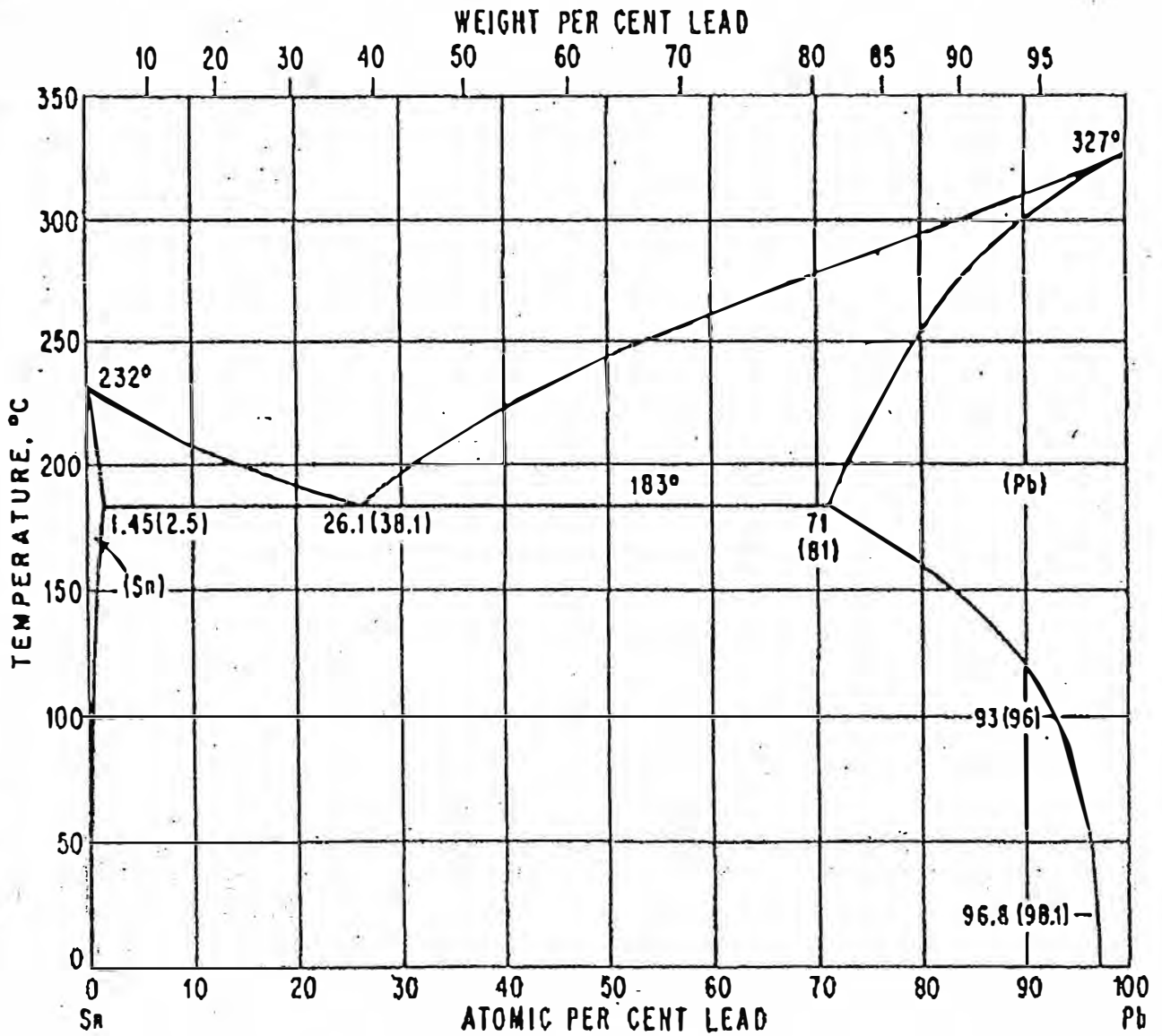


Fig. E.2. Pb-Sn

ALEACIÓN PLOMO - PLATA

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

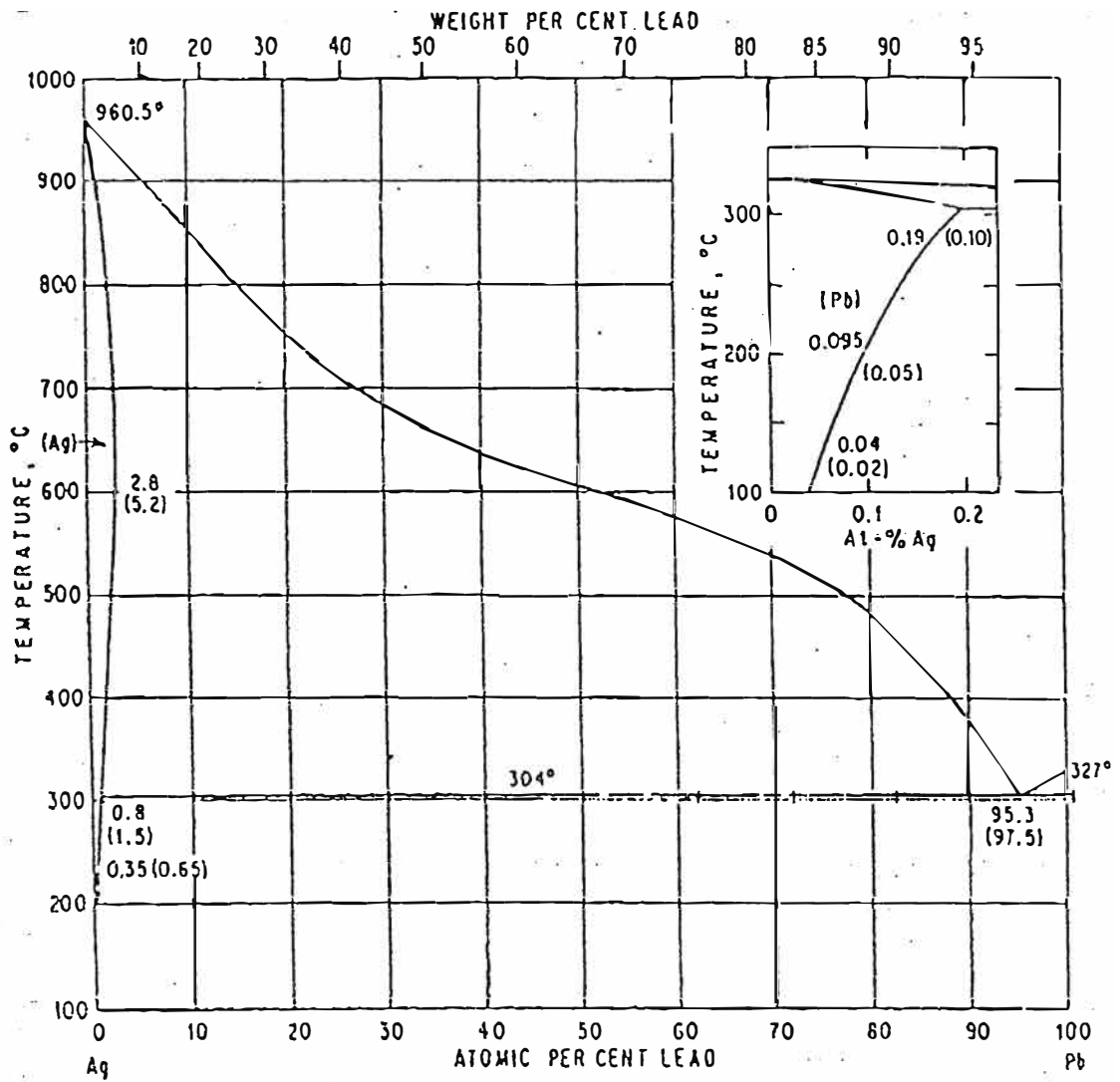


Fig. E.3

ALEACIÓN PLOMO - ALUMINIO

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

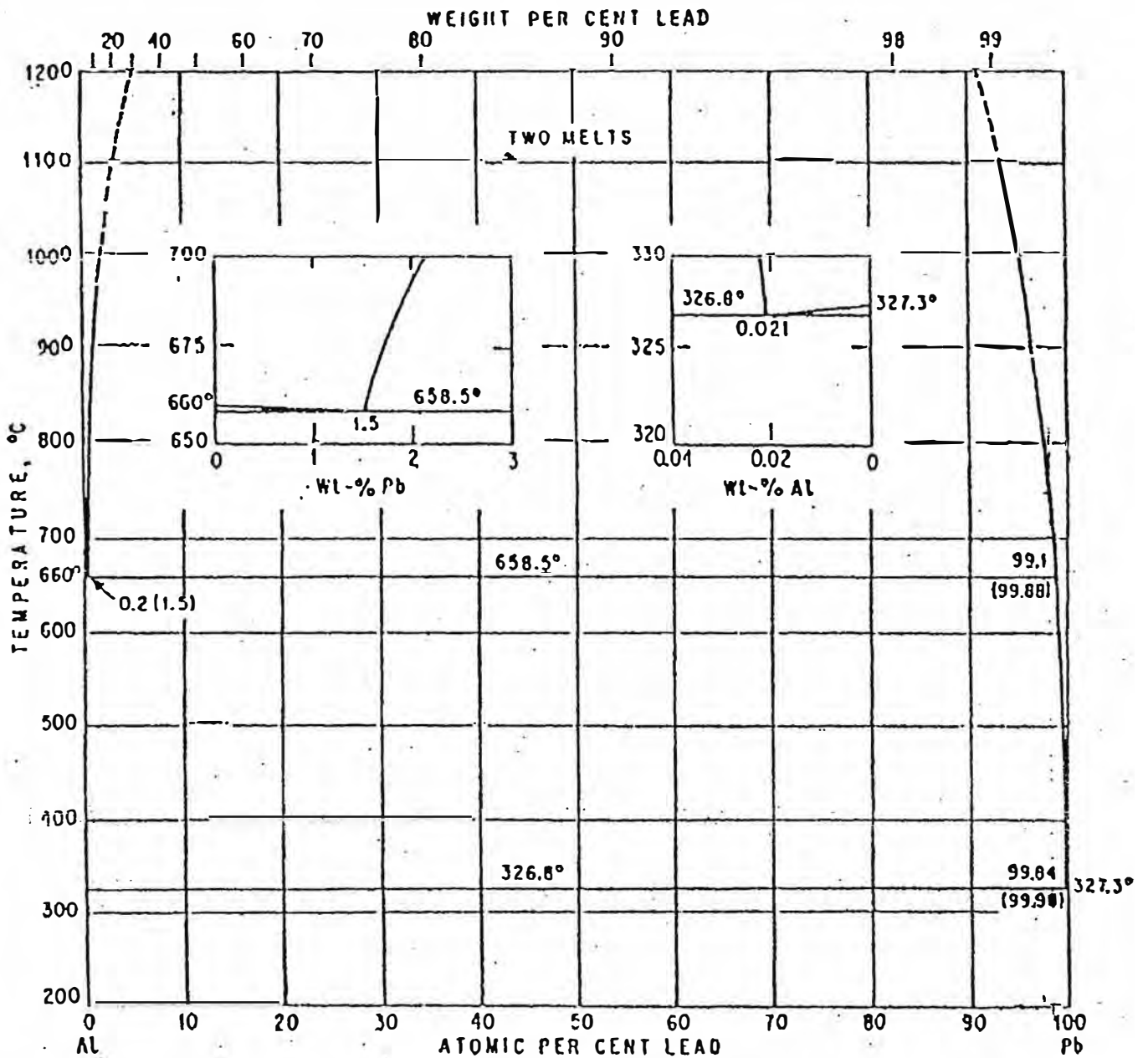


Fig. E.4. Al-Pb

ALEACIÓN PLOMO - ANTIMONIO

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

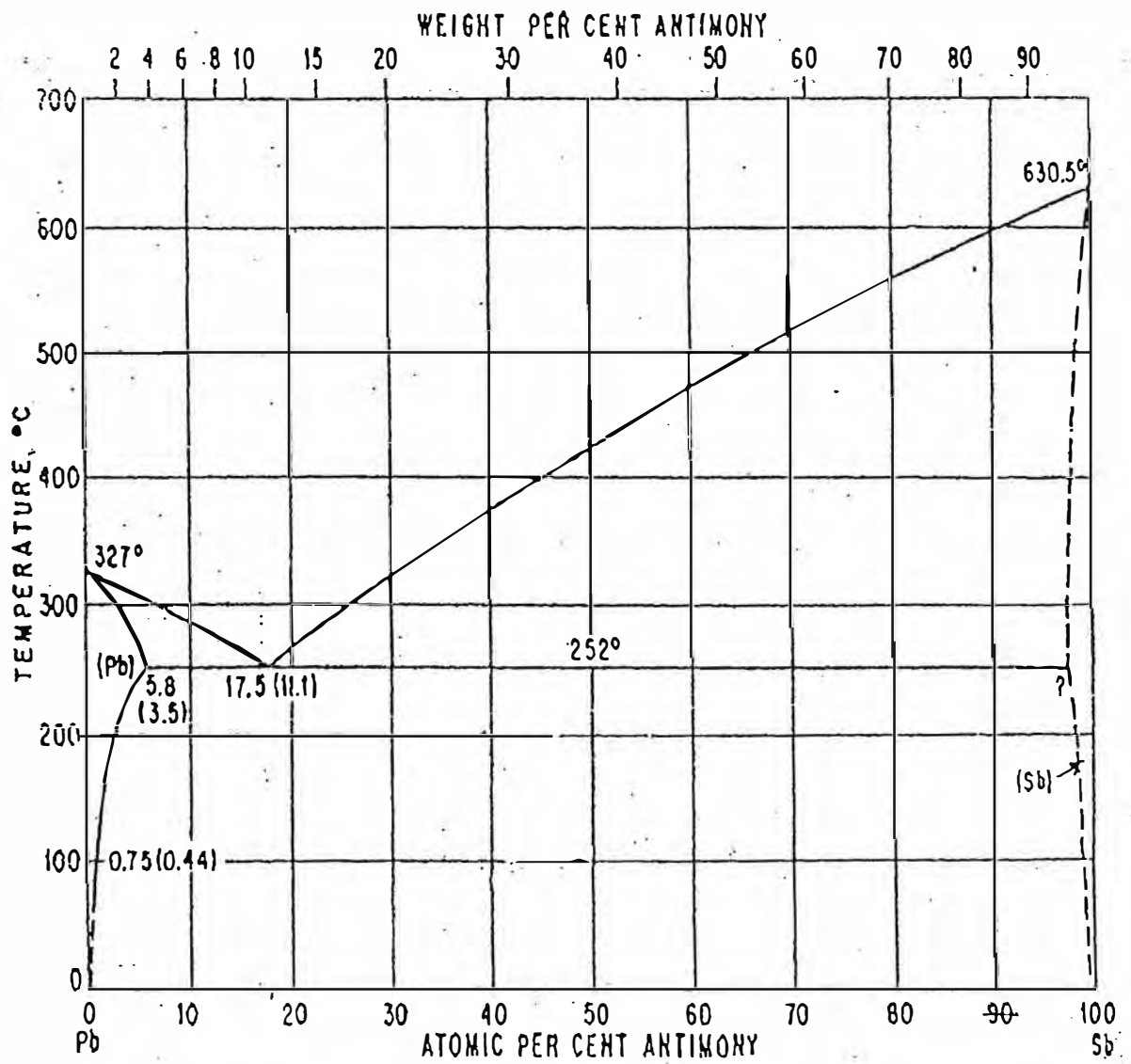


Fig. E.5.

ALEACIÓN CALCIO - ESTAÑO

(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

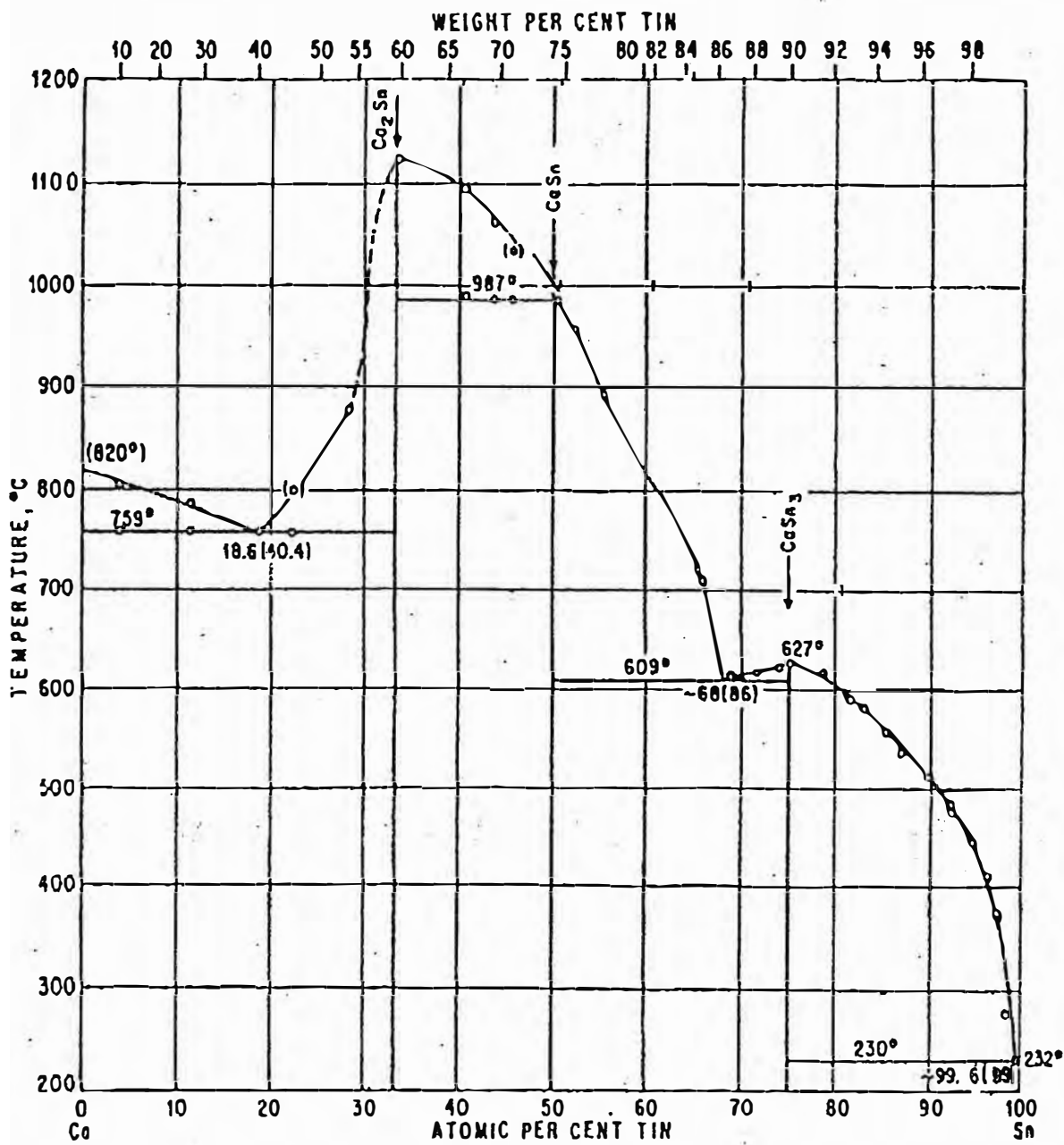


Fig. E.6

ALEACION PLOMO – FIERRO
(Hansen . Constitution of Binary Alloys)

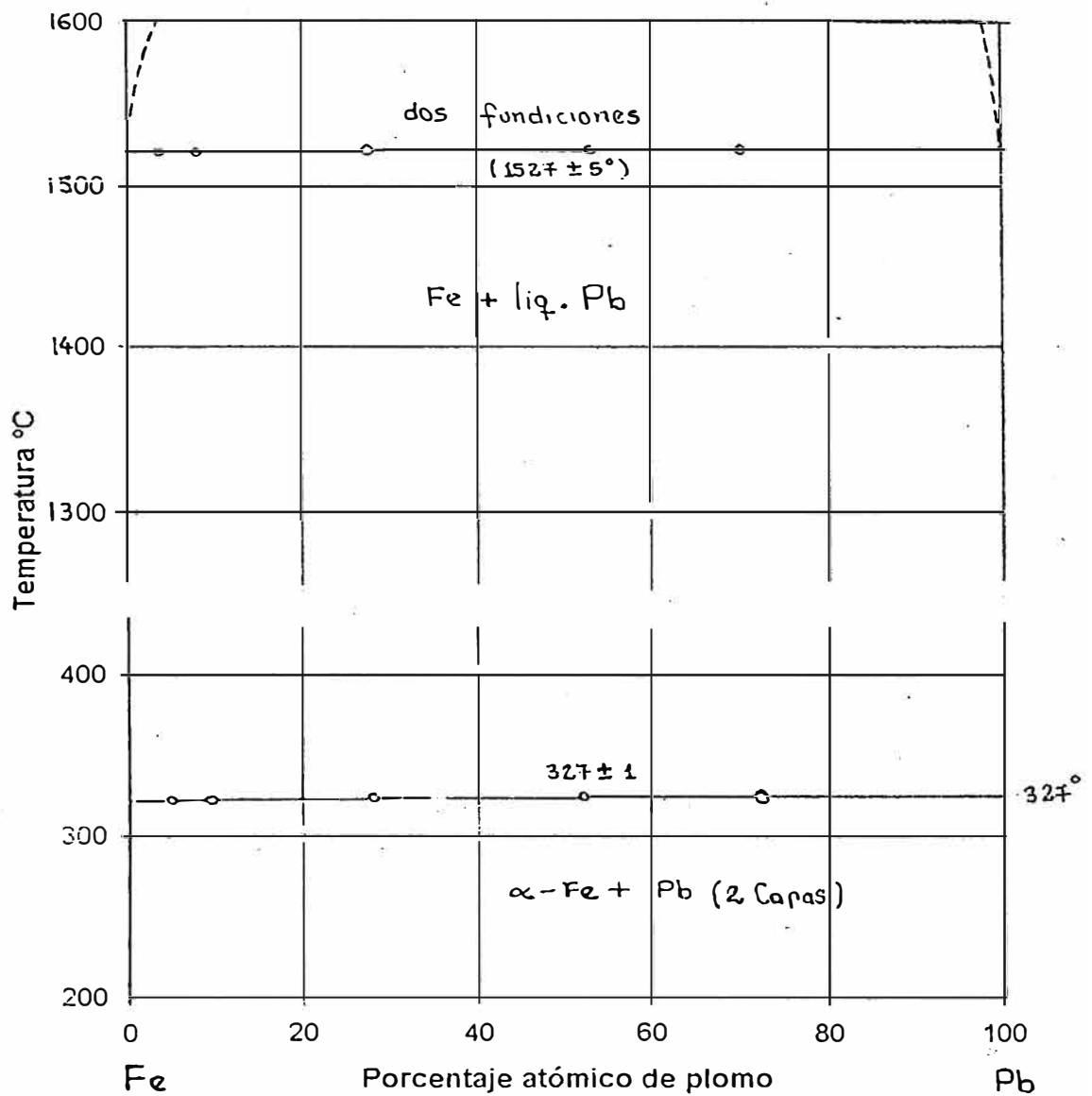


Fig. E.7.

PROPIEDADES MECANICAS DE DIVERSAS ALEACIONES DEL PLOMO

R. David Prengaman (the Battery Man-April 1997) - los valores pueden extrapolarse

YS, yield strength : esfuerzo a la fluencia
UTS : último esfuerzo a la tensión

creep to failure: deform.x. debilitamiento
tensile strength : esfuerzo a la tensión

Tabla I : Propiedades Mecánicas de la aleación Pb - Sb

Sb (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS	volume second phase particles	Elongation %	Creep to failure at 27.6MPa(h)
MOLDE						
11	74.4	75.9	0.98	17.3	5	1200
MPa						(8000)at 20.7
6	71	73.8	0.962	9.4	8	1000
MPa						(6000)at 20.7
3	55.2	65.5	0.843	4.6	10	630
2	37.9	46.9	0.808	3.0	15	190
1	19.3	37.9	0.509	1.4	20	3
0	3.5	11.7	0.299		55	
LAMINADO at 20.7MPa						
11	23.8	36.3	0.65	17.3	35	4.5
6	19.5	30.6	0.64	9.4	35	1.5
3	16.3	24.6	0.66	4.6	40	

Tabla II : Propiedades Mecánicas y corrosión de la aleación Pb - Ca

Ca (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS	volume second phase particles	Elongation %	Creep to failure	
						at 20.7MPa(h)	at 13.8 MPa(h)
0.025	17.70	25.10	0.71	0.33		2	
0.050	29.00	37.20	0.78	0.88		30	
0.065	31.80	42.50	0.75	1.21		50	
0.075	35.30	46.40	0.78	1.43		40	
0.090	32.90	47.00	0.70	1.76		20	100
0.100	32.50	47.80	0.68	1.98		10	40
0.110	30.50	46.30	0.66	2.20		7	
0.120	27.60	43.20	0.64	2.42		5	
0.140	24.70	39.20	0.63	2.86		2	

Tabla III : Propiedades Mecánicas de la aleación Pb-Ca-Sn.

0.5 Wt. % Sn :

Ca (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS	Creep to failure at 20.7MPa(h)
0.025	19.3	25.5	0.75	10
0.050	38.5	48.2	0.80	70
0.065	40.0	48.9	0.82	200
0.075	40.2	50.3	0.80	300
0.090	40.0	51.3	0.78	100
0.100	38.7	51.7	0.75	70
0.120	31.1	45.8	0.68	20
0.140	31.2	46.5	0.67	15
0.050+0.035Ag	42.6	50.7	0.84	300

1.5 Wt. % Sn :

Ca (% Wt)	Yield strength	UTS(Mpa)	YS/UTS	Creep to failure
0.025	34.3	45.8	0.75	30
0.050	46.8	55.1	0.84	100
0.065	49.1	58.6	0.84	750
0.075	50.2	60.1	0.84	1000
0.090	46.9	58.6	0.8	600
0.100	43.7	57.9	0.75	250
0.120	41.7	57.2	0.73	140
0.140	39.5	56.5	0.70	120
0.050+0.050Ag	49.1	57.7	0.85	-700

Tabla V : Propiedades Mecánicas de la aleación Pb-Ca-Sn

0.5% Sn		LAMINADO				
Ca (% Wt) contenido	Yield strength (Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio	volume second phase particles	Elongation %	Creep to failure at 27.6MPa(h)
0.025	31.1	40	0.78	0.31	30	10
0.050	45.3	55.2	0.82	1	30	10
0.070	45.0	62.1	0.70	1.51	30	20
0.080	29.6	41.4	0.71		35	8

0.5 Wt. % Sn		SIN LAMINAR				
Ca (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS			Creep to failure at 20.7MPa(h)
0.025	19.3	25.5	0.75			10
0.050	38.5	48.2	0.80			70
0.065	40.0	48.9	0.82			200
0.075	40.2	50.3	0.80			300
0.090	40.0	51.3	0.78			100
0.100	38.7	51.7	0.75			70
0.120	31.1	45.8	0.68			20
0.140	31.2	46.5	0.67			15
0.050+ 0.035 Ag	42.6	50.7	0.84			300

1.5% Sn		LAMINADO				
Ca (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS			Creep to failure at 20.7MPa(h)
0.025	50.2	58.6	0.86		20	30
0.05	57.4	63.8	0.90		15	300
0.07	65.3	71.0	0.92		14	1000
0.08	66.0	71.8	0.92		20	600
0.07 (+ 0.05 Ag)	76.8	80.0	0.96		9	(>2000)

1.5 Wt. % Sn		SIN LAMINAR				
Ca (% Wt) contenido	Yield strength aged(Mpa)	UTS(Mpa)	Ratio YS/UTS			Creep to failure at 20.7MPa(h)
0.025	34.3	45.8	0.75			30
0.050	46.8	55.1	0.84			100
0.065	49.1	58.6	0.84			750
0.075	50.2	60.1	0.84			1000
0.090	46.9	58.6	0.8			600
0.100	43.7	57.9	0.75			250
0.120	41.7	57.2	0.73			140
0.140	39.5	56.5	0.70			120
0.050+ 0.050 Ag	49.1	57.7	0.85			-700

ANEXO F :

DIAGRAMAS Y CUADROS DIVERSOS

PRESIONES DE VAPOR (Pb,Ca,Al,Sn)

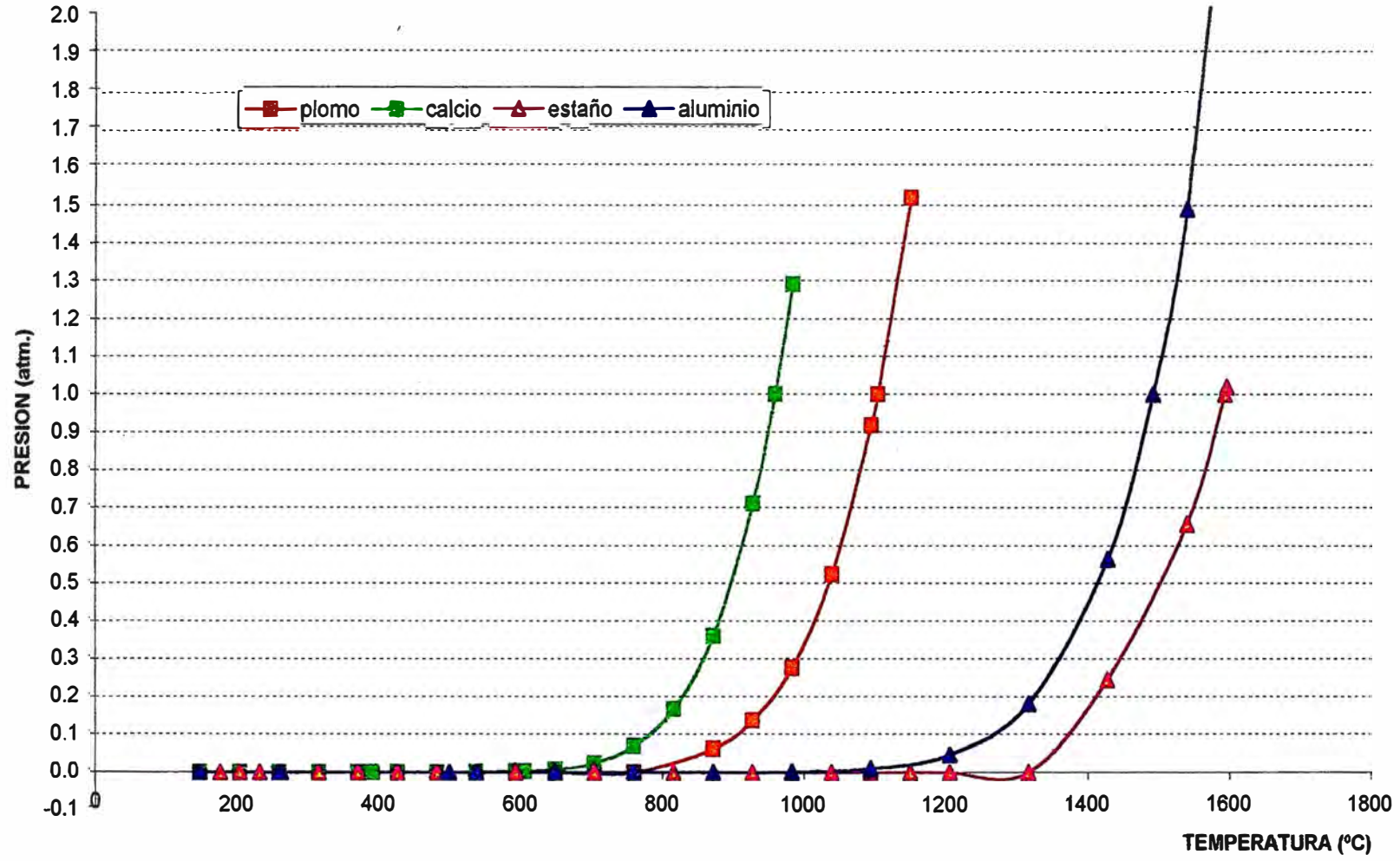


Fig. F-1

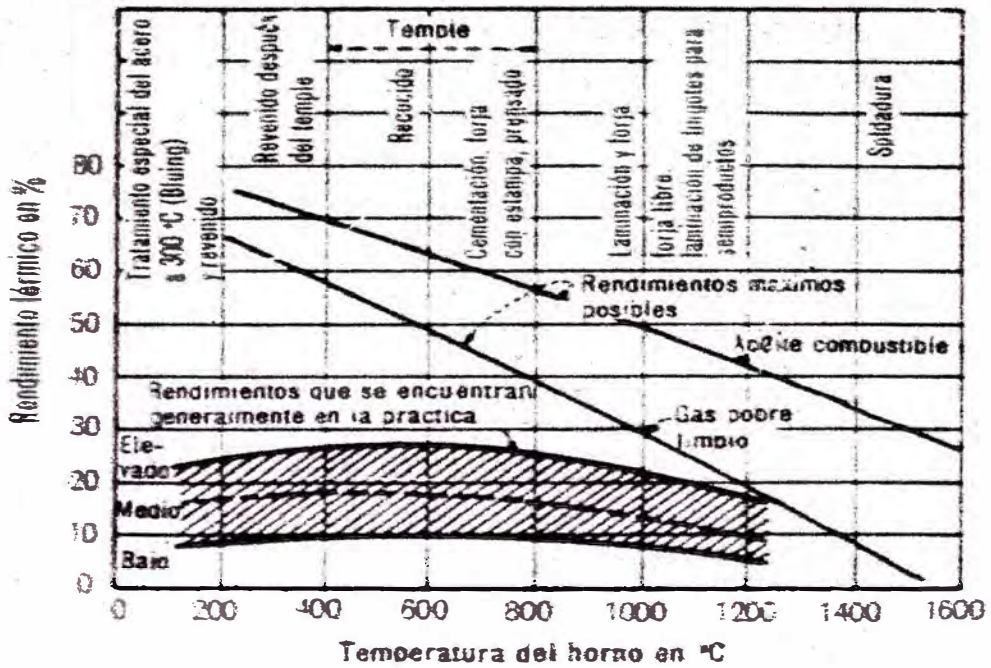


Fig.f.2 Rendimientos ideales y reales de hornos industriales del tipo intermitente o de carga por lotes.

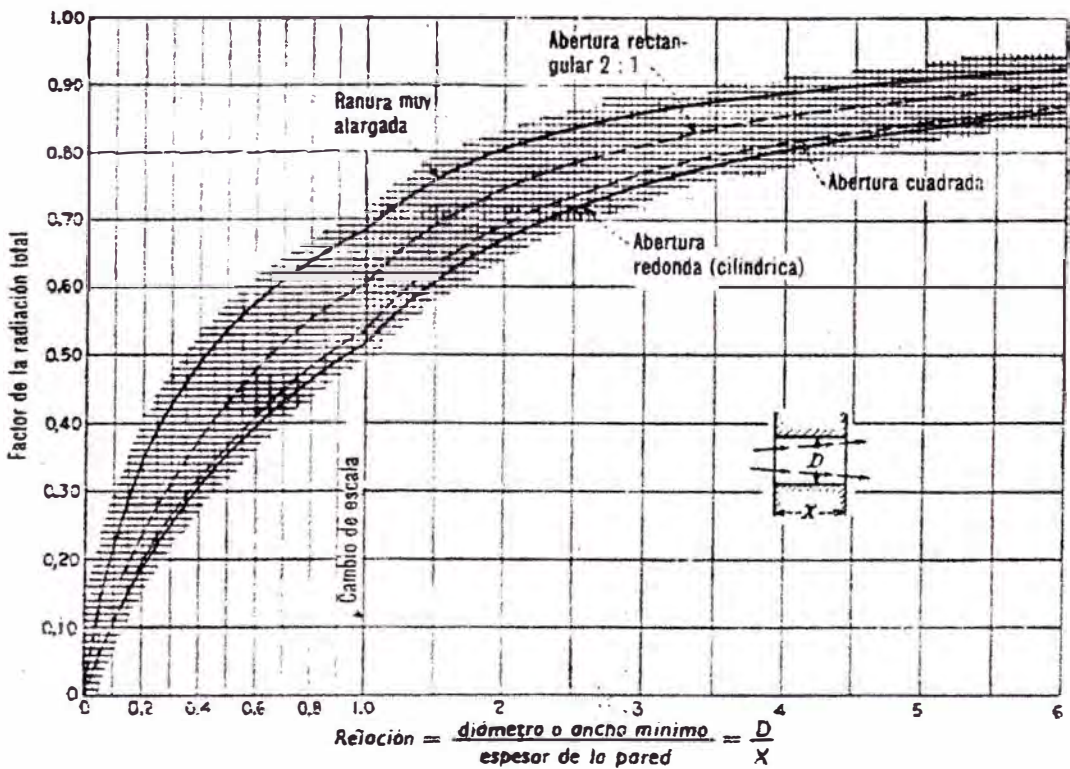


Fig.f.3 Radiación a través de aberturas de forma diversa, expresada como fracción de la radiación libremente expuesta que tenga la misma superficie que la sección transversal de la abertura. (Trinks, Hornos Industriales)

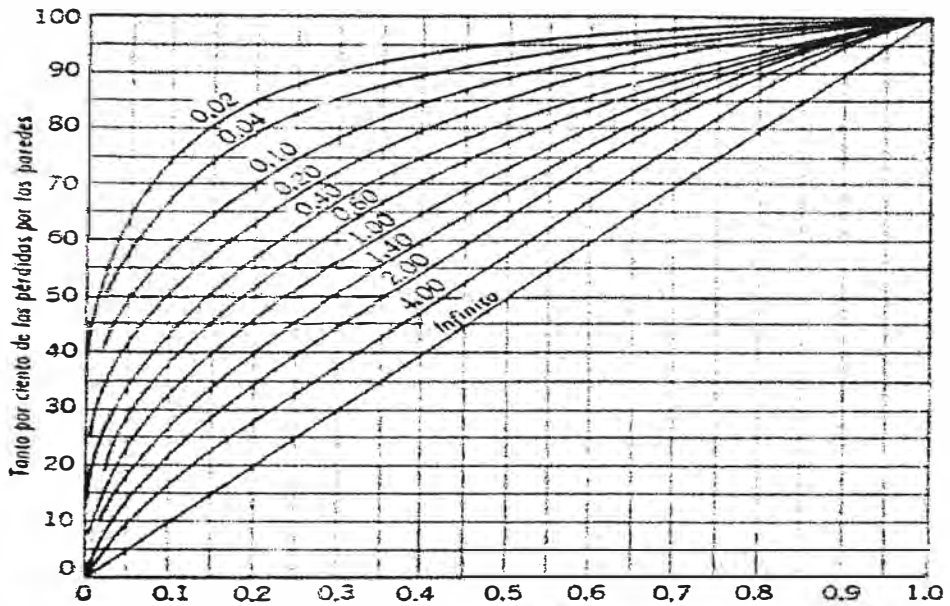


Fig. F.4. Pérdida de calor por las paredes en un horno de funcionamiento intermitente, expresadas en tanto por ciento de las pérdidas de calor en funcionamiento continuo.

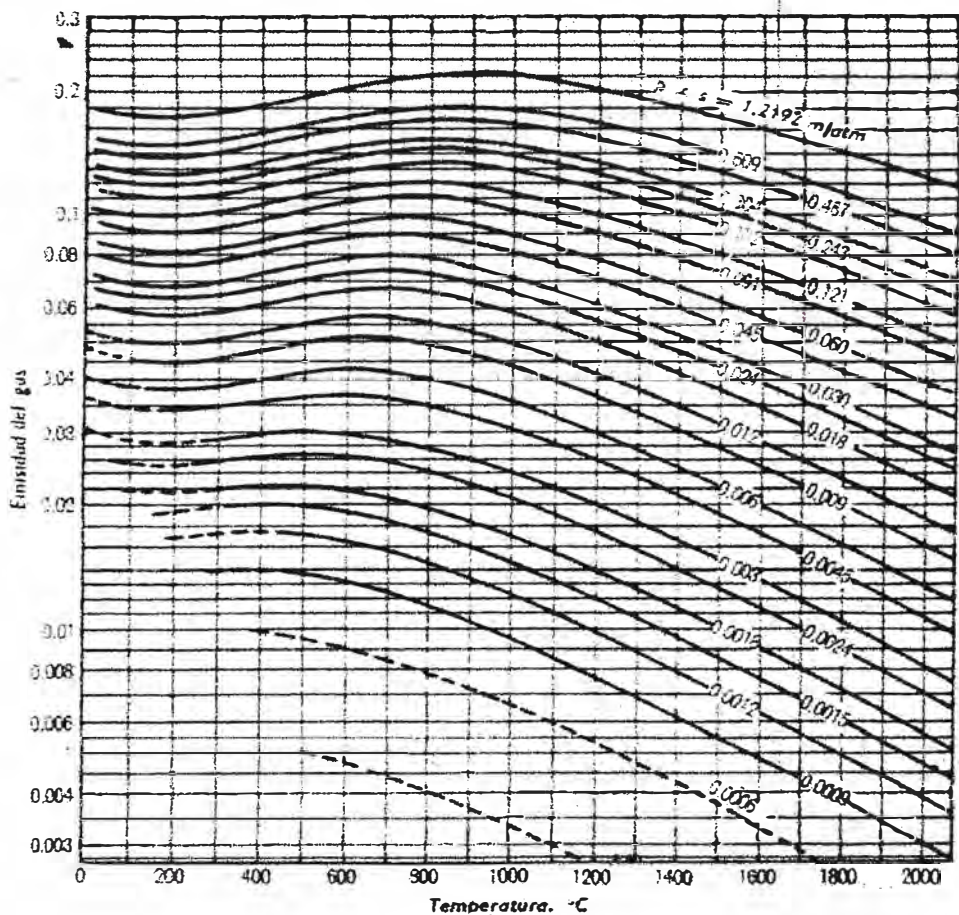
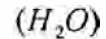


Fig. F.5. Emisividad del dióxido de carbono para distintos valores de p_{x_s}

ENTALPIA DE FORMACIÓN A 25°C, ENTALPIA Y ENTROPIA ABSOLUTA (P= 1atm)



(h_f^o) = - 393 522 kJ/mol

(h_f^o) =- 110 529 kJ/mol

(h_f^o) = 241 827 kJ/mol

M= 44,01

M= 28,01

M= 18,015

Temp.
K Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

0	-9364	0.000
100	-6456	179.109
200	-3414	199.975
298	0	213.795
300	67	214.025
400	4008	225.334
500	8314	234.924
600	12916	243.309
700	17761	250.773
800	22815	257.517
900	28041	263.668
1000	33405	269.325
1100	38694	274.555
1200	44484	279.417
1300	50158	283.956
1400	55907	288.216
1500	61714	292.224
1600	67580	296.01
1700	73492	299.592
1800	79442	302.993
1900	85429	306.232
2000	91450	309.32
2100	97500	312.269
2200	103575	315.098
2300	109671	317.805
2400	115788	320.411
2500	121926	322.918
2600	128085	325.332
2700	134256	327.658
2800	140444	329.909
2900	146645	332.085
3000	152862	334.193
3200	165331	338.218
3400	177849	342.013
3600	190405	345.599
3800	202999	349.005
4000	215635	352.243
4200	228304	355.335
4400	241003	358.28
4600	253734	361.122
4800	266500	363.837
5000	279295	366.448
5200	292123	368.963
5400	304984	371.389
5600	317884	373.736
5800	330821	376.004

-8669	0.000
-5770	165.85
-2858	186.025
0	197.653
54	197.833
2975	206.234
5929	212.828
8941	218.313
12021	223.062
15175	227.271
18397	231.066
21686	234.531
25033	237.719
28426	240.673
31865	243.426
35830	245.999
38840	248.421
42384	250.702
45940	252.861
49522	254.907
53124	256.852
56739	258.71
60375	260.48
64019	262.174
67676	263.802
71346	265.362
75023	266.865
78714	268.312
82408	269.705
86115	271.053
89826	272.358
93542	273.618
100998	276.023
108479	278.291
115976	280.433
123495	282.467
131026	284.396
138578	286.241
140147	287.998
150724	289.684
161322	291.299
163929	292.851
176548	294.349
184184	295.789
191832	297.178
199489	298.251

-9904	0.000
-6615	152.39
-3200	175.486
0	188.833
63	189.038
3452	198.783
6920	206.523
10438	213.037
14184	218.719
17991	223.803
21924	228.43
25978	232.706
30167	236.694
34476	240.443
30903	243.986
43447	247.35
48095	250.56
52844	253.622
57685	256.559
62609	259.371
67613	262.878
72689	264.661
77831	267.191
83036	269.609
88295	271.948
93604	274.207
98964	276.396
104370	278.517
109813	280.571
115294	282.563
120813	284.5
126361	286.383
137553	293.456
148854	296.676
160247	299.776
171724	302.742
183280	305.575
194903	308.295
206585	310.901
218325	313.412
230120	315.83
214957	318.16
253839	320.407
265768	322.587
277738	324.692
289746	326.733

ENTALPIA DE FORMACIÓN A 25°C, ENTALPIA Y ENTROPÍA ABSOLUTA (P= 1atm)

(N₂)

(h_f^o) = - 393 522 kJ/mol
M= 44,01

(O₂)

(h_f^o) = - 110 529 kJ/mol
M= 28,01

(H₂)

(h_f^o) = 241 827 kJ/mol
M= 18,015

Temp.
K Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

Δh ΔS
kJ/kmol kJ/kmol-K

0	-8669	0.000
100	-5770	159.873
200	-2858	179.988
298	0	191.611
300	54	191.791
400	2971	200.18
500	5912	206.74
600	8691	212.175
700	11937	216.866
800	15046	221.016
900	18221	224.757
1000	21460	228.167
1100	24757	231.309
1200	28103	234.225
1300	31501	236.491
1400	34936	239.484
1500	38405	241.878
1600	41903	244.137
1700	45430	240.275
1800	48982	240.304
1900	52551	250.237
2000	56141	252.078
2100	59748	253.836
2200	63371	255.522
2300	67007	257.137
2400	70661	258.689
2500	74312	260.183
2600	77973	261.622
2700	81659	263.011
2800	85345	264.35
2900	89036	265.647
3000	92738	266.902
3200	100161	269.295
3400	107608	271.555
3600	115081	273.68
3800	122570	275.714
4000	130076	277.628
4200	137603	279.475
4400	145143	281.228
4600	152699	282.91
4800	160271	284.521
5000	167858	286.069
5200	175456	287.559
5400	183071	288.994
5600	190703	290.383
5800	198347	291.726
6000	206008	293.023

-8682	0.000
-5778	173.306
-2866	193.486
0	205.142
54	205.322
3029	213.874
6088	220.698
9247	226.455
12502	231.272
15841	235.924
19246	239.936
22707	243.585
26217	246.926
29765	250.016
33351	252.886
36966	255.564
40610	258.078
44279	260.446
47970	262.685
51680	264.81
55434	266.835
59199	268.764
62986	270.613
66802	272.387
70634	274.09
74492	275.735
78375	277.316
82274	278.848
86199	280.329
90144	281.764
94111	283.157
98098	284.508
106127	287.098
114232	289.554
122399	291.889
130629	294.115
138913	296.236
147248	298.27
155628	300.219
164046	302.004
172502	303.893
180987	305.621
189502	307.29
198037	308.901
206593	310.458
215166	311.964
223756	313.42

-8468	0.000
-5293	102.215
-2770	119.437
0	130.648
54	130.864
2958	139.215
5883	145.738
8812	151.077
11749	155.608
14703	159.549
17682	163.06
20686	166.223
23723	169.118
26794	171.792
29907	174.281
33062	176.62
36267	178.833
39522	180.929
42815	182.929
46150	184.833
49522	186.657
52932	188.406
56376	190.086
59860	191.707
63371	193.268
66915	194.778
70492	196.234
74090	197.649
77718	199.017
81370	200.343
85044	201.636
88743	202.887
96199	205.293
103738	207.577
111361	209.757
119064	211.841
126846	213.837
134700	215.753
142624	217.594
150620	219.372
158682	221.087
166808	222.744
174996	224.351
174996	225.907
183247	227.418
191556	228.886
199924	230.313

PRODUCCION MUNDIAL DE PLOMO POR PAISES 1988 - 1999 (miles de toneladas métricas)

FUENTE : ILZRO. Study Group. - MEM. DEM / Estadística Minera

Anuario Minero 1998/1999

PAIS/AÑO	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
AFRICA	209.7	183.4	175.2	181.9	176.5	206.1	191	186.2	189.6	181.2	178
Sudáfr,Marruec											
AMERICA	1187.7	1135.91	1202.5	1178.9	942	979.5	1047.5	1178.8	1122.6	1119.7	1117.7
Estados Unidos	295.7	419.3	495.2	477.7	407.7	363	394.1	459	458		
Perú	148.2	188.8	197.1	204.8	201.2	211.2	233.5	237.6	248.8	258	257.7
Cánada	366.6	276.1	241.1	276.1	344.6	182.4	171	210	257	186	189
México	178.1	163	180.1	165.1	170	141.2	170	164	172	174	174
ASIA	525.4	535.6	492.3	499.1	459.5	447.5	654	713.6	820.1	858.9	856
Chin,Core,Jap.											
EUROPA	1026.9	703.5	677.1	472	425.9	383	397.9	378	365	380.1	361
Rusia	520	260	245	42	46	34	23	18	16	16	16
Yugoslav,Suiza											
OCEANIA	462	495	556	579	575	521	487	424	475	486	585
TOTAL	3411.7	3053.5	3088.9	2934.4	2815.8	2499.7	2709.4	2749.3	3028.5	3028.8	3097.7

PRODUCCION MINERO METALICA DE PLOMO EN EL PERU (miles TM Finas)

(MEM . DGM Estadist. Minera) Anuario Minero 98/99

	95	96	97	98	May-99
TOTAL NACIONAL	237.189	248.605	262.466	257.713	110.488
GRAN MINERIA	90.453	92.984	87.018	72.488	29.125
Ex-Centromin-Peru(7compl.)					
MEDIANA MINERIA (38 empresas)	145.566	154.768	173.784	180.531	79.429
PEQUEÑA MINERIA	1.17	0.853	1.664	4.694	1.934