



Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Ingeniería.

Evaluación de la respuesta electroquímica del acero de
bajo carbono en un medio salino.

Tesis

Que para obtener el título de

Ing. Mecánico.

Presenta:

Gustavo Farid Martínez Hernández.

Director de Tesis:

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos.

México, Distrito Federal, 2012.

Índice.

Resumen.....	4
Objetivos.....	5
Hipótesis.....	5
Descripción del problema.....	5
Capítulo I. Antecedentes y Marco teórico.....	6
1.1 Problemas actuales e instalaciones confiables.....	6
1.2 Inversión, mantenimiento y operación de ductos.....	7
1.3 Daños ambientales ocasionados por fugas y derrames.....	8
1.4 Conceptos fundamentales.....	8
1.4.1 Corrosión.....	8
1.4.2 Ánodo y cátodo.....	9
1.4.3 Electrolito.....	10
1.4.4 Electrodo de referencia.....	10
1.4.5 Potenciales de electrodo.....	10
1.5 Marco teórico.....	12
1.5.1 Tipos de procesos de corrosión.....	12
1.5.2 Clasificación de la corrosión con base en las condiciones de operación.....	13
1.5.3 Clasificación de la corrosión en función del tipo de deterioro del metal.....	14
1.5.4 Corrosión electroquímica.....	15
1.5.5 Celda electroquímica.....	16
1.6 Técnicas electroquímicas para el estudio y control de la corrosión.....	18
1.6.1 Resistencia a la polarización.....	18
1.6.1.2 Ventajas y limitaciones de la R_p	20
1.6.2 Técnica de ruido electroquímico.....	20
1.6.2.2 Índice de localización.....	22
1.6.3 Polarización.....	23
1.6.4 Curvas de polarización.....	23
Capítulo II. Desarrollo Experimental.....	25

2.1 Construcción de una celda electroquímica.....	25
2.1.1 Material.....	25
2.1.2 Procedimiento.....	26
2.2 Preparación y acondicionamiento de un tubo de acero.....	27
2.2.1 Material.....	27
2.2.2 Procedimiento.....	28
2.3 Elaboración de un sistema de bombeo de flujo constante.....	29
2.3.1 Material.....	29
2.3.2 Procedimiento.....	29
2.4 Realización de pruebas electroquímicas.....	31
2.4.1 Material.....	31
2.4.2 Medio seco.....	32
2.4.2.1 Procedimiento de la prueba de ruido electroquímico.....	32
2.4.2.2 Procedimiento de la prueba de resistencia a la polarización.....	33
2.4.2.3 Procedimiento de la prueba curvas de polarización.....	34
2.4.3 Medio húmedo.....	35
2.4.3.1 Ruido electroquímico.....	35
2.4.3.2 Resistencia a la polarización y curvas de polarización.....	36
2.5 Obtención de la composición química y la visualización de la microestructura del tubo de acero.....	37
Capítulo III. Análisis de Resultados.....	38
3.1 Microestructura y composición química del tubo de acero.....	38
3.2 Ruido electroquímico.....	40
3.2.1 Resultados en medio seco.....	40
3.2.2 Resultados en medio húmedo.....	56
3.2.3 Protección catódica.....	62
3.3 Resistencia a la polarización.....	65
3.4 Curvas de polarización.....	67
Capítulo IV. Conclusiones.....	69

Bibliografía.

Resumen.

El efecto de la corrosión en los metales es la causa principal de las fallas en sistemas metálicos. En redes de tuberías estas fallas pueden ocasionar la fuga del fluido que es transportado en su interior, causando que el fluido derramado al exterior provoque daños al medio ambiente. Cuando la corrosión se presenta en sistemas en los cuales es difícil dar un mantenimiento adecuado para disminuir este fenómeno, como son las redes de tuberías bajo suelo o sumergidas, causa fallas que tienen un elevado costo de reparación.

La evaluación electroquímica en redes de tuberías de acero enterradas o sumergidas en servicio representa un gran reto como parte de los sistemas de protección catódica en los metales. Los problemas presentados en las redes de tuberías que se encuentran bajo agua o bajo tierra provienen de distintos factores que influyen en el sistema, como son: La temperatura, la composición del agua, pH de la tierra, gases, calor, humedad, el fluido que es transportado en los ductos, un mal diseño de protección catódica, entre otros. Estos factores dan como resultado una aceleración en la degradación del material registrándose un aumento o disminución considerable en la velocidad de corrosión de los tubos (ductos).

En el presente trabajo de tesis se monitorearon distintas respuestas electroquímicas de un ducto sumergido en medio salino con la finalidad de identificar los mecanismos de corrosión que afectan al material en función del tiempo. De esta manera se pudo dar un diagnóstico preciso sobre el estado del material que se encuentra sumergido para con ello evitar posibles fallas a futuro.

Objetivos.

Objetivo General.

- Monitorear las distintas respuestas electroquímicas de un ducto sumergido en agua salina con la finalidad de identificar los mecanismos de corrosión del acero en función del tiempo.

Objetivo Particular.

- Conocer la fidelidad del equipo de laboratorio utilizado para pruebas de corrosión.
- Reproducir condiciones similares a las actuales en el sector petrolero para resolver problemáticas de corrosión.

Hipótesis

Se espera que los resultados obtenidos en el laboratorio bajo condiciones similares a las actuales en el sector petrolero se puedan extrapolar para el estudio de la corrosión en tubos de acero sumergidos en medio salino, logrando con ello identificar de una forma más sencilla los mecanismos de corrosión del acero en función del tiempo.

Descripción del Problema.

Con base en los estudios reportados en la literatura, se ha caracterizado el daño de los ductos enterrados mediante el uso de diversas técnicas electroquímicas. Sin embargo, la respuesta electroquímica por distintos equipos de medición es limitada ya que estos equipos al ser de diseño de laboratorio, tienen definida el área de trabajo. Por ello la incesante evaluación de las respuestas electroquímicas de laboratorio para caracterizar los mecanismos de corrosión de sistemas reales.

El presente trabajo de investigación propone una metodología para determinar hasta qué grado las medidas relacionadas con equipo de laboratorio son representativas del daño real de ductos sumergidos en agua salina.

Capítulo I. Antecedentes y marco teórico.

1.1 Problemas actuales e instalaciones confiables.

Existen diversos tipos de corrosión en tuberías y estructuras que se encuentran enterradas o sumergidas, esto es debido a distintos factores que aceleran el deterioro del material. Cuando estas tuberías transportan hidrocarburos o algún derivado de estos, se presenta la corrosión de forma interna como externa sobre estos sistemas.¹

En un periodo transcurrido, que comprende desde el mes de Diciembre de 2006 a Mayo de 2010, Petróleos Mexicanos por sus siglas (PEMEX) registró 649 fugas en su red de ductos en el país. Estas fugas son causadas, en su mayoría, por falta de mantenimiento lo cual provoca corrosión en el material del ducto, vandalismo, fallas y desgaste en el material, erosión, explosiones, golpes y alta presión.²

PEMEX es el principal proveedor de energía primaria de México y contribuye activamente con el desarrollo de la actividad económica. Esto no sería posible sin toda una estrategia para mantener la confiabilidad de los activos y la seguridad de las operaciones como pilares de rentabilidad y sustentabilidad. A partir de 2010 se incluyen en el seguimiento de Índice de Paros no Programados (IPNP) para plantas de proceso, las fallas eléctricas y las causas externas, teniendo en los resultados comparativos de los cierres anuales 2008 y 2009 que:

- Gas y Petroquímica básica se mantuvo con un valor de 2.2% en 2010, presentando una mejora en los paros originados por causas propias al pasar de 1.3% en 2009 a 0.4% en 2010.
- Refinación incrementó de 3.5% en 2009 a 0.4% en 2010.
- Petroquímica mejoró el resultado de 2009 al pasar de 4.6% a 4.0% en 2010.
- Exploración y Producción, cuya medición a partir de 2009 está basada en la pérdida de funcionamiento de equipos en instalaciones críticas, mejoró en turbobombas al pasar de 0.7% en 2009 a 0.3% en 2010.

¹ Véase, Rodolfo Martínez Diego, *Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable*. p. 6.

² Consúltese: "Informe de Responsabilidad Social 2010", en http://www.pemex.com/informes/pdfs/descargas/pemex_irs_completo_2011.pdf. Pp. 68-70. Consultado el 25 de Mayo de 2012.

Estos logros son producto de una nueva infraestructura para el abasto de productos, los cuales se muestran en la tabla 1.1.³

Tabla 1.1. Infraestructura Para el Abasto de Productos. Información tomada del Informe de Responsabilidad Social 2010.

Infraestructura Para El Abasto De Productos			
Tipo de Transporte. Ductos	Longitud (km)		
	2008	2009	2010
Ductos de Producción.	23,419	21,161	24,974
Oleoductos.	9,750	12,295	9,966
Gasoductos.	16,945	17,000	16,558
Poliductos de Petrolíferos.	9,533	8,381	8,297
Petroquímicos Básicos y Secundarios.	1,822	3,886	2,070
Otros	2,568	1,905	3,946
Total.	64,037	64,628	65,811

1.2 Inversión, mantenimiento y operación de ductos.

Una de las principales causas de fugas de hidrocarburos en los ductos de PEMEX es la corrosión. Debido a esto en 2009 se llevó a cabo un proyecto relacionado con la mejora en la eficacia de los programas de mantenimiento y operación de ductos, donde se determinaron 151 tareas críticas y el diseño de una estrategia para implementar un sistema de administración de competencias. Se diseñó el “Plan de Administración de Integridad de Ductos” (PAID), el cual consiste en la integración de información que se refiere a ductos para segmentar, clasificar y definir las zonas de alta consecuencia (ZAC) con el objetivo de evaluar el riesgo y la confiabilidad, además de cuestionar la valoración de todas las amenazas mediante una planeación logística de la integridad en cuanto a la eliminación de defectos. Todo esto tiene como propósito elaborar planes y programas de mantenimiento y mitigación de riesgos. En el periodo de 2006-2009 PEMEX invirtió cerca

³ Consúltese: Rodolfo Martínez Diego, *Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable*. p. 6. ; *Ídem*.

de \$25,000 millones para la mitigación de las causas que han originado las fugas, contribuyendo al control de la corrosión.⁴

1.3 Daños ambientales ocasionados por fugas y derrames.

Durante el 2010 ocurrieron 203 eventos, de los cuales 49 (24%) correspondieron a tomas clandestinas. Excluyendo la toma clandestina, el Sistema de Transporte por Ductos de Petróleos Mexicanos presentó una disminución del 16% respecto al 2009, con un total de 154 eventos, derivado de la aplicación de estrategias enfocadas al mejoramiento de la integridad y operación del sistema de ductos. Al cierre del 2010 el inventario final del pasivo ambiental por afectaciones de suelos con hidrocarburos fue de 1,103 has. El inventario final de presas por sanear a finales de Diciembre de 2010 fue de 160 presas. El 80% de las presas afectadas corresponden a las zonas de Altamira y Poza Rica.⁵

Teniendo como objetivo prevenir y disminuir las fugas y derrames en el transporte de hidrocarburos por ductos, es necesario seguir realizando estudios que se enfoquen en conocer el daño producido por corrosión en ductos y de esta forma brindar un mantenimiento eficiente y de calidad.

1.4 Conceptos fundamentales.

1.4.1 Corrosión.

De acuerdo con Raichev, Veleva y Valdez, la corrosión es un proceso espontáneo de degradación de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea, como resultado de la cual ocurren cambios en las propiedades del metal, que pueden conllevar a su destrucción y pérdida de funcionalidad. El fenómeno de corrosión es una reacción química o electroquímica heterogénea que ocurre en la interfase metal-medio ambiente (líquido o gas), que tiene como resultado la transformación irreversible del metal a un estado de oxidación (formación de iones). Como resultado de este proceso,

⁴ Véase, Jesús Asunción Brito Pérez, *Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable*, Pp. 3-4.

⁵ Véase, "Informe de Responsabilidad Social 2010", en http://www.pemex.com/informes/pdfs/descargas/pemex_irs_completo_2011.pdf. Pp. 133. Consultado el 29 de Mayo de 2012.

los metales se convierten en compuestos (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros, y otros), los cuales, como producto de la corrosión, son la forma más estable del metal.⁶



Fotografía 1.1 Metal sumergido en agua salada gravemente corroído.

La corrosión en el sentido más amplio, es un fenómeno natural por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable y puede definirse como la destrucción de un material metálico a causa de su reacción con el medio ambiente.⁷

El proceso por el cual el metal vuelve a su estado natural y que corresponde a una oxidación se conoce como corrosión y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas.⁸

1.4.2 Ánodo y cátodo.

El ánodo es aquella porción de una superficie metálica en la cual se liberan electrones y tiene lugar la corrosión. Es el electrodo en el cual se produce la reacción de oxidación, en la que tiene lugar la corrosión.⁹

El cátodo es la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Es el electrodo donde se produce la reacción de reducción.¹⁰

⁶ Consúltese: Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. Pp.19-20. Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, *Corrosion engineering*, P. 2.

⁷ Véase González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 1-3.

⁸ Andrade Ma. Carmen, *Corrosión y protección metálicas*. p. 3.

⁹ Véase, Rodolfo Martínez Diego, *Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable*. Pp. 10-11.

1.4.3 Electrolito.

Un electrolito es una solución que conduce electricidad. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Son átomos o agrupaciones de átomos que tienen cargas positivas o negativas en una solución.¹¹

1.4.4 Electrodo de referencia.

En la práctica, los potenciales de un metal no se miden con respecto al electrodo de hidrógeno por la dificultad operatoria que entraña su manejo. Se recurre para ello a una serie de electrodos cuyo potencial permanece fijo al estar basados en reacciones reversibles. Son numerosos los electrodos de referencia utilizados en la práctica, ya que se intenta adaptarlos a las diferentes necesidades experimentales. Los electrodos de referencia o patrones más comunes son de calomelanos (basados en la reacción $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$, el de $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$ y el de Ag / AgCl). Los electrodos de referencia tienen un potencial de equilibrio conocido y estable.¹²

1.4.5. Potenciales de electrodo.

Los valores de potencial determinados en condiciones normales de temperatura, presión y concentración, se conocen como potenciales estándar de electrodo. En la tabla 1.2 se ofrece una lista de potenciales estándar para una serie de reacciones. Aquellas en las que no intervienen un metal y sus iones se realizan sobre un soporte metálico, generalmente inerte, para poder determinar su potencial característico.¹³

¹⁰ Ídem.

¹¹ *Ibíd.* p.11.

¹² Andrade Ma. Carmen, *Corrosión y protección metálicas*. Pp. 11-12. Einar Mattson, *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Pp. 20-22.

¹³ Véase González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 5-9.

Tabla 1.2. Potenciales estándar de electrodo, a 25°C y frente al electrodo normal de Hidrógeno.¹⁴

Reacciones	Potencial
$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^{-}$	+ 1,498
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^{+} + 4 \text{e}^{-} = 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	+ 1,2
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	+ 0,987
$\text{Ag} = \text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$	+ 0,799
$2 \text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	+ 0,788
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^{-} = 4 \text{OH}^{-}$	+ 0,401
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	+ 0,337
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^{-} = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,136
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^{-}$	- 0,744
$2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} = \text{H}_2$	0,000
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 0,763
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^{-}$	- 1,662
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	- 2,363
$\text{Na} = \text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$	- 2,714
$\text{K} = \text{K}^{+} + \text{e}^{-}$	- 2,9

Estas tablas se conocen normalmente como series electroquímicas de potenciales, potenciales estándar de semielementos, o potenciales de oxidación-reducción o redox.¹⁵

¹⁴ Ver tabla en: González Fernández José A., Control de la corrosión: *Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, P. 9.

1.5 Marco teórico.

1.5.1 Tipos de procesos de corrosión.

La clasificación de los procesos de corrosión se puede hacer con base al mecanismo mediante el cual ocurren, las condiciones en las cuales se desarrollan o según el carácter de la destrucción del metal. Los mecanismos por los que puede transcurrir el proceso de corrosión son básicamente dos: a) a través de una oxidación directa (corrosión seca) de toda la superficie metálica, y b) mediante la intervención de una solución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento (conocida como corrosión húmeda).¹⁶

El primero de los mecanismos implica un proceso de reacción puramente químico y supone una oxidación de toda la superficie por igual. Involucra la interacción del metal con el medio ambiente que está determinada por un mecanismo de reacciones químicas, por lo que obedece las leyes de la cinética de reacciones heterogéneas. Esta situación ocurre cuando los metales trabajan a elevadas temperaturas, en la que no es posible la existencia de agua en estado líquido. Es característico de este mecanismo que los productos de corrosión queden adheridos a la superficie, en ocasiones, incluso formando una barrera física que se opone al progreso del ataque posterior. Estos casos de corrosión son solo un pequeño porcentaje de los que ocurren en la vida real.¹⁷

El segundo mecanismo es el que ocurre en la mayoría de los casos de corrosión que se detectan. Se presenta cuando hay una interacción del metal en un medio ambiente de electrolito, donde además de transferencia de masa, característica de una reacción química, ocurre transferencia de carga (iones y/o electrones), por lo que obedece a las leyes de reacciones heterogéneas electroquímicas. En este caso el proceso transcurre mediante un mecanismo electroquímico, lo que significa que se generan zonas en las que el metal se disuelve (zonas anódicas) y otras en las que permanece inalterado (zonas catódicas). Se forma así una pila, que para que funcione ininterrumpidamente exige que el contacto eléctrico entre ánodo y cátodo se mantenga y, además, se cierre el circuito a

¹⁵ *Ibíd.* Pp. 5-9.

¹⁶ Consúltense: Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. p. 21.; Andrade Ma. Carmen, *Corrosión y protección metálicas*. Pp. 3-5; Schweitzer Philip A., *Fundamentals of corrosion, mechanisms, causes, and preventative methods*, Pp. 13-18.

¹⁷ *Ídem*

través del mismo electrolito mediante la circulación de iones. En cuanto a los productos de corrosión, estos se distribuyen heterogéneamente por la superficie y pueden no tener un carácter protector. Tal corrosión se da principalmente en condiciones atmosféricas, en agua dulce o de mar, suelos, soluciones acuosas de sales, ácidos o bases, sales o metales fundidos, y en solventes orgánicos polares. La corrosión de este tipo (electroquímica), ocupa cerca del 93% de los casos de corrosión.¹⁸

1.5.2 Clasificación de la corrosión con base en las condiciones de operación.

Se pueden distinguir los siguientes tipos de corrosión:

- Corrosión en medios de no electrolitos: Es la que ocurre cuando los metales están expuestos a medios líquidos orgánicos no polares (no conductores). Por ejemplo: en los casos de corrosión de instalaciones en la transportación de petróleo y sus derivados.
- Corrosión atmosférica: Ocurre cuando el metal se encuentra expuesto en la atmosfera terrestre, caracterizada por el complejo de parámetros climáticos dados por la temperatura ambiental. Es de naturaleza electroquímica y se produce solo en la presencia de una capa húmeda de electrolito, formada en la superficie del metal, debido a procesos de condensación, precipitaciones pluviales, rocío, nieblas o nieve.
- Corrosión subterránea: Producida en metales enterrados, donde el suelo es el ambiente que contiene uno o más agentes corrosivos. Este es el caso de corrosión en tuberías, cables de comunicación, tanques de almacenamiento de gasolina, bases de estructuras de concreto reforzado, etcétera.
- Corrosión en electrolitos: Corrosión que sufren los metales al estar expuestos a soluciones acuosas de sustancias que forman electrolitos tales como: ácidos, bases, sales, agua de mar, agua dulce, etcétera.
- Corrosión de contacto (corrosión galvánica; corrosión bimetálica): Corrosión electroquímica que resulta del contacto de metales de diferente naturaleza. Por ejemplo, la corrosión de piezas metálicas de acero en contacto directo con las de

¹⁸ Ídem.

cobre en condiciones atmosféricas, en el suelo húmedo, en agua de mar, o tuberías de acero galvanizado para transporte de agua en contacto directo con llaves de cobre o bronce.

- Corrosión bajo tensión: Resulta por la acción conjunta de un ambiente corrosivo y de una deformación del metal, resultante de fuerzas, tensiones residuales o aplicadas.
- Corrosión en hendiduras: Se desarrolla en aberturas muy estrechas, hendiduras o grietas en el metal o entre dos superficies de contacto llenas de electrolito, donde preferentemente se desarrolla corrosión localizada.
- Corrosión bacteriana: Es debida a la acción de bacterias u otros microorganismos. Ocurre en suelos o medios acuosos, principalmente, con la participación de sustancias agresivas que son producto de la actividad de microorganismos.¹⁹

1.5.3 Clasificación de la corrosión en función del tipo de deterioro del metal.

En ésta clasificación de la corrosión se distinguen los siguientes tipos:

- Corrosión generalizada: Se presenta cuando la corrosión procede sobre toda la superficie metálica expuesta en un ambiente corrosivo. Esta es la corrosión de los aceros al carbono, aceros patinables, entre otros. Se puede presentar en dos tipos de ataque: corrosión uniforme, la cual progresa con una velocidad aproximadamente igual en cada punto de la superficie del metal y corrosión no uniforme, cuando se desarrolla con velocidad de corrosión distinta en diferentes áreas de la superficie metálica.
- Corrosión localizada: Se desarrolla en sitios determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo. Este tipo de corrosión se manifiesta con diferentes apariciones, como son: manchas, úlceras, puntos,

¹⁹ Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. Pp. 22-2; Einar Mattson, *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Pp. 36-46.

corrosión intergranular, corrosión con agrietamientos, corrosión bajo depósito, corrosión filiforme y corrosión selectiva.²⁰

1.5.4 Corrosión electroquímica.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo de destrucción de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que incluye un electrolito. Como resultado de esto, en dos actos ocurren los fenómenos de oxidación del metal, generando iones y la reducción del agente oxidante, el cual forma parte del ambiente corrosivo y cuyas velocidades dependen principalmente del potencial del metal el cual representa la energía libre de Gibbs y la concentración de la sustancia oxidante respectivamente.²¹

Las particularidades específicas de la corrosión electroquímica son las siguientes:

- La interacción del metal con el electrolito que lo rodea da como resultado dos reacciones electroquímicas independientes, también llamadas semireacciones:
 - a) *Anódica*: Reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas positivas (iones cationes), del conductor electrónico o metal hacia el electrolito. Así, el metal al oxidarse se destruye por corrosión mediante un proceso irreversible formando iones, los cuales al reaccionar con el oxígeno y el agua forman productos de corrosión. La reacción anódica es una reacción de oxidación.
 - b) *Catódica*: Reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas negativas (iones aniones), del conductor electrónico hacia el electrolito. En ella pueden participar moléculas neutras, por ejemplo O₂. La reacción catódica es de reducción.
- La velocidad de la reacción de oxidación depende del potencial electroquímico del metal, y por lo tanto, el proceso de corrosión depende también de su valor.

²⁰ Ver: Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. Pp. 22-24; Einar Mattson, *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Pp. 36-46; Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, *Corrosion engineering*, P. 5.

²¹ Consúltese: Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. p. 55.; Andrade Ma. Carmen, *Corrosión y protección metálicas*. P. 5; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 23-26.

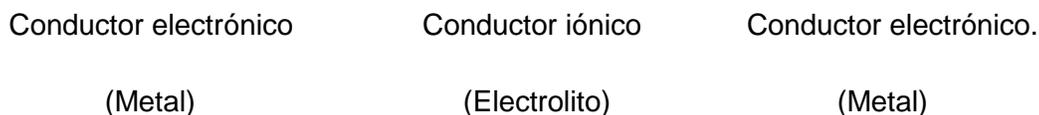
Esta particularidad posibilita controlar el proceso de corrosión, actuando sobre el valor del potencial del metal.

- Las semireacciones anódicas y catódicas ocurren de forma localizada, en distintas áreas de la superficie del metal, llamadas ánodos y cátodos. La demarcación de los dos tipos de reacciones permite a éstas localizarse en sitios que son más favorables energéticamente. Por este hecho, la corrosión electroquímica habitualmente conlleva la destrucción, no uniforme, de las estructuras metálicas y la pérdida de masa del metal se manifiesta principalmente en las áreas anódicas de la superficie metálica.

Las consecuencias de la corrosión electroquímica son muy variadas, como son: la formación de herrumbre en artículos metálicos, en construcciones industriales y civiles, medios de transporte, la corrosión en tuberías, cables de comunicación, y otras estructuras enterradas; la oxidación de barcos e instalaciones en agua de mar y de río, etcétera.²²

1.5.5 Celda electroquímica.

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. Una celda electroquímica tiene la habilidad de producir corriente eléctrica por sí misma. La celda electroquímica es una combinación del tipo siguiente:



En una celda de este tipo se pueden tener procesos electroquímicos con el paso de una corriente eléctrica. Si la celda electroquímica produce un potencial, causado por el consumo de energía química, se dice que tenemos una celda galvánica o pila. En cambio, si la celda electroquímica consume corriente de una fuente de corriente externa,

²² Véase Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. P.p. 55-57. Schweitzer Philip A., *What every engineer should know about corrosión*, Pp.25-30.

almacenando como consecuencia energía química, se dice que tenemos una celda electrolítica.²³

Cuando dos metales diferentes son sumergidos en una misma solución conductora, la cual es llamada electrolito, y son conectados eléctricamente entre sí, se tiene un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones. Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corroa.²⁴

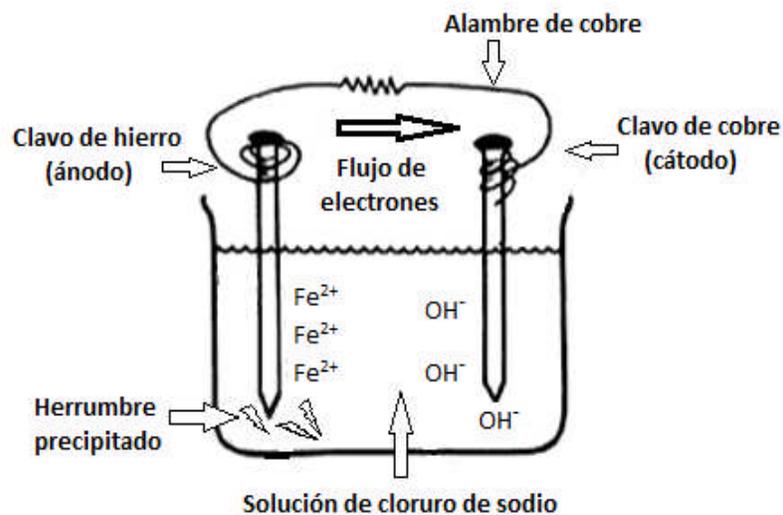


Figura 1.1 Celda galvánica compuesta por un clavo de hierro (ánodo), un clavo de cobre (cátodo) y cloruro de sodio como electrolito.

Algunas celdas galvánicas reciben nombres especiales como es el caso de una celda de corrosión. La celda de corrosión es una celda o pila galvánica en la cual las reacciones electroquímicas que tienen lugar conducen a la corrosión. Una celda de dimensiones muy pequeñas (por ejemplo menor a 0.1 mm.) se conoce como celda de acción localizada o

²³ Consúltese: Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*, P. 37; Raymond Chang, *Química General*, 7th edición, P. 769; *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Pp. 18-20.

²⁴ Véase Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre*, P. 26; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 9-13.

microcelda galvánica. La acción de estas celdas a menudo conduce a un ataque localizado, tal como picaduras o corrosión bajo tensión.²⁵

1.6 Técnicas electroquímicas para el estudio y control de la corrosión.

La aplicación de técnicas electroquímicas ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Se ha vuelto rutinario el uso de estas técnicas, sobre todo con la ayuda de las computadoras y los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos.

El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales y se puede considerar que estas pruebas, de tipo estándar, pueden aplicarse a todos los sistemas con éxito.

1.6.1 Resistencia a la polarización.

Desde que en 1957 Stern y Geary dieron forma al método, la medida de la resistencia a la polarización ha sido la técnica que más ha contribuido al avance de la ciencia de la corrosión. La resistencia a la polarización (R_p) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizada en los últimos años en sistemas simples y complejos. La técnica consiste en aplicar una pequeña diferencia de potencial al metal en estudio midiendo los cambios producidos en la corriente. Los puntos generados por el potencial y la corriente al ser graficados tienden a formar una línea recta en un intervalo de 10 a 20 mV alrededor del potencial de corrosión.²⁶

La ecuación desarrollada por Stern y Geary (ec.1.1), la cual toma el nombre de los investigadores, establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización:

²⁵ Consúltese: Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*, P. 37

²⁶ Véase Genescá LLongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, P. 28; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 104-106; Jesús Asunción Brito Pérez, *Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable*, P.19.

$$i_{corr} = \beta / R_p \quad (\text{ec.1})$$

Donde β está dada por la ecuación:

$$\beta = (b_a b_c) / [2.303 (b_a + b_c)] \quad (\text{ec.2})$$

La constante β en la ecuación (ec.1.2) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c respectivamente. La ecuación (ec.1.1) recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.²⁷

Se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre los valores de 60 y 120 mV / década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así se obtiene una $\beta = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante β a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.²⁸

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica". Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

- Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.
- Aplicar un potencial de 30 mV más negativo que el potencial registrado.
- Un minuto después de que se aplica el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 10 mV /min, registrando el potencial y la corriente continuamente.
- Terminar el barrido cuando se alcanza el valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.

²⁷ Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Pp. 28 -30; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 104-106.

²⁸ Ídem.

- Graficar la curva de polarización.
- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización (R_p).²⁹

1.6.1.2 Ventajas y limitaciones de la R_p .

Las ventajas de la técnica R_p son las siguientes:

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada porque solo se necesita un potenciostato y, en consecuencia, es una técnica económica.
- Para aplicar la metodología no hace falta personal especializado.
- Se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.³⁰

Mientras tanto las limitaciones de la técnica R_p son:

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que hace poco recomendable.
- Presupone que las pendientes de Tafel permanecen constantes, lo que evidentemente no es el caso de algunos sistemas reales.
- Desconocimiento de los valores reales de b_a y b_c al suponer el valor de estas pendientes.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.³¹

1.6.2 Técnica de ruido electroquímico.

Comúnmente el término ruido significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones

²⁹ *Ibíd.* Pp. 31-32.

³⁰ Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, P. 33; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, P.107.

³¹ Consúltese: Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, P. 33; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, P.107 - 120.

obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información.³²

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y/o corriente. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.³³

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente “idéntico”. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos “idéntico” o de un solo electrodo bajo control potencioestático.³⁴

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización (R_p), y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga.³⁵

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones de baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de μV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y de nA a μA para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento. El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea de la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. La técnica detecta el tipo de corrosión, pero no existen reglas generales para su análisis.³⁶

³² Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, P. 93.

³³ Ídem.

³⁴ Ídem.

³⁵ *Ibíd.* Pp. 93-98.

³⁶ *Ibíd.* Pp. 98-100.

La técnica analógica de registro continuo más sencilla es utilizar un graficador, aunque este enfoque es limitado ya que no es posible el análisis de la señal. Otro enfoque es el de la adquisición discreta de datos muestreados, con la utilización de técnicas digitales.³⁷

Las aplicaciones del ruido electroquímico incluyen:

- Estudio en corrosión uniforme.
- Estudio en corrosión localizada.
- Recubrimientos metálicos.
- Corrosión en películas delgadas.
- Soluciones de baja conductividad.
- Estudios mecanicistas³⁸.

1.6.2.2 Índice de localización.

En los procesos de corrosión localizada hay particular respuesta para la técnica de ruido electroquímico. Muchos procesos corrosivos se desarrollan a través de eventos transitorios independientes, los cuales pueden ser estudiados. El índice de localización se obtiene a partir de las series de tiempo, este índice está dado por la expresión:

$$IL = \frac{\sigma i}{\sqrt{I^2 + \sigma i^2}} \quad \dots\dots\dots \text{(ec.3)}$$

Donde IL es el índice de localización, σi es la desviación estándar de la corriente, I^2 es la mediana de la corriente al cuadrado. La tabla 1.3 muestra los rangos del índice de localización para el tipo de corrosión que se presenta.³⁹

³⁷ *Ibíd.* P. 101.

³⁸ Consúltese: Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Pp. 101-116; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, P. 218.

Tabla 1.3. Índice de localización.⁴⁰

Tipo de Corrosión.	I L.
<i>Generalizada o Pasiva</i>	0.1 – 0.001
Mixta	0.1 – 0.01
Localizada	1 – 0.1

1.6.3 Polarización.

Por el simple hecho de interferir en una reacción, y forzarla a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada, se dice que se “polariza” en esa dirección. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio que se da en el potencial mixto de corrosión (E_{corr}) entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. El desplazamiento de potencial es función del grado de equilibrio y sirve para cuantificar la polarización η . La polarización se puede expresar de la siguiente forma:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \dots\dots\dots (\text{ec.4})$$

Donde η es la polarización, E es el potencial que tiene el proceso y E_{corr} es el potencial mixto de corrosión.⁴¹

1.6.4 Curvas de Polarización.

La polarización, o movimiento del potencial con respecto a E_{corr} , se consigue con una fuente de corriente constante o, más comúnmente en el laboratorio, con un potencióstato,

³⁹ Jesús Asunción Brito Pérez, *Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable*, Pp. 15 – 16.

⁴⁰ Ídem.

⁴¹ Véase: González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 31-33; Einar Mattson, *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Pp. 23-25; Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, *Corrosion engineering*, Pp. 14-16.

que impone a la probeta del metal estudiado, denominada electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente. Los experimentos se realizan con un elemento sensor, que recibe normalmente el nombre de célula electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar o contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino u otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/medio agresivo.⁴²

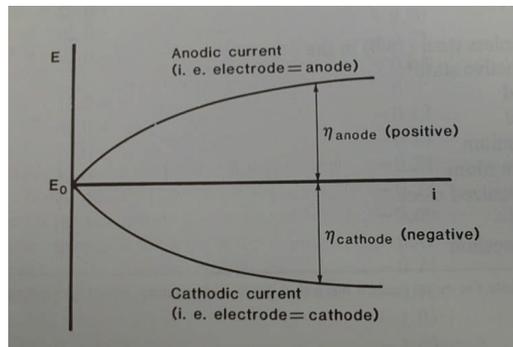


Figura 1.2 Curva de polarización anódicas y catódicas; E = potencial de electrodo, i = densidad de corriente y η = polarización.⁴³

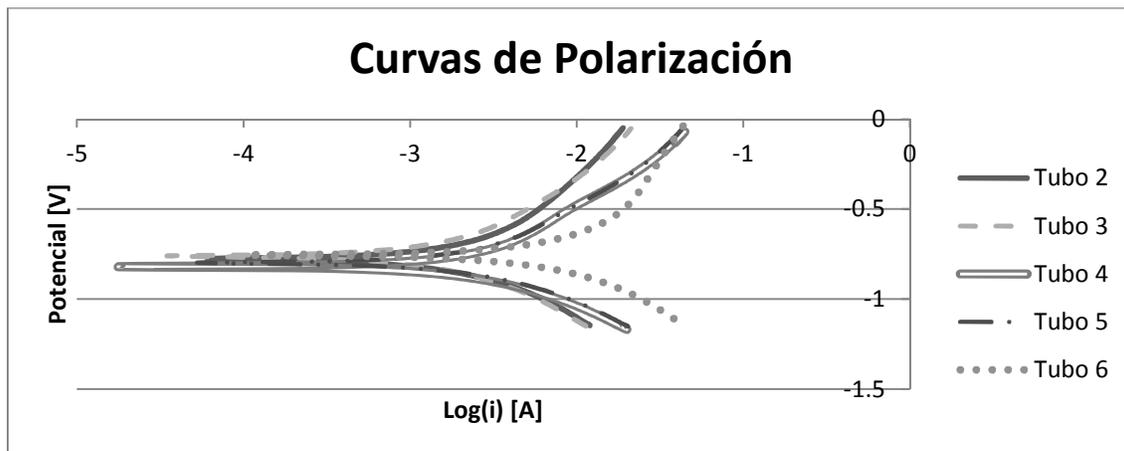


Figura 1.3 Representación de diferentes curvas de polarización anódicas y catódicas.

⁴² Consúltese: González Fernández José A., Control de la corrosión: *Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 45-49; Bardal Einar, *Corrosion and protection*, Pp. 47-50.

⁴³ Bardal Einar, *Corrosion and protection*, Pp. 48.

Capítulo II. Desarrollo experimental.

Para cumplir con el objetivo de esta investigación, el presente proyecto fue desarrollado a través de las siguientes etapas:

- Construcción de una celda electroquímica.
- Obtención de la composición química y la visualización de la microestructura del tubo de acero.
- Preparación y acondicionamiento de un tubo de acero.
- Elaboración de un sistema de bombeo de flujo constante.
- Realización de pruebas electroquímicas.

2.1 Construcción de una celda electroquímica.

Se diseñó y se construyó una celda experimental con la finalidad de simular el medio en el que se encuentran sumergidos los ductos que transportan hidrocarburos en zonas donde existe la presencia de agua salada (Fig. 2.1).

2.1.1 Material.

El material utilizado para la construcción de la celda electroquímica fue el siguiente:

- Dos tablas de madera de 1.80 metros de longitud y 40 cm de ancho, con un espesor de 1.5 cm.
- Dos tablas de madera de 40 cm de longitud y 40 cm de ancho, con un espesor de 1.5 cm.
- Pijas y clavos para madera.
- Lijas para madera.
- Fibra de vidrio en malla.
- Resina para fibra de vidrio.
- Dos kilogramos y medio de *Epoxi Rock Re Cisterna*, que es un recubrimiento epóxico impermeable.
- Cuatro ángulos de acero de 2 metros de longitud.
- Cuatro ángulos de acero de 30 cm de longitud.

2.1.2 Procedimiento.

1. Con las tablas de madera se elaboró un cajón de 1.80 metros de longitud, 40 cm de ancho y 40 cm de profundidad con un espesor de 1.5 cm.
2. Éste se recubrió internamente con fibra de vidrio. Se aplicaron 5 capas de fibra de vidrio para evitar fugas en las uniones del cajón y la absorción de agua por la madera.
3. Completamente seca la fibra de vidrio, se lijó y limpió la superficie interior.
4. Se aplicó el recubrimiento epóxico impermeable para evitar fugas de agua (Fig. 2.1). Éste fue aplicada en tres capas sobre la superficie interior.



Fig. 2.1 Vista interior de la superficie del cajón de madera con el recubrimiento epóxico impermeable.⁴⁴

5. Por último, se diseñó y construyó una estructura metálica para asegurar las uniones del cajón y evitar su desprendimiento por causa de la presión (Fig. 2.2).



Fig. 2.2 Cajón reforzado por medio de una estructura metálica.

⁴⁴ Nota: Todas las fotografías que aparecen en este trabajo fueron tomadas por el autor.

La celda electroquímica quedó finalmente construida como se muestra en las siguientes imágenes:

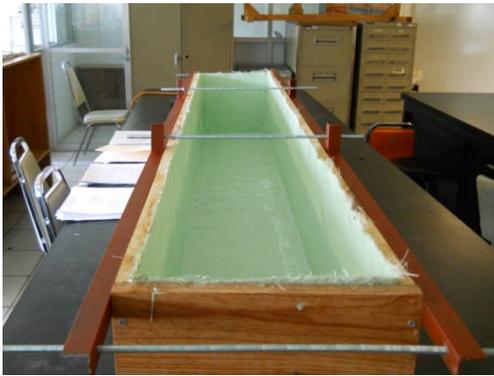


Fig. 2.3 vista final de la celda en picada.



Fig. 2.4 Vista final lateral de la celda.



Fig. 2.5 Toma en contrapicado de la celda.

2.2 Preparación y acondicionamiento de un tubo de acero.

Se consiguió, limpió y acondicionó un tubo de acero para transportar en su interior agua. Este tubo de acero fue utilizado como objeto principal de la experimentación en esta tesis.

2.2.1 Material.

- Un tubo de acero de 1.60 m de longitud, 13.2 cm de radio exterior y 12.2 cm de radio interior, con un espesor de 1 cm.
- Cepillo metálico.

- Dos embudos de plástico.
- Abrazaderas metálicas
- Plastilina epóxica.
- Silicón de uso general.
- Pedazo de tela.

2.2.2 Procedimiento.

1. Utilizando el cepillo metálico y un pedazo de tela seco, se limpió completamente la superficie exterior e interior del tubo de acero con la finalidad de quitar el óxido, grasa y mugre que tenía en un principio.



Fig. 2.5 Tubo de acero utilizado en el experimento.

2. Se tuvo que reducir el diámetro del tubo en ambos extremos. Para realizar esta reducción se colocó un embudo en cada extremo del tubo y estos se cortaron para que tuvieran un diámetro de salida de 2.2 cm.
3. Los embudos se pegaron con silicón en la parte interior del tubo y por la parte exterior con plastilina epóxica, además fueron sujetos al tubo con abrazaderas metálicas.
4. Como parte final, se colocó el tubo dentro de la celda electroquímica con anterioridad construida como se muestra en la figura 2.6.



Fig. 2.6 Vista de un extremo del tubo que muestra la colocación final de los embudos.

2.3 Elaboración de un sistema de bombeo de flujo constante.

Fue necesario contar con un sistema de bombeo de agua que hiciera circular un flujo constante por el interior del tubo de acero en un largo periodo de tiempo.

2.3.1 Material.

- Una bomba centrífuga para agua de $\frac{3}{4}$ de hp.
- Manguera de plástico flexible de $\frac{3}{4}$ in.
- Dos metros de tubo de PVC de $\frac{3}{4}$ in.
- Tres codos de PVC de $\frac{3}{4}$ in.
- Tres reducciones de $\frac{1}{2}$ in a $\frac{3}{4}$ in.
- Una válvula tipo check.
- Tres entradas con rosca de PVC de 1 $\frac{1}{2}$ in.
- Dos uniones de PVC de $\frac{3}{4}$ in.
- Una conexión tipo Y de PVC de $\frac{3}{4}$ in.
- Cinco abrazaderas metálicas.
- Un contenedor de plástico de 60 litros.
- Pegamento para PVC.
- Plastilina epóxica.

2.3.2 Procedimiento.

1. En la salida de los embudos de cada extremo del tubo se colocó un codo de $\frac{3}{4}$ de in. Después fue insertado dentro del codo 50 cm de tubo de PVC.



Fig. 2.7 Conexión de la salida del embudo al codo y tubo de PVC.

2. La bomba fue sujeta a una base de madera, y en la salida de agua se realizó la conexión adecuada que contenía una pieza de conexión tipo Y para así, por medio de ésta, poder purgar la bomba para su arranque.
3. En la parte de entrada de agua de la bomba se colocó la tubería necesaria para que la bomba succionara el agua desde el fondo de un contenedor. En la parte de la tubería que está sumergida en el agua, fue colocada una válvula *check* para mantener la presión en la tubería y evitar el regreso del fluido.



Fig. 2.8 Conexión en la entrada y salida de la bomba.

4. Por último, la salida del fluido de la bomba fue conectada a la entrada del tubo de acero por medio de una manguera flexible de plástico y sujeta con abrazaderas de metal. De igual forma fue conectada la salida del fluido proveniente del tubo a un contenedor de agua para que de esta manera se cerrará el ciclo del sistema. El contenedor fue llenado de la red de agua del laboratorio.



Fig. 2.9 Vista final del sistema de bombeo de flujo constante.

2.4 Realización de pruebas electroquímicas.

En el presente trabajo de tesis se realizaron tres diferentes pruebas electroquímicas, las cuáles fueron: 1) ruido electroquímico, 2) resistencia a la polarización (R_p) y 3) curvas de polarización. Estas pruebas se ejecutaron en dos medios distintos: a) medio seco, en el cual el tubo no se encontraba sumergido y b) medio húmedo, cuando el tubo estuvo sumergido en agua salina.

2.4.1 Material.

- Celda electroquímica. (cajón de madera)
- Tubo de acero de bajo carbono.
- Sistema de bombeo de flujo constante.
- Potenciostato / Galvanostato marca VOLTALAB modelo PGP201.
- Programa VoltaMaster 4, necesario para trabajar con el Potenciostato / Galvanostato.
- Multímetro STEREN modelo MUL-600.
- Programa MUL-600 2.0 con el cual se comunica el multímetro con la computadora.
- Rectificador de corriente y voltaje.
- Siete tubos de acrílico con un diámetro interior de 2 cm.
- Solución de cloruro de sodio a 0.1 molar.
- Dos electrodos de referencia marca JENWAY de los llamados calomelanos, saturado con KCl.
- Un pedazo de grafito.

- Cable de cobre.
- Dos soportes universal.
- Barra de hierro.
- Silicón de uso general y plastilina epóxica.

2.4.2 Medio seco.

En este medio, el tubo de acero no fue sumergido y estaba completamente seco en la superficie exterior, mientras en el interior se hizo circular agua dulce común o potable. Se construyeron unas pequeñas celdas electroquímicas a lo largo del tubo y éstas fueron separadas por distancias iguales una de la otra. Las celdas se llenaron con cloruro de sodio a 0.1 molar realizándose las pruebas de ruido electroquímico, resistencia a la polarización y curvas de polarización.

2.4.2.1 Procedimiento de la prueba de ruido electroquímico.

1. Se colocaron a lo largo del tubo de acero siete tubos de acrílico con diámetro interior de 2 cm y fueron pegados con silicón.
2. Se limó el tubo de acero a un lado de los tubos de acrílico para colocar siete cables de cobre.
3. Se preparó cloruro de sodio a 0.1 molar y se depositó en el primer tubo de acrílico, dejándose reposar la solución durante 24 horas.
4. Se puso en funcionamiento el sistema de bombeo de flujo constante.
5. Con ayuda de un soporte universal, se colocó un electrodo de referencia dentro del primer tubo de acrílico que contenía la solución de cloruro de sodio. El electrodo de referencia es conectado a la entrada negativa del multímetro mientras que el electrodo de trabajo, en este caso el cable de cobre a un lado del primer tubo de acrílico, es conectado al acceso para mediciones de voltaje o corriente, dependiendo el caso, del multímetro. De esta forma se pudieron medir los valores de voltaje y corriente de una pequeña celda electroquímica en un lugar determinado en la superficie del tubo de acero.



Fig. 2.10 Vista de la disposición de elementos para la realización de la prueba de ruido electroquímico.

6. Fueron registrados los valores de la corriente y potencial por medio del programa MUL-600 2.0 durante un periodo de tiempo que abarco de 6 a 10 minutos dependiendo la estabilidad del sistema.
7. Una vez obtenidos los valores de potencial y corriente del primer tubo de acrílico se llenó el segundo tubo, sin vaciar el primero, y se colocó en éste el electrodo de referencia para registrar sus valores de corriente y potencial durante un periodo de tiempo de 6 a 10 minutos cada uno como lo fue en el tubo anterior. Cabe mencionar que el electrodo de trabajo fue siempre el primer tubo de acrílico.
8. Para terminar se vació el segundo tubo de acrílico y se secó el fondo del tubo perfectamente.
9. Después se repitió el procedimiento del punto 7 y 8 con cada uno de los tubos de acrílico restantes. Se guardaron los valores obtenidos y se apagó el sistema.

2.4.2.2 Procedimiento de la prueba de resistencia a la polarización.

1. Se llenó el primer tubo de acrílico y el segundo tubo con solución de cloruro de sodio a 0.1 molar.
2. Se colocaron dos electrodos de referencia. Un electrodo en el primer tubo y otro en el segundo.
3. En el segundo tubo de acrílico se colocó un pedazo de grafito, con la finalidad de que tuviera la función de un electrodo auxiliar.
4. El electrodo de referencia del primer tubo fue conectado a la terminal negativa del multímetro, mientras que el electrodo de trabajo del mismo tubo se conectó a la entrada del electrodo de trabajo del equipo VOLTALAB.

5. El electrodo de referencia y el grafito del segundo tubo se conectaron al acceso destinado para el electrodo de referencia y electrodo auxiliar, respectivamente, del equipo VOLTALAB. El electrodo de trabajo del segundo tubo fue conectado a la entrada para mediciones de voltaje o corriente, dependiendo el caso, del multímetro.



Fig. 2.11 Disposición de los elementos para realizar la prueba de resistencia a la polarización.

6. Se puso en funcionamiento el sistema de bombeo de flujo constante.
7. Con ayuda del programa VoltaMaster 4 y el potenciostato encendido, se obtuvieron los valores y las gráficas de la prueba de R_p en diferentes valores de polarización. Estos valores comenzaron en 10 mV y llegaron hasta 90 mV.
8. Por último, se guardaron los valores obtenidos y se apagó el sistema. El procedimiento completo de resistencia a la polarización se realizó en todos los tubos de acrílico.

2.4.2.3 Procedimiento de la prueba curvas de polarización.

1. Fue realizado el mismo procedimiento descrito en resistencia a la polarización en los puntos 1 al 6.
2. En programa VoltaMaster 4 se seleccionó la prueba que lleva por nombre *Pot. Cyclic Voltametry*, la cual fue configurada de la siguiente forma: Potencial 0 = mV; amplitud 1 = -500 mV; amplitud 2 = 600 mV; scan rate = 10 mV/seg.
3. Se apagó el sistema y se guardaron los datos obtenidos. Esta prueba fue realizada en todos los tubos de acrílico.

2.4.3 Medio húmedo.

En el medio húmedo, se llenó de cloruro de sodio a 0.1 molar la celda electroquímica construida para contener el tubo de acero. El cloruro de sodio cubrió en su totalidad al tubo y de esta forma se pudo simular la inmersión del tubo en agua salina. Las pruebas realizadas en el medio húmedo fueron: ruido electroquímico, resistencia a la polarización y curvas de polarización.



Fig. 2.12 Vista en picada del medio húmedo.

2.4.3.1 Ruido electroquímico.

La prueba de ruido electroquímico en el medio húmedo fue realizada de la misma manera que se aplicó en el medio seco. Cabe mencionar solo dos variantes en este proceso, las cuales son mencionadas a continuación:

- El primer cambio en la prueba consistió que los tubos de acrílico ya no fueron llenados con cloruro de sodio, éstos fueron removidos. La colocación del electrodo de referencia fue justo a un lado del lugar donde se encontraba el tubo de acrílico correspondiente al punto de estudio en la superficie del tubo de acero.



Fig. 2.13 Medición de ruido electroquímico en el primer punto.

- Se utilizó un rectificador para administrar un voltaje al tubo de acero como una medida de protección contra el daño causado por la corrosión en el medio húmedo. En este procedimiento el electrodo auxiliar para el rectificador fue una barra de hierro, la cual fue sumergida en la solución de cloruro de sodio. El voltaje suministrado por el rectificador al sistema fue de 1 [V].



Fig. 2.14 Rectificador

2.4.3.2 Resistencia a la polarización y curvas de polarización.

Las pruebas de resistencia a la polarización y curvas de polarización se realizaron con el mismo procedimiento ya descrito en el medio seco. El único cambio en estas pruebas fue el hecho de que los tubos de acrílico, al igual que en la prueba de ruido electroquímico, fueron removidos y la colocación del electrodo de referencia y auxiliar tuvieron lugar a un lado del punto de estudio.



Fig. 2.15 Disposición de elementos en las pruebas de resistencia a la polarización y curvas de polarización en medio húmedo.

2.5 Obtención de la composición química y la visualización de la microestructura del tubo de acero.

Al terminar las pruebas electroquímicas, se realizó la metalografía correspondiente a una pequeña muestra cortada del tubo de acero. Los pasos seguidos en la metalografía fueron:

1. Corte de la muestra.
2. Desbaste de la pieza mediante el uso de lijas con los números de malla de 80, 120, 180, 220, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 y 1200.
3. El pulido de la pieza se realizó en un plato giratorio y a su vez se aplicó alúmina blanca para de ésta forma realizar un pulido fino a la pieza.
4. El ataque químico se llevó a cabo con nital (98 ml de etanol y 2 ml de ácido nítrico) dejando sumergida la pieza durante un periodo de 6 segundos.
5. Por último, la pieza fue analizada en un microscopio metalográfico de la marca EPIVERT.

Una vez terminada la metalografía, se obtuvo la composición química de la muestra por medio de una espectroscopia de emisión atómica por chispa. La prueba fue realizada en el anexo de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Capítulo III. Análisis de resultados.

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas realizadas en el presente trabajo de tesis que fueron: *ruido electroquímico*, *resistencia a la polarización* y *curvas de polarización*. Además se examinará el tipo y composición del material que fue utilizado como objeto principal de estudio.

3.1 Microestructura y composición química del tubo de acero.

En la siguiente imagen se muestra la micrografía obtenida por medio del microscopio óptico de una muestra del tubo de acero después de la experimentación.



Fig. 3.1 Micrografía de la microestructura de la muestra testigo a 1000x.

En la micrografía se observan tamaños de grano aproximadamente de 18 μm . Con estas dimensiones de grano, el material posee una tendencia natural para corroerse debida a la gran cantidad de zonas anódicas y catódicas que el material desarrollaría al sumergirse en NaCl 0.1 molar.

Se encuentra que el material está formado, en mayoría, por zonas de granos de Ferrita en color blanco y zonas de Perlita en color negro en menor proporción. El menor contenido de perlita en la micrografía indica que este acero tiene un contenido de bajo carbono como lo indica la literatura⁴⁵.

Con base en el ASM Handbook *Metallography and Microstructures*, se puede catalogar este material como un acero con un porcentaje aproximado de 0.3% de carbono constituido por básicamente de Perlita y Ferrita.⁴⁵

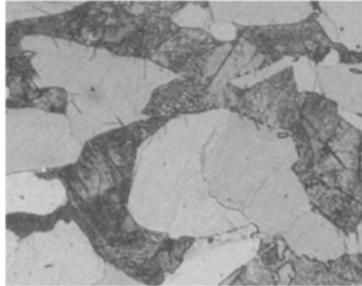


Fig. 3.2 Micrografía obtenida en el ASM Handbook *Metallography and Microstructures* que muestra un acero de bajo carbono con zonas de Perlita y Ferrita.

En la tabla 3.1 se muestra la composición química del tubo de acero utilizado en el experimento, la cual fue obtenida por espectroscopia de emisión atómica por chispa.

Tabla 3.1 Composición química del tubo de acero.

C [%]	Si [%]	Mn [%]	S [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	Al [%]
0.2067	0.2931	1.508	0.0054	0.1242	0.0532	0.1107	0.0231
Co [%]	Cu [%]	Ti [%]	V [%]	Pb [%]	Fe [%]	P [%]	Nb [%]
0.0078	0.2348	0.0045	0.1160	0.0048	97.3	0.0000	0.000

Al comparar la composición química anteriormente mostrada en la tabla 3.1 con la tabla 5 para composiciones de tubos de acero, que se encuentra en el ASM Metals Handbook *Properties and Selection: Irons Steels and High Performance alloys*, se identificó que el tubo de acero entra en la designación API 5L X70 sin costura. Este tipo de acero es utilizado para tuberías especializadas en transporte de gas, petróleo y agua.⁴⁶

⁴⁵ Consúltase ASM handbook *Metallography and Microstructures*, volumen 9, 2004.

⁴⁶ Véase ASM Metals Handbook *Properties and Selection: Irons Steels and High Performance alloys*, volumen 1, 1993, Pp. 868, 878 – 879.

3.2 Ruido electroquímico.

Los siguientes datos y gráficas muestran los resultados obtenidos durante el periodo de experimentación, en el cual se aplicó la técnica de ruido electroquímico realizado en el medio seco y medio húmedo.

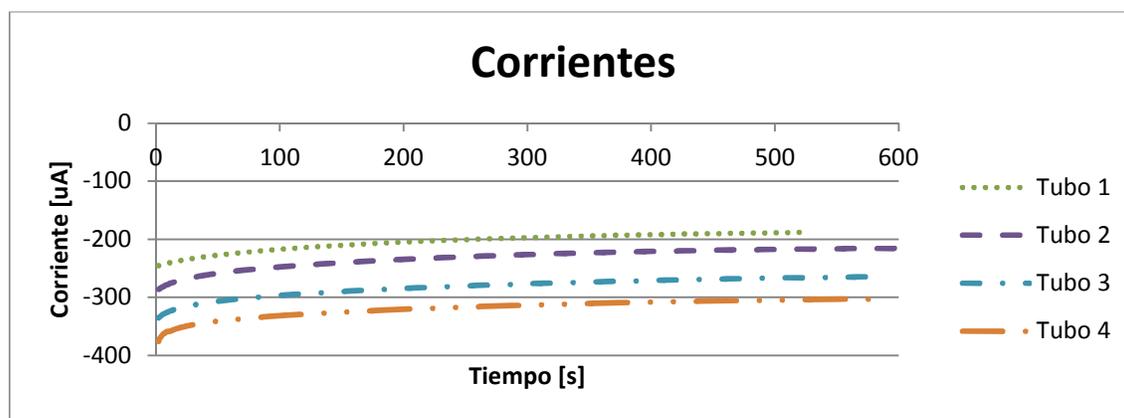
3.2.1 Resultados en medio seco.

A lo largo de la superficie del tubo de acero se colocaron 4 tubos de acrílico con la finalidad de crear puntos de medición para conocer la respuesta electroquímica de cada uno. La separación fue equidistante. Cabe mencionar que el punto de referencia siempre fue el primer tubo de acrílico nombrado como tubo 1.

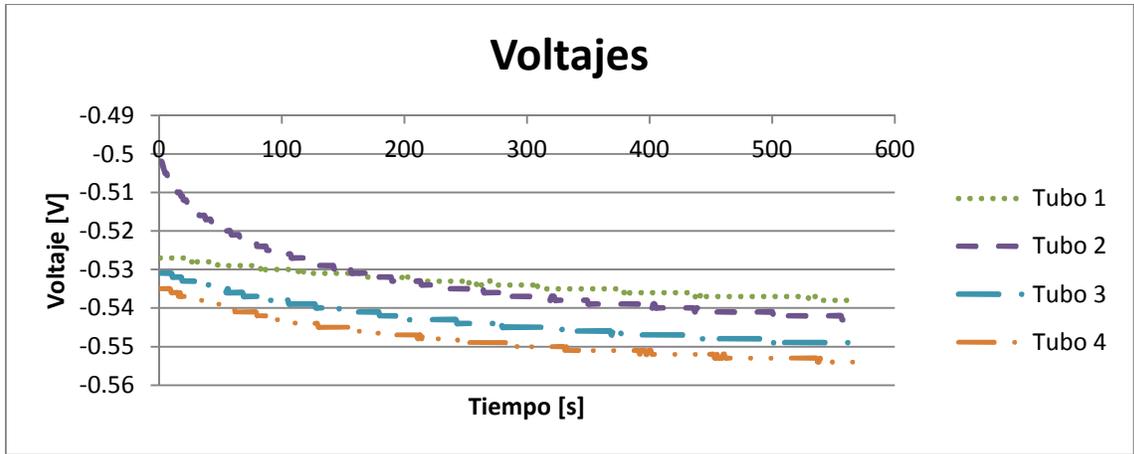


Fig. 3.3 Posición de los 4 tubos de acrílico.

Con los datos obtenidos en el primer día de la experimentación se pudieron realizar las siguientes gráficas de corriente y potencial con respecto al tiempo:



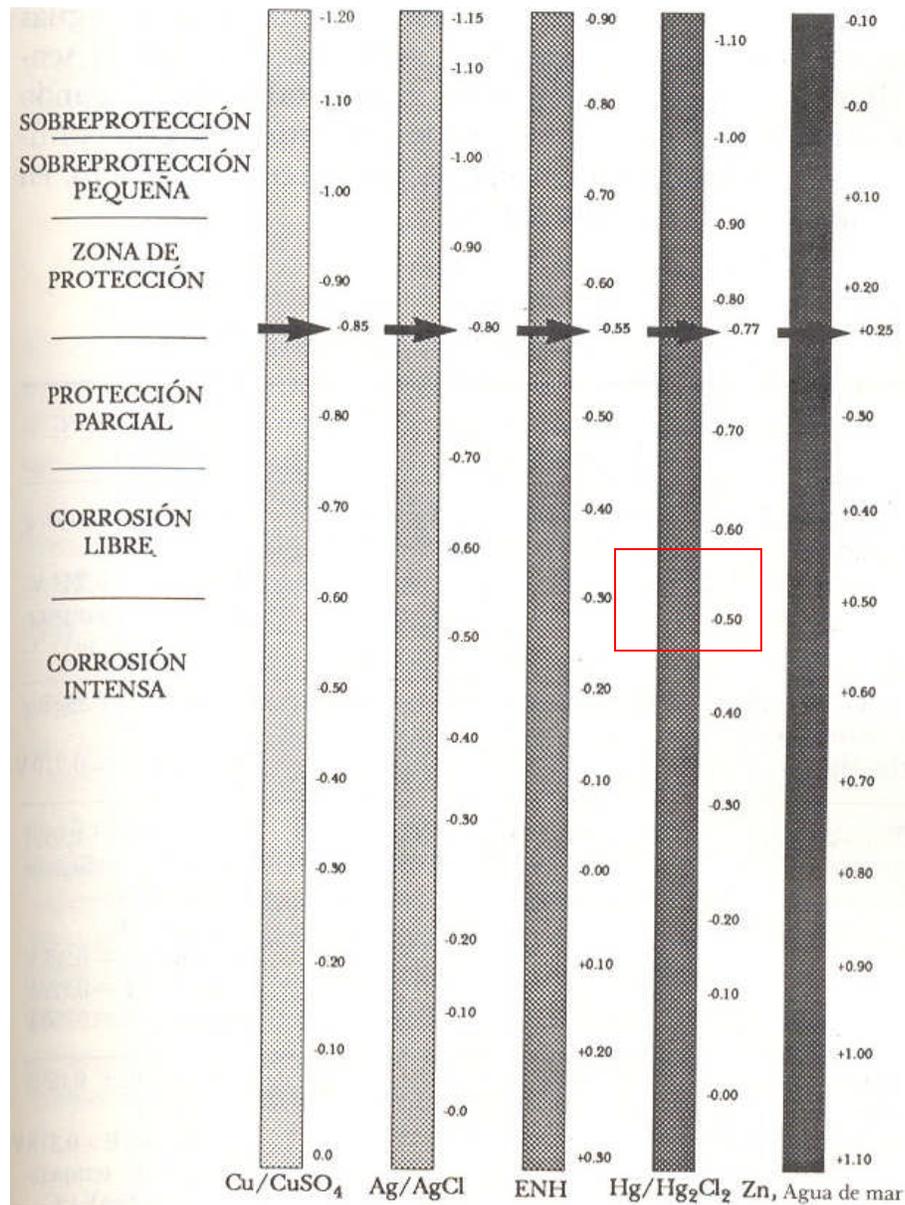
Gráfica 3.1 Corriente vs tiempo. Primer día de prueba.



Gráfica 3.2 Potencial vs tiempo. Primer día de prueba.

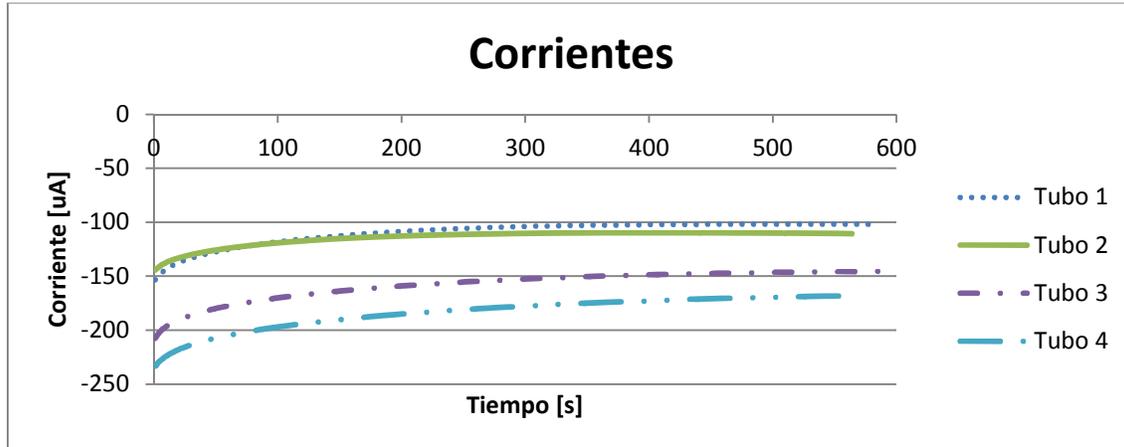
En las gráficas se puede observar que los potenciales y corrientes, en el potencial de corrosión, tienen una tendencia diferente a lo largo del tiempo. Los potenciales siguen una tendencia catódica en función del tiempo con potenciales muy similares entre los diferentes tubos de medición. Por otro lado, la corriente registra una tendencia anódica a medida que avanza el ensayo electroquímico, la cual evidencia claramente el efecto de la distancia de las celdas electroquímicas (tubos), ya que el tubo 4, que corresponde, a la celda más alejada del tubo 1, llegando a registrar salidas de corriente alrededor de $-300 \mu\text{A}$ en comparación con el primer tubo que indica corrientes alrededor de $-200 \mu\text{A}$. Este hecho se refleja también en el potencial de corrosión medido para el mismo tubo 4, que con el tiempo los valores se hicieron más negativos respecto al primer tubo. Comparando estos valores con los reportados por la tabla 3.2, se aprecia que la condición de los tubos más alejados es la de presentar fenómenos de corrosión libre / intensa, lo cual es consistente con los valores de corriente obtenidos.

Tabla 3.2 Tabla comparativa de potencial de corrosión del acero utilizando un electrodo de calomelanos. Unidades en [V].⁴⁷

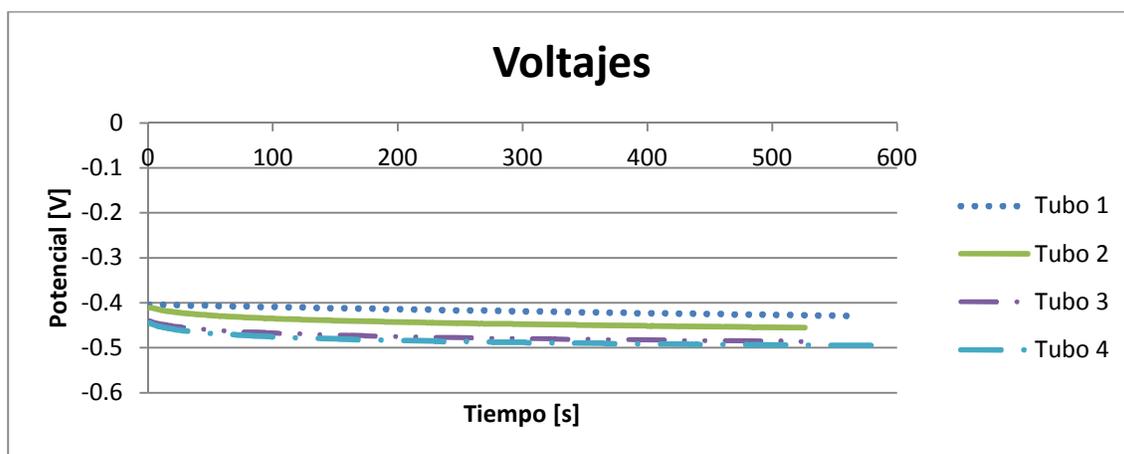


En el segundo día de experimentación, el sistema se dejó estabilizar por un tiempo de 20 minutos antes de cada medición, obteniéndose los siguientes resultados de potencial y corriente:

⁴⁷ Tabla tomada de Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*, P. 35. Consideré conveniente respetar el formato utilizado por el autor en virtud de la forma en la que se expresan los valores referidos.



Gráfica 3.3 Corriente vs tiempo. Segundo día de experimentación.

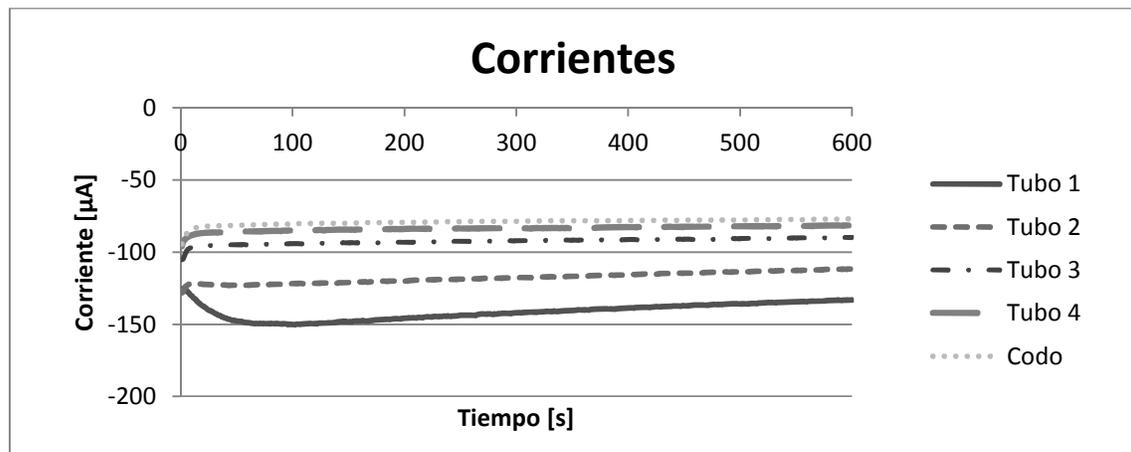


Gráfica 3.4 Potencial vs tiempo. Segundo día de experimentación.

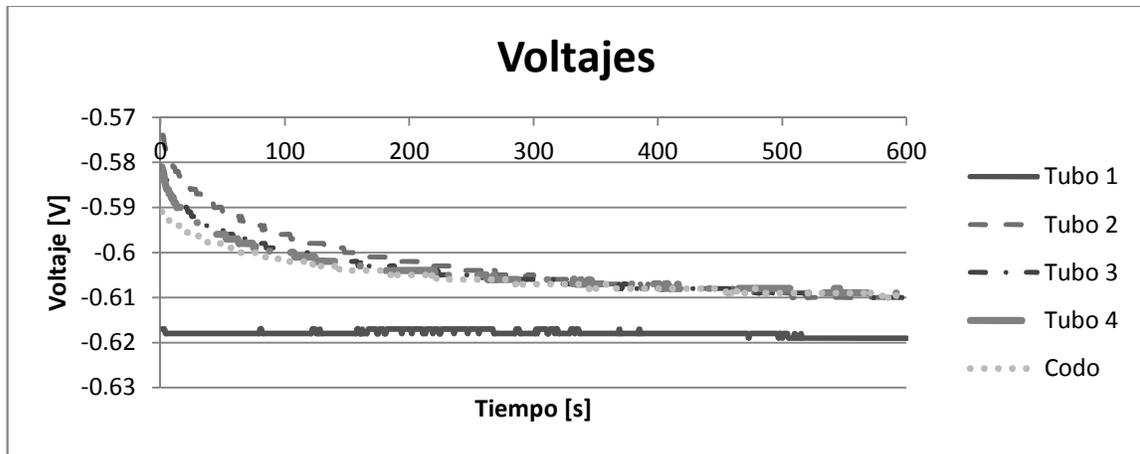
Se puede apreciar que los valores de potencial y corriente se han vuelto más anódicos (positivos) y constantes con respecto a los valores obtenidos en el primer día de experimentación. Este cambio se debe a que el sistema, como es esperado, sufrió un mayor ataque por corrosión debido a que estuvo expuesto de manera natural en NaCl 0.1 molar. En este segundo día de experimentación es claro que el primer tubo registra una transferencia de carga mayor que la obtenida por el tubo 4, lo que quiere decir que es un sistema más activo con mayor deterioro por la corrosión. Este mismo comportamiento se refleja en la serie de tiempo en potencial el cual también presentó la tendencia más positiva. Así mismo, se aprecia que los resultados fueron más estables a diferencia del

día de prueba anterior. Cabe mencionar que los tubos que se encuentran alejados al tubo 1, que es el tubo de referencia, continúan teniendo valores menores con respecto a éste, comprobando que la respuesta electroquímica es menor en el punto de referencia conforme la medida se hace en tubos más alejados, es decir, la evaluación de la respuesta electroquímica en celdas alejadas del de referencia registran menores actividades de transferencia de carga; sin embargo, estos resultados no necesariamente indican que el tubo 4 sufra menor ataque por corrosión que el tubo 1 ya que la conexión al electrodo de trabajo al haber sido siempre realizada en el tubo 1, la señal desde el tubo 4 (electrodo de referencia y contraelectrodo) al tubo 1 se va atenuada por la distancia de 100 cm de longitud. Lo anterior indica que la evaluación electroquímica realizada en puntos alejados desde una celda de referencia no necesariamente refleja la situación real, más bien, es una limitante del equipo de laboratorio utilizado.

Para seguir monitoreando el efecto en la respuesta electroquímica en función de la distancia, se instaló un codo de PVC en un costado del tubo 1 (a 90°). Las gráficas 3.5 y 3.6 muestran los resultados obtenidos. Cabe mencionar que estas mediciones se realizaron después de 48 horas de haber puesto el electrolito en la primer celda correspondiente al tubo 1 (0.1 NaCl molar).



Gráfica 3.5 Corriente vs tiempo. Solución en Tubo 1 durante 48 horas.



Gráfica 3.6 Potencial vs tiempo. Solución en Tubo 1 durante 48 horas.

Las corrientes y los potenciales volvieron a ser más positivos que en las pruebas pasadas. Las corrientes de los tubos 2, 3, 4 y codo muestran un comportamiento constante mientras que sus potenciales tienden a ser un mismo valor.

Se observa que la corriente y el potencial del tubo 1 ahora son más catódicos (negativos) con respecto a las demás, donde el voltaje es casi constante. Este cambio es probablemente ocasionado por los productos de corrosión que se formaron en el fondo de la celda, ya que al dejar durante 48 horas la solución reposando en un mismo sitio, los fenómenos electroquímicos originaron una capa de óxido estable creando una protección parcial al tubo de acero.

Se agregaron 3 tubos de acrílico para obtener más puntos de referencia a lo largo de la superficie del tubo de acero. La distancia entre cada tubo fue de 10 cm y quedaron distribuidos como los muestra la siguiente imagen:

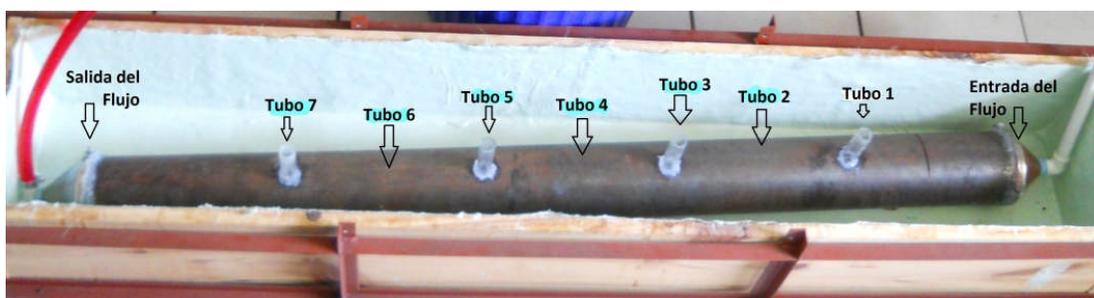


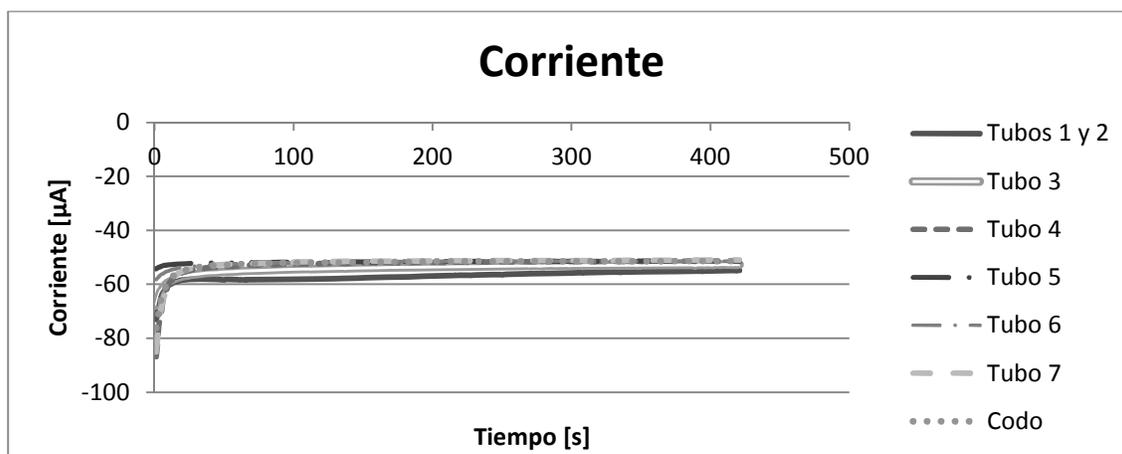
Fig. 3.4 Lugar de la posición de los 7 tubos de acrílico.

La secuencia experimental de los siguientes resultados es como se describe en la tabla 3.3.

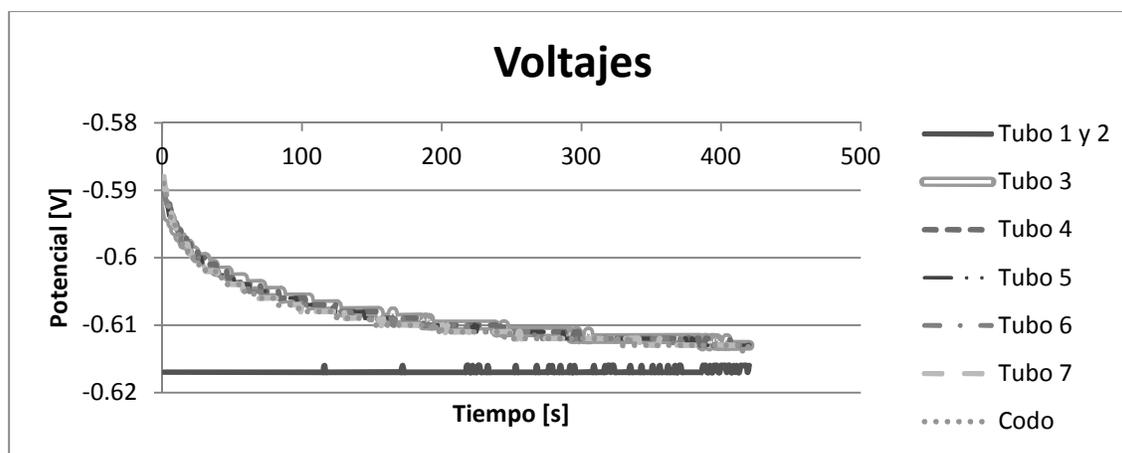
Tabla 3.3 Matriz de aplicación de la solución en los diferentes tubos de acrílico.

Tubos en donde simultáneamente se dejó reposar la solución.	
<p>NOTA 1 : La conexión del electrodo de trabajo fue <u>en todo momento</u> al lado del 1er tubo NOTA 2: En todas las mediciones siguientes se monitoreó también la respuesta del codo del 1er tubo</p>	
1er Experimento: Tubo 1 durante 48 horas de inmersión.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar el tubo 1 se llenó el 2do tubo y se hizo medición de los 2 tubos. • Después se secó el 2do tubo y se llenó el 3er tubo para hacer su medición sin vaciar el tubo 1. • Después se hizo lo mismo con los tubos 4to, 5to, 6to y 7to. 	
2do Experimento: Tubos 1, 2 durante 48 horas de inmersión.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1 y 2 se llenó el 3er tubo y se hizo medición de los 3 tubos. • Después se secó el 3er tubo y se llenó el 4to tubo para hacer medición sin vaciar los tubos 1 y 2. • Después se hizo lo mismo con el 5to, 6to y 7to tubo. 	
3er Experimento: Tubos 1, 2 y 3 durante 24 horas.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1, 2 y 3 se llenó el 4to tubo y se hizo medición de los 4 tubos. • Después se secó el 4to tubo y se llenó el 5to tubo para hacer medición sin vaciar los tubos 1, 2 y 3. • Después se hizo lo mismo con el 6to y 7to tubo. 	
4to Experimento: Tubos 1, 2, 3 y 4 durante 120 horas.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1, 2, 3 y 4 se llenó el 5to tubo y se hizo medición de los 5 tubos. • Después se secó el 5to tubo y se llenó el 6to tubo para hacer medición sin vaciar los tubos 1, 2, 3 y 4. • Después se hizo lo mismo con el 7to tubo. 	
5to Experimento: Tubos 1, 2, 3, 4 y 5 durante 24 horas.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1, 2, 3, 4 y 5 se llenó el 6to tubo y se hizo medición de los 6 tubos. • Después se secó el 6to tubo y se llenó el 7to tubo para hacer medición sin vaciar los tubos 1, 2, 3, 4 y 5. 	
6to Experimento: Tubos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 durante 24 horas.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se llenó el 7to tubo y se hizo medición de los 6 tubos y el tubo 7. 	
7to Experimento: Tubos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 durante 24 horas.	
<ul style="list-style-type: none"> • Al siguiente día sin vaciar los tubos 1, 2, 3, 4, 6 y 7 se hizo medición de todos los tubos en conjunto. 	

El objetivo de realizar la experimentación descrita en la tabla anterior fue con el propósito de verificar el efecto de celdas electroquímicas adyacentes en la respuesta del primer tubo (Fig. 3.4). Con los resultados siguientes se podrá verificar o no si el equipo electroquímico utilizado fue capaz de registrar el efecto de varias celdas electroquímicas en función de la distancia, teniendo como referencia siempre el primer tubo.



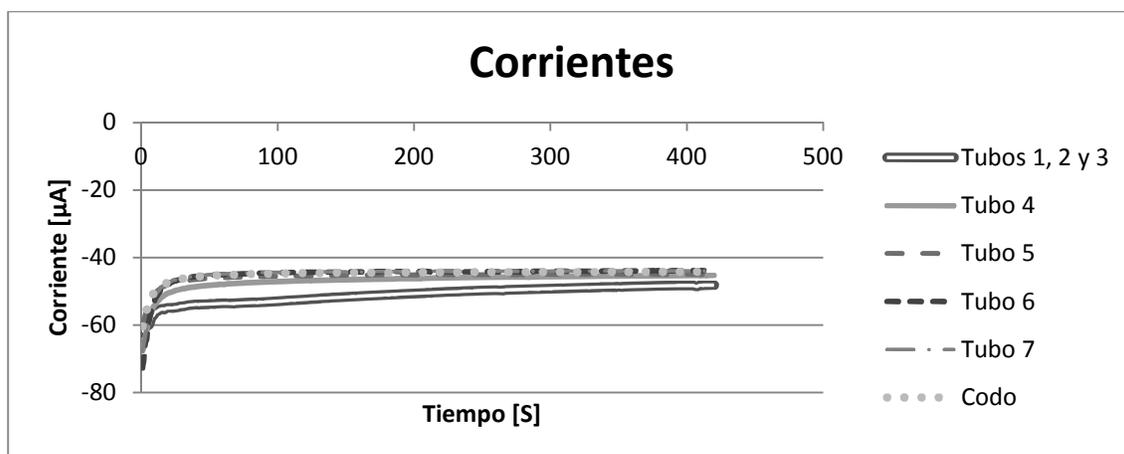
Gráfica 3.7 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1 y 2 durante 48 horas.



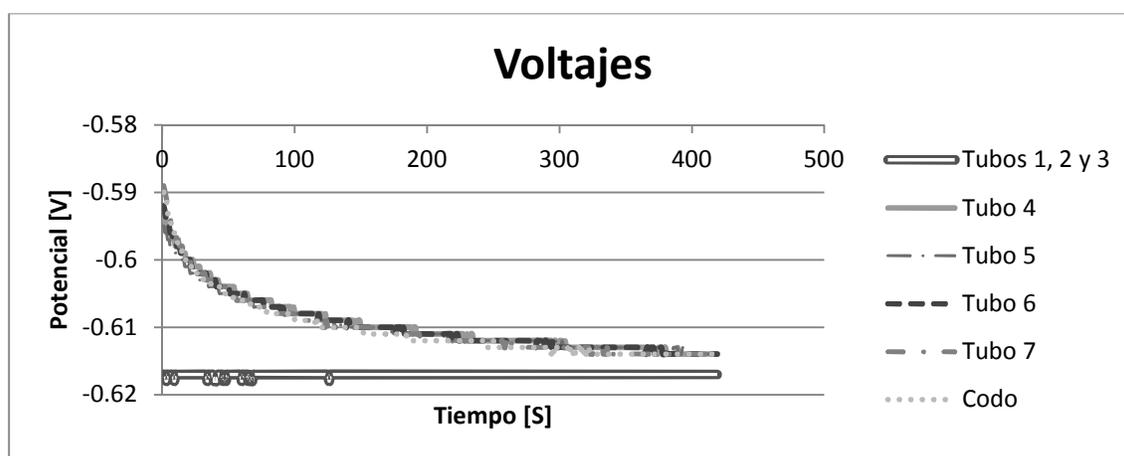
Gráfica 3.8 Potencial vs tiempo. Disolución en tubos 1 y 2 durante 48 horas.

En las gráficas anteriores se observa que haber mantenido sumergidos los tubos 1 y 2 y haber llenado los subsecuentes tubos uno por uno, la corriente obtenida fue prácticamente la misma en todos los casos, lo que indica que el proceso de transferencia de carga no se vio afectado por tener celdas contiguas respecto a los tubos 1 y 2; sin embargo, el potencial de éstos si presentó comportamiento más catódico que el resto, lo que significa que el efecto electroquímico afecta o regula las mediciones si las celdas son

o se encuentran cercanas una de la otra y permanecen activas por largo tiempo de inmersión. El efecto del codo no reveló perturbación a las mediciones.

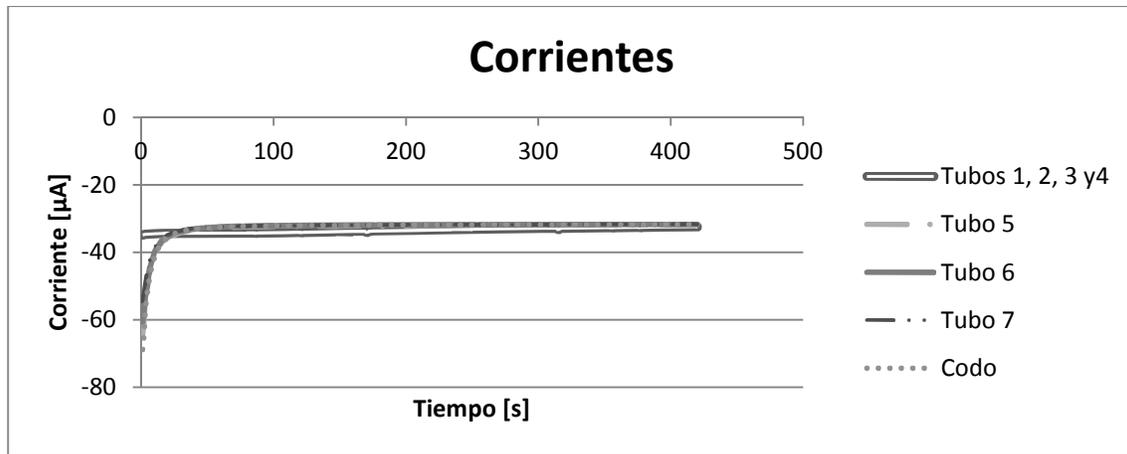


Gráfica 3.9 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2 y 3 durante 24 horas.

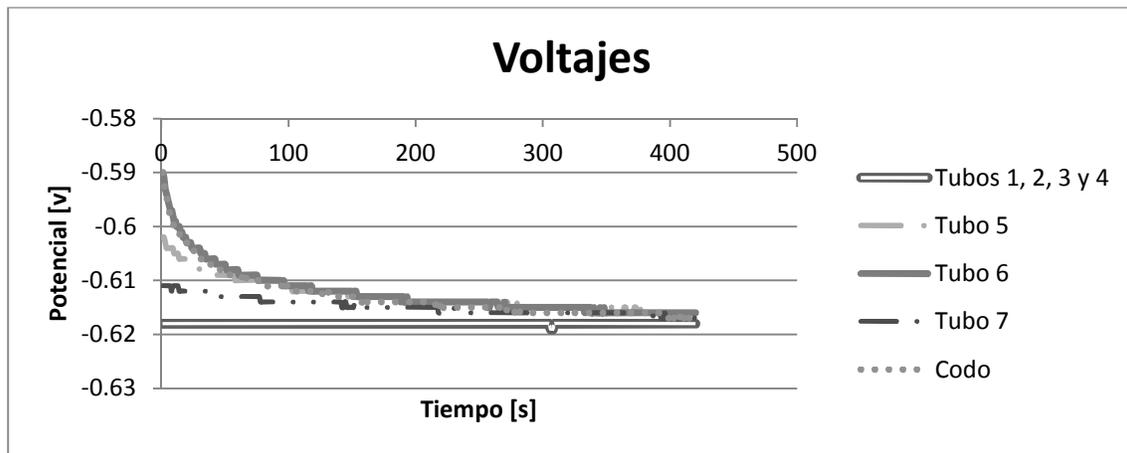


Gráfica 3.10 Potencial vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2 y 3 durante 24 horas.

Las gráficas 3.9 y 3.10 indican y soportan los resultados de las gráficas 3.7 y 3.8 en el que se evidencia que la perturbación electroquímica es importante cuando se tienen por largo tiempo de inmersión celdas contiguas. Los tubos 1, 2 y 3 reflejan tanto en corriente como en potencial resultados similares entre ellos mientras que del tubo 4 al tubo 7 incluyendo el codo, no interfirieron en las respuestas de los primeras tres celdas. Los resultados de las gráficas 3.7 y 3.8 de los tubos 1 y 2 son similares a los resultados de los tubos 1 a 3 de las gráficas 3.9 y 3.10, lo que indica que el equipo electroquímico tiene hasta este punto (tubo 3) la sensibilidad de registrar los cambios de transferencia de carga a detalle.

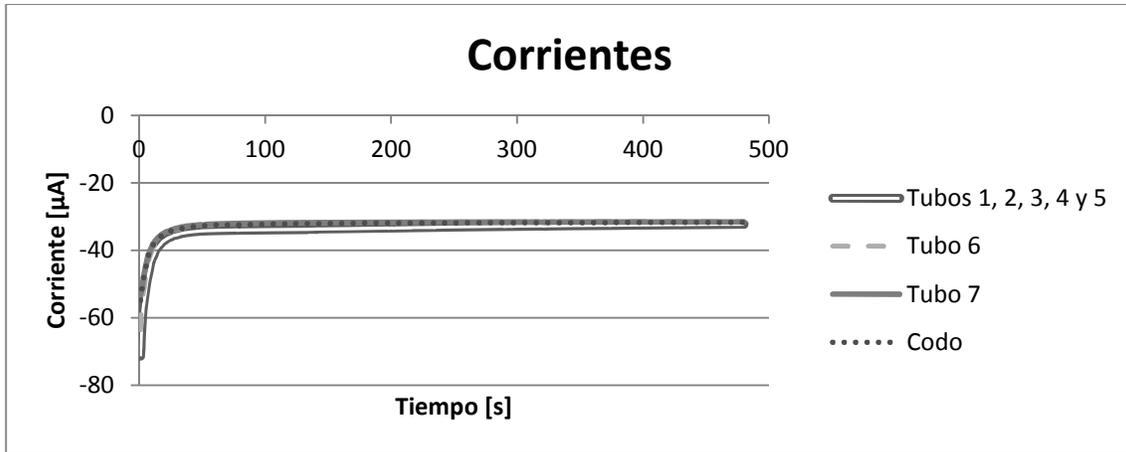


Gráfica 3.11 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3 y 4 durante 120 horas.

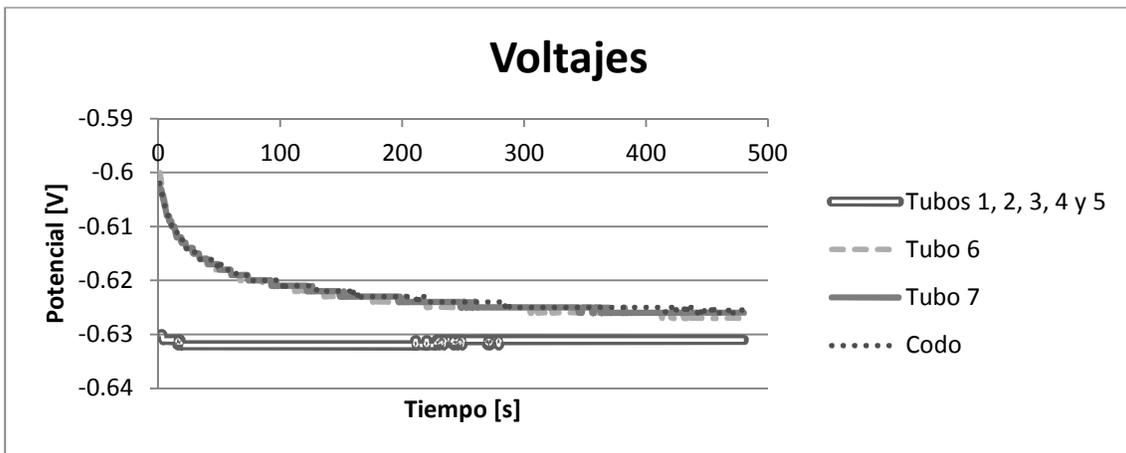


Gráfica 3.12 Potencial vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3 y 4 durante 120 horas.

En las gráficas 3.11 y 3.12 se presentan resultados consistentes con los anteriores ya que la respuesta electroquímica de los tubos 1, 2, 3 y 4 presenta el mismo comportamiento que los sistemas anteriores. A medida que se tienen más tubos sumergidos en el mismo instante por largo tiempo, la competencia electroquímica entre ellos es clara desde el momento en que su respuesta, tanto en potencial como en corriente, tiende a ser similar y constante a lo largo del ensayo, es decir, el tener celdas electroquímicas muy cercanas una de la otra, se presenta el desarrollo constante y dinámico de zonas localizadas de ánodo y cátodo. Aunque la corriente de salida (Fig. 3.11) en todos los tubos es muy similar, el potencial sí se llega a diferenciar en los tubos 1 a 4 (más catódico), lo que origina una condición de menor velocidad de corrosión (gráfica 3.19).



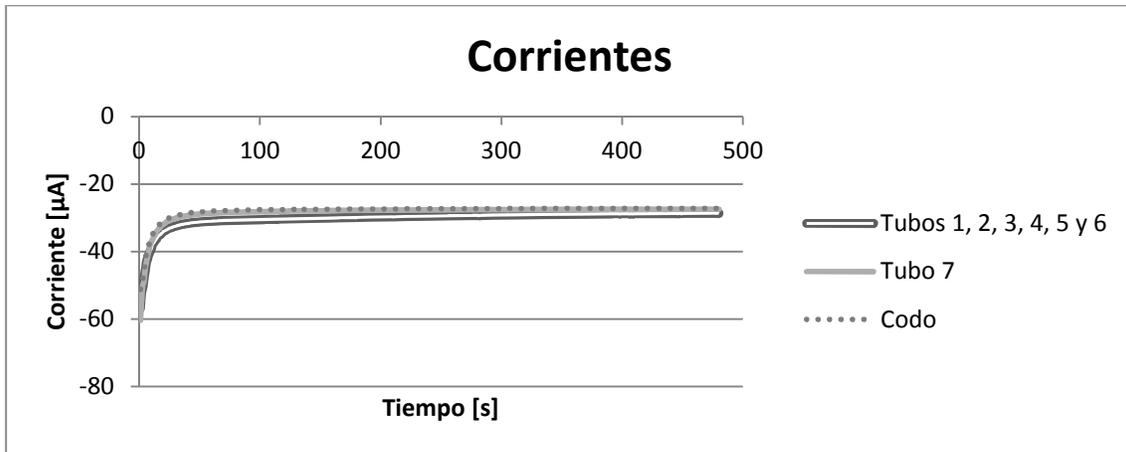
Gráfica 3.13 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4 y 5 durante 24 horas.



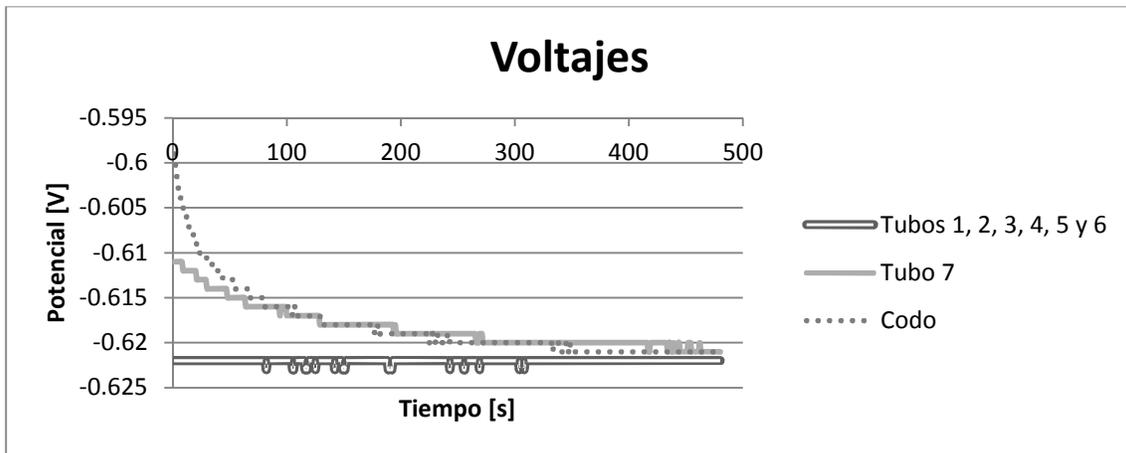
Gráfica 3.14 Potencial vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4 y 5 durante 24 horas.

Nuevamente los resultados de las gráficas 3.13 y 3.14 siguen mostrando la tendencia ya comentada con anterioridad; sin embargo, hay que resaltar el hecho de que el codo, que se encuentra girado a 90° (radial) del tubo 1, no muestra esa misma tendencia que los resultados de los tubos localizados de manera lineal, lo que induce a pensar que la señal del circuito eléctrico entre la conexión del electrodo de trabajo (tubo 1) con la desarrollada por el electrodo de referencia en el codo, sufre interferencia o desviación, registrándose menor sensibilidad a los fenómenos electroquímicos desarrollados en la superficie. Lo anterior se deduce a partir de todos los resultados mostrados con anterioridad, ya que el tubo 5 se encontró a 40 cm de separación del tubo 1 mientras que el codo estuvo a 15 cm de separación radial con respecto al mismo tubo 1, es decir, en distancia estuvo más

cerca el codo que el tubo 5 y analizando las señales obtenidas, el codo no desarrolló una respuesta electroquímica sincronizada como lo hicieron los tubos 1 al 5.

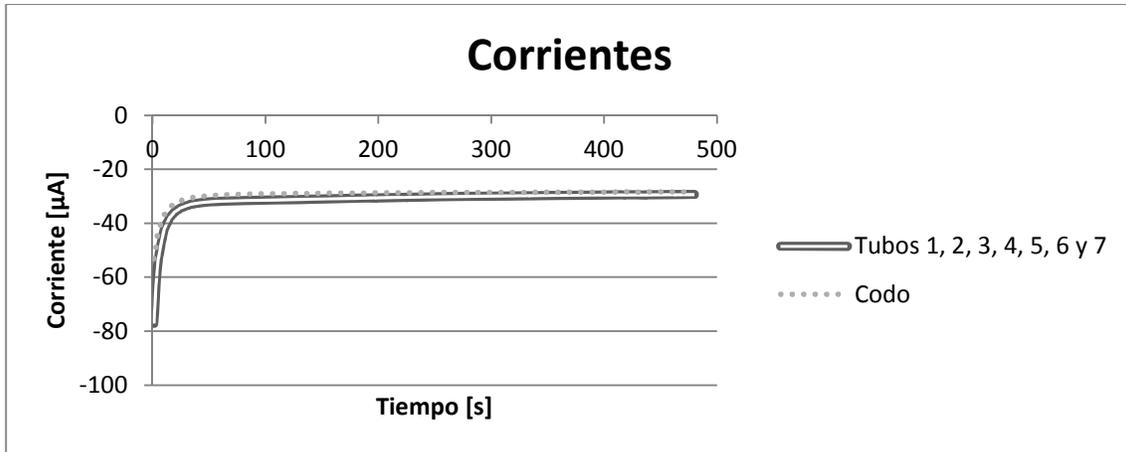


Gráfica 3.15 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 durante 24 horas.

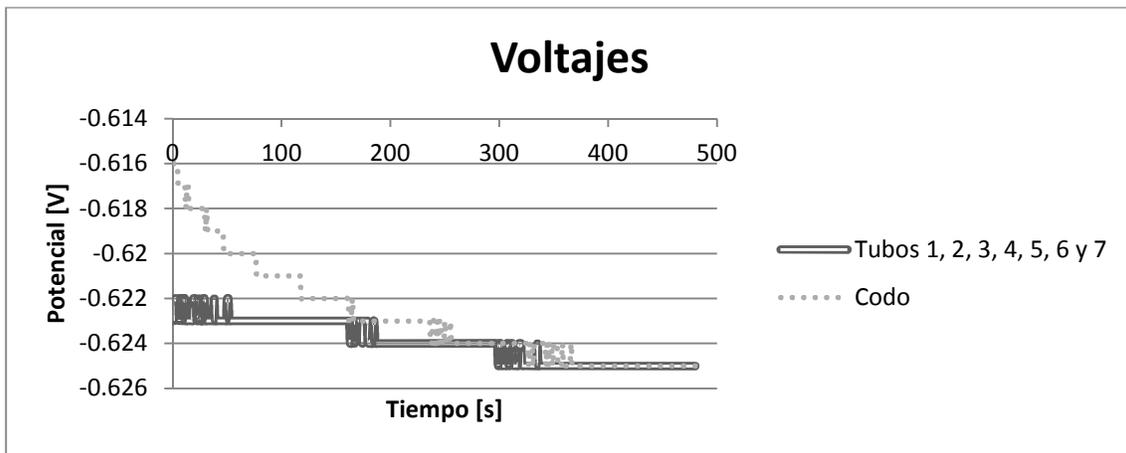


Gráfica 3.16 Potencial vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 durante 24 horas.

Las gráficas 3.15 y 3.16 siguen mostrando la tendencia analizada exceptuando al codo y al tubo más lejano que fue el séptimo. Lo anterior demuestra que todavía a una distancia de 50 cm el equipo electroquímico fue capaz de registrar respuestas eléctricas sincronizadas aún del tubo más alejado.



Gráfica 3.17 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 durante 24 horas.



Gráfica 3.18 Corriente vs tiempo. Disolución en tubos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 durante 24 horas.

Finalmente las gráficas 3.17 y 3.18 muestran la respuesta electroquímica de todos los tubos sumergidos por largo tiempo de exposición. Al final la respuesta que quedó aislada de todas las demás fue precisamente la del codo; sin embargo, hay que hacer notar que el comportamiento obtenido en los siete tubos, sobre todo en el 7to, la respuesta ya presentó oscilaciones más pronunciadas que en los demás casos, lo que indica o bien un ataque más intenso que en los demás tubos o una mayor dispersión en la respuesta obtenida. Si fuera el segundo caso la situación presentada, habría que hacer notar que aún así, la señal obtenida se encontró sincronizada con el resto de las demás lo que indica que todavía a esta distancia de medición (60 cm), el equipo electroquímico es capaz de registrar la respuesta desarrollada.

En todos los casos anteriores (gráfica 3.7 a 3.18) se presentó una señal de ruido electroquímico constante en la que predominó que el potencial tendió a ser catódico mientras que la señal de la corriente siguió un comportamiento anódico. Esta última fue una señal discreta en la que no se presentaron oscilaciones como lo hicieron las señales de potencial, en las que se puede observar que éste desarrolló pequeños transientes de muy baja amplitud con una casi nula velocidad de repetición. Este comportamiento ligeramente más dinámico se correlaciona con el efecto que causaron los demás celdas electroquímicas (tubos) entre ellas.

Para conocer el daño causado en el tubo de acero, se calculó la velocidad de corrosión de cada uno de los puntos con base al siguiente procedimiento matemático:

La relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización se expresa como:

$$i_{corr} = \beta / R_p \quad (ec.1)$$

Donde β está dada por la ecuación:

$$\beta = (b_a b_c) / [2.303 (b_a + b_c)] \quad (ec.2)$$

La constante β en la ecuación (ec.3.2) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c respectivamente. Se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre los valores de 60 y 120 mV / década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así se obtiene una $\beta = 26$ mV.⁴⁸

Si se considera la R_p proporcional a R_n (ruido electroquímico), entonces:

$$i_{corr} = \beta / R_n \quad \dots\dots (ec.1)$$

Donde:

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad \dots\dots(ec.5)$$

⁴⁸ Genescá Llongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Pp. 28 -30; González Fernández José A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Pp. 104-106.

Siendo σ_v la desviación estándar del voltaje y σ_i la desviación estándar de la corriente, se obtiene amperes como unidad de i_{corr} .

Para conocer la velocidad de corrosión en [mm / año] se realizaron los siguientes cálculos:

$$i_{corr} = \frac{[A]}{3.1416 [cm^2]} * \frac{1 [C]}{1 [A*s]} * \frac{1 eq}{96500 [C]} * \frac{1 mol Fe}{2 eq} * \frac{55.847 [g]}{1 mol Fe} * \frac{1 [cm^3]}{7.87 g} = \frac{cm}{s}$$

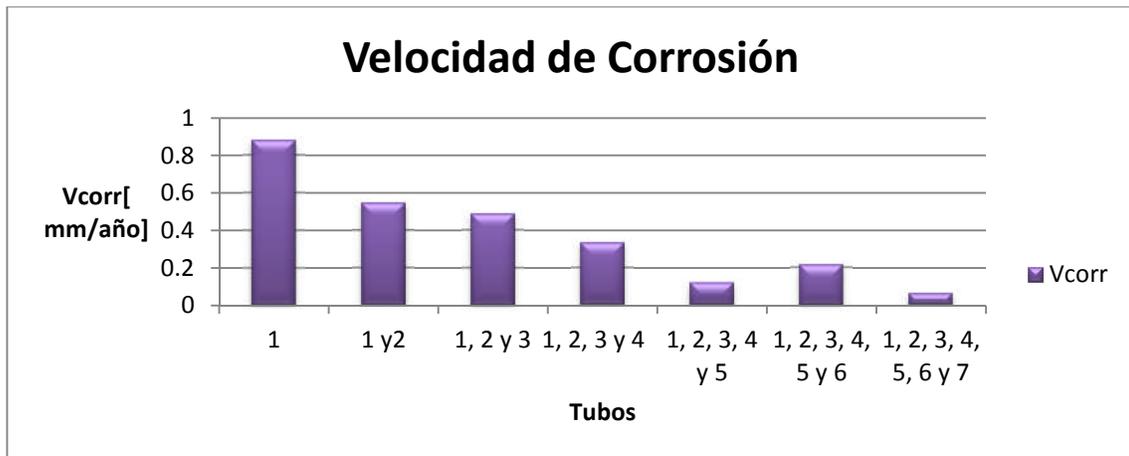
Entonces:

$$V_{corr} = i_{corr} \frac{cm}{s} * \frac{10 [mm]}{1 [cm]} * \frac{31536000 [s]}{1 año} = \frac{mm}{año}$$

Los datos utilizados fueron:

Área del tubo de acrílico = 3.1416 [cm²]; Peso molecular del Fe = 55.847 [g/mol]; Densidad del Fe = 7.87 [g/cm³]; 1 eq de Fe = 96500 [C].

Una vez que fueron terminados los cálculos correspondientes a la velocidad de corrosión, se obtuvo la siguiente gráfica de barras que muestra la velocidad de corrosión en cada uno de los puntos donde se atacó al tubo de acero con cloruro de sodio.



Gráfica 3.19 Velocidad de corrosión perteneciente a los tubos en donde se dejó reposar la solución de cloruro de sodio.

Se observa en la gráfica 3.19 una velocidad de corrosión en el tubo 1 mucho mayor a las demás velocidades. Este aumento en la velocidad de corrosión del tubo 1 se debe a que éste desarrolló un proceso electroquímico libre sin la perturbación externa de los tubos

adyacentes. A medida que se dejaron más tubos sumergidos, tal y como ya se analizó, se empezaron a sincronizar las respuestas de las celdas electroquímicas entre sí, es decir, con la presencia de más celdas, el área de exposición fue 7 veces mayor que la del área del tubo 1, con lo que la densidad de corriente total (corriente entre área) fue cada vez menor, obteniendo una gradual disminución en la velocidad de corrosión resultante. Por ello, la V_{corr} de todos los tubos fue la menor de todas.

Para terminar con los resultados obtenidos durante la experimentación en el medio seco, se obtuvo el índice de localización para cada punto donde se realizó el monitoreo de ruido electroquímico, con la finalidad de identificar el tipo de mecanismo de corrosión presentado. Para evaluar este parámetro se utilizó la siguiente expresión:

$$IL = \frac{\sigma i}{\sqrt{I^2 + \sigma i^2}} \quad \text{..... (ec.3)}$$

Donde IL es el índice de localización, σi es la desviación estándar de la corriente, I^2 es la mediana de la corriente al cuadrado. La tabla siguiente muestra el valor del índice de localización para cada punto en donde fue realizado el monitoreo del ruido y el tipo de mecanismo de corrosión que presentan.

Tabla 3.4 Índices de localización en tubos donde simultáneamente reposó cloruro de sodio.

<i>Tubos en donde simultáneamente se dejó reposar la solución.</i>	<i>Índice de localización.</i>	<i>Tipo de corrosión.</i>
1	0.039344823	Mixta
1 y 2	0.032758212	Mixta
1, 2 y 3	0.04812755	Mixta
1, 2, 3 y 4	0.020283855	Mixta
1, 2, 3, 4 y 5	0.0981572	Mixta
1, 2, 3, 4, 5 y 6	0.092749517	Mixta
1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7	0.136712226	Localizada

Con base en la siguiente tabla se obtuvo la referencia para identificar el mecanismo de corrosión dependiendo su índice de localización:

Tabla 3.5 índices rango de índices de localización y mecanismo de corrosión.⁴⁹

Tipo de Corrosión.	I L.
<i>Generalizada o Pasiva</i>	0.1 – 0.001
Mixta	0.1 – 0.01
Localizada	1 – 0.1

Se observa en la tabla anterior que la tendencia general fue la de obtener mayores índices de localización a medida que se dejaron más tubos con disolución simultáneamente reposando. El 7to tubo llegó a desarrollar un tipo de ataque más localizado (más riesgoso para la estructura metálica). Este cambio es probablemente atribuido a que el efecto de los demás tubos sobre éste dejó de tener más influencia por encontrarse al final de ducto y que además en esta zona (cercana a la salida del sistema de reflujo de agua salina) se concentró más la salinidad en el interior del ducto al tener más cantidad de salmuera que por debajo de los tubos restantes, es decir, la cantidad de agua salina a lo largo del ducto era mayor a medida que circulaba el fluido a través de él. Esto originó un ataque más intenso por el ataque de los cloruros al metal. Esta actividad electroquímica se presentó en la gráfica 3.18 al mostrar variaciones en la señal de potencial.

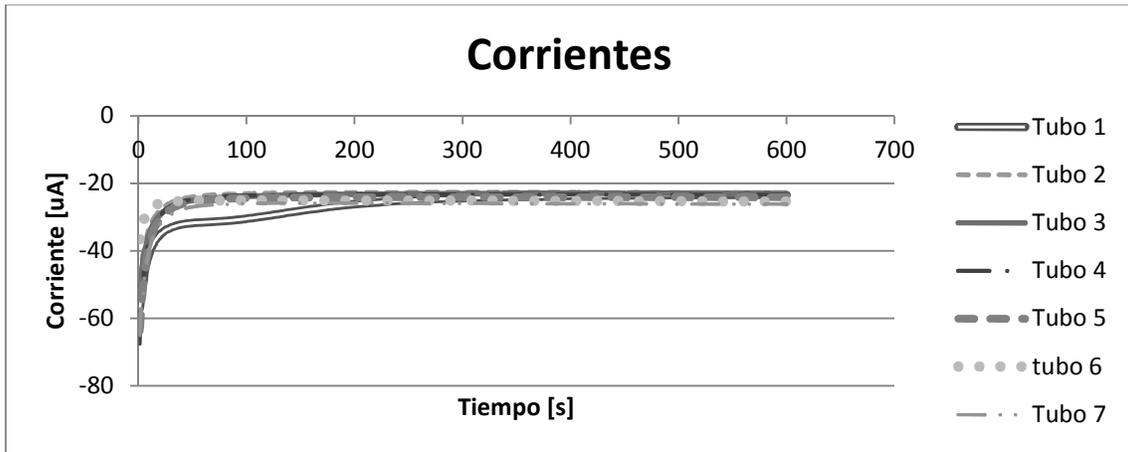
3.2.2 Resultados en medio húmedo.

Como fue mencionado anteriormente en el capítulo dos de esta tesis, el medio húmedo consistió en sumergir todo el tubo de acero en cloruro de sodio a 0.1 molar con la intención de asegurarse que la resistividad iónica fuera la misma tanto en el interior como en el exterior de todo el ducto. Las mediciones electroquímicas se tomaron a la misma

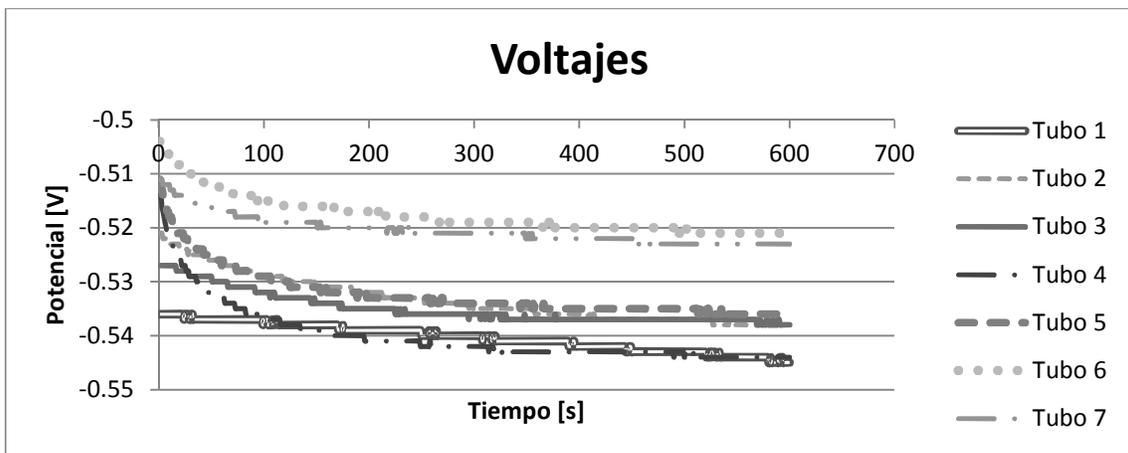
⁴⁹ Consúltese: Jesús Asunción Brito Pérez, *Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable*, Pp. 15 – 16.

distancia en la que se encontraban los tubos de acrílico en el medio seco, por lo que se retomó la nomenclatura establecida en el medio seco para estos puntos de medición.

Los resultados obtenidos en la experimentación con el método de ruido electroquímico al primer día, a los 5 y a los 15 días de inmersión del tubo de acero fueron los siguientes:



Gráfica 3.20 Corriente vs tiempo. Primer día de inmersión.

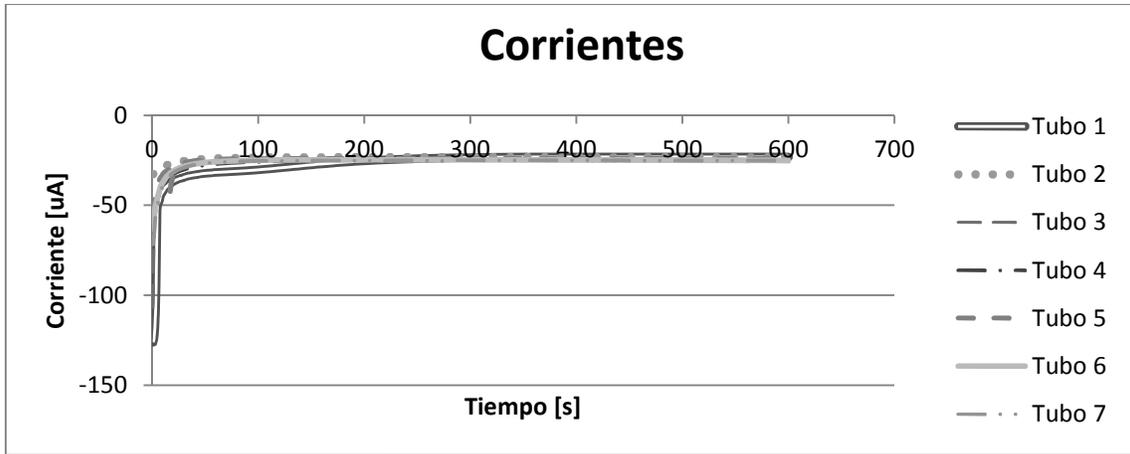


Gráfica 3.21 Potencial vs tiempo. Primer día de inmersión.

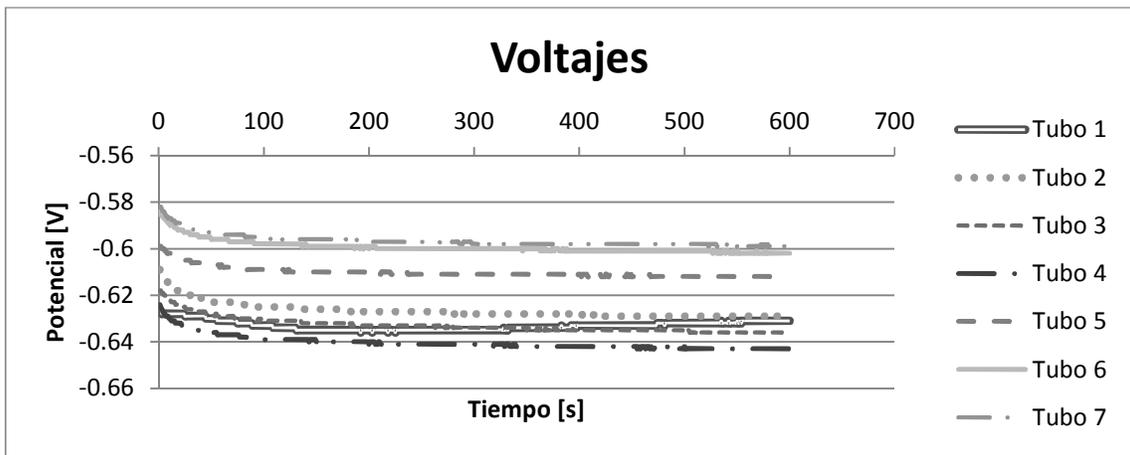
Los resultados mostrados por las gráficas anteriores revelan que al tener sumergido todo el ducto en el mismo medio acuoso, se nulifica la sincronización de las respuestas electroquímicas generadas por cada tubo, lo cual era esperado ya que al corroerse todo el ducto al mismo tiempo, las celdas electroquímicas (tubos) generan su propia actividad electroquímica en función de los parámetros intrínsecos del acero. Aunque las corrientes desarrolladas por los distintos tubos fueron muy similares entre sí, los potenciales

registrados si variaron. La condición más anódica, que indica mayor susceptibilidad a ataque por corrosión intensa, lo presentaron los tubos 6 y 7 (Fig. 3.21), mientras que la condición más noble (más catódica) lo registraron los primeros tubos. Este comportamiento es consistente con lo obtenido en la sección anterior de las mediciones en medio seco, ya que como se comentó, la parte más llena del ducto de disolución salina corresponde a las distancias cercanas a la salida del flujo. Por otro lado, estos resultados también demuestran nuevamente que aún y cuando se tenga un monitoreo a distancias alrededor de 60 cm (contraelectrodo y electrodo de referencia), el equipo electroquímico conectado al tubo 1 (conexión del electrodo de trabajo), fue capaz de registrar los fenómenos electroquímicos del sistema.

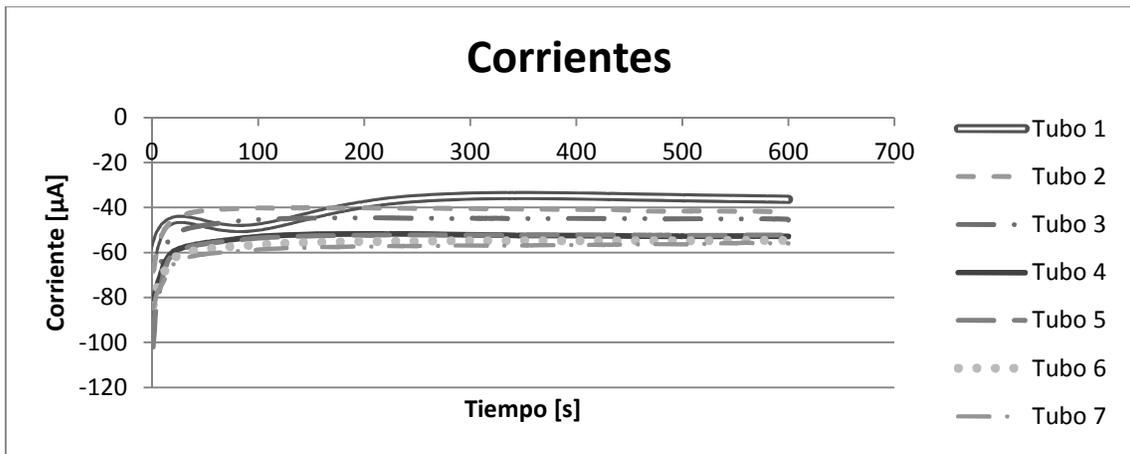
Los resultados de los mismos sistemas después de 5 días se muestran en las gráficas 3.22 y 3.23, las cuales indican que, por un lado las corrientes registradas son idénticas sin importar el tubo seleccionado lo que representa la misma transferencia de carga en cada sistema. Por otro lado, los potenciales desarrollados son similares a los presentados por el primer día de inmersión. El hecho de que siga habiendo diferenciación en los potenciales de corrosión de los distintos tubos, refleja que la cantidad de óxido formada en la superficie metálica de cada tubo es distinta. Los óxidos formados en los primeros tubos, de acuerdo a estas valoraciones (corriente y potencial), corresponderían a productos de corrosión gruesos que habrán proporcionado protección parcial, con lo que originarían condiciones más catódicas, tal y como se presenta en la gráfica 3.23. Por otro lado, los óxidos de corrosión en los últimos tubos también serían prominentes pero muy porosos que diera lugar a un ininterrumpido proceso de corrosión generando con ellos condiciones más anódicas. En este quinto día el tubo 1 muestra un aumento en el proceso de corrosión.



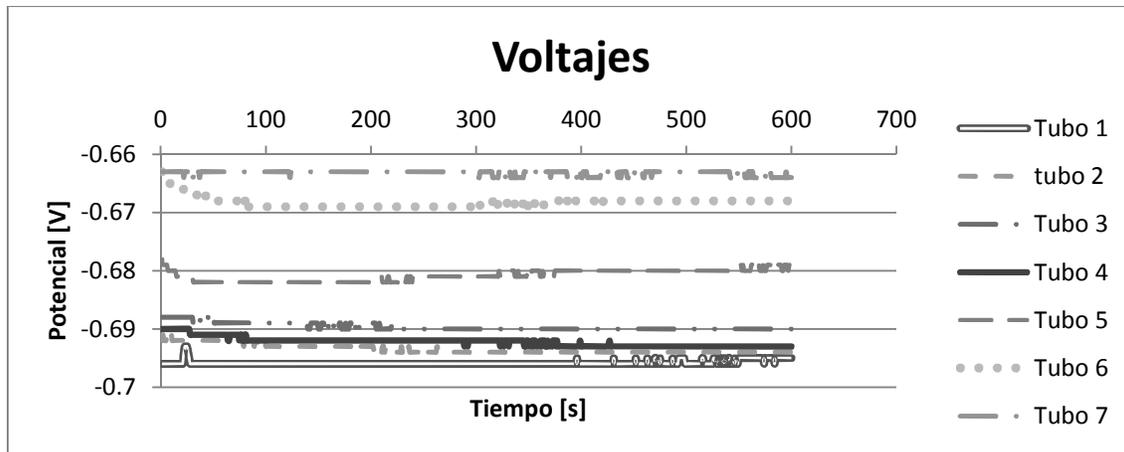
Gráfica 3.22 Corriente vs tiempo. 5 días de inmersión.



Gráfica 3.23 Potencial vs tiempo. 5 días de inmersión.



Gráfica 3.24 Corriente vs tiempo. 15 días de inmersión.



Gráfica 3.25 Potencial vs tiempo. 15 días de inmersión.

Finalmente, las gráficas 3.24 y 3.25 revelan más claramente el efecto acumulativo de la corrosión con el paso del tiempo, ya que tanto las corrientes registradas como los potenciales de corrosión son independientes de tubo a tubo. De los cambios más notables registrados para este tiempo (15 días), es que el tubo 1 registró las salidas de corrientes más altas mientras que el tubo 7 las más bajas, es decir, la transferencia de carga se invirtió respecto a los resultados anteriores. Sin embargo, las mediciones de potencial se mantuvieron con la misma tendencia que en los días anteriores. Estos cambios registrados indican que la naturaleza de los óxidos cambiaron, siendo ahora los del primer tubo menos compactos y porosos mientras que los del 7to tubo más protectores. Con base en estos resultados se esperaría que el índice de localización del primer tubo indica un mayor ataque localizado que el resto de los tubos.

Con la finalidad de conocer el daño en los tubos producto de la inmersión total del ducto en la disolución de NaCl 0.1 M, se calculó la velocidad de corrosión. El cálculo se llevó a cabo con la misma metodología realizada en el medio seco, donde la densidad de corriente de corrosión quedó expresada como:

$$i_{corr} = \beta / R_n \dots\dots (ec.1)$$

Donde el valor de β es 0.026 [V] y el ruido electroquímico se denota como:

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \dots\dots (ec.5)$$

Siendo σ_v la desviación estándar del voltaje y σ_i la desviación estándar de la corriente. Entonces para obtener la velocidad de corrosión en [mm/año], se realizó lo siguiente:

$$i_{corr} = \frac{[A]}{10 [cm^2]} * \frac{1 [C]}{1 [A*s]} * \frac{1 eq}{96500 [C]} * \frac{1 mol Fe}{2 eq} * \frac{55.847 [g]}{1 mol Fe} * \frac{1 [cm^3]}{7.87 g} = \frac{cm}{s}$$

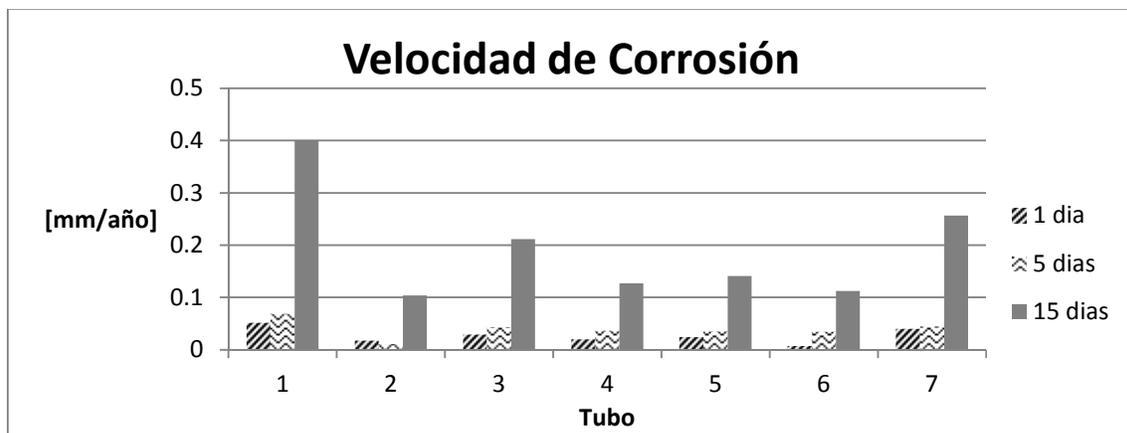
Por lo tanto:

$$V_{corr} = i_{corr} \frac{cm}{s} * \frac{10 [mm]}{1 [cm]} * \frac{31536000 [s]}{1 año} = \frac{mm}{año}$$

Los datos utilizados fueron:

Área del punto de referencia en donde se realizó la medición = 10 [cm²]; Peso molecular del Fe = 55.847 [g/mol]; Densidad del Fe = 7.87 [g/cm³]; 1 eq de Fe = 96500 [C].

El siguiente gráfico de barras muestra las velocidades de corrosión de cada uno de los puntos en donde se llevó a cabo la prueba de ruido electroquímico en el primer, quinto y después de 15 días de ensayo.



Gráfica 3.26 Velocidad de corrosión en el primer día, quinto día y después de 15 días de la inmersión del tubo.

Se aprecia en la gráfica 3.26 que las velocidades de corrosión fueron bajas para el primer día de inmersión exceptuando los últimos tubos. Las velocidades de corrosión referentes al quinto día de inmersión muestran un aumento con respecto al primer día, siendo también los últimos tubos los de mayor velocidad.

Los valores referentes a los 15 días presentaron velocidades de corrosión altas para todos los puntos, donde los tubos 1 y 7 fueron los sistemas con mayor velocidad de corrosión.

Los índices de localización, obtenidos de igual manera a los calculados en el medio seco, a los 15 días de inmersión son mostrados en la siguiente tabla:

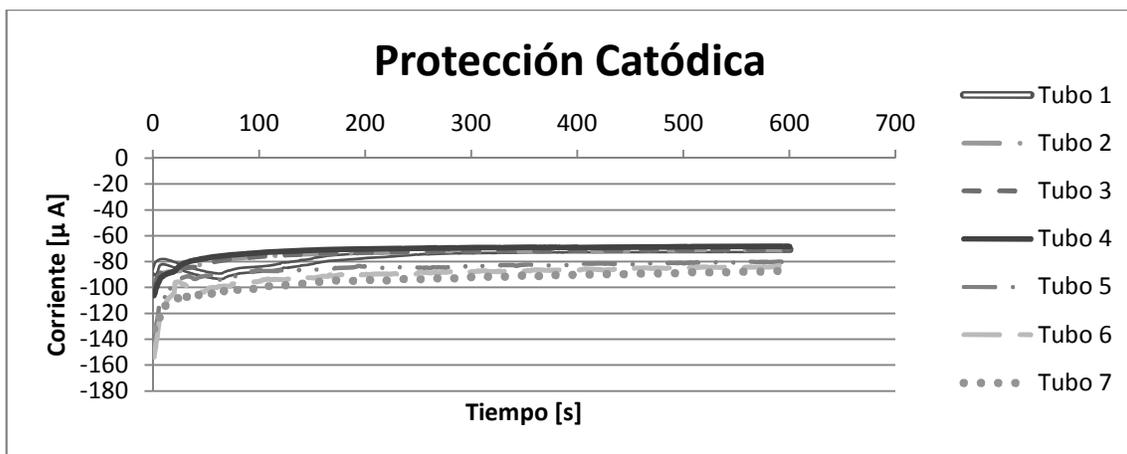
Tabla 3.6 Índices de localización a los 15 días de inmersión.

Tubos	Índice de localización.	Tipo de corrosión.
1	0.147109758	Localizada
2	0.064286314	Mixta
3	0.091937268	Mixta
4	0.062762981	Mixta
5	0.085396982	Mixta
6	0.059189221	Mixta
7	0.059552884	Mixta

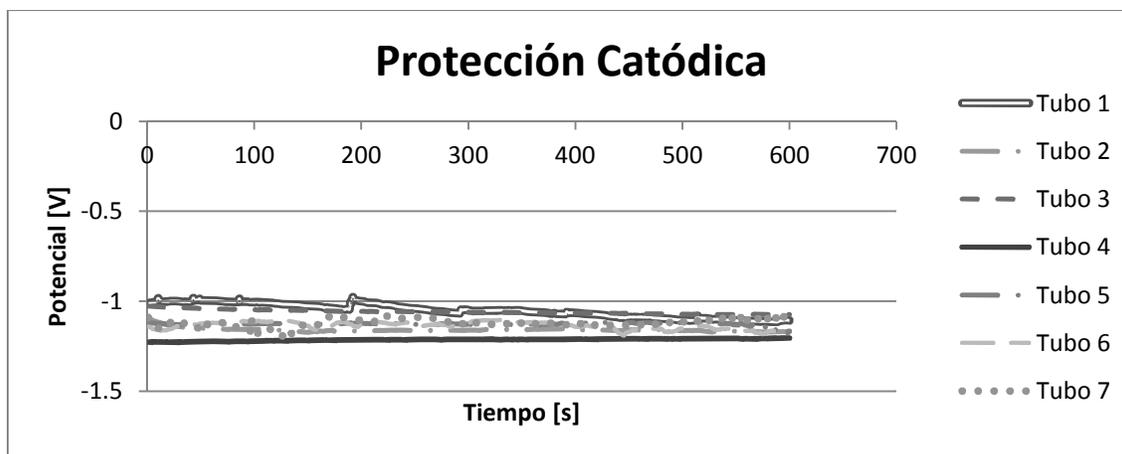
En la tabla, se observa que el tubo 1 presenta corrosión localizada mientras que los otros tubos, poseen corrosión mixta, lo cual es consistente con los resultados mostrados por las gráficas 3.24 y 3.25.

3.2.3 Protección catódica

Por medio de un rectificador industrial de corriente y voltaje se aplicó un potencial de protección de -1.0 V a todo el ducto de acero, el cual contaba con un tiempo de 20 días de inmersión en cloruro de sodio. Los resultados obtenidos son los siguientes:



Gráfica 3.27 Corriente vs tiempo. 20 días de inmersión con protección catódica de -1 [V].



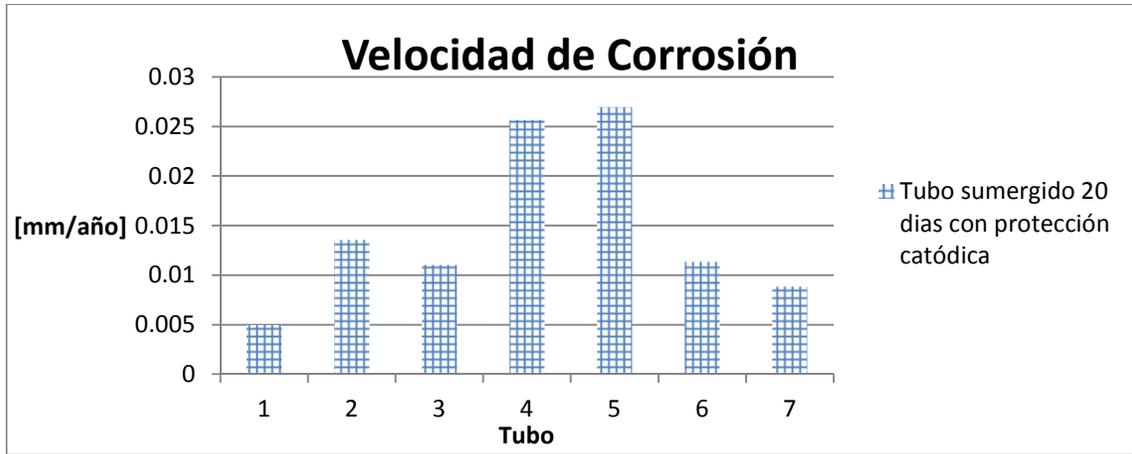
Gráfica 3.28 Potencial vs tiempo. 20 días de inmersión con protección catódica de -1 [V].

Las corrientes y los voltajes, en las gráficas 3.27 y 3.28, muestran una tendencia constante y poseen valores más negativos en comparación a los obtenidos previamente. Como era esperado, los potenciales registrados oscilan alrededor del criterio de protección impuesto, siendo el de -1.0 V el del primer tubo por haber tenido la conexión eléctrica inmediata. El hecho de que los potenciales hayan cambiado no sólo en función del tubo medido sino también en función del tiempo, revela que el rectificador usado no mantiene el mismo nivel de salida de voltaje entre cada medición, ya que en ocasiones el potencial llegó a alcanzar valores hasta de -1.2 V. Lo importante de estos resultados es el hecho de comprobar otra vez que el equipo electroquímico utilizado registró esas diferencias de potencial en función de la distancia de los distintos tubos medidos. Esos valores de potencial medidos coincidían con los indicados por el equipo en el medidor de voltaje del rectificador. Por lo anterior, la técnica de ruido electroquímico es capaz de detectar cualquier cambio electroquímico en función de la distancia de trabajo hasta 60 cm de distancia respecto a la conexión eléctrica inicial (primer tubo).

Tal y como también era esperado, las corrientes de salida se abatieron notablemente (gráfica 3.28) desde el hecho que la polarización de -1.0 V representa un criterio de protección del ducto de acero contra el proceso de corrosión. Nuevamente, las diferencias de las corrientes registradas estuvieron en función de la variación del voltaje aplicado.⁵⁰

Comprobando la disminución en la velocidad de corrosión de cada uno de los tubos de medición, la gráfica 3.29 muestra los resultados obtenidos.

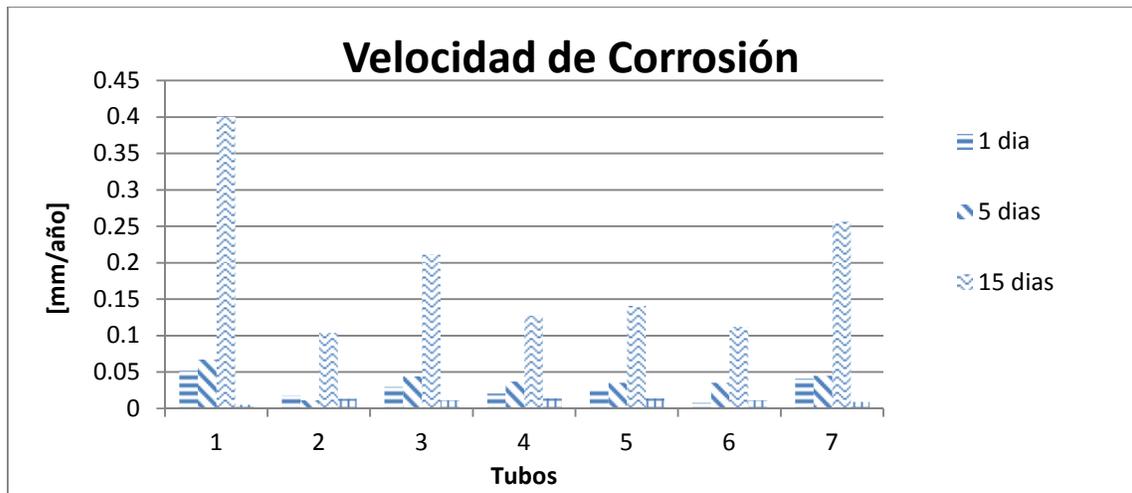
⁵⁰ Véase: Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*, P. 87.



Gráfica 3.29 Velocidad de corrosión. Tubo sumergido 22 días y protegido catódicamente.

En la gráfica anterior se observa efectivamente que las velocidades de corrosión obtenidas para todos los casos fueron muy bajas comparadas a las calculadas sin protección catódica. Los tubos 4 y 5 registraron las velocidades de corrosión más altas las cuales corresponden efectivamente a las muestras con mayores salidas de corriente.

A manera de comparación, la gráfica siguiente muestra las velocidades de corrosión sin y con polarización del ducto.



Gráfica 3.30 Comparación entre las velocidades de corrosión.

Esta gráfica muestra que las velocidades de corrosión son muy grandes cuando no es aplicado el criterio de protección catódica. Después de 20 días de inmersión del ducto en cloruro de sodio, por medio de la protección catódica, se logró reducir la velocidad de

corrosión en los puntos de análisis. Por lo tanto se concluye que la técnica de ruido electroquímico es lo suficientemente sensible para verificar el funcionamiento adecuado del criterio de protección catódica cuando ésta se aplica en diferentes puntos de medida de un ducto tomando como referencia de contacto eléctrico el tubo 1.

3.3 Resistencia a la polarización.

Con el mismo objetivo de determinar si la técnica de resistencia a la polarización era capaz de proporcionar evaluaciones precisas de las celdas electroquímicas (tubos) en función de la distancia, se realizaron pruebas de esta técnica en cada tubo. Desafortunadamente a partir del segundo tubo, no fue posible obtener resultados estables ni reproducibles, por lo que la distancia si limitó la aplicación de esta técnica en la evaluación de la velocidad de corrosión. Por lo anterior, sólo se presentan los resultados obtenidos para el segundo tubo.

La medición se aplicó en diferentes voltajes para polarizar el metal gradualmente. Los resultados obtenidos durante el periodo de experimentación realizado en el medio seco y medio húmedo son mostrados a continuación.

Tabla 3.7 Velocidades de corrosión pertenecientes al medio seco.

Voltaje [mV]	R_p [Ω*cm²]	i_{corr} [cm/s]	V_{corr} [mm/año]
10	7160.33	1.33508E-10	0.042103163
20	7602.835	1.25738E-10	0.039652648
30	8865.825	1.07826E-10	0.03400389
40	8916.435	1.07214E-10	0.033810883
50	9297.965	1.02814E-10	0.032423497
60	9278.085	1.03035E-10	0.03249297
70	9299.185	1.02801E-10	0.032419243
80	9421.775	1.01463E-10	0.031997425
90	9540.09	1.00205E-10	0.031600597

Tabla 3.8 Velocidades de corrosión pertenecientes al medio húmedo.

Voltaje [mV]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	i_{corr} [cm/s]	V_{corr} [mm/año]
10	441.5365	2.16508E-09	0.682780566
20	440.911	2.16815E-09	0.683749195
30	342.621	2.79015E-09	0.879900944
40	266.8175	3.58284E-09	1.12988294
50	278.3235	3.43472E-09	1.083173147
60	286.7495	3.33379E-09	1.051344611
70	291.2105	3.28272E-09	1.035239256
80	299.1145	3.19598E-09	1.007883407
90	307.276	3.11109E-09	0.981113206

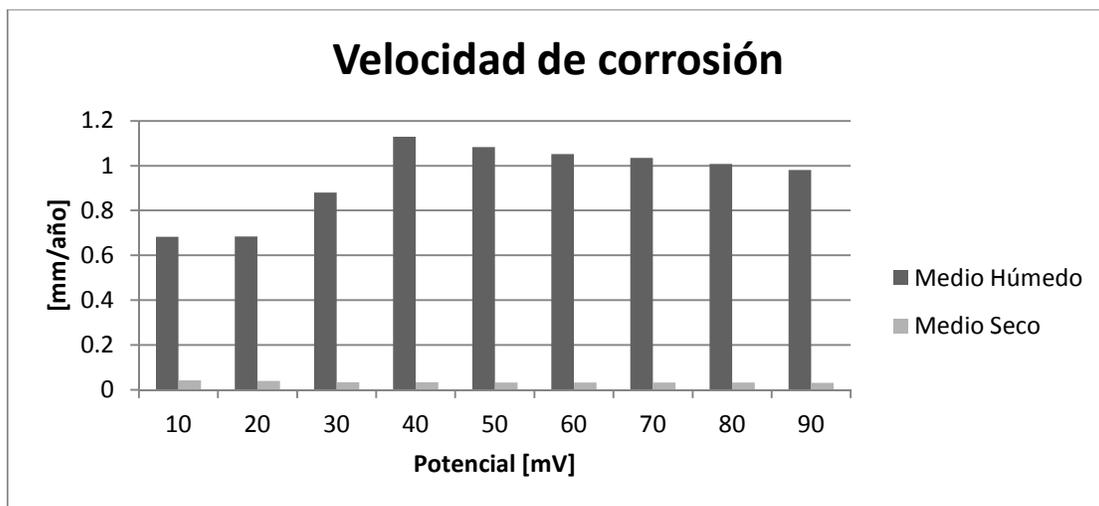
Los valores de la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión para ambos medios fueron obtenidos, utilizando el valor registrado de la R_p en la prueba, de la siguiente forma:

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} * \frac{1 [C]}{1 [A \cdot s]} * \frac{1 eq}{96500 [C]} * \frac{1 mol Fe}{2 eq} * \frac{55.847 [g]}{1 mol Fe} * \frac{1 [cm^3]}{7.87 g} = \frac{cm}{s}$$

Entonces para obtener las unidades de [mm/año], tenemos:

$$V_{corr} = i_{corr} \frac{cm}{s} * \frac{10 [mm]}{1 [cm]} * \frac{31536000 [s]}{1 año} = \frac{mm}{año}$$

Por último, las velocidades de corrosión de cada medio en diferentes voltajes de polarización, quedaron comparadas como muestra la gráfica siguiente:



Gráfica 3.31 Velocidades de corrosión para los medio húmedo y seco, por medio de la técnica R_p .

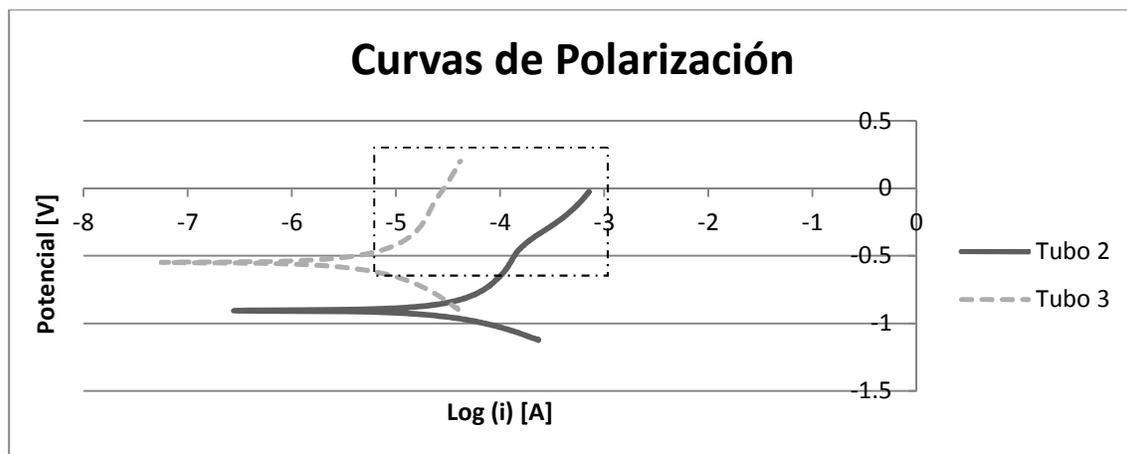
Se observa en la gráfica anterior que las velocidades de corrosión fueron muy grandes en el medio húmedo en comparación con el medio seco, tal y como ya se demostró previamente. Se puede apreciar que estas velocidades de corrosión están por encima de las obtenidas por ruido electroquímico (gráfica 3.26), lo que indica que aún cuando se polariza el sistema con ± 10 mV, se induce un cambio electroquímico que sobreestima la velocidad de corrosión. Se parte del hecho que los resultados obtenidos con resistencia a la polarización son sobrestimados ya que ruido electroquímico obtiene mediciones sin perturbación alguna, lo que indica que las variaciones de potencial y corriente se obtienen en el potencial de circuito abierto, lo que corresponde a las condiciones in situ.

3.4 Curvas de polarización.

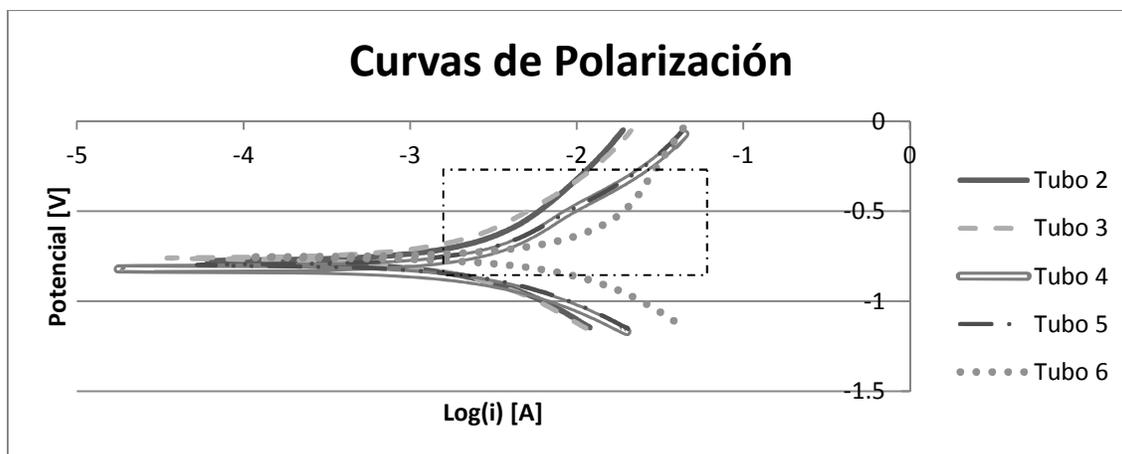
La técnica de curvas de polarización se llevó a cabo en ambos medios, pero en el medio seco esta prueba se vio sumamente limitada para en su estudio.

En el medio seco la prueba de curvas de polarización sólo se pudo aplicar al tubo 2 y tubo 3 debido a la nula respuesta en los demás tubos encontrados a distancias más lejanas del tubo 1, el cual era el punto de referencia. En el medio húmedo solo se pudo aplicar la prueba hasta el tubo 6.

Con los valores obtenidos durante la experimentación, se obtuvieron las siguientes gráficas:



Gráfica 3.32 Curvas de polarización en el medio seco.



Gráfica 3.33 Curvas de polarización en el medio húmedo.

En las curvas de polarización referentes al medio seco, se observa una densidad de corriente mayor en comparación con la curva del tubo 3. Esto es causado por la diferencia de distancias entre estos puntos respecto al punto de referencia. El tubo 2 al estar más cerca registra más directamente la salida de corriente que el tubo 3. El comportamiento obtenido indica que con la polarización empleada se favorece la formación de una incipiente capa pasiva en la zona anódica (recuadro negro). Ésta es más evidente en el tubo 2 que en el 3 por las condiciones ya mencionadas.

Por otro lado, las gráficas obtenidas en medio húmedo muestran un comportamiento similar entre cada una de ellas. Las curvas referentes a los tubos 4, 5 y 6 presentan una densidad de corriente mayor a los tubos 2 y 3. Aunque los tubos 4, 5 y 6 se encuentran más alejados del punto de referencia, el aumento de su densidad de corriente posiblemente se debe al acumulamiento de salmuera en el interior del tubo de acero, con lo que la velocidad de corrosión se vio favorecida por el contacto interior de agua y exterior de cloruro de sodio en estos puntos. De igual forma se aprecia esta zona de pasivación tenue en todos los casos, siendo más pronunciada para el tubo 6.

Capítulo IV. Conclusiones.

1. Por medio del estudio metalográfico y por la espectroscopia de emisión atómica por chispa realizados al electrodo de trabajo, se demostró que el material del electrodo de trabajo es un acero con un porcentaje aproximado de 0.3% de carbono constituido por Perlita y Ferrita siendo un acero de grado API 5L X70.
2. Con base en los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico se demostró que las mediciones realizadas son sensibles de monitorear la respuesta electroquímica en función de la distancia aún a 60 cm de separación lineal respecto al tubo de referencia. Sin embargo, se obtuvo un pobre análisis de las medidas obtenidas cuando se realizan medidas radiales del ducto, con lo que representa una limitación de la técnica empleada.
3. La presencia simultánea de distintas celdas de trabajo a lo largo del ducto en largos periodos de inmersión puntual induce a sincronizar el comportamiento electroquímico entre ellas, produciendo un comportamiento similar del proceso de corrosión. Esta sincronización abate las velocidades de corrosión generando un deterioro menor de todo el ducto por corrosión general. Sin embargo, la presencia de varias celdas simultáneas induce el ataque por corrosión por picadura lo que representa un mayor riesgo en el ducto.
4. La valoración del deterioro del ducto cuando éste se encuentra completamente sumergido en medio salino, genera un tipo de corrosión mixta que con el paso del tiempo tiende a ser de tipo general. Por lo anterior, es preferible tener un ducto completamente expuesto al medio agresivo que tener partes aisladas (diversas celdas electroquímicas) a lo largo del material. Sin embargo, la velocidad de corrosión obtenida en medio húmedo es notablemente mayor que en medio seco.
5. La técnica de corriente directa, resistencia a la polarización (R_p), demostró no tener sensibilidad suficiente para obtener medidas electroquímicas en función de la distancia, por lo que no se recomienda aplicarse en grandes estructuras metálicas. Además se obtuvo que esta técnica induce modificaciones superficiales que pueden sobreestimar los parámetros electroquímicos como velocidad de corrosión.
6. La prueba de curvas de polarización demostró poseer mayor sensibilidad que la técnica de R_p debido a las altas polarizaciones empleadas. Sin embargo, ésta también se ve afectada en función de la distancia, obteniendo menores detalles electroquímicos a lo largo del barrido potenciodinámico sobre todo si el exterior del tubo se encuentra seco. En condiciones de humedad se obtienen valoraciones similares en todos los casos, con lo que su aplicación aporta detalles electroquímicos relevantes hasta cierta distancia de trabajo.

Bibliografía.

- Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*, CINVESTAV- Universidad Autónoma de Baja California, 2008.
- Andrade Ma. Carmen, *Corrosión y protección metálicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1991.
- Genescá LLongueras Juan, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Facultad de Química, UNAM, 2002.
- Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre II*, Fondo de Cultura Económica, México, 1997.
- Javier Ávila, Joan Genescá, *Más allá de la herrumbre I*, Fondo de Cultura Económica, México, 1996.
- González Fernández José, *Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas Madrid, 1989.
- Einar Mattson, *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, Ellis Horwood Limited, England, 1989.
- Fontana Mars, Greene Norbert D., *Corrosion engineering*, McGraw- Hill, The United States of America, 1967.
- Bardal Einar, *Corrosion and protection*, Springer, 2003.
- Schweitzer Philip A., *Fundamentals of corrosion, mechanisms, causes, and preventative methods*, Taylor and Francis group, 2010.
- Schweitzer Philip A., *What every engineer should know about corrosion*, Marcel Dekker INC., 1987.
- Callister William D., *Ciencia e ingeniería de los materiales*, editorial Reverté, México.
- *ASM Handbook Metallography and Microstructures*, vol. 9, ASM INTERNATIONAL, 2004.

- *ASM handbook Properties and Selections: Irons, Steels and High Performance Alloys*, vol. 1, ASM INTERNATIONAL, 2004.
- Plieth Waldfried, *Electrochemistry for material science*, ELSEVIER, 2008.
- Dieter George, *Mechanical metallurgy*, McGraw-Hill, 1988.
- Ashby Michael, Jones David, *Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing and design*, Butterworth Heinemann, 1999.
- Raymond Chang, *Química General*, 7th edición, McGraw-Hill, 2002

Tesis.

- Jesús Asunción Brito Pérez, *Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable*, México, 2011.
- Rodolfo Martínez Diego, *Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable*, México, 2011.

Sitios en internet.

- http://www.pemex.com/informes/pdfs/descargas/pemex_irs_completo_2011.pdf