

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA



Influencia del Manganeso en la Corrosión de Anodos Pb-Ca-Sn

Autor: Jorge Ipinza Abarca.

Profesores Patrocinantes: Dr. Froilán Vergara G.
Dr. Antonio Pagliero N.

Tesis presentada a la Escuela de Graduados
de la Universidad de Concepción
para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias de la Ingeniería
Mención Ingeniería Metalúrgica

Octubre de 2005

RESUMEN

El objetivo de la investigación fue determinar la influencia del manganeso en la corrosión de ánodos PbCaSn junto con el mecanismo de formación de compuestos de manganeso en el proceso de electroobtención.

Para lograr el objetivo planteado se realizaron pruebas de voltametría, coulombimetría y potenciostáticas bajo diferentes condiciones de concentración de manganeso, potencial de electrodo, acidez y presencia de ferroso y cobalto.

Para caracterizar los sólidos generados electroquímicamente en la superficie del electrodo así como también las borras anódicas, se sometieron a diversas técnicas instrumentales como difracción de rayos X, análisis EPMA y SEM.

La presencia de manganeso en el electrolito produce una significativa disminución del sobrepotencial anódico, en el orden de 100 mV.

La formación de compuestos sólidos de manganeso requiere un potencial de electrodo superior a 1.6 V/ENH. A este potencial se observa la formación de compuestos de manganeso amorfo sobre el ánodo, cristalizando en ϵ -MnO₂, que se desprende y pasa a formar parte de la borra anódica.

La formación de esta capa amorfa de manganeso actúa como una barrera de protección entre el ánodo y el electrolito. Su desprendimiento, obedece a un significativo incremento del peso de la capa, producto de la masiva formación de estas estructuras amorfas y de la baja adherencia que pudiera tener la sub-capas de óxidos de plomo, donde juega un rol significativo la morfología de la aleación de plomo.

A potenciales superiores a 1.8 V/ENH se observa la formación de compuestos de manganeso amorfo sobre el ánodo y la precipitación química de un óxido de manganeso identificado como γ -MnO₂, que ocurre en el seno de la solución y no afecta la corrosión del ánodo.

La presencia de ferroso en el electrolito, produce la reducción del permanganato, disminuyendo su concentración e inhibiendo la reacción de precipitación química de γ -MnO₂.

La formación electroquímica de compuestos amorfos de manganeso no requiere la presencia de permanganato, y la adición de ferroso promueve que esta capa tenga una mejor adherencia y cumpla un rol protector aislando la aleación del

electrolito junto con inhibir el proceso de incremento de la cristalinidad de estos compuestos amorfos hacia un óxido estequiométrico del tipo $\epsilon\text{-MnO}_2$.

La presencia de ferroso genera una distribución homogénea sobre el ánodo, de los compuestos de manganeso amorfo junto con la precipitación inicial de PbSO_4 sobre esta capa amorfa.

