



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.



PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS DE SACRIFICIO EN UN PROTOTIPO DE INTERCAMBIADOR DE CALOR

**Tesis que como requisito para obtener el grado de Máster
en Ciencias en Materiales presenta:**

Ing. Miriam Terrazas Guzmán

Director de tesis:

M.C. Adán Borunda Terrazas

Chihuahua, Chih., a 19 de Julio de 2012

AGRADECIMIENTOS

Gracias al CIMAV por abrirme las puertas de sus aulas y laboratorios donde el saber y el conocimiento fluyen sin detenerse.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por apoyar en la formación académica de un miembro más de la comunidad científica nacional.

A todos los Másters y Doctores que compartieron sus conocimientos conmigo y mis compañeros, enseñándonos las maravillas de las ciencias en materiales.

A mi director de tesis, compañero y amigo, M.C. Adán Borunda Terrazas. Gracias por su paciencia, por su apoyo, sus comentarios acertados y sabios consejos. Por todo el tiempo invertido en este proyecto.

A los miembros del departamento de corrosión y protección, los presentes y ausentes.

A los compañeros y amigos, los que estuvieron y los que están. Por todos los momentos compartidos.

A Gaby, Marisol, Tavo, Adrian. Siempre han creído en mí, como yo creo en ustedes.

A mis padres Bruno y Esperanza, mis hermanas Isa y Fabi, y mis sobrinos José Luis y Andrea. Por ser los pilares de mi vida.

A Abraham, por todo tu apoyo, tu comprensión, por tu fe en mí.

Y principalmente a Dios.

CONTENIDO

Agradecimientos	I
Resumen.....	1
Summary	1
Introducción	2
Capítulo I. Antecedentes teóricos	9
I.1. ¿Qué es la corrosión?	9
I.2. Celdas de corrosión.....	9
I.3. Serie electroquímica y serie galvánica.	12
I.4. Diagramas de Pourbaix.	15
I.5. Tipos de corrosión.....	18
I.5.1. Corrosión uniforme, o ataque generalizado.	19
I.5.2. Corrosión galvánica, o bimetálica.	19
I.5.3. Corrosión por hendiduras.	20
I.5.4. Corrosión por picaduras.....	20
I.5.5. Corrosión intergranular.....	20
I.5.6. Corrosión por ataque selectivo.	21
I.5.7. Corrosión por erosión.	21
I.5.8. Corrosión bajo tensión.	22
I.6. Métodos de protección	22
I.6.1. Selección del material de construcción.....	22
I.6.2. Alteración del medio.....	23
I.6.3. Diseño.....	24
I.6.4. Protección catódica.....	25
I.6.5. Protección anódica.....	26
I.6.6. Recubrimientos anticorrosivos.....	26

I.7. Protección catódica.....	30
I.7.1. Protección catódica por corriente impresa.....	32
I.7.2. Protección catódica por ánodos de sacrificio	34
I.7.3. Ley de Ohm.....	37
I.7.4. Leyes de la electroquímica de Faraday	37
I.7.5. Diseño de un sistema de protección catódica (30; 31)	39
Capítulo II. Desarrollo Experimental	43
II.1. Prototipo de intercambiador de calor.....	43
II.2. Montaje del prototipo.....	48
II.3. Pruebas electroquímicas.....	51
II.3.1. Pruebas en condiciones estáticas.	51
II.3.2. Medición de corriente de protección.....	52
II.3.3. Medición de potenciales en condiciones dinámicas.....	53
II.3.4. Curvas de Polarización.	55
II.3.5. Ruido electroquímico.	57
II.3.6. Pruebas adicionales.....	58
II.4. Diseño del Sistema de Protección Catódica.....	58
II.4.1. Área del acero a proteger.	59
II.4.2. Densidad de corriente catódica de protección	59
II.4.3. Peso y cantidad de ánodos.....	60
II.4.4. Resistencia del ánodo.....	61
II.4.5. Corriente de descarga del ánodo	62
II.4.6. Vida útil del ánodo	62
II.4.7. Número de ánodos.....	63
Capítulo III. Resultados y análisis de resultados	64
III.1. Análisis del agua de enfriamiento	64
III.2. Composición química del Acero y del Magnesio.....	64
III.3. Distribución de potenciales en condiciones estáticas.....	66
III.4. Medición de la corriente de protección.....	70
III.5. Medición de potenciales en condiciones dinámicas.....	71
III.6. Curvas de polarización.	76
III.7. Ruido Electroquímico.	78

III.8. Apertura del intercambiador de calor.....	80
III.9. Velocidad de corrosión.....	84
Capítulo IV. Conclusiones y recomendaciones.....	87
IV.1. Conclusiones.	87
IV.2. Recomendaciones.....	88
Referencias.....	Error! Bookmark not defined.

RESUMEN

La corrosión es un problema presente en todos los sectores de la industria, causando pérdidas de miles de millones cada año, y afectando tanto al gobierno como a los sectores industriales y particulares. La protección catódica es un método efectivo de protección contra la corrosión que sin embargo no siempre se aplica adecuadamente.

En el presente trabajo se diseñó un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio de Mg para proteger un prototipo de intercambiador de calor de carcasa y tubos a nivel laboratorio construido para tal efecto, que permite simular condiciones cercanas a aquellas a las que se someten los intercambiadores en las diferentes industrias del país.

Se emplearon técnicas electroquímicas de Medición de Potenciales, Curvas de Polarización y Ruido Electroquímico para comprobar la efectividad del sistema. Se caracterizaron los materiales y el medio de experimentación (electrolito).

Al término del periodo de prueba se comprobó que el sistema de protección catódica fue efectivo para proteger adecuadamente el intercambiador de calor. Las técnicas electroquímicas probaron ser herramientas efectivas en el diseño del sistema de protección.

SUMMARY

The problem of corrosion is present in all industry sectors, causing lose of billions of dollars every year, and affecting not only industry, but governments and particular users too. Cathodic protection is an effective method of corrosion protection that nevertheless is not applied correctly in all cases.

For the present work a cathodic protection system with sacrificial anodes was designed to protect a shell and tube heat exchanger laboratory prototype specifically constructed with this aim. This prototype allows simulating conditions as close as possible to those seen in different industrial sectors in the country.

Electrochemical techniques such as Potential Measurement, Polarization Curves and Electrochemical Noise were used to determine cathodic protection system efficiency. Working materials and experiment media (electrolyte) were characterized.

At the end of test period it could be demonstrated that cathodic protection system supplied effective protection to the heat exchanger. Electrochemical techniques proved to be efficient tools in cathodic protection system design.

INTRODUCCIÓN

Cada año se pierden billones de dólares en el manejo y control de la corrosión en todos los sectores de la industria, comercio y gobierno, incluyendo pérdidas directas de material, fallas en los equipos, y paros de producción. Existen varios estudios realizados en diferentes países, enfocados en atraer la atención de las industrias y el gobierno en cuanto a los problemas que representa la corrosión, los gastos incurridos debido a ésta, y las formas de evitarla y reducir los costos.

El primero de estos estudios fue realizado en 1949 por H.H. Uhlig, en los Estados Unidos. En la década de los 70's se hicieron varios estudios en E.U, Japón y Reino Unido, siendo el más conocido éste último, realizado por T.P. Hoar (1). En él estudia los gastos en que incurren las compañías en el Reino Unido debido a problemas de corrosión, estimando un costo total de £ 1365 millones de libras, mientras que si se hubiesen aplicado correctamente los conocimientos existentes hasta esa época, se podrían haber ahorrado hasta £ 310 millones de libras. Otros dos estudios se llevaron a cabo en Australia (1983) y Kuwait (1995) (2).

En general, estos estudios muestran que el gasto en que incurrieron estas naciones varía entre 1,5% y 5,2% del PIB de cada país (2). Feliú Mata et al. (3) indican que las pérdidas o costes directos de la corrosión y protección oscilan en muchos países entre el 1,25% y el 3,5% del PIB.

El estudio más reciente fue realizado en 2001 en los Estados Unidos. Éste proyecto fue fundado y patrocinado por la Oficina de Desarrollo e Investigación en Infraestructura de la Administración Federal de Autopistas (Departamento de Transporte) de los Estados Unidos. CC Technologies Laboratories Inc, fue la empresa encargada de ejecutar el proyecto, con la ayuda de 14 autores de diferentes disciplinas, y la cooperación de NACE International.

Tras analizar 26 sectores industriales divididos en 6 categorías, se estimó que los costos directos debidos a la corrosión son de \$276 billones de dólares al año, alrededor del 3.1% del PIB de los E.U. Los costos indirectos son aproximadamente iguales, por lo que el costo total puede llegar a ser de hasta el 6% del PIB (4).

En este estudio también se muestran los gastos incurridos por sector industrial como se puede observar en la figura 1.

Costos de corrosión
En las categorías de la industria analizadas
en el presente estudio (\$137.9 billones de dólares)

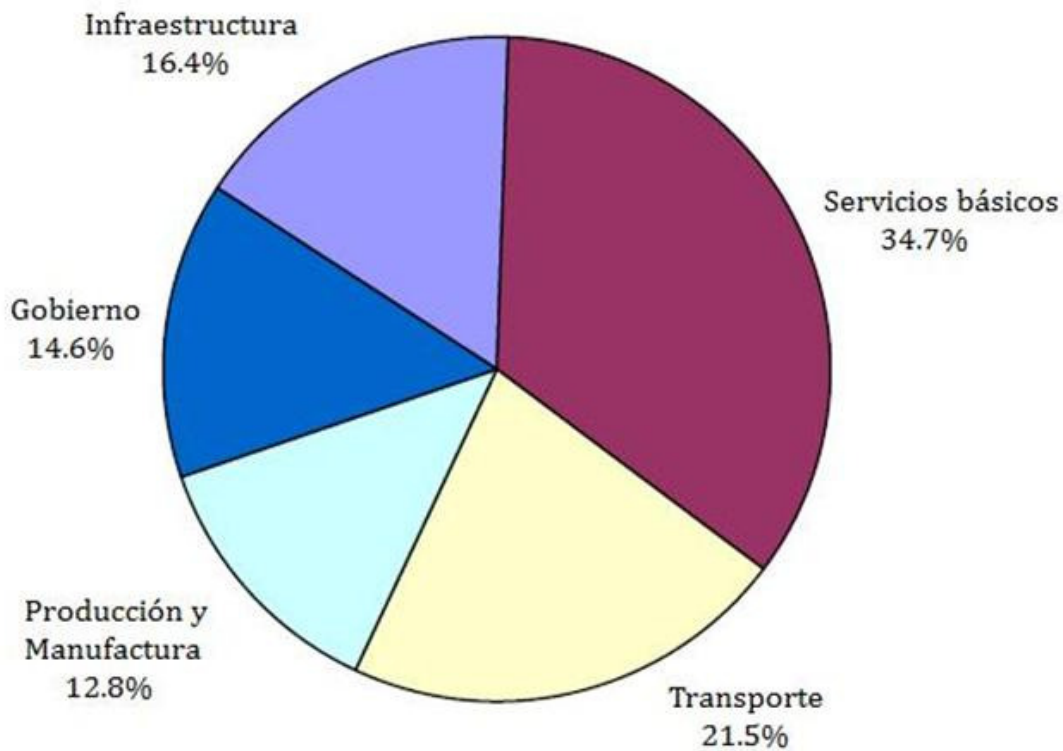


Fig. 1. Contribución porcentual en los costos totales de corrosión en las 6 categorías industriales (4).

El mismo estudio muestra el costo relacionado con el control de la corrosión mediante técnicas de protección y prevención. La tabla 1 muestra un resumen del costo anual en métodos de control de la corrosión (4)

Tabla 1. Costo anual en métodos de control de la corrosión.

Materiales y servicios	Rango	Costo promedio	
	(Billones de dólares)	(Billones de dls.)	(%)
Recubrimientos			
Orgánicos	40.2 – 174.2	107.2	88.3
Inorgánicos	1.4	1.4	1.2
Metales y sus aleaciones	7.7	7.7	6.3
Inhibidores de corrosión	1.1	1.1	0.9
Polímeros	1.8	1.8	1.5
Protección Catódica y Anódica	0.73 – 1.22	0.98	0.8
Servicios	1.2	1.2	1.0
Investigación y desarrollo	0.020	0.020	<0.1
Educación y entrenamiento	0.01	0.01	<0.1
TOTAL	\$54.16 - \$188.65	\$121.41	100%

Los intercambiadores de calor de casco y tubos son ampliamente usados en las diferentes ramas de la industria (figura 2). Uno de los fluidos circula por el interior de los tubos, mientras el otro se hace pasar a través del casco y sobre el exterior de los tubos (5).

Debido a que la mayoría de las aleaciones resistentes a la corrosión son más caras que los materiales ordinarios de construcción, el fluido corrosivo viajará dentro de los tubos, de esta manera la carcasa puede ser de un material con menor resistencia a la corrosión. (6).

Cuando estos intercambiadores emplean agua como medio de enfriamiento, se debe tener en cuenta que la corrosividad en ésta varía dependiendo del contenido de oxígeno, dureza, contenido de cloruros, sulfuros, y muchos otros factores. Los materiales usados en la construcción de los intercambiadores son muy variados. Los mas empleados son el hierro colado, acero, y acero galvanizado. También se emplea el cobre, el latón, aluminio, algunos aceros inoxidable, Monel y cuproníquel, cuando se tienen factores como la temperatura, contaminación o una vida de servicio más larga (7).

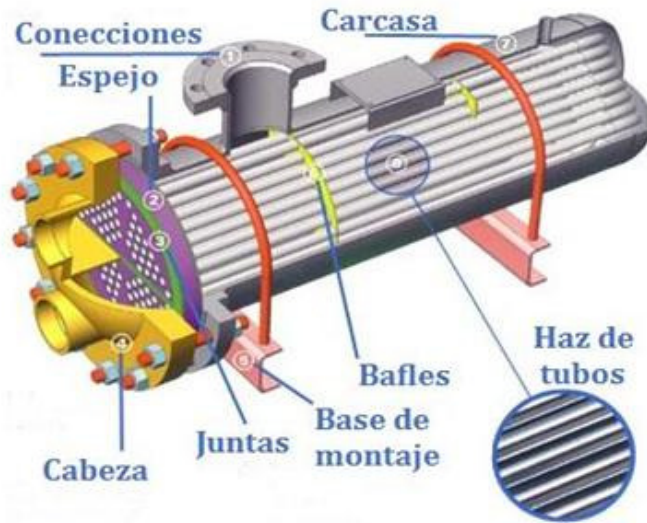


Fig. 2. Esquema de un intercambiador de calor de carcasa y tubos (8).

Existen varias formas de prevenir y reducir la presencia de la corrosión en las estructuras metálicas. Los cinco métodos principales son:

- Selección del material.
- Alteración del medio y uso de inhibidores de corrosión.
- Diseño.
- Protección catódica y protección anódica.
- Recubrimientos.

Por lo general la elección del mejor método se basa en las consideraciones económicas, aunque en muchos casos también influyen aspectos como la apariencia, el medio ambiente y la seguridad. Por lo común se emplean dos o más de éstos métodos al mismo tiempo (7; 9).

La protección catódica es uno de los métodos más difundidos para la prevención de la corrosión, y ayuda a aumentar la vida de servicio de tuberías enterradas, tanques de agua, estructuras costeras, cascos de naves, tanques de agua, intercambiadores de calor, y de casi cualquier estructura metálica expuesta a un ambiente agresivo (10).

Sus orígenes se remontan a 1824, cuando Sir Humphry Davy, por encargo de la marina británica, realizó varios experimentos para proteger contra la corrosión el

cobre empleado en los buques de guerra. Es el primero que menciona la posibilidad de proteger un material mediante la polarización, volviéndolo más negativo. En sus experimentos utilizó varias piezas de cobre, soldando sobre ellas piezas de estaño, zinc y acero, y sumergiéndolas durante diferentes periodos de tiempo en agua de mar, encontrando que el cobre siempre era protegido por estos metales en mayor o menor medida (11).

Morgan (12) menciona que se pueden emplear ánodos galvánicos en la protección de las cámaras de retorno de agua de los condensadores e intercambiadores, extendiéndose la protección un poco más allá de la cámara y protegiendo cierta parte de los tubos. Huck (13) habla del empleo de la protección catódica con el mismo propósito en una planta de energía, pero empleando un sistema de corriente impresa con un electrodo de referencia fijo.

Gurrappa (14) explica el funcionamiento de los sistemas de protección catódica para ser empleados en cualquier sistema de enfriamiento por agua, incluyendo tuberías, intercambiadores de calor y torres de enfriamiento. Menciona el uso de ánodos de sacrificio de Magnesio, Zinc, Aluminio, y sus aleaciones, entre otros.

El material más usado como ánodo de sacrificio en la industria de la generación de energía es el magnesio, que se puede encontrar comercialmente en lingotes de diferentes formas y tamaños. Su limitante es la poca diferencia de potencial entre el acero y el magnesio (15).

De acuerdo con el estudio de la Administración Federal de Carreteras (4) mencionado anteriormente los ánodos de sacrificio, principalmente los de magnesio, representan el mayor volumen en cuanto a costos de corrosión debidos a la protección catódica, ascendiendo a un total de \$60 millones de dólares. En total, el valor total de los costos debidos a la protección catódica y anódica asciende a los 2.2 billones de dólares anuales.

En el presente trabajo se diseñó un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio para proteger un prototipo de intercambiador de calor simulando las condiciones de trabajo de un intercambiador industrial.

En el intercambiador de calor industrial en el cual se basó el diseño del prototipo circula gas de síntesis en el flujo interno de los tubos, mientras que en la parte de la carcasa circula agua proveniente de dos torres de enfriamiento..

Para la fabricación del prototipo se utilizó un cilindro para gas LP de acero al carbono, con capacidad de 30 kg de gas, como carcasa. Para la tubería se emplearon tubos de acero con un contenido promedio de carbono de 0.07% en peso.

Para simular las condiciones de trabajo en la industria se empleó agua de una torre de enfriamiento de la planta termoeléctrica Francisco Villa, ubicada en Cd. Delicias, Chih.

Se emplearon ánodos de magnesio que se tenían en existencia en el laboratorio de corrosión y protección. Estos ánodos son de alto potencial (1.75 V), y aunque se emplean principalmente en medios altamente resistivos, su uso no está limitado solo a estos ambientes, siendo factible emplearlos en medios con resistividad media a baja.

Los objetivos del presente trabajo fueron:

- Diseñar un sistema de protección catódica, que incluya el análisis de las condiciones necesarias para el buen funcionamiento de éste:
 - Corriente de protección requerida.
 - Selección de los ánodos apropiados, número, tamaño y geometría de los ánodos.
 - Cálculo de la vida útil de los ánodos en función de la corriente y el área a proteger.
- Construir un prototipo de intercambiador de calor a nivel laboratorio, para poder reproducir en la medida de lo posible las condiciones de trabajo de un intercambiador industrial. Estudiar la efectividad del sistema de protección catódica una vez instalado en el prototipo.
- Monitoreo de potenciales del sistema de protección catódica.
- Aplicar las técnicas electroquímicas de curvas de polarización y ruido electroquímico como herramientas auxiliares en la determinación de la efectividad del sistema de protección catódica.
- Analizar las condiciones iniciales y finales de los ánodos empleados y del intercambiador de calor.

En el capítulo 1 se revisan de forma general el concepto de corrosión, los principios electroquímicos de la corrosión y las bases teóricas que nos permiten comprender la técnica de protección catódica, los diferentes tipos de corrosión y métodos para evitarla o reducirla.

El capítulo 2 se revisan los materiales y métodos empleados para desarrollar la tesis. Se revisa el proceso seguido para construir el prototipo de intercambiador de calor, el montaje del sistema de enfriamiento y el desarrollo del sistema de protección catódica.

En el capítulo 3 se revisan los resultados obtenidos tras la experimentación. Se incluyen las gráficas, tablas y resultados, así como la información generada.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones a las que se llegó después de analizar la información presentada en el capítulo 3, de acuerdo con los objetivos de la tesis.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES TEÓRICOS

I.1. ¿QUÉ ES LA CORROSIÓN?

La corrosión es la tendencia natural que presentan todos los metales a regresar a su estado oxidado, que es la forma más estable en que estos materiales se presentan en la naturaleza. Diariamente se consumen cantidades grandiosas de energía para extraer los metales a partir de sus minerales, pero en el momento en que el metal puro entra en contacto con el medio ambiente, comienza su tendencia a oxidarse.

Se la puede definir como la degradación y destrucción de un material metálico por su reacción química con el medio ambiente. Las reacciones de corrosión son reacciones de oxidación/reducción que ocurren en una celda de corrosión. Las celdas de corrosión se forman cuando existe una pequeña diferencia de potencial entre una y otra área de la superficie metálica. La diferencia de potencial da como resultado el flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo (13).

I.2. CELDAS DE CORROSIÓN.

En una celda de corrosión existen 4 elementos principales (16):

- Una zona anódica (ánodo)
- Una zona catódica (cátodo)
- Un medio conductor de iones (electrolito)
- Una unión eléctrica entre el cátodo y el ánodo

En la figura 1.1 se muestra un ejemplo de una celda experimental de corrosión. Esta celda consta de dos electrodos, donde uno funciona como ánodo y el otro como cátodo. Un cable metálico sirve como unión eléctrica, y los electrodos están sumergidos en un electrolito.

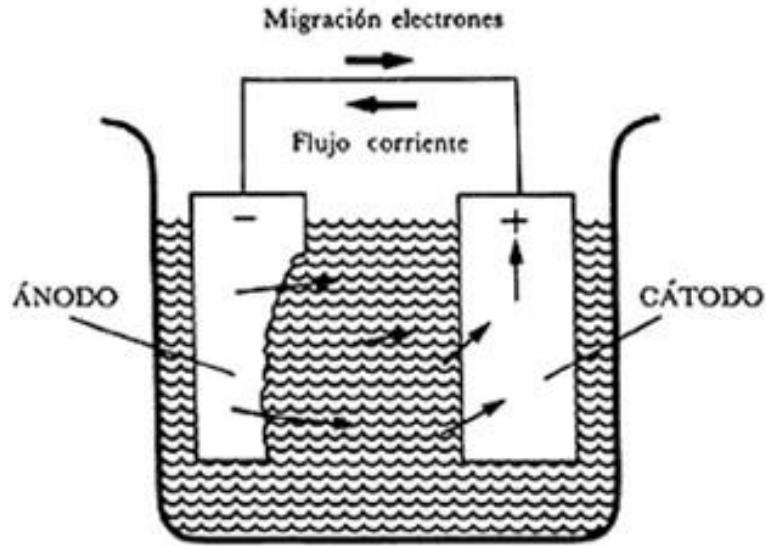


Fig. 1.1. Celda de corrosión experimental (16).

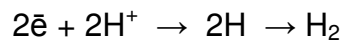
En el ánodo ocurren las reacciones de oxidación, que podemos representar de la siguiente manera:



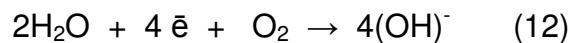
Es decir, en el ánodo los átomos metálicos pierden electrones, y entran al electrolito en forma de cationes, lo que equivale al movimiento de una corriente eléctrica del metal hacia el electrolito (Figura 1.2). Los electrones permanecen en el interior del metal, por lo que éste queda cargado negativamente.

En el cátodo ocurrirán las reacciones de reducción, representadas por la ganancia de electrones. Las dos reacciones de reducción principales son la evolución de hidrógeno y de oxígeno:

- a) Evolución de hidrógeno



- b) Evolución de oxígeno



Reacción de oxidación en el ánodo

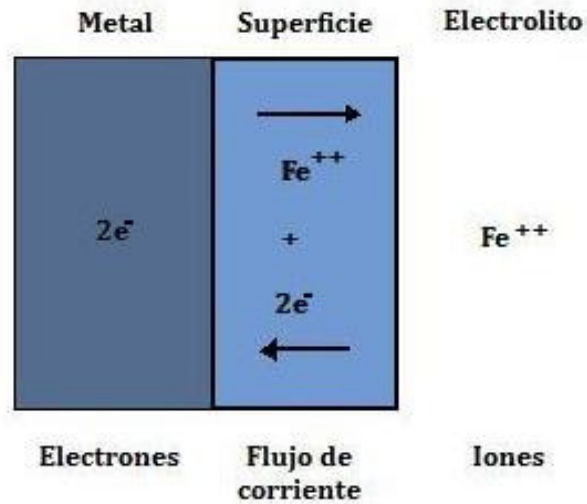


Fig 1.2. Esquema de la reacción de oxidación en la superficie metálica.

En la figura 1.3 se puede observar una celda de corrosión real, donde la reacción de oxidación del hierro ocurre en las zonas anódicas, mientras que en las zonas catódicas está ocurriendo la reacción de reducción de oxígeno. Los iones de hierro positivos, y los iones hidroxilo negativos reaccionan para formar hidróxido de hierro como producto de corrosión.

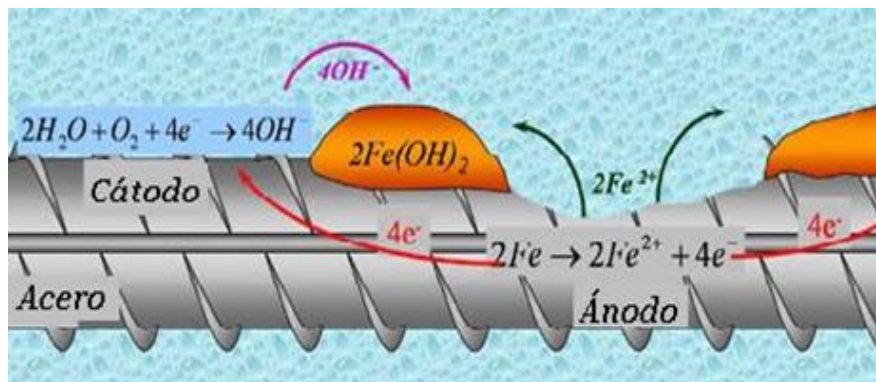


Fig. 1.3. Celda real de corrosión (17).

I.3. SERIE ELECTROQUÍMICA Y SERIE GALVÁNICA.

En el momento en que sumergimos un metal A en un electrolito, comienza a ocurrir la reacción de oxidación en las áreas anódicas de la superficie. Como se vio anteriormente, el metal adquiere una carga negativa, atrayendo a los cationes hacia su superficie. Tan pronto un átomo metálico se transforma en ion y entra al electrolito, tenderá a volver a su estado atómico. Cuantos más iones entren en la solución, mayor será esta tendencia. A la larga, el sistema alcanza un equilibrio, en donde la cantidad de electrones en el metal es igual a la cantidad de iones en la superficie. El metal ha desarrollado un potencial electroquímico (Figura 1.4.a).

Si ahora sumergimos otro metal C en el electrolito ocurrirá el mismo proceso, solo que su potencial electroquímico será diferente (Figura 1.4.b). Uniendo A y C con un conductor eléctrico, habrá un flujo de electrones desde el metal con mas cargas negativas hacia el metal con menos cargas negativas, es decir, del ánodo A al cátodo C (Figura 1.4.c). Como ahora A tiene menos cargas negativas, algunos iones se separarán de la superficie y se romperá el equilibrio, por lo que el proceso de corrosión en A continuará. Mientras tanto, en C hay un exceso de cargas negativas, por lo que habrá una mayor cantidad de iones siendo atraídos hacia su superficie, y no habrá corrosión en C (18).

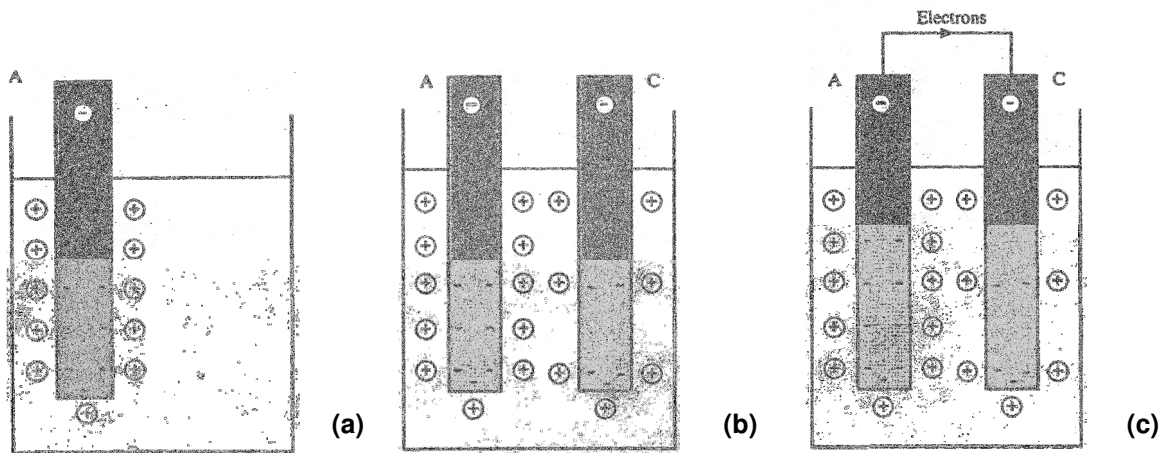


Fig. 1.4. (a) Generación de potencial en un electrodo A; (b) generación de potencial en un electrodo C, en menor medida que en A; (c) flujo de electrones del electrodo negativo al positivo.

Para formar una celda electroquímica se necesitan dos electrodos, como se vio anteriormente. Cada una de las partes de una celda se conoce como media celda. El potencial individual de cada uno de los electrodos no se puede medir tal cual, solo podemos medir la diferencia de potencial entre dos electrodos. Debido a esto se emplea un electrodo que tenga un potencial estable en condiciones estándar, como lo es el electrodo normal de hidrógeno, el cual, a una temperatura de 298°K, una atmósfera de presión y una concentración de hidrógeno 1M tiene un potencial estándar definido arbitrariamente como 0.0 V.

Si tenemos un electrolito con una concentración 1M de iones metálicos de A, a 25 °C y 1 atm de presión, es decir, en condiciones estándar, y sumergimos un electrodo de metal A en él, podemos medir su potencial con referencia al electrodo normal de hidrógeno. Si hacemos lo mismo con todos los metales, se obtiene una serie de potenciales estándar, conocida como la serie de fuerza electromotriz o serie electroquímica (Tabla 1.1).

Por lo general la serie electroquímica muestra los potenciales estándar de reducción. Mientras mas negativo sea el potencial, mayor será su tendencia a corroerse.

Tabla 1.1. Serie de fuerza electromotriz para algunos metales comunes y sus reacciones (19).

	Reacción de reducción	Potencial estándar de reducción V (ESH)
↑ Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.200
	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.987
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.788
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136
↓ Activo	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.363
	$Na^+ + e^- = Na$	-2.714
	$K^+ + e^- = K$	-2.926

Si unimos dos medias celdas para formar una celda de corrosión, la diferencia de potencial entre las dos medias celdas será la diferencia algebraica entre sus potenciales estándar medidos contra el electrodo normal de hidrógeno:

$$E = E^{\circ}_{(\text{reducción})} - E^{\circ}_{(\text{oxidación})}$$

De la tabla 1 se puede observar que, mientras más grande sea la separación de los dos metales en la serie de fuerza electromotriz, mayor será la diferencia de potencial de la celda (12).

En la vida diaria es muy difícil encontrar un metal que se encuentre en condiciones estándar como ocurre con los metales en la serie de fuerza electromotriz, además de que se emplean un sinnúmero de aleaciones que no se pueden representar en la serie electroquímica. Una pieza metálica en contacto con un electrolito cualquiera raramente alcanzará un potencial de equilibrio. El potencial generado se conoce como potencial de corrosión, y puede variar dependiendo de las condiciones del electrolito (temperatura, presión, conductividad, etc) y la aleación empleada.

Si se miden estos potenciales fuera del equilibrio, respecto a un electrodo con un potencial estable, como el electrodo de calomel, Ag/AgCl o Cu/CuSO₄, en un electrolito específico, como puede ser el agua de mar, se genera una serie galvánica. Aunque los valores no son de equilibrio, esta información es muy útil en ingeniería si se presentan las mismas condiciones. Un ejemplo de una serie galvánica se muestra en la tabla 1.2.

Como las series galvánicas representan condiciones más reales de operación, se pueden generar infinidad de ellas, variando el electrolito, la temperatura, presión, electrodos de referencia, etc.

Tabla 1.2. Serie galvánica de algunos metales y aleaciones comunes en suelos neutrales y agua (19).

Metal	Potencial V (CSC)*
Carbón, grafito, coque	+0.3
Platino	0 a -0.1
Hojuelas en el acero	-0.2
Hierro colado con alto silicio	-0.2
Cobre, latón, bronce	-0.2
Acero en concreto	-0.2
Plomo	-0.5
Hierro colado (sin grafitizar)	-0.5
Acero templado (oxidado)	-0.2 a -0.5
Acero templado (limpio y brillante)	-0.5 a -0.8
Aluminio comercial puro	-0.8
Aleación de aluminio (5% zinc)	-1.05
Zinc	-1.1
Aleación de magnesio (6% Al, 3% Zn, 0.15% Mn)	-1.6
Magnesio comercial puro	-1.75
*Potenciales típicos observados en suelos y aguas neutras, respecto al electrodo de cobre/sulfato de cobre.	

I.4. DIAGRAMAS DE POURBAIX.

Cuando un metal se corroe, ocurren múltiples reacciones. Todas estas especies diferentes reaccionando al mismo tiempo hacen muy difícil su estudio individual para casos prácticos de ingeniería. El pH es una variable importante en las soluciones acuosas, afecta los potenciales de equilibrio de la mayoría de las reacciones que pueden ocurrir. Con base en esto, Marcel Pourbaix desarrolló y presentó un método gráfico para estudiar estos fenómenos: los diagramas de equilibrio electroquímico en función del pH (abscisas) y el potencial de electrodo (ordenadas). Todas las reacciones, tanto químicas como electroquímicas, que intervienen en los procesos de corrosión, pueden ser estudiadas. Estos diagramas también se conocen como diagramas de potencial – pH, o diagramas de Pourbaix, y se han convertido en una herramienta importante a la hora de determinar la posible presencia de corrosión.

El diagrama de Pourbaix es una representación gráfica de la ecuación de Nernst para varias reacciones, donde se considera una concentración de iones de 10^{-6} atomo-gramo/lit. La figura 1.5 muestra un diagrama de equilibrio para el caso del hierro en presencia de soluciones acuosas.

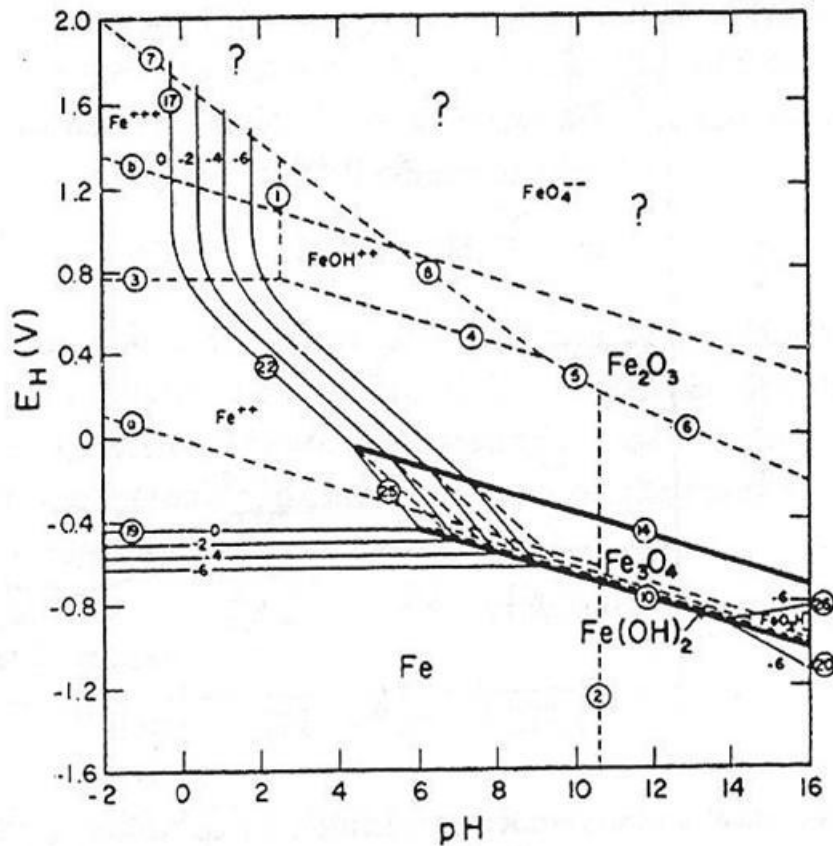


Fig. 1.5. Diagrama de equilibrio electroquímico del sistema hierro-agua (20).

La porción izquierda del diagrama representa el medio ácido, la región derecha representa el medio alcalino. La parte superior representa el medio oxidante y la región inferior es el medio reductor.

La región por debajo de la línea punteada “a” representa las condiciones bajo las cuales el agua puede reducirse con la evolución de hidrógeno, y una presión de 1 atm; la región sobre la línea punteada “b” representa las condiciones en que el agua puede oxidarse con la evolución de oxígeno; y en la región entre las líneas “a” y “b” no puede ocurrir ni la oxidación ni la reducción, es decir, es la región de estabilidad termodinámica del agua.

Al oxidarse el acero, pueden originarse productos solubles, como son Fe^{2+} , Fe^{3+} y FeO_2H^- , o productos insolubles, como el hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (inestable respecto a la magnetita Fe_3O_4), y óxido férrico Fe_2O_3 , que es el principal componente de la herrumbre. Se considera que el hierro se corroe en presencia de una solución capaz de disolver una cantidad de hierro mayor que 10^{-6} atomo-gramo/lit.

En la formación de los diagramas de Pourbaix se deben considerar tres tipos de reacciones:

1. Reacciones químicas con participación de iones H^+ .
Como ejemplo de estas reacciones tenemos



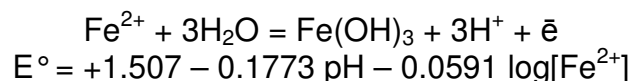
Esta reacción de equilibrio depende del pH y se representa en el diagrama como una línea vertical.

2. Reacciones electroquímicas donde no participan iones H^+ .
Una reacción de éste tipo sería



En este caso, el equilibrio depende del potencial de electrodo, y se representa en el diagrama de equilibrio como una línea horizontal.

3. Reacciones electroquímicas con participación de iones H^+ .
Una reacción de éste tipo es



El equilibrio será dependiente tanto del pH de la solución como del potencial del electrodo. Estas reacciones se representan como líneas oblicuas paralelas.

Al trazar las líneas correspondientes para todas las reacciones involucradas en la oxidación del hierro, se puede ver que el diagrama se divide claramente en varias regiones: una región de corrosión, una de pasividad, y una de inmunidad (Figura 1.6).

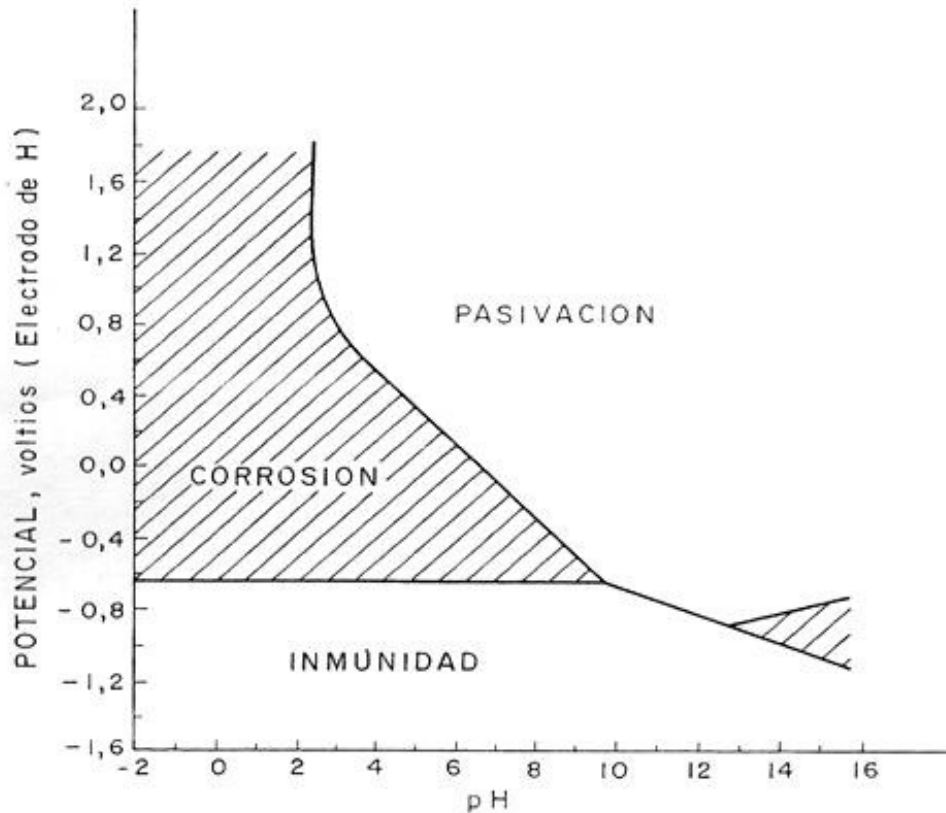


Fig. 1.6. Diagrama de Pourbaix mostrando las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación del hierro a 25°C (3).

Los objetivos principales de los diagramas de Pourbaix son:

1. Mostrar la dirección de varias reacciones a un potencial y un pH dados.
2. Sentar una base para la estimación de la composición de los productos de corrosión a diferentes combinaciones de E y pH.
3. Mostrar los cambios ambientales de E y pH que pueden reducir o prevenir la corrosión.

La validez de los diagramas se limita a las reacciones entre metales puros, agua pura, y las especies que se pueden formar de su interacción (20; 9).

I.5. TIPOS DE CORROSIÓN.

Los procesos de corrosión se pueden clasificar de varias formas: de acuerdo con el mecanismo de ataque, según el medio corrosivo, la morfología de la corrosión, factores mecánicos que intervienen en el proceso, etc. En la tabla 1.3 se muestran varios criterios de clasificación de la corrosión (21).

Tabla 1.3. Clasificación de los procesos de corrosión, según diferentes criterios

Mecanismo	Medio agresivo	Morfología	Acciones físicas simultáneas	Sectores Industriales
Oxidación directa (corrosión química o seca)	Atmosférica	Uniforme	Erosión-corrosión	Transporte
		Galvánica		
	De estructuras sumergidas	Selectiva	Corrosión bajo tensión	Aplicaciones marinas
		Por picaduras		
De estructuras enterradas	Intergranular	Fisurante bajo tensión	Corrosión por cavitación	Construcción
Por sales fundidas	Exfoliante	Corrosión – fatiga	Industria alimentaria	
Por ácidos, etc.	En resquicios, etc.			

La corrosión seca ocurre en ausencia de una fase líquida, o por encima del punto de rocío del medio ambiente. Los medios corrosivos son vapores y gases. Este tipo de corrosión se asocia principalmente con altas temperaturas.

La corrosión húmeda ocurre en presencia de soluciones acuosas o electrolitos y es la causante de la mayor parte de los problemas de corrosión.

Se pueden clasificar los procesos de corrosión húmeda en 8 formas distintas (7; 9):

- 1) corrosión uniforme;
- 2) corrosión galvánica;
- 3) corrosión por hendiduras;
- 4) corrosión por picaduras;
- 5) corrosión intergranular;
- 6) corrosión por ataque selectivo;
- 7) corrosión por erosión;
- y 8) corrosión bajo tensión

En la figura 1.7 se muestra una ilustración simple de estas formas de corrosión.

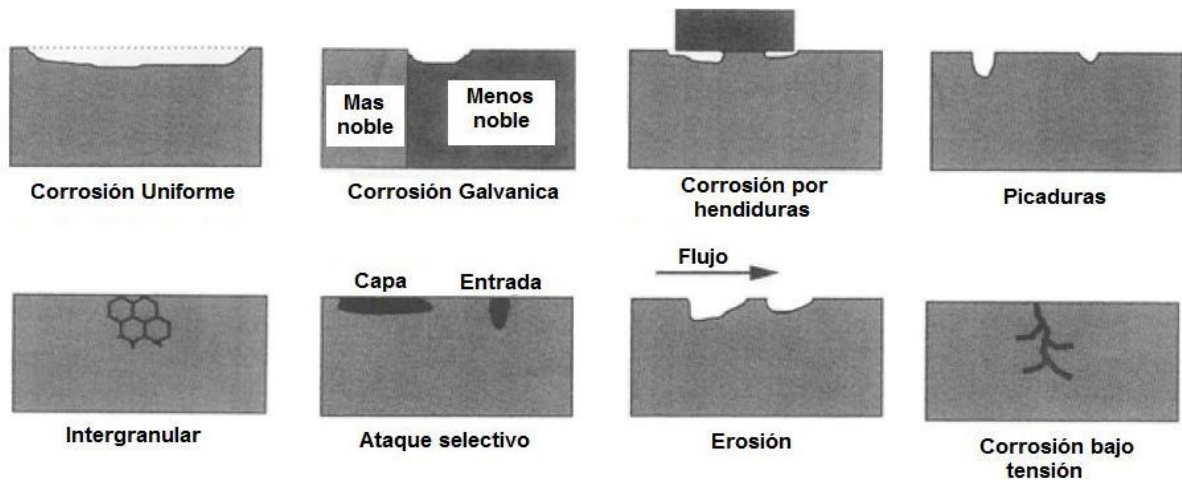


Fig. 1.7. Las 8 formas principales de corrosión.

I.5.1. CORROSIÓN UNIFORME, O ATAQUE GENERALIZADO.

Esta es la forma más común de corrosión, caracterizada por una reacción electroquímica que procede uniformemente sobre toda la superficie expuesta. El metal se adelgaza y con el tiempo ocurre la falla.

La corrosión uniforme puede ser prevenida o reducida mediante el uso de materiales adecuados, recubrimientos, inhibidores o protección catódica.

I.5.2. CORROSIÓN GALVÁNICA, O BIMETÁLICA.

Existe una diferencia de potencial entre dos metales disímiles sumergidos en un medio conductor o corrosivo. Si estos metales se unen eléctricamente habrá un flujo de electrones entre ellos.

Las series galvánicas (tabla 2) elaboradas en distintos medios y temperaturas, son una base adecuada para predecir el riesgo de que ocurra corrosión galvánica entre dos metales. Mientras mas alejados estén uno de otro en la serie mayor será el grado de corrosión presente en el material anódico, y mayor la protección que tendrá el material catódico.

Sin embargo las series galvánicas solamente proveen información cualitativa; para explicar qué condiciones determinan la velocidad de corrosión galvánica, y predecirla, se deben realizar curvas de polarización para analizar las reacciones reales que están ocurriendo.

Algunos factores que afectan la severidad de la corrosión bimetálica son los efectos del medio ambiente, pues cada material reaccionará diferente en diferentes ambientes.

La distancia también es un factor importante a tomar en cuenta. Por lo general la corrosión galvánica se presenta con mayor agresividad en el área de contacto entre los dos metales, disminuyendo a medida que nos alejamos de la unión.

Un factor muy importante es el área del ánodo y del cátodo. Si el cátodo es muy grande, la densidad de corriente en el cátodo será muy grande, y viceversa. Lo ideal es que el metal catódico sea mayor y así el drenaje de corriente desde el cátodo sea suficiente.

I.5.3. CORROSIÓN POR HENDIDURAS.

Esta es una forma de corrosión localizada que se concentra en pequeñas hendiduras, donde el espacio es suficientemente grande para que entren los líquidos, pero a la vez suficientemente pequeño para que el líquido quede estancado.

La corrosión por hendiduras (CC por sus siglas en inglés) puede ocurrir donde hay juntas de dos bordes, uniones traslapadas, entre los tubos y placas de intercambiadores de calor, etc.

Se puede emplear protección catódica para prevenir la presencia de corrosión por hendiduras. El potencial debe mantenerse por debajo del potencial de protección.

I.5.4. CORROSIÓN POR PICADURAS.

La corrosión por picaduras es una forma de ataque altamente localizado que produce agujeros en los metales. El diámetro de las picaduras puede variar, generalmente es pequeño. Para que una picadura se pueda considerar como tal, la profundidad de ésta debe ser igual o mayor que su diámetro.

La corrosión por picaduras ocurre en metales y aleaciones pasivas en mayor o menor medida, en ambientes que contienen iones cloruro, bromuro, yoduro o perclorato, cuando el potencial de éstos materiales excede el potencial de picadura.

I.5.5. CORROSIÓN INTERGRANULAR.

Es una forma de corrosión que ataca preferencialmente los límites de grano de las estructuras metálicas, mientras que en la matriz de los granos la corrosión es insignificante. El ataque se propaga dentro del material provocando que la aleación se desintegre (los granos se separan), y pierda su resistencia.

La corrosión intergranular puede ser causada por:

- a) Segregación de impurezas en los límites de grano,
- b) Enriquecimiento de uno de los elementos aleantes en los límites de grano
- c) Empobrecimiento de uno de los elementos aleantes en los límites de grano.

I.5.6. CORROSIÓN POR ATAQUE SELECTIVO.

El ataque selectivo se da cuando un elemento es removido de una aleación sólida por un proceso de corrosión, dando como resultado un material poroso con muy baja resistencia y ductilidad. Se observa en aleaciones donde uno de los elementos aleantes es claramente más noble que el otro u otros. Puede ocurrir que las zonas que sufren ataque selectivo se cubran con productos de corrosión u otros depósitos, la forma de la pieza metálica se mantiene, y puede ser difícil descubrir que se está presentando este tipo de ataque. Esto puede ocasionar el fallo de algún equipo sin previo aviso.

I.5.7. CORROSIÓN POR EROSIÓN.

Es el aumento del deterioro o ataque en un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. Generalmente este movimiento es rápido, e involucra efectos de arrastre mecánico o abrasión. El metal se remueve de la superficie en forma de iones disueltos, o forma productos sólidos de corrosión que son removidos de la superficie metálica.

La corrosión por erosión se caracteriza por la presencia de muescas, surcos, ondas, huecos redondeados y valles, con un patrón direccional.

La gran mayoría de los metales puede presentar corrosión por erosión, sobre todo aquellos que dependen de la presencia de una capa pasiva o una película superficial para su protección contra la corrosión; si éstas son removidas de la superficie o sufren algún daño, entonces el metal sufre un ataque rápido.

La velocidad de circulación del medio juega un papel muy importante en la corrosión por erosión, pues se puede presentar un efecto de desgaste a altas velocidades, sobre todo si la solución contiene sólidos en suspensión.

Si existen condiciones de turbulencia en el medio, los procesos de corrosión también se aceleran, debido a que existe una mayor agitación del líquido en la superficie metálica en comparación con un flujo laminar, y el electrolito tiene mayor contacto con el metal.

El efecto de la erosión por impacto puede ocurrir en tuberías con forma de codos, "tes", cuchillas o baffles, o en cualquier otro componente donde el flujo sea obligado a cambiar de dirección, aumentando así mismo los procesos de corrosión sobre la superficie metálica.

También pueden intervenir procesos de corrosión bimetálica, que afectan los procesos de corrosión por erosión. Puede ocurrir que en condiciones estáticas los efectos galvánicos sean mínimos, pero con el movimiento se acelera grandemente el proceso de corrosión.

La protección catódica puede emplearse efectivamente para prevenir la corrosión por erosión.

I.5.8. CORROSIÓN BAJO TENSIÓN.

En esta forma de corrosión se presentan fracturas en el metal debido a la presencia simultánea de un esfuerzo de tensión y un medio corrosivo específico. La superficie metálica no muestra signos de ataque, pero se generan fracturas muy finas que van aumentando. El esfuerzo de tensión puede originarse debido a una carga externa, fuerzas centrífugas o cambios de temperatura, o pueden ser esfuerzos internos debido a un proceso de trabajo en frío, soldadura o tratamiento térmico.

I.6. MÉTODOS DE PROTECCIÓN

Existen 5 formas principales de proteger las estructuras metálicas contra la corrosión. A continuación se resumen brevemente.

I.6.1. SELECCIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN.

El método mas común para prevenir la corrosión es la selección apropiada del metal o aleación para un caso particular. Para esto se deben tener en cuenta el diseño, la fabricación, su efecto en la geometría, y la compatibilidad entre los materiales adyacentes, es decir, evitar la formación de pares galvánicos.

Hay algunas normas generales que se pueden seguir a la hora de elegir una aleación metálica resistente a la corrosión. Para medios reductores o no oxidantes, como pueden ser ácidos deaireados y soluciones acuosas, se emplea con frecuencia el níquel, cobre y sus aleaciones. Para soluciones oxidantes se pueden emplear aleaciones que contengan cromo. Y en condiciones altamente oxidantes se recomienda usar titanio y sus aleaciones, pues han mostrado una resistencia superior.

Independientemente de estos lineamientos generales, un metal con menor cantidad de impurezas es generalmente mas resistente a la corrosión. En la tabla 1.4 se enlistan algunas combinaciones usuales de materiales y medios (7; 9; 21).

Tabla 1.4. Algunas combinaciones usuales de materiales y medios.

Material	Medio
Acero inoxidable	Ácido nítrico
Níquel y sus aleaciones	Medios cáusticos
Monel	Ácido fluorhídrico
Hastelloys	Ácido clorhídrico caliente
Plomo	Ácido sulfúrico diluido
Aluminio	Exposición atmosférica de baja agresividad
Estaño	Agua destilada
Titanio	Soluciones calientes altamente oxidantes
Tantalo	Máxima resistencia
Acero	Ácido sulfúrico concentrado

I.6.2. ALTERACIÓN DEL MEDIO.

Ésta es una forma versátil de reducir la corrosión. Se pueden alterar las condiciones del medio de las siguientes maneras:

I.6.2.1. DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA.

Las altas temperaturas aumentan la velocidad de casi todas las reacciones químicas. Si se disminuye la temperatura de operación ocurre una marcada disminución de la velocidad de corrosión.

I.6.2.2. DISMINUCIÓN DE LA VELOCIDAD DE FLUJO.

Generalmente, la presencia de altas velocidades de flujo aumenta el ataque corrosivo. Muchos metales deben su resistencia a la corrosión a la formación de capas protectoras masivas, que no son muy adherentes. Con una velocidad de flujo alta, estas capas se desprenden causando el aumento de la velocidad de corrosión.

I.6.2.3. EXTRACCIÓN DEL OXÍGENO O DE LOS OXIDANTES.

Esta es una técnica muy antigua de control de corrosión. Sin embargo, aunque su uso es muy difundido, no se recomienda para metales o aleaciones con un comportamiento activo-pasivo. Estos materiales necesitan oxidantes para mantener la capa pasiva que los protege, y tienen baja resistencia en medios reductores o con poca presencia de oxidantes.

I.6.2.4. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN.

Por lo general la disminución de la concentración de especies corrosivas es muy efectiva. Muchos ácidos son inertes a altas concentraciones y temperatura moderada, como el ácido sulfúrico y fosfórico. En estos casos, la recomendación es aumentar la concentración de ácido.

I.6.2.5. ADICIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Un inhibidor es una sustancia que disminuye la velocidad de corrosión cuando se añade a un medio en pequeñas concentraciones. Existen muchas clases de inhibidores, con muy variadas composiciones. Se pueden clasificar de acuerdo al mecanismo de inhibición y a su composición:

- Inhibidores tipo adsorción. Son compuestos orgánicos que se adsorben en la superficie metálica y suprimen las reacciones de reducción y disolución.
- Venenos de evolución de hidrógeno. Éstos inhibidores retardan la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que son muy efectivos en medios ácidos.
- “Scavengers”. Estos actúan removiendo de la solución a los agentes corrosivos. Son muy efectivos en soluciones donde la reacción de reducción del oxígeno es la que controla la corrosión.
- Oxidantes. Sustancias tales como cromatos, nitratos y sales férricas actúan también como inhibidores, sobre todo en sistemas con comportamiento activo – pasivo, como el acero y sus aleaciones, y el acero inoxidable.
- Inhibidores en fase gaseosa. Pueden emplearse para inhibir la corrosión atmosférica de los metales sin tener contacto directo con la superficie metálica. En la práctica, se colocan en la vecindad del metal que se desea proteger, y se transfieren a la superficie por sublimación o condensación. Se emplean principalmente en espacios cerrados, como en el interior de los empaques, o dentro de la maquinaria, durante el transporte de ésta (7).

I.6.3. DISEÑO.

El diseño inicial es primordial en la prevención de la corrosión; se deben considerar los requerimientos mecánicos, esfuerzos aplicados, así como el sobrediseño en el espesor para permitir un mayor grado de corrosión.

Existen muchas reglas que se pueden seguir para asegurar un buen diseño que prevenga la corrosión y alargue la vida útil de los componentes. Algunas se indican a continuación (7; 9; 21):

1. Emplear soldadura para unir las diferentes piezas en vez de usar remaches, siempre que esto sea posible.

2. Evitar las uniones imperfectas que dejen hendiduras o rendijas entre las partes, para evitar los fenómenos de aireación diferencial.
3. Diseñar cualquier contenedor de manera tal que se puedan drenar con facilidad, evitando cualquier hueco donde pueda retenerse el líquido después del drene.
4. Hacer un diseño tal que permita el fácil reemplazo de piezas que se espera que fallen rápidamente.
5. Evitar la concentración excesiva de esfuerzos mecánicos en los componentes expuestos a medios corrosivos.
6. Evitar el contacto eléctrico entre piezas de diferente metal, para evitar la corrosión galvánica.
7. Las entradas de soluciones concentradas deberán situarse lejos de las superficies para que no se generen celdas de concentración diferencial.
8. Cuando estén involucrados flujos a alta velocidad o que contengan sólidos en suspensión, se deben evitar cambios bruscos de dirección y de sección de la tubería.
9. Proporcionar mas grosor a las estructuras que estén expuestas a impactos.
10. Evitar sobrecalentamientos locales durante las operaciones de transferencia de calor, situando la fuente de calor lejos de las paredes. Así mismo, evitar zonas de enfriamiento que puedan generar condensados en la superficie.
11. Diseñar de manera tal que pueda eliminarse el oxígeno disuelto en el electrolito. y reducir así la corrosión.
12. Fácil acceso para las operaciones de mantenimiento.
13. La regla principal engloba en general a todas las anteriores: Evitar la heterogeneidad en la medida de lo posible.

I.6.4. PROTECCIÓN CATÓDICA.

El principio básico de la protección catódica se basa en los principios de la corrosión galvánica, pero en este caso, aplicados a favor del material anódico.

La protección catódica se logra haciendo fluir una corriente catódica a través de la interface metal-electrolito, proveyendo así una cantidad suficiente de electrones para

favorecer la reacción de reducción sin que la reacción anódica de disolución metálica aporte ningún electrón.

El flujo de electrones puede lograrse por alguno de los dos siguientes métodos: Imprimiendo una corriente en la estructura a proteger mediante el uso de un rectificador, método conocido como protección catódica por corriente impresa; o conectando eléctricamente a la estructura un metal mas anódico, formando así una celda galvánica donde el ánodo se sacrificará para proteger al cátodo. Éste último método se conoce como protección catódica por ánodos de sacrificio (21).

I.6.5. PROTECCIÓN ANÓDICA.

Por regla general, al aumentar el potencial de un metal en el sentido positivo, aumentará también su velocidad de corrosión, y viceversa. Sin embargo, hay algunas excepciones, como en el caso de los materiales que tienen un comportamiento activo-pasivo, que presentan una disminución de la velocidad de corrosión al aumentar su potencial por encima del potencial de pasivación.

La protección anódica aprovecha ésta característica para proteger contra la corrosión a ciertos metales, haciendo pasar una corriente por éstos para forzar la formación de una película pasiva en la superficie, y mantenerla en ése estado.

Aunque en un principio se requiere una alta densidad de corriente para formar la capa pasiva, una vez que ésta se hace presente la corriente necesaria para mantenerla en buen estado disminuye considerablemente en varios órdenes de magnitud.

Las principales ventajas que tiene ésta técnica son su gran poder de penetración, por lo que se puede usar en tuberías, depósitos o reactores con formas complicadas, y su aplicabilidad en medios altamente corrosivos.

Su principal desventaja es que solo puede aplicarse en metales que pueden pasivarse en un medio dado. Otra desventaja importante es que, si llega a fallar el sistema de protección anódica, puede ocurrir un ataque muy rápido (7; 21).

I.6.6. RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS.

La aplicación de recubrimientos como medida de protección contra la corrosión es el método mas usado, ya que, además de proteger, también brinda un aspecto decorativo en el producto final, o puede crear propiedades adicionales en la superficie del material.

Antes de aplicar cualquier recubrimiento, se debe preparar la superficie metálica para eliminar posibles óxidos y productos de corrosión, grasas y otros contaminantes, así como posibles defectos superficiales (22).

I.6.6.1. RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

Éstos protegen el metal base, y además proporcionan propiedades físico-mecánicas adicionales, como dureza, conductividad, resistencia a la fricción, formación de buena soldadura, además de brindar un buen aspecto, entre otros. Se pueden dividir en recubrimientos catódicos, que son mas nobles que el metal base, y en recubrimientos anódicos, que son menos nobles que el sustrato.

Los recubrimientos catódicos funcionan como una barrera física que separa al metal base del medio agresivo. La principal característica que deben cumplir estos recubrimientos es que no sea poroso. Una alta porosidad hace que se generen zonas catódicas en el sustrato, y puede ocurrir un ataque rápido. En el caso de los recubrimientos anódicos, si llega a existir una falla o la presencia de poros en éste, la zona expuesta del sustrato metálico será protegida catódicamente por el recubrimiento anódico.

Los recubrimientos metálicos pueden obtenerse por diferentes métodos. Entre los principales se encuentran: inmersión en metal fundido, metalización autocatalítica, electrodeposición, deposición química, y dispersión (9).

I.6.6.2. RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS.

Poseen una alta resistencia química, y muy buenas propiedades fisicoquímicas, aunque suelen tener una baja adherencia con el sustrato.

Los *recubrimientos de esmaltes* se utilizan para protección de acero, acero gris, cobre, y otros metales. El esmalte vidriado es suave, químicamente resistente a medios agresivos, buena resistencia mecánica, resistente a la fricción y no es combustible. Son frágiles y tienen muy poca tolerancia a la deformación. Algunos son susceptibles ante los choques térmicos. Su capacidad de protección radica principalmente en su efecto de barrera entre el sustrato y el medio.

Los *recubrimientos de conversión* son compuestos químicos de metales que se generan en la superficie del sustrato, debido a la acción de agentes químicos o al paso de una corriente eléctrica. Estos comprenden los tratamientos por fosfatos, cromatos y óxidos. La *fosfatación* del acero se realiza exponiendo la superficie del acero a una solución de ácido fosfórico con fosfatos de Zn y Mn. El *cromatado* usa ampliamente para recubrir metales no ferrosos, particularmente Al y Zn. La *oxidación* del acero se realiza sumergiéndolo en soluciones alcalinas concentradas y calientes, conteniendo persulfatos, nitratos y cloratos. La oxidación del aluminio se conoce como anodizado, y se logra gracias a la polarización anódica.

Los *recubrimientos cerámicos* se pueden aplicar con las técnicas de pulverización, ya sea con el método de la flama o con plasma, dependiendo del

punto de fusión del material cerámico de recubrimiento. Se emplea primordialmente para prevenir la corrosión y el desgaste en alta temperatura, y para aislar térmicamente.

Los *recubrimientos de mortero, cemento y concreto* poseen un coeficiente de expansión térmica muy similar a la del acero, y se pueden reparar fácilmente y a un bajo costo. Se pueden aplicar en tuberías, tanques y contenedores metálicos, y en construcciones expuestas a condiciones atmosféricas o subterráneas (9; 22).

I.6.6.3. RECUBRIMIENTOS DE PINTURAS ORGÁNICAS.

El uso de las pinturas como recubrimiento es el método más común de prevención de la corrosión.

Una pintura anticorrosiva está compuesta de un aglutinante, pigmentos, un solvente/diluyente, dispersores y un número variable de aditivos adicionales, tales como antioxidantes y secantes, entre otros.

En general las pinturas tienen un bajo costo, son de fácil aplicación, y como método de protección se puede combinar con cualquiera de los vistos anteriormente, además de que son fáciles de restaurar. Las principales desventajas de las pinturas son su baja resistencia térmica, su tendencia a degradarse con el tiempo, y en general una baja resistencia química en soluciones agresivas.

En los sistemas de recubrimientos de pintura se pueden reconocer tres secciones o capas: base primaria o “primer”, capa intermedia, y capa superior o acabado. Los “primers” contienen pigmentos que brindan cierto grado de inhibición o de protección catódica al sustrato. Las pinturas contienen pigmentos de colores y dispersores que pueden ayudar a mejorar el efecto de barrera del sistema de recubrimientos.

El “primer” es el más importante recubrimiento en los sistemas de pinturas, pues está en contacto directo con la estructura metálica y debe formar la barrera física entre ésta y el ambiente. Debe tener como características principales una alta adhesión, cohesión, fuerza de enlace, distensión o flexibilidad, denso, liso y con poros muy pequeños.

Un pigmento muy empleado en los “primers” es el fosfato de zinc. El zinc en polvo brinda protección catódica al sustrato metálico cuando su concentración es suficientemente alta. Por otro lado, los pigmentos en el acabado dan color y protegen al aglutinante del daño por luz ultravioleta (9; 22).

I.6.6.4. RECUBRIMIENTOS DE GOMA, CAUCHO, POLÍMEROS Y GRASAS/ACEITES ANTICORROSIVOS.

Los *recubrimientos de goma* son sustancias a base de resinas sintéticas (poliéster, poliuretano, resina epóxica, acrílico, viniléster), sólidas y con alto peso molecular. Tienen una buena adherencia, son resistentes a la abrasión, poco permeables, se expanden y contraen con las variaciones térmicas, son resistentes a la mayoría de las sustancias químicas inorgánicas y ácidos orgánicos. Su desventaja principal es su baja resistencia térmica (93°C) y su tendencia al envejecimiento.

El *caucho* empleado como recubrimiento puede ser de origen natural o sintético. El caucho natural se obtiene a partir del látex, sin embargo, su producción natural no cubre todas las necesidades de la industria, por lo que más de la mitad del caucho que se emplea actualmente es de origen sintético. Los cauchos más empleados a nivel mundial son el estirenobutadieno, polibutadieno, caucho nitrílico, y etilenpropilénico.

Los *recubrimientos de polímeros* tienen una alta resistencia química al agua, condiciones atmosféricas y a químicos agresivos; se emplean en aislamientos térmicos y eléctricos, y brindan una buena apariencia. Sus desventajas principales son su baja resistencia térmica y envejecimiento rápido.

Como recubrimientos anticorrosivos se usan polímeros termoplásticos y termoreactivos, en forma de placas, polvos, pastas, láminas, soluciones y suspensiones. También se emplean resinas termoreactivas en forma líquida, que se aplican con pulverización o por medios electrostáticos.

Los *aceites y grasas anticorrosivas* son un medio temporal de protección, y se usan durante el almacenamiento y transporte de metales, maquinaria, piezas y equipos.

Tienen un bajo costo, menor que las pinturas, la preparación de la superficie antes de su aplicación no tiene que ser tan cuidadosa, se remueven fácilmente después de un tiempo de uso, y se les pueden adicionar inhibidores (22).

I.7. PROTECCIÓN CATÓDICA

En una celda de corrosión, la superficie metálica presenta zonas catódicas y anódicas, debido a la diferencia de potencial entre las diferentes regiones del metal. Aunque la diferencia de potencial sea pequeña, puede llegar a provocar severos daños por corrosión con el tiempo. La protección catódica (PC) se logra al hacer que la parte ligeramente anódica de la estructura se vuelva catódica, deprimiendo el potencial natural de la estructura que queremos proteger, hasta un valor donde no se corroerá. Esto lo podemos lograr aplicando una corriente eléctrica externa que contrarreste la reacción de disolución del metal (13; 14).

De acuerdo con el estándar de la NACE, RP0169-2002, la protección catódica es una técnica para reducir la corrosión de una superficie metálica haciendo que esa misma superficie sea el cátodo de una celda electroquímica (23).

Con la ayuda de los diagramas de Evans podemos representar las reacciones anódica y catódica para un metal dado. En la figura 1.8 se observa que al polarizar catódicamente el sistema hasta un potencial E_1 , la intensidad de corriente de corrosión disminuye hasta i_1 . Este sería un caso donde la estructura estaría protegida parcialmente. Si se quiere proteger totalmente cualquier metal, la polarización debe realizarse hasta lograr un potencial E_2 , que es el potencial de la reacción anódica a circuito abierto.

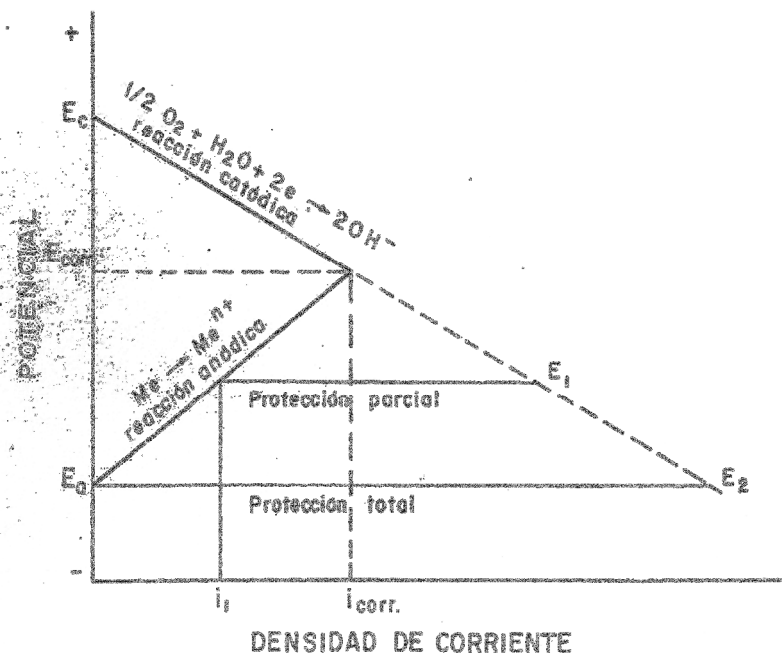


Fig. 1.8. Esquema del fundamento de la protección catódica (3).

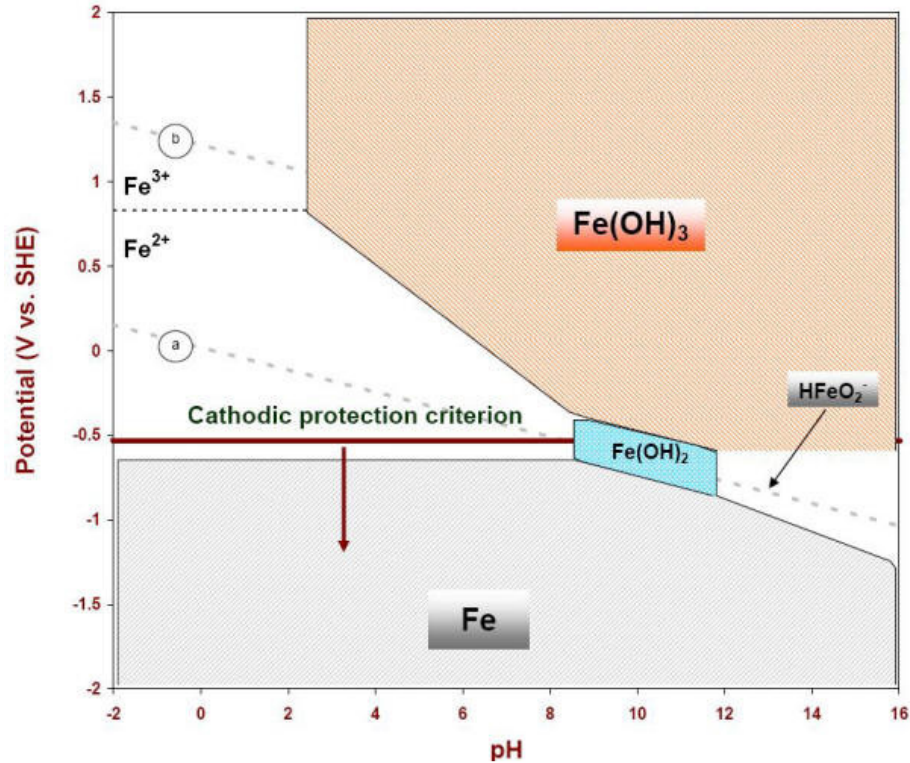


Fig. 1.9. Diagrama de Pourbaix mostrando el criterio de protección catódica de -0.53 V vs SHE (24).

La protección catódica se puede definir también como el establecimiento de un estado de inmunidad en el metal mediante la polarización catódica. Empleando los diagramas de Pourbaix podemos ubicar las condiciones de pH y de potencial de protección necesarias para que un sistema dado esté en condiciones de inmunidad. En la figura 1.9 se puede ver el diagrama de Pourbaix para el acero en agua a 25°C, donde se especifica con una línea horizontal el potencial requerido para proteger catódicamente el acero.

Existen varios criterios para proteger catódicamente una estructura de acero. Los más empleados son (19; 23; 25; 26):

1. -850 mV de polarización aplicando protección catódica.
2. Potencial polarizado (off potential) de -850 mV
3. Potencial de protección de -950 mV, en condiciones anaerobias con presencia de bacterias sulfato reductoras.
4. 100 mV de polarización.

El valor de estos potenciales es con referencia al electrodo de Cu/CuSO₄. El potencial de protección cambia si se emplean otros electrodos. En la tabla 1.5 se pueden ver éstos valores.

Tabla 1.5. Criterios de protección catódica con diferentes electrodos de referencia (9).

Electrodo de referencia	Cu/CuSO ₄	Ag/AgCl/Agua de mar	Zn	SCE	SHE
Potencial de protección	-850 mV	-800 mV	-250 mV	-780 mV	-530 mV

Estos valores de potencial están 90 mV por encima del potencial de equilibrio de la reacción $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, cuando existe una actividad de iones $\text{Fe}^{2+} = 10^{-6}$.

La NACE recomienda el uso de electrodos de Cu/CuSO₄, Ag/AgCl saturado, o SCE con KCl (23).

La PC se puede lograr empleando ánodos de sacrificio o empleando PC por corriente impresa. Basados en la experiencia, se ha establecido que la corrosión del acero estructural se detiene cuando el potencial es -800 mV vs Plata/cloruro de plata, o +250 mV contra un electrodo de referencia de zinc, o -350 mV vs electrodo de plata/cloruro de plata. El electrodo de plata/cloruro de plata es ideal para uso en ambientes marinos.

Es necesario mantener el potencial de las estructuras dentro del rango de protección. La subprotección no puede proteger la estructura completamente, mientras que la sobreprotección genera más hidrógeno en la superficie de la estructura (cátodo) causando el desprendimiento de los recubrimientos orgánicos, o fragilización por hidrógeno, o ambos. Además, la sobreprotección causa la pérdida de energía eléctrica con un consumo excesivo de los ánodos.

I.7.1. PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA

La protección de un cierto material se logra gracias a la corriente que se le suministra. La fuente de corriente, en el caso de la protección catódica por corriente impresa, se obtiene de un proveedor externo, generalmente un transformador rectificador a partir de una fuente de corriente alterna. El metal que se desea proteger se conecta al polo negativo de la fuente de poder, y el ánodo se conecta a la terminal positiva (Figura 1.10).

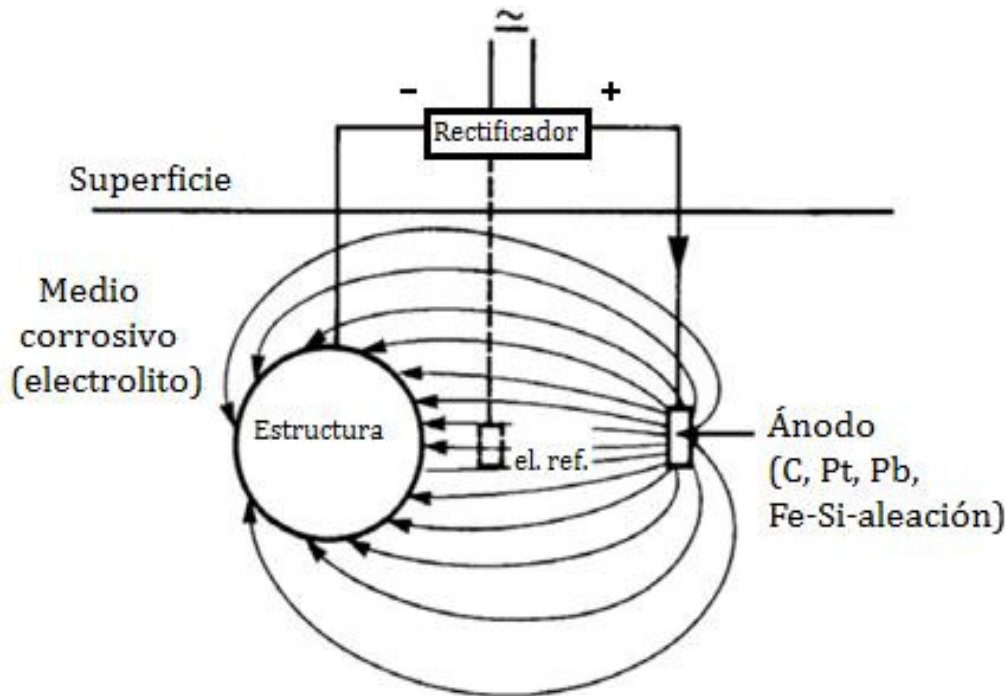


Fig. 1.10 Esquema de un sistema de protección catódica por corriente impresa.

De esta forma se logra que la corriente fluya a través de un ánodo fijo hacia el electrolito, y de ahí a la estructura a proteger. La gran ventaja es que la cantidad de corriente de protección suministrada no está limitada por la diferencia de potencial entre el ánodo y la estructura, como ocurre al emplear ánodos de sacrificio. Se pueden proteger grandes estructuras, con un menor número de ánodos, y una mayor corriente.

Se pueden clasificar los distintos tipos de ánodos empleados en los sistemas por corriente impresa de la siguiente manera:

1. Metales preciosos y sus óxidos: titanio platinado, niobio platinado, tantalio platinado, plata platinada, platino sólido, mezcla de titanio recubierto con óxido, cerámicos base óxidos de titanio.
2. Materiales ferrosos: acero, hierro colado, hierro, acero inoxidable, hierro con alto contenido de silicio, hierro al alto silicio y molibdeno, hierro al alto silicio y cromo, magnetita, ferrita.
3. Materiales de plomo: plomo-antimonio-plata, plomo con microelectrodos de aleación de platino, plomo/magnetita, dióxido de plomo/titanio, dióxido de plomo/grafito.
4. Materiales con carbono: grafito, carbón, hojuelas de grafito, polvo de coque, polímeros conductores, pintura conductora.
5. Ánodos consumibles de metales no ferrosos: aluminio, zinc.

Estos ánodos por lo general están embebidos en un material conductor y a la vez protector, llamado “backfill”, cuyo propósito es aumentar el área efectiva del ánodo para disminuir su resistencia respecto al electrolito, y retener los productos de corrosión resultantes de la descarga de corriente.

I.7.2. PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO

El principio básico de la protección con ánodos de sacrificio es el de una celda galvánica, donde el metal mas noble se preserva mientras que el metal más negativo o activo se corroe.

Como se vió anteriormente, en una celda galvánica existe un flujo de corriente a través del electrolito desde el ánodo hacia el cátodo, mientras que los electrones pasan del ánodo al cátodo por un conductor metálico. De esta forma el cátodo se beneficia del suministro de electrones, disminuyendo así su velocidad de corrosión. Es entonces cuando se dice que el cátodo está protegido catódicamente (Figura 1.11).

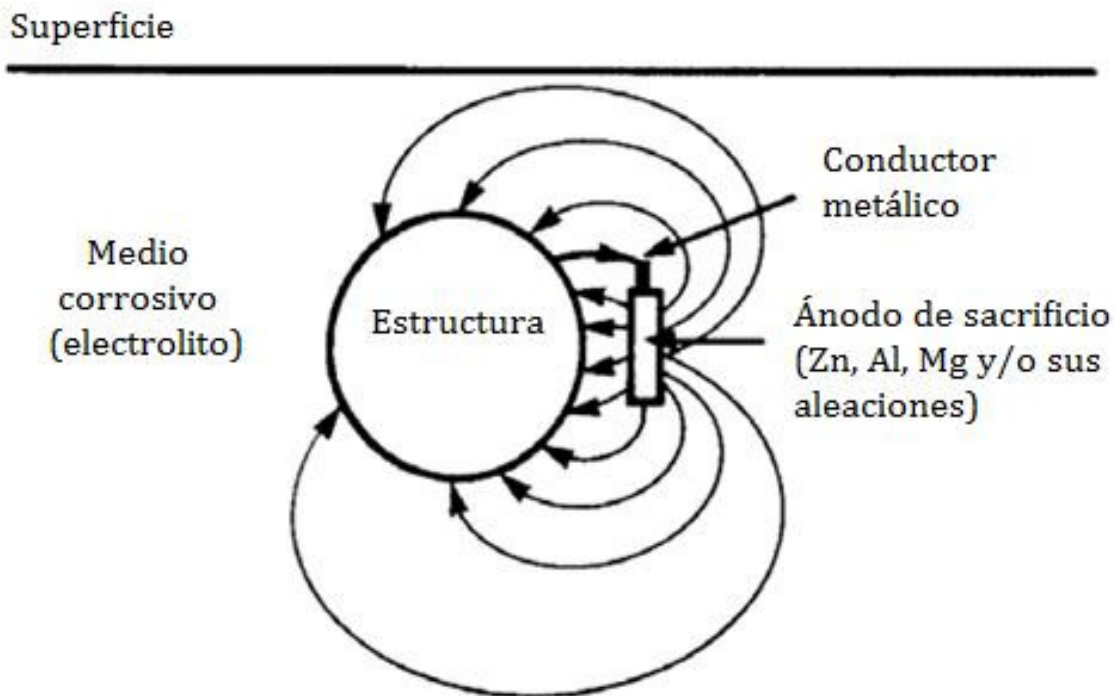


Fig. 1.11. Esquema de un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio.

I.7.2.1. ÁNODOS DE SACRIFICIO

El principio involucrado en el desarrollo de los ánodos de sacrificio es que la corriente galvánica fluye cuando dos metales disimiles son unidos en un

ambiente conductor. El metal más noble se protege consumiendo al metal menos noble. Las aleaciones de aluminio, zinc y magnesio tienen un potencial más negativo que el acero, que es el material estructural para tuberías, estructuras costeras, barcos, etc., y por lo tanto producen una corriente galvánica cuando se unen con el acero en agua de mar, o en cualquier otro electrolito, resultando en su disolución de sacrificio para proteger el acero. Frecuentemente se prefiere el uso de ánodos de sacrificio en vez de PCCI cuando los requerimientos de corriente son bajos en medios con una resistividad relativamente baja.

A) ÁNODOS DE ZINC Y SUS ALEACIONES

Una propiedad importante de los ánodos de zinc es que su capacidad no se ve afectada por la densidad de corriente de operación. Por lo tanto, los ánodos de aleaciones de zinc se emplean generalmente para proteger tuberías, donde el efecto que produce el hecho de que el tubo esté enterrado, junto con un recubrimiento de alto desempeño, tienden a proveer una densidad de corriente anódica baja. Los ánodos de zinc se pueden emplear exitosamente para proteger estructuras en agua o en medios lodosos con resistividades de hasta 1000 Ω cm. La diferencia de potencial o "driving voltage" de los ánodos de aleaciones de zinc disminuye al aumentar la temperatura, a tal grado que éstos ánodos son virtualmente inútiles a temperaturas superiores a los 60°C. Por esto los ánodos de zinc están limitados a pocas aplicaciones y no pueden emplearse para proteger estructuras donde la temperatura es alta. A continuación se muestran las propiedades de los ánodos de aleación de Zn:

- i. Eficiencia de hasta 95%.
- ii. Los ánodos son muy pesados y la estructura gana una cantidad apreciable de peso. Sin embargo esto no sería un problema en tuberías enterradas.
- iii. Se requiere Zn de alta pureza (99.99%) par un desempeño confiable.

B) ÁNODOS DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

Este ánodo se hizo popular debido a su superioridad en comparación con los ánodos de Mg y Zn respecto a su: 1) bajo costo, 2) larga vida, 3) alta capacidad energética, y 4) bajo peso.

Estos ánodos son ideales para estructuras que tienen un peso limitado, como submarinos y armamento, pero también para todo tipo de estructuras incluyendo plataformas costeras y naves.

Se han desarrollado varias aleaciones comerciales ampliamente usadas, como el "Galvalum". Sin embargo, como contiene mercurio, que es un

elemento ambientalmente controversial, los ingenieros en PC crearon nuevas aleaciones que pueden dividirse en tres tipos principales:

- i. Ánodos de aleación de aluminio activados con estaño.
- ii. Ánodos de aleación de aluminio activados con bismuto.
- iii. Ánodos de aleación de aluminio activados con indio.

C) ÁNODOS DE MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Tienen un potencial de corrosión altamente negativo y por lo tanto se disuelven con mucha fuerza en agua de mar. Por lo tanto, las aleaciones de Mg están restringidas a la protección de tuberías enterradas o de estructuras en aguas de estuario, donde la resistividad es suficientemente alta como para limitar la efectividad de los ánodos de Zn o Al. También se han empleado en la protección de naves cuando éstas entran en aguas con alta resistividad, como el agua de río. La protección de tanques de almacenamiento conteniendo agua fresca o salobre es otra aplicación adecuada. Estos ánodos son de gran ayuda en la protección de las cajas de condensación (condenser boxes) en los sistemas de enfriamiento con agua. A continuación se presenta la eficiencia, potencial y vida de los ánodos de magnesio y sus aleaciones.

- i. La eficiencia de corriente es de alrededor del 50%.
- ii. Los ánodos dan una gran diferencia de potencial.
- iii. Las áreas en la vecindad de los ánodos se sobreprotegen.
- iv. El rango de vida varía entre los 6 y 20 meses, dependiendo del diseño del sistema.

D) VENTAJAS DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO

- 1) No dependen de una fuente eléctrica.
- 2) Son relativamente simples de instalar. Se pueden emplear ánodos adicionales en caso de que no se logre una protección adecuada.
- 3) No existe ningún riesgo de choque eléctrico.
- 4) No se ejerce ningún control.
- 5) Se pueden corregir los problemas de ajuste del ánodo.
- 6) Bajo costo de mantenimiento.
- 7) Bajo costo de instalación.

E) DESVENTAJAS DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO

- 1) Si la vida del ánodo es limitada, es indispensable reemplazarlos periódicamente.
- 2) No se puede regular la salida de corriente de acuerdo a la demanda.
- 3) No son económicamente viables para proteger tuberías muy largas y con un mal recubrimiento.
- 4) Si se requiere un gran número de ánodos aumenta el arrastre por fricción y el peso.

I.7.3. LEY DE OHM.

Cuando se conecta un conductor a una fuente de fuerza electromotriz, las cargas eléctricas son obligadas a moverse. Este movimiento de cargas genera corriente eléctrica. La corriente eléctrica es la velocidad de cambio de la carga respecto al tiempo, medida en amperes (A), y se denota por la letra "I". Un ampere es el paso de una coulomb por un punto del conductor, en un segundo: $A = C / s$.

Para que los electrones puedan moverse en cierta dirección es necesario que se transfiera cierta cantidad de trabajo. Ésta energía es proporcionada por la fuerza electromotriz, conocida también como tensión o diferencia de potencial. La diferencia de potencial es la energía requerida para mover una carga unitaria a través de un elemento conductor, medida en volts (V).

Todos los materiales se oponen en mayor o menor medida al paso de la carga eléctrica. A esta característica se le conoce como resistencia "R". La resistencia depende del área de sección transversal "A" y de su longitud "l":

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

donde ρ es la resistividad del material, medida en ohm-metros.

La ley de Ohm establece que el voltaje "V" a lo largo de un resistor es directamente proporcional a la corriente "I" que fluye a través de éste. Esto se puede expresar así:

$$V \propto I$$

Ohm definió la constante de proporcionalidad de un resistor como la resistencia, así, la ecuación anterior se convierte en:

$$V = IR$$

que es la forma matemática de la ley de Ohm. En ésta ecuación, R se mide en ohms, cuyo símbolo es Ω (27).

I.7.4. LEYES DE LA ELECTROQUÍMICA DE FARADAY

Michael Faraday formuló en 1830 dos leyes que reciben su propio nombre, donde se concretan las relaciones cuantitativas entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución y la cantidad de materia separada o precipitada en los electrodos.

I.7.4.1. PRIMERA LEY DE FARADAY.

La masa de un elemento depositado o consumido en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución del electrolito:

$$m = \zeta \cdot Q$$

$$\zeta = \frac{Eq}{F}$$

$$Q = I \cdot t$$

m = Masa depositada o consumida (g).

ζ = Equivalente electroquímico.

Q = Cantidad de electricidad que cruza el electrolito (C).

I = Corriente (A).

t = Tiempo (s).

F = Constante de Faraday (96.500 C).

I.7.4.2. SEGUNDA LEY DE FARADAY.

Las masas de los elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos. Para depositar o consumir un equivalente químico se requiere una cantidad de carga equivalente a un mol de electrones, o un Faraday (F).

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Eq_1}{Eq_2}$$

$$Eq = \frac{Pa}{n}$$

Eq = Peso equivalente, o equivalente químico.

Pa = Peso atómico del elemento depositado o consumido.

n = Electrones que intervienen en la reacción de oxidación.

De las dos leyes de Faraday obtenemos la ecuación de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Pa}{n \cdot F}$$

I.7.5. DISEÑO DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA (28; 29)

Antes de iniciar el diseño del sistema, debe estar disponible la siguiente información:

- El área a proteger.
- El tipo de recubrimiento que se empleará.
- La densidad de corriente catódica.
- Vida del sistema de protección catódica.

El área a proteger se puede calcular directamente de los planos del diseño de la estructura. Si el metal tiene algún tipo de recubrimiento, el porcentaje de falla del recubrimiento varía a lo largo de la vida de la estructura., por lo que el área a proteger también cambia.

$$\text{Área} = \frac{\text{Área total} \times \text{falla de recubrimiento \%}}{100}$$

En la tabla 1.6 se enlistan algunos valores de porcentaje de falla que varían con el tiempo.

Tabla 1.6. Guía de falla de recubrimiento en estructuras marinas.

Vida de la estructura (años)	Falla del recubrimiento (%)		
	Inicial	Medio	Final
10	2	7	10
20	2	15	30
30	2	25	60
40	2	40	90

La densidad de corriente catódica necesaria para lograr el criterio de -850 mV de polarización vs Cu/CuSO4 puede obtenerse de tablas. Un ejemplo se muestra en la tabla 1.7, donde se pueden ver varios valores de densidad de corriente para proteger estructuras de acero sin recubrir.

Tabla 1.7. Guía de densidad de corriente mínima para protección catódica de acero sin recubrimiento.

Área	Densidad de corriente (mA/m ²)		
	Inicial	Media	Final
Mar del norte (57° a 62° N)	180	90	120
Mar del norte (hasta 57° N)	150	90	100
Golfo de Arabia	130	70	90
India	130	70	90
Australia	130	70	90
Brasil	130	70	90
África del oeste	130	70	90
Golfo de México	110	60	80
Indonesia	110	60	80
Tuberías enterradas	50	40	40
Lodos salinos (T _{ambiente})	25	20	15

Se debe tener en cuenta que la demanda de corriente de una estructura depende de la temperatura, velocidad de flujo, diferencias de aireación, depósitos protectores, presencia de bacterias, salinidad, nivel al que la estructura fue enterrada, entre otras.

La demanda de corriente necesaria para proveer una capacidad de polarización adecuada, y para mantener la protección catódica durante la vida de diseño, se debe multiplicar el área a proteger por la densidad de corriente de diseño, y por el factor de fallo del recubrimiento:

$$I_C = A_C \cdot i_C \cdot f_C$$

Para calcular el peso total del ánodo, necesario para proteger la estructura durante la vida de diseño del sistema, se emplea la siguiente ecuación:

$$W = \frac{i_{av} \cdot A \cdot l}{C}$$

- W = Masa total del ánodo (kg)
 A = Área a proteger (m^2)
 i_{av} = Densidad de corriente media de la estructura (A/m^2)
 l = Vida de diseño (años)
 C = Capacidad del ánodo (Ah/kg)

La corriente que puede proveer el ánodo dependerá de la forma de éste, la resistividad del medio, el potencial de protección de la estructura, y del potencial de trabajo del ánodo. Ésta corriente se define con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{(E_2 - E_1)}{R}$$

- I = Corriente de salida del ánodo (A)
 E_1 = Potencial de operación del ánodo (V)
 E_2 = Potencial de protección (V)
 R = Resistencia del ánodo (Ω)

En la tabla 1.8 se enlistan varias fórmulas empleadas para calcular la resistencia de los ánodos en sistemas sumergidos.

Tabla 1.8. Fórmulas de resistencia para ánodos sumergidos, con geometrías variadas.

Clase de ánodo	Fórmula para la resistencia
Ánodos delgados, montados al menos a 30 cm de la estructura a proteger	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \left \ln \frac{4 \cdot L}{r} - 1 \right $ <p> ρ = resistividad L = longitud del ánodo r = Radio del ánodo (para geometrías no cilíndricas, $r=C/2\pi$, donde C = perímetro de la sección transversal) </p>
Ánodos delgados, montados al menos a 30 cm de la estructura a proteger. $L < 4r$	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \left\{ \ln \left \frac{2 \cdot L}{r} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2 \cdot L} \right)^2} \right) \right + \frac{r}{2 \cdot L} - \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2 \cdot L} \right)^2} \right\}$
Ánodos planos	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot S}$ <p>S = Media aritmética de la longitud y ancho del ánodo</p>
Ánodos de brazalete y otras geometrías	$R_a = \frac{0.315 \cdot \rho}{\sqrt{A}}$ <p>A = Área de la superficie expuesta del ánodo.</p>

La vida de los ánodos de sacrificio se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$L = \frac{MU}{IE}$$

L = Vida efectiva del ánodo (años)

M = Masa de cada ánodo (kg)

U = Factor de utilización. Se puede obtener de tablas o del proveedor de los ánodos

E = Velocidad de consumo del ánodo (kg/Ay) (Inverso de la capacidad)

I = Salida de corriente de los ánodos (A)

El número de ánodos, N , se calcula con la siguiente ecuación:

$$N = \frac{Ai_{av}}{I}$$

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se diseñó un prototipo de intercambiador de calor, con características y condiciones similares a los utilizados en la industria petroquímica del País, para el enfriamiento de amoníaco (NH_3), con el propósito de poder implementar y estudiar el comportamiento y eficiencia de un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio, construido y montado en el taller de apoyos y servicios del CIMAV.

En la construcción del prototipo se empleó una carcasa de acero al carbono, mientras que los ánodos se fabricaron a partir de un lingote de magnesio para suelos altamente resistivos. El agua de enfriamiento para la experimentación fue recolectada en la planta termoeléctrica “Francisco Villa” ubicada en Cd. Delicias, Chihuahua.

En el desarrollo experimental se emplearon diversas técnicas electroquímicas para monitorear el desempeño del sistema de protección catódica, como ruido electroquímico, curvas de polarización y la medición de potenciales.

II.1. PROTOTIPO DE INTERCAMBIADOR DE CALOR.

Se diseñó un prototipo de intercambiador de calor a nivel laboratorio, con el propósito de simular en la medida de lo posible las condiciones de operación del intercambiador empleado en la industria. En la figura 2.1 se muestra un esquema general del diseño.

Para su construcción se empleó un tanque de gas de uso comercial, fabricado en acero al carbono, con capacidad de 72 lt (figura 2.2.a). Se cortó la parte superior del tanque para poder aprovechar el cilindro como carcasa (figura 2.2.b).

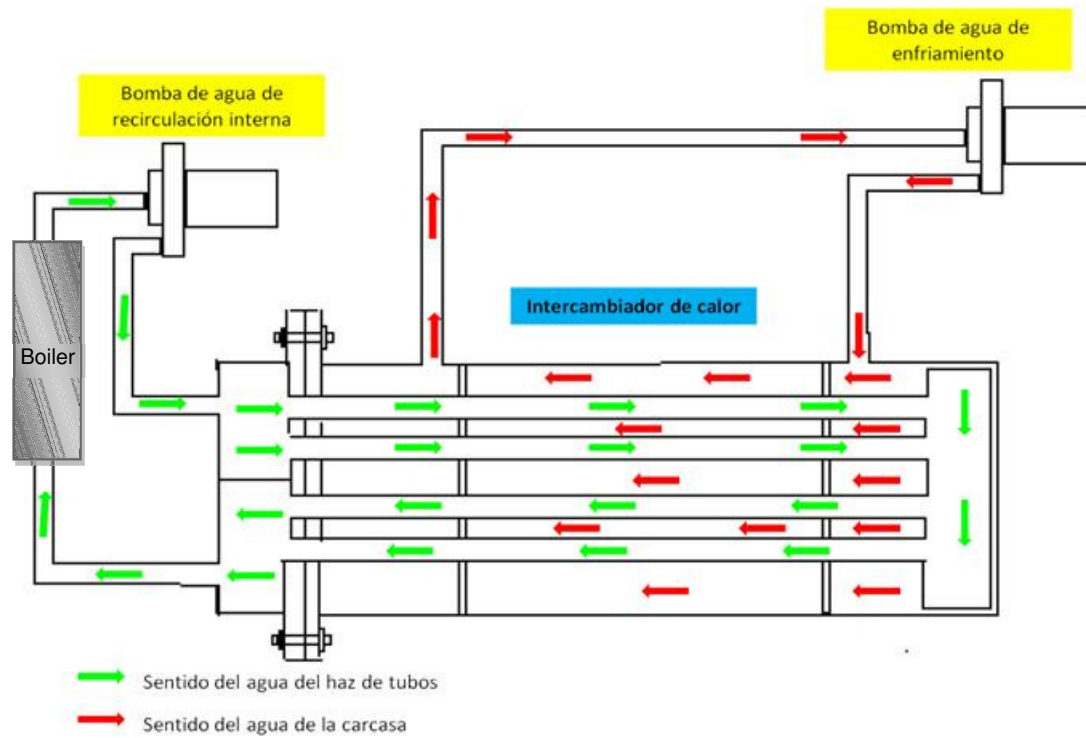
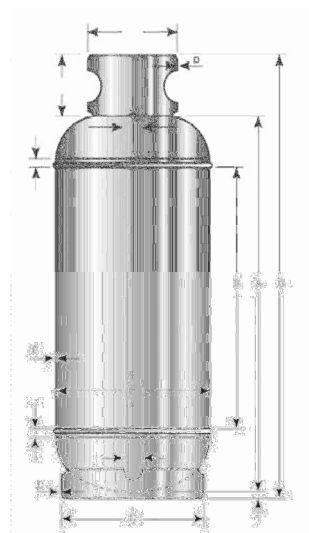


Fig. 2.1. Diseño general del intercambiador de calor.



(a)



(b)

Fig. 2.2. (a) Esquema de diseño de un tanque de gas; (b) tanque de gas empleado en la construcción del prototipo.

Para la construcción de haz de tubos se compró tubería de acero al carbono con un diámetro de 3.302 cm con la composición mostrada en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición porcentual del acero de las tuberías.

	Fe	C	Mn	P	S
Tubería del intercambiador	99.3	0.0773	0.325	0.0131	<0.0050
Acero AISI-SAE 1008	Balance	0.10 max	0.30 – 0.50	0.040 max	0.050 max

Los tubos de acero de 6.4 m de largo y de 1" de diámetro nominal, cedula 40 (diámetro exterior 33.02 mm y espesor de pared de 3.17 mm), se cortaron en secciones iguales de 85.5 cm. Se realizó un desbaste grueso externo con lija de carburo de silicio, grosor 600, y se limpió la superficie con un solvente (thiner) para eliminar cualquier residuo de la capa protectora original. En la figura 2.3 se muestra la tubería antes (a) y después (b) de la limpieza.



Fig. 2.3. Tubería de acero al carbono (a) antes y (b) después de la limpieza.

Las cámaras de retorno 1 y 2 para el flujo interno, los espejos del haz de tubos y la brida de sujeción se fabricaron con una placa de acero al carbono de 3/8" de espesor, como se puede ver en la figura 2.4.

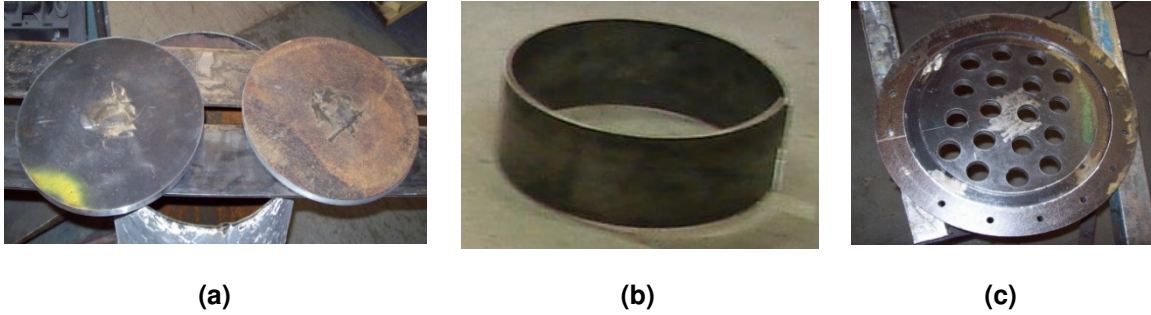


Fig. 2.4. (a) Placas de la cámara de retorno, (b) cámara de retorno, y (c) espejo de la cámara externa.

Se elaboraron también dos baffles de lámina delgada de acero, colocados uno a cada lado del intercambiador, a una distancia de 28.4 cm y 56.8 cm respectivamente, a lo largo del haz de tubos. En la figura 2.5 se muestra el haz de tubos ensamblado en los baffles y en los espejos.

En la carcasa se hicieron 6 puertos de monitoreo (3 a cada lado de la carcasa) y dos aberturas superiores para la entrada y salida del agua de enfriamiento (figura 2.6).

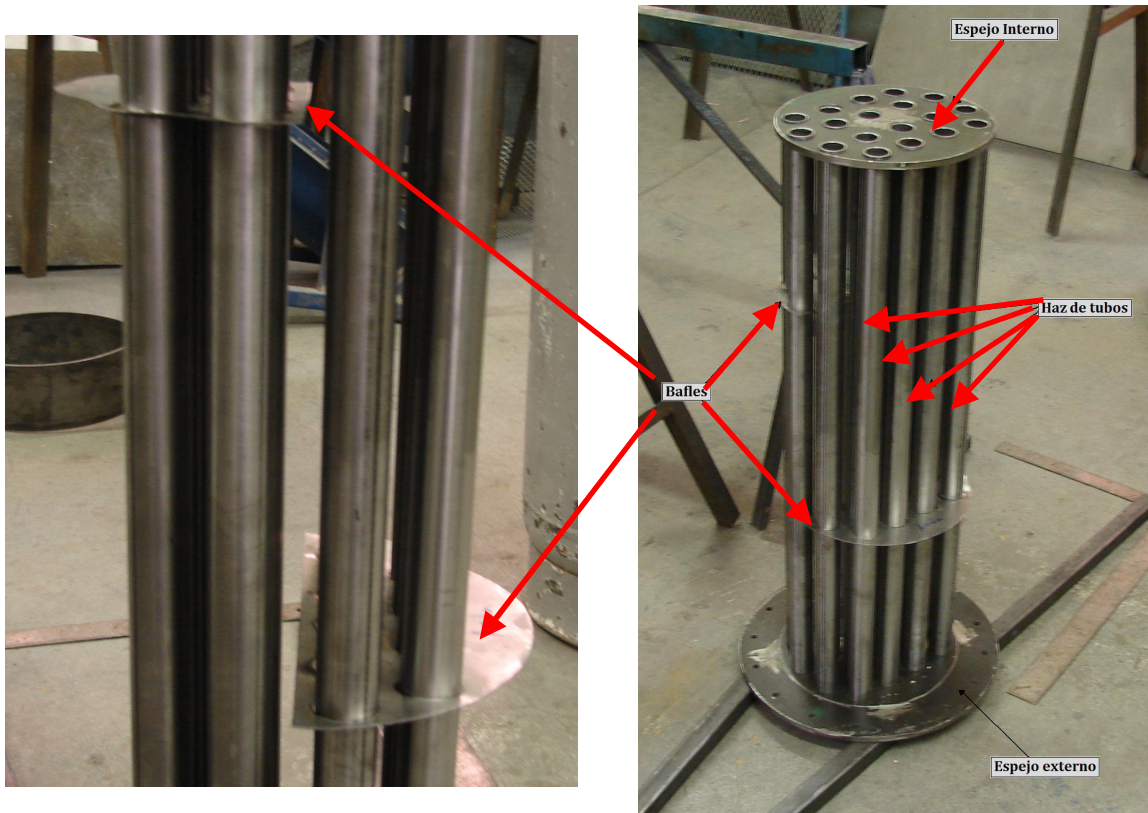


Fig. 2.5. Haz de tubos ensamblado en los espejos y baffles.

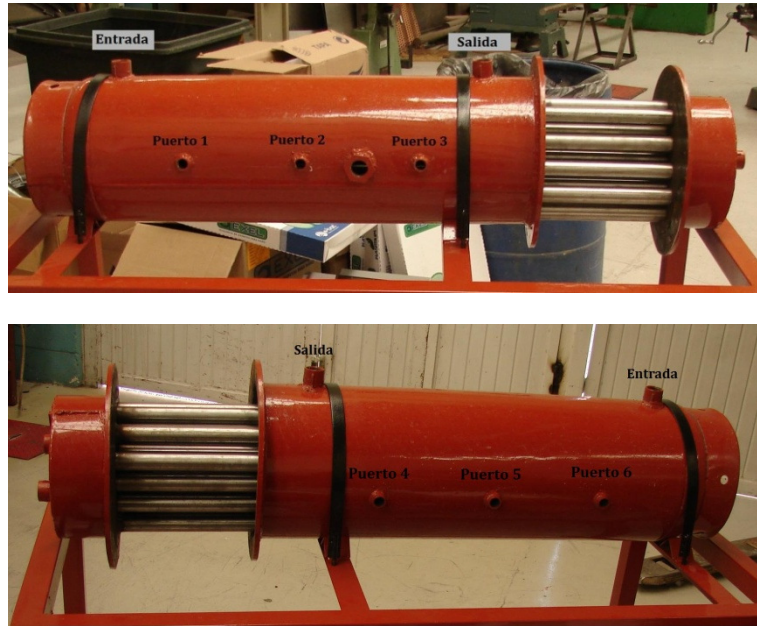


Fig. 2.6. Prototipo de intercambiador de calor.

En la cámara exterior del haz de tubos se hicieron dos aberturas para la entrada y salida del agua del circuito interno. (Figura 2.7)



Fig. 2.7. Cámara exterior del haz de tubos.

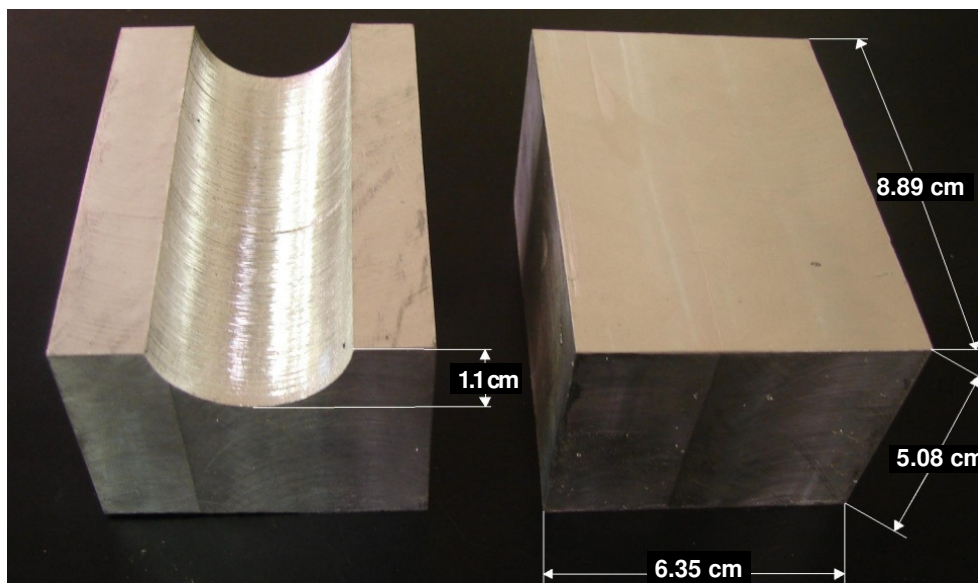


Fig. 2.8. Ánodos de Mg con sus dimensiones.

Para la fabricación de los ánodos se empleó un lingote de magnesio que se tenía disponible en el laboratorio de corrosión. Se midió su potencial en agua destilada a temperatura ambiente, respecto a un electrodo de Cu/CuSO_4 . El potencial del lingote fue $E = -1718 \text{ mV}$, por lo que podemos decir que es un ánodo de Mg para medios altamente resistivos. Del lingote de Mg se maquinaron 6 ánodos con las siguientes dimensiones: $6.35 \text{ cm} \times 5.08 \text{ cm} \times 8.89 \text{ cm}$ y un peso promedio de 460 gr. En una de las caras de los ánodos se realizó un corte de media caña del diámetro externo de la tubería, a una profundidad de 1.1 cm (Figura 2.8).

II.2. MONTAJE DEL PROTOTIPO.

El intercambiador de calor consta de dos circuitos: el interno, formado por el haz de tubos, un calentador de agua y una bomba de recirculación; y el circuito externo, formado por la carcasa, una bomba de recirculación y una torre de enfriamiento.

El agua del circuito interno entra al calentador de agua donde alcanza una temperatura de alrededor de 50°C . El agua caliente es conducida a través de mangueras de alta temperatura hacia la bomba de recirculación, la cual se encarga de bombear el líquido hacia el interior del haz de tubos. Una vez dentro del haz de tubos, el agua se enfría aproximadamente 3°C por acción del agua de enfriamiento que circula en la carcasa, y sale del haz de tubos para ser enviada de nuevo al calentador de agua.

En el circuito externo circula agua de enfriamiento traída de la planta termoeléctrica “Francisco Villa”, ubicada en Cd. Delicias, Chih. Al entrar a la carcasa, el agua tiene una temperatura promedio de 33°C. Una vez dentro, el agua comienza a aumentar su temperatura al extraer calor del haz de tubos. Al salir de la carcasa, la temperatura ha aumentado alrededor de 10°C. El agua caliente es enviada a través de mangueras de alta temperatura hacia la torre de enfriamiento en el exterior del laboratorio, donde un sistema de radiador y abanico bajará su temperatura nuevamente. Una vez fría, el agua entra a la bomba de recirculación que enviará el líquido nuevamente al interior de la carcasa (Ver figura 2.9).

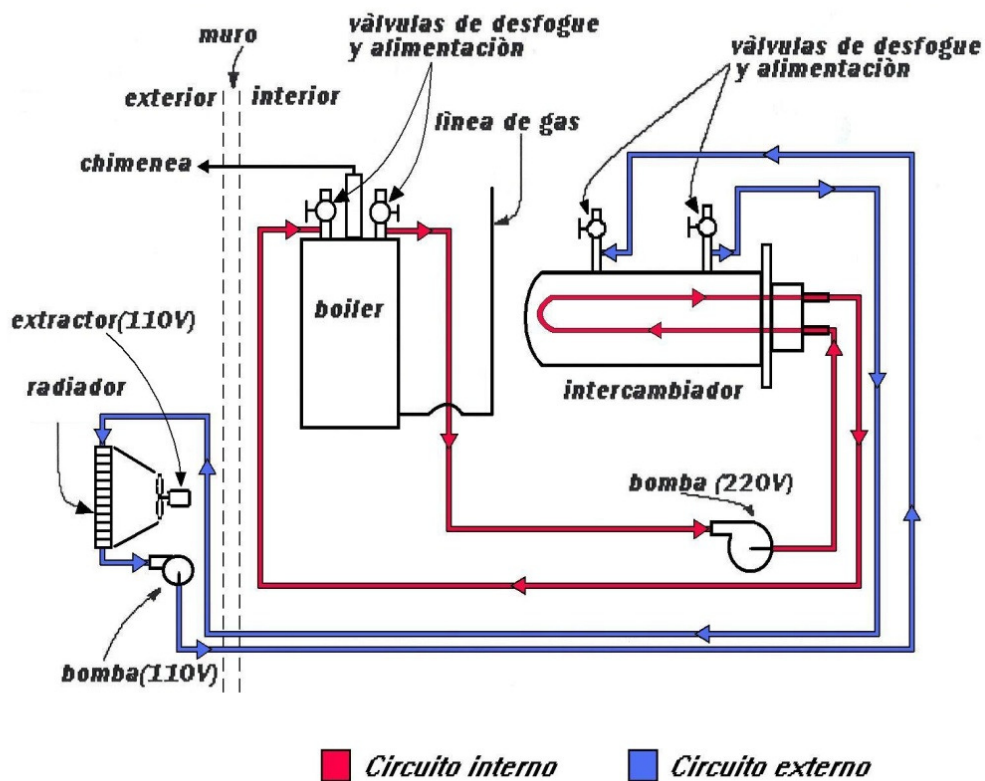
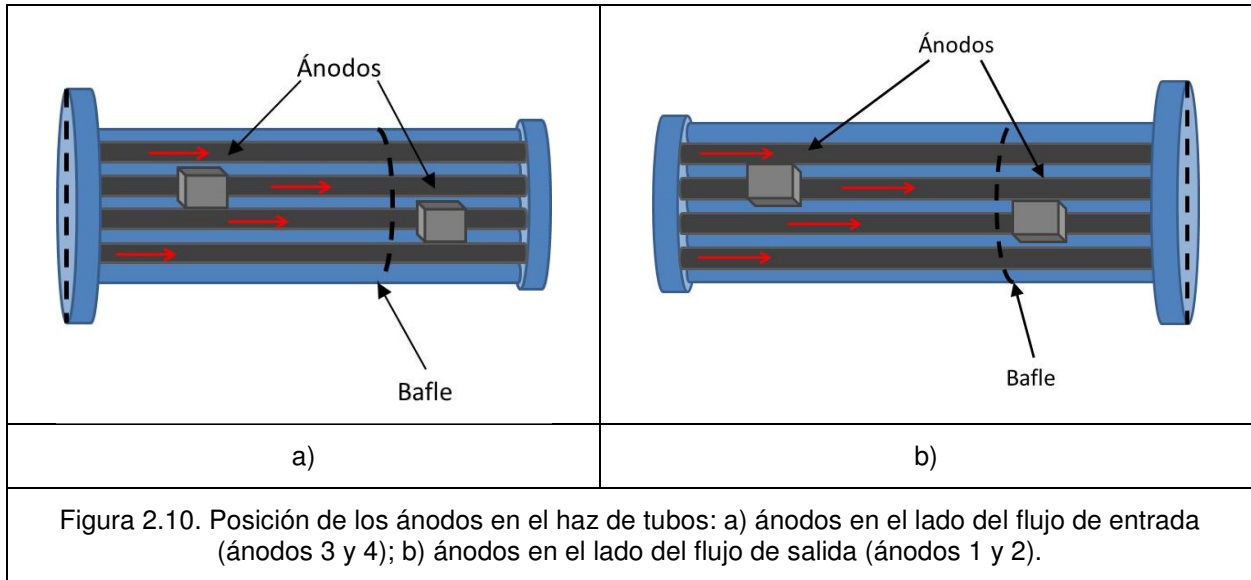


Fig. 2.9. Esquema del intercambiador de calor mostrando los dos circuitos cerrados.

Se emplearon cuatro ánodos de sacrificio en el sistema de protección catódica, instalados sobre la parte externa del haz de tubos, en contacto con el agua de enfriamiento del circuito externo. Dos de los ánodos fueron colocados en el haz de tubos que dirige el flujo de entrada del haz interno, y los otros dos ánodos fueron colocados al lado contrario, es decir, en el haz de tubos que dirige el flujo de salida del haz interno, como se muestra en la figura 2.10.

Se instalaron válvulas de compuerta de $\frac{3}{4}$ " en los 6 puertos de monitoreo de la carcasa. En la entrada y salida del agua de enfriamiento se instaló un sistema

de llaves y uniones, lo que permitió colocar 2 manómetros para medir la presión del sistema, y dos termómetros de espiga para medir la temperatura de entrada y salida. Las llaves sirven como válvulas de desfogue de gases y alimentación de agua de enfriamiento (Figura 2.11.a).



En las entradas y salidas de la cámara externa del haz de tubos se instaló igualmente un sistema de llaves y uniones, colocándose 2 manómetros para medir la presión, y dos puertos de monitoreo de temperatura sin termómetro fijo (Figura 2.11.b).

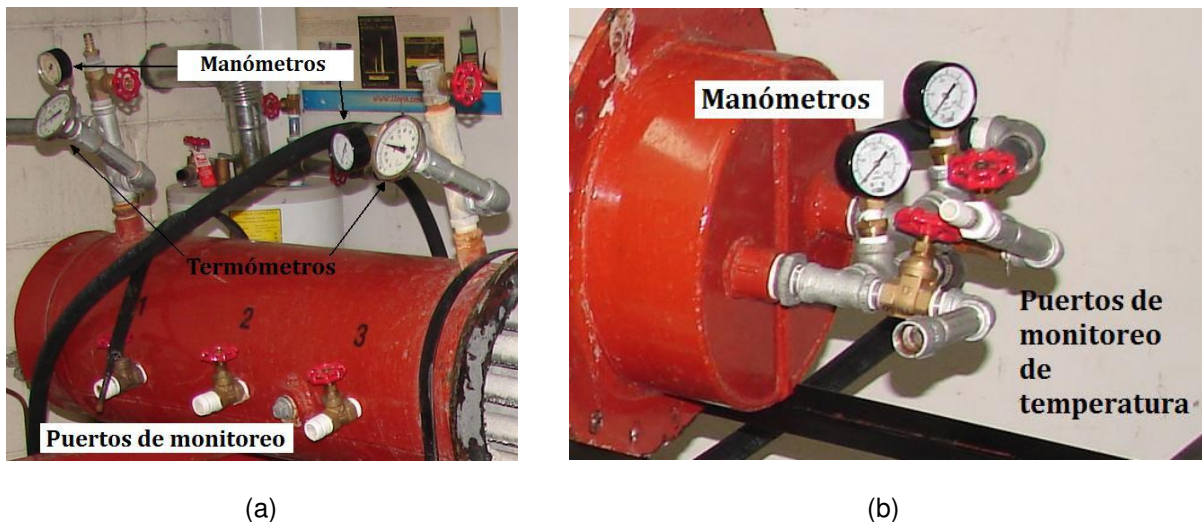


Fig. 2.11. Puertos de monitoreo y sistema de llaves y uniones para medir presión y temperatura: (a) para el circuito externo y (b) para el circuito interno.

En la figura 2.12.a se muestra el calentador de agua empleado en el circuito interno, y en la 2.12.b se puede ver el enfriador que se utilizó en el circuito externo.



(a)



(b)

Fig. 2.12. (a) Calentador de agua GE; (b) enfriador de agua.

II.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

II.3.1. PRUEBAS EN CONDICIONES ESTÁTICAS.

Se realizó una prueba preliminar en el ánodo de Mg para comprobar su potencial, sumergiendo una pieza de Mg en agua destilada, a temperatura ambiente. Se empleó un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ y un multímetro para medir el potencial. Después de 15 minutos de reposo, el potencial del Mg fue de -1718 mV.

Se realizó una prueba de distribución de potencial entre una tubería de acero y un ánodo de Mg. Para esto se cortó un tubo de PVC de 1 m de largo por 12.7 cm de diámetro. Se sellaron ambos extremos, y se practicó un corte longitudinal de 85 cm de largo por 5 cm de ancho (Figura 2.13.a).

Se tomó un tubo de acero de la misma remesa empleada en la construcción del prototipo, limpio y libre de grasas y pintura. Se soldaron en su superficie 10 cables de cobre recubierto, con una separación de 7.6 cm entre cada uno, y se numeraron del 1 al 10 (Figura 2.13.b). En el centro del tubo de acero se colocó un ánodo de magnesio con las dimensiones mostradas en la figura 8 sujetándolo con corbatines plásticos.

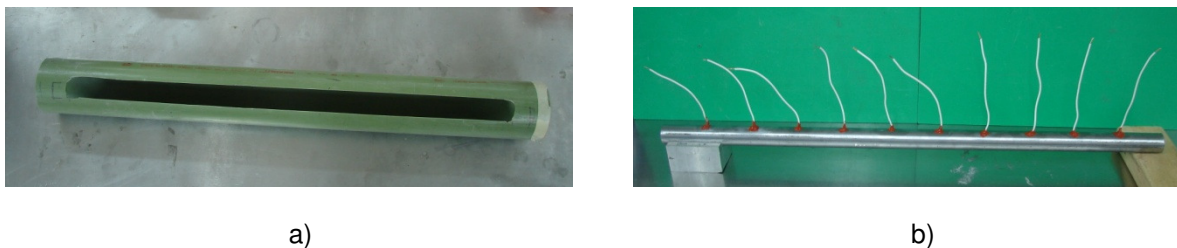


Figura 2.13. Arreglo experimental para pruebas electroquímicas en condiciones estáticas: a) tubo de PVC con agua de enfriamiento; b) tubo de acero con 10 terminales de medición.

Se sellaron los extremos de la tubería para que solo el área exterior estuviera en contacto con el agua. Se colocaron el tubo de acero y el ánodo de Mg dentro del tubo de PVC, y se llenó éste con agua de enfriamiento.

Adicionalmente, se sumergió una porción de 3" de tubería de acero en un vaso de precipitado con agua de enfriamiento, como un blanco contra el sistema de protección catódica.

El sistema permaneció sumergido por una semana, midiéndose los potenciales cada tercer día.

II.3.2. MEDICIÓN DE CORRIENTE DE PROTECCIÓN.

En un vaso de precipitado se sumergieron una muestra de acero al carbono y una muestra de Mg, ambas de 1cm^2 de área, conectadas entre sí por cableado de cobre. Con un multímetro digital de alta impedancia marca Craftman, se midió la variación del potencial, mientras que con otro multímetro marca Fluxe se midió el flujo de la corriente (Figura 2.14). Se utilizó un diodo para asegurar que la corriente viajara en un solo sentido.

De acuerdo con el estándar de la NACE RP0169-2002, para proteger una estructura de acero se requiere un potencial de -800 mV respecto al electrodo de Ag/AgCl. Polarizando el sistema anterior hasta un valor de -800 mV podemos obtener la corriente real de protección que necesita suministrar el ánodo de magnesio para proteger la estructura de acero.

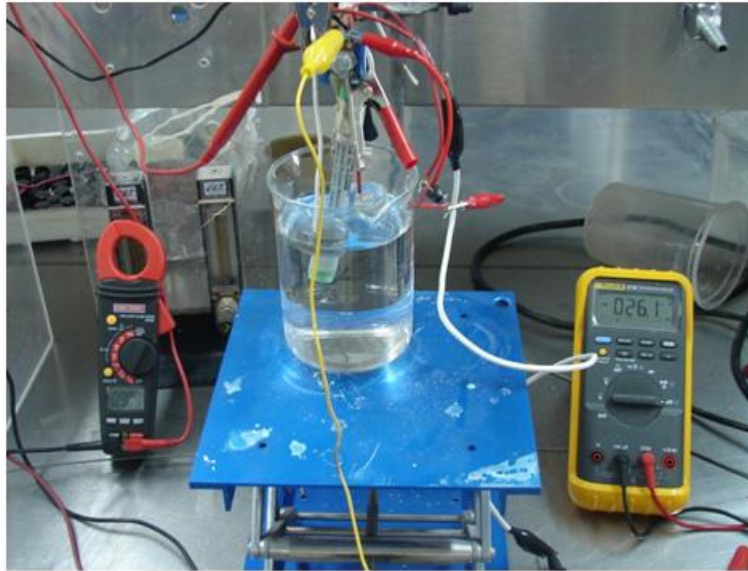


Fig. 2.14. Medición del potencial y la corriente en muestras de acero y Mg.

II.3.3. MEDICIÓN DE POTENCIALES EN CONDICIONES DINÁMICAS.

Para medir el potencial del intercambiador de calor se adaptó un cono plástico roscado con empaque a un electrodo de Ag/AgCl para suelos. La figura 2.15 muestra un dibujo del electrodo empleado con el cono de sujeción.

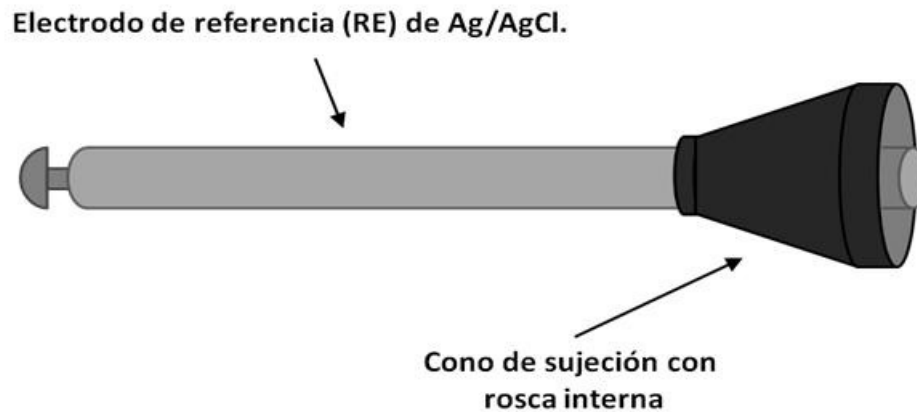


Fig. 2.15. Electrodo de referencia de Ag/AgCl con cono de sujeción acoplado.

Las mediciones se tomaron con ayuda de un multímetro Craftsman, conectando la terminal positiva del multímetro con la estructura de acero (el material de experimentación) y la terminal negativa con el electrodo de referencia (Figura 2.16).

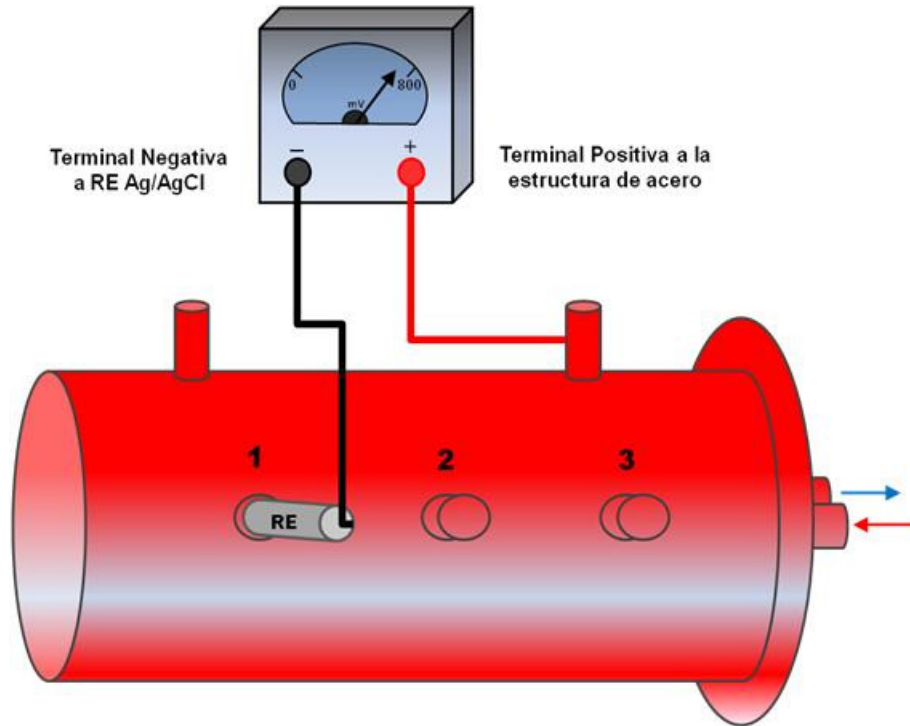


Fig. 2.16. Circuito de medición de potenciales.

El intercambiador de calor protegido catódicamente estuvo en funcionamiento por 75 días; se realizaron un total de 25 mediciones, una medición cada tercer día.

Para medir el potencial, el electrodo de referencia se acopló a los puertos de monitoréo y una vez en contacto con el electrolito se dejó un tiempo de reposo de alrededor de 30 min. Los valores se registraron una vez que el potencial se estabilizó. Esta operación se repitió en los 6 puertos de monitoreo (figura 2.17).



Fig. 2.17. Monitoreo de los potenciales de corrosión en el prototipo.

Adicionalmente, se llevó un registro diario de la presión de entrada y salida, tanto en la carcasa como en el haz de tubos.

También se midió la temperatura de entrada y de salida en el haz de tubos y en el intercambiador de calor.

II.3.4. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Ésta es una técnica valiosa que permite conocer información importante de los procesos de corrosión que ocurren tanto en el ánodo de magnesio como en la estructura de acero mediante el análisis del comportamiento de las pendientes tanto catódica como anódica

Al experimentar con el acero y el magnesio en los medios específicos de experimentación (agua de enfriamiento y agua destilada) se puede conocer si los materiales desarrollarán o no procesos de pasivación, y si es así determinar los potenciales y corrientes a los que comienzan estos procesos. Si el material sufre picaduras se observa un comportamiento específico en la pendiente anódica donde se puede determinar el potencial de nucleación de picado. Al comparar curvas de un mismo espécimen en dos medios de experimentación se puede comparar su comportamiento en cada uno de ellos mediante el desplazamiento de las curvas en potencial y corriente.

Así también al identificar el potencial de corrosión es posible determinar la densidad de corriente de corrosión mediante la extrapolación de Tafel, y con esta información obtener velocidades de corrosión de un material en un medio específico.

En PC esta información es importante para determinar condiciones de pasivación en los ánodos de sacrificio, lo que disminuiría la eficiencia del sistema de protección, o en caso contrario, la pasivación de la estructura a proteger lo que puede significar una ventaja con la disminución de la demanda de corriente, alargando así la vida del sistema de protección.

Como electrodos de trabajo se emplearon una muestra de la tubería de acero y una muestra del ánodo de magnesio. Los especímenes se cortaron de tal forma que una de las caras tuviera un área de exposición de 1 cm².

Se soldó un cable de cobre en la cara posterior de los especímenes, y se encapsularon en resina cristal. Ambas muestras se desbastaron con papel abrasivo #600, de acuerdo con la norma ASTM G5 – 94 (Reapproved 1999).

Se evaluaron los especímenes en dos medios de experimentación (agua destilada y agua de enfriamiento) y dos temperaturas (temperatura ambiente y a 40°C). Para el acero se corrieron barridos de ±1600 mV tanto en agua destilada y T = 25°C como en agua de enfriamiento a ambas temperaturas. En el caso del magnesio en agua destilada y 25°C se hizo un barrido de ±1600 mV mientras que para el magnesio en agua de enfriamiento a 25°C y 40°C se realizaron barridos de -600 a 1800 mV. La velocidad de barrido fue de 60 mV/min en ambos casos (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Parámetros de experimentación para curvas de polarización.

Metal	Electrolito	Temperatura	Vel. de barrido	Barrido	Nomenclatura
<i>Acero</i>	Agua destilada	25°C	60 mV/min	± 1600 mV	CPACD_Tamb
	Agua de enfriamiento	25°C	60 mV/min	± 1600 mV	CPACE_Tamb
		40°C	60 mV/min	± 1600 mV	CPACE_T40
<i>Magnesio</i>	Agua Destilada	25°C	60 mV/min	± 1600 mV	CPMGD_Tamb
	Agua de enfriamiento	25°C	60 mV/min	-600 mV a 1800 mV	CPMGE_Tamb
		40°C	60 mV/min	-600 mV a 1800 mV	CPMGE_T40

Se empleó un arreglo experimental de 3 electrodos (Fig. 2.18):

- Electrodos de trabajo: acero y magnesio.
- Electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl Mettler Toledo Cat no. 476340M
- Electrodo auxiliar: Electrodo de platino.

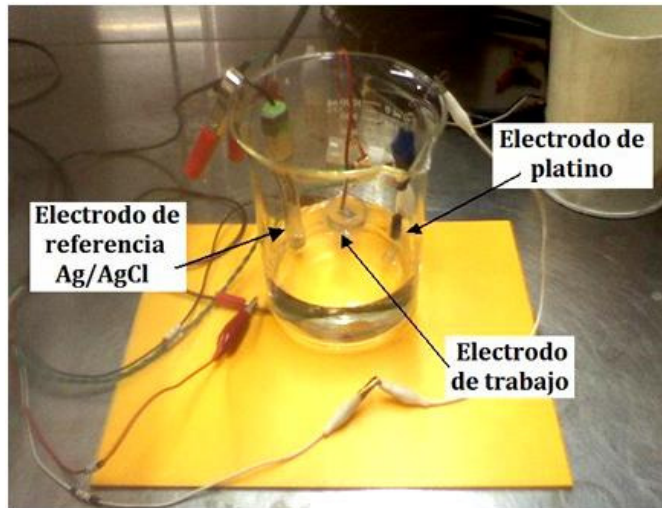


Fig. 2.18. Arreglo experimental para las curvas de polarización.

II.3.5. RUIDO ELECTROQUÍMICO.

Como se mencionó en el capítulo 1 la técnica de Ruido Electroquímico mide las fluctuaciones del potencial y de la corriente en un sistema dado. En este caso se empleó esta técnica para conocer el comportamiento natural del acero y el magnesio en los dos medios de experimentación y determinar la tendencia de ambos materiales a la pasivación o activación en los medios de experimentación.

Las muestras encapsuladas de acero y magnesio se desbastaron de acuerdo a la norma ASTM G5 – 94 (Reapproved 1999).

Los especímenes se evaluaron en agua de enfriamiento, a temperatura ambiente y a 40°C. Se midieron 1024 puntos, a una velocidad de medición de un punto por segundo (tabla 2.3).

Los electrodos empleados en la prueba fueron:

- Electrodo de trabajo 1: Acero o Magnesio
- Electrodo de trabajo 2: Platino
- Electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl Mettler Toledo Cat no. 476340M

Tabla 2.3. Parámetros de experimentación para ruido electroquímico.

Material	Electrolito	Temperatura	Puntos	Vel. de medición	Nomenclatura
Acero	Agua de enfriamiento	25°C	1024 puntos	1punto/s	ENACE_Tabm
		40°C		1punto/s	ENACE_T40
Magnesio	Agua de enfriamiento	25°C	1024 puntos	1punto/s	ENMGE_Tamb
		40°C		1punto/s	ENMGE_T40

II.3.6. PRUEBAS ADICIONALES.

II.3.6.1. ANÁLISIS DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO.

El agua de enfriamiento traída de la planta termoeléctrica Francisco Villa se analizó en el laboratorio de calidad del agua del CIMAV.

Los parámetros analizados fueron:

- Alcalinidad total (mg/L)
- Cloruros (mg/L)
- Silicio (mg/L)
- Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- Dureza total (mg/L)
- pH

II.3.6.2. COMPOSICIÓN DE LOS MATERIALES.

La composición del magnesio y del acero se analizó por medio del microscopio electrónico de barrido, haciendo un análisis elemental, y en el laboratorio de análisis químico, por espectrofotometría de absorción atómica (AA) y por espectrometría con plasma inductivamente acoplado (ICP).

II.4. DISEÑO DEL SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

A continuación se presentan los cálculos realizados para el diseño del sistema de protección catódica.

II.4.1. ÁREA DEL ACERO A PROTEGER.

$$\text{Área a proteger} = \frac{\text{Área expuesta} \cdot \text{falta de recubrimiento (\%)}}{100}$$

En este caso la superficie interna de la carcasa y las tuberías se encuentran completamente expuestas y sin recubrimiento, por lo que el porcentaje de falta de recubrimiento se tomará como 100%.

Tomando en cuenta toda la superficie expuesta al medio de experimentación, se encontró que el área a proteger es de 2.77 m². Con esto se obtiene:

$$\text{Área a proteger} = \frac{2.77\text{m}^2 \times 100}{100} = 2.77\text{m}^2$$

II.4.2. DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA DE PROTECCIÓN

En la siguiente tabla (tabla 2.4) se muestran los valores típicos de densidad de corriente para acero sin recubrimiento en diferentes medios.

Tabla 2.4. Densidad de corriente para acero sin recubrir sumergido en diferentes medios.

Área	Densidad de corriente media
Mar del norte (Sector del norte, 56-62°N)	90 mA/m ²
Mar del norte (Sector sur, hasta 57°N)	90 mA/m ²
Golfo Arabigo	70 mA/m ²
India	70 mA/m ²
Australia	70 mA/m ²
Brasil	70 mA/m ²
África Occidental	70 mA/m ²
Golfo de México	60 mA/m ²
Indonesia	60 mA/m ²
Filipinas (estructuras enterradas)	40 mA/m ²
Lodo salobre (temperatura ambiente)	20 mA/m ²

Como la planta petroquímica se encuentra localizada en las costas de Veracruz (Golfo de México) se toma un valor de densidad de corriente media 60 mA/m².

II.4.3. PESO Y CANTIDAD DE ÁNODOS.

$$W = \frac{i_{av} \cdot A \cdot l}{C}$$

Donde:

- W = Masa total del ánodo (kg)
- A = Área de la estructura a proteger (m^2)
- i_{av} = Densidad de corriente de la estructura (A/m^2)
- l = Vida de diseño en años (1 año = 8760 h)
- C = Capacidad del ánodo ($A \cdot h/kg$)

Ya se vio que el área a proteger es de $2.77m^2$. De acuerdo a la tabla anterior se toma un valor de $60 mA/m^2$ para la densidad de corriente de la estructura de acero. Se considera una vida útil del prototipo de 6 meses (4380 h).

Para obtener la capacidad teórica del ánodo de sacrificio se deben emplear las Leyes de la electrólisis de Faraday:

$$m = Q \cdot \zeta$$

$$Q = I \cdot t$$

$$\zeta = \frac{P.A.}{n \cdot F}$$

Donde:

- m = Masa del ánodo (kg)
- Q = Intensidad de corriente ($A \cdot s$)
- I = Corriente (A)
- t = Tiempo (s)
- ζ = Equivalente electroquímico (gr/C)
- $P.A.$ = Peso atómico (gr)
- n = Número de electrones transferidos
- F = Constante de Faraday (96,494 C)

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Faraday obtenemos

$$m = \frac{I \cdot t \cdot P.A.}{n \cdot F}$$

y despejando I obtenemos

$$I = \frac{m \cdot n \cdot F}{t \cdot P \cdot A}$$

La capacidad teórica del ánodo es:

$$I = \frac{(1000gr) \times (2\bar{e}) \times (96,494C)}{(3600s) \times \left(24.312 \frac{gr}{grmol}\right)} = 2205 \frac{A \cdot h}{kg}$$

El peso total teórico de material anódico para proteger la estructura es:

$$W = \frac{\left(0.06 \frac{A}{m^2}\right) \times (2.77m^2) \times (4380h)}{2205 \frac{A \cdot h}{Kg}} = 0.33 Kg = 330 gr$$

II.4.4. RESISTENCIA DEL ÁNODO

Existen múltiples ecuaciones para determinar la resistencia de ánodos de sacrificio con una geometría específica. La fórmula empleada en éste caso es para ánodos con geometría no especificada. La resistividad del medio se obtuvo a partir de la conductividad del agua de enfriamiento medida en el laboratorio de calidad del agua de CIMAV.

$$Ra = \frac{0.315 \cdot \rho}{\sqrt{A}}$$

Donde:

- Ra = Resistencia del ánodo (Ω)
- ρ = Resistividad del medio ($\Omega \cdot cm$)
- A = Área expuesta del ánodo (cm^2)

$$Ra = \frac{0.315 \times (219.19\Omega \cdot cm)}{\sqrt{238.77cm^2}} = 4.46\Omega$$

II.4.5. CORRIENTE DE DESCARGA DEL ÁNODO

$$I = \frac{E_2 - E_1}{R}$$

Donde:

- I = Corriente de Descarga del ánodo (A)
- E_1 = Potencial de Operación del ánodo (V)
- E_2 = Potencial de Protección del ánodo (V)
- R = Resistencia del ánodo (Ω)

$$I = \frac{(-0.8V) - (-1.795V)}{4.46\Omega} = 0.223 A = 223.09 mA$$

II.4.6. VIDA ÚTIL DEL ÁNODO

$$L = \frac{M \cdot U}{I \cdot E}$$

Donde:

- L = Vida efectiva del ánodo (años)
- M = Masa del ánodo (Kg)
- U = Factor de utilización (50-58%)
- I = Corriente de descarga del ánodo (A)
- E = Velocidad de consumo (Kg/A·año)

$$L = \frac{(0.33 Kg) \times (0.54)}{(0.223A) \times \left(3.97 \frac{Kg}{A \cdot y}\right)} = 0.2013 \text{ años} = 73.5 \text{ días.}$$

II.4.7. NÚMERO DE ÁNODOS

$$N = \frac{A \cdot i_{av}}{I}$$

Donde:

- N = Cantidad de ánodos necesaria
- A = Área total a proteger (m^2)
- i_{av} = Densidad de corriente de protección (A/m^2)
- I = Corriente de descarga del ánodo

$$N = \frac{(2.77m^2) \times \left(60 \frac{mA}{m^2}\right)}{223.90mA} = 0.74 \text{ ánodos}$$

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

III.1. ANÁLISIS DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO

Una muestra del agua proporcionada por la planta termoeléctrica Francisco Villa fue enviada al laboratorio de calidad de agua del CIMAV para analizar su composición, contenidos de sólidos, etc.

Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

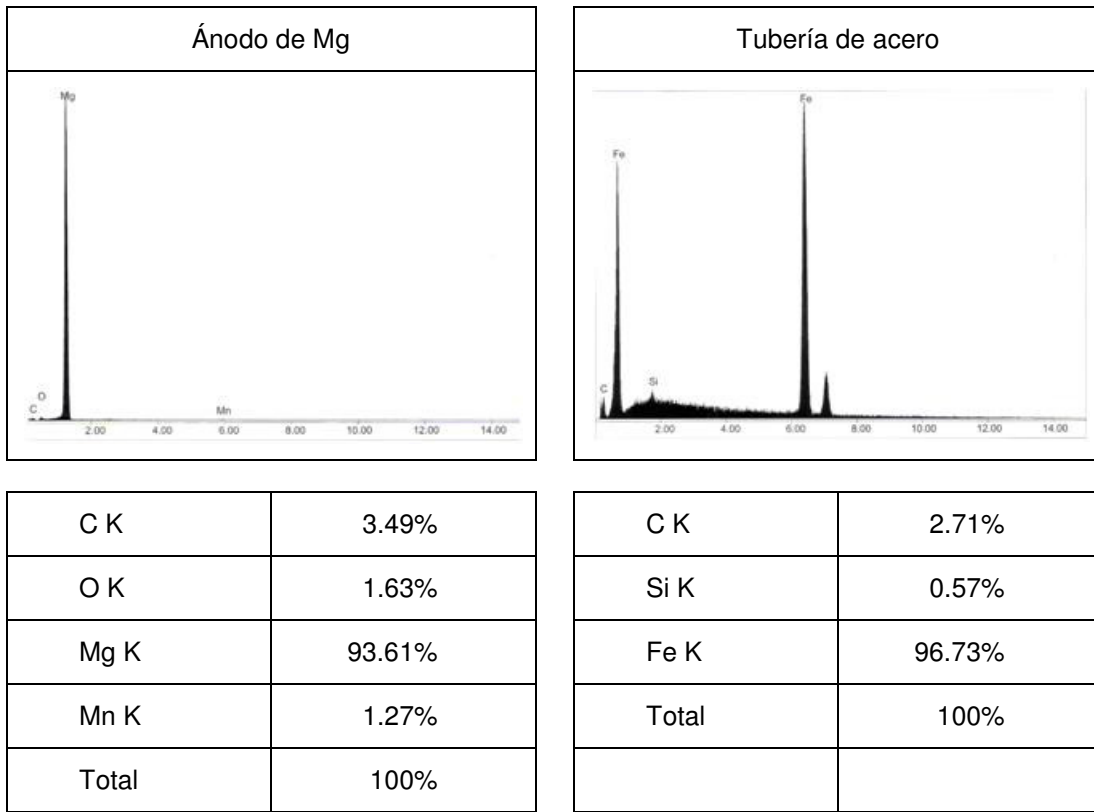
Tabla 3.1. Análisis del agua de enfriamiento.

Muestra	Alcalinidad total	Cloruros	Silicio	Conductividad eléctrica	Dureza total	pH
Agua de enfriamiento	52.0 mg/L	202.51 mg/L	56.87 mg/L	4560.0 μ S/cm	1260.0 mg/L	7.62

III.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO Y DEL MAGNESIO.

Se analizaron muestras del acero de la tubería y del ánodo de magnesio en el Microscopio Electrónico de Barrido mediante un análisis dispersivo de rayos X, (EDS), para conocer su composición química. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (tabla 3.2).

Tabla 3.2. Análisis EDS del Acero y del Magnesio.



De acuerdo con la información proporcionada por la planta petroquímica el acero debe contener un porcentaje de carbono entre 0.06 y 0.18. De acuerdo con el análisis EDS este valor es de 2.71%. La diferencia entre el valor esperado y el valor obtenido se debe a que este tipo de análisis es semicuantitativo, por lo que los porcentajes mostrados solo se deben tomar como referencia.

Se analizó otra muestra de tubería de acero con el equipo Foundry Master utilizando la técnica Optical Emission Spectroscopy (OES). Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Al analizar los porcentajes elementales encontrados en la prueba OES y compararlos con la composición de referencia de la norma SAE J403 (30) podemos determinar que la tubería está hecha de acero AISI-SAE 1008

Tabla 3.3. Análisis OES de la tubería de acero.

	Fe	C	Mn	P	S
Tubería del intercambiador	99.3	0.0773	0.325	0.0131	<0.0050
Acero AISI-SAE 1008	Balance	0.10 max	0.30 – 0.50	0.040 max	0.050 max

III.3. DISTRIBUCIÓN DE POTENCIALES EN CONDICIONES ESTÁTICAS.

A continuación se muestran los resultados obtenidos al sumergir un tubo de acero al carbono en agua de enfriamiento con un ánodo de Mg en condiciones estáticas. Los puntos de medición (cables de cobre) se enumeraron del 1 al 10, mientras que se utilizó otra sección de tubería sumergida sin PC, con la finalidad de tener un comparativo en estas condiciones, la cual se identificó con el número 11.

Estas pruebas se realizaron con la finalidad de tener un antecedente acerca del comportamiento del ánodo de Mg en el medio de experimentación y así saber si se cumpliría con el criterio de protección en el prototipo. Además se generó un comparativo entre las condiciones estáticas de ésta prueba y las condiciones dinámicas del intercambiador de calor.

Para realizar las mediciones se empleó un multímetro de alta impedancia, conectándose la terminal positiva a los diferentes puntos de medición, mientras que la terminal negativa se conectó a un electrodo saturado de Calomel (SCE) que se colocaba frente a cada punto de medición. Los resultados se muestran en la tabla 3.4. Los datos graficados se observan en la figura 3.1.

Tabla 3.4. Potenciales de la tubería de acero con ánodo de sacrificio en condiciones estáticas.

Puerto de medición	Potencial (mV vs SCE)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2010-07-02	-817	-844	-963	-1122	-1417	-1427	-1121	-971	-868	-807	-535
2010-07-05	-612	-600	-597	-599	-605	-607	-606	-603	-603	-601	-535
2010-07-06	-656	-648	-639	-636	-643	-645	-637	-632	-630	-627	-632
2010-07-07	-663	-664	-663	-656	-653	-652	-641	-633	-627	-625	-653

Se puede observar que las primeras lecturas tomadas dan valores de potencial por debajo de -800mV vs SCE. De acuerdo con el estándar de la NACE RP0169-2002 (25) el sistema debe tener un potencial negativo de cuando menos 780 mV vs SCE para lograr una protección adecuada. Sin embargo las siguientes tres lecturas muestran un desplazamiento drástico del potencial hacia valores más positivos perdiéndose así la protección que se tenía originalmente.

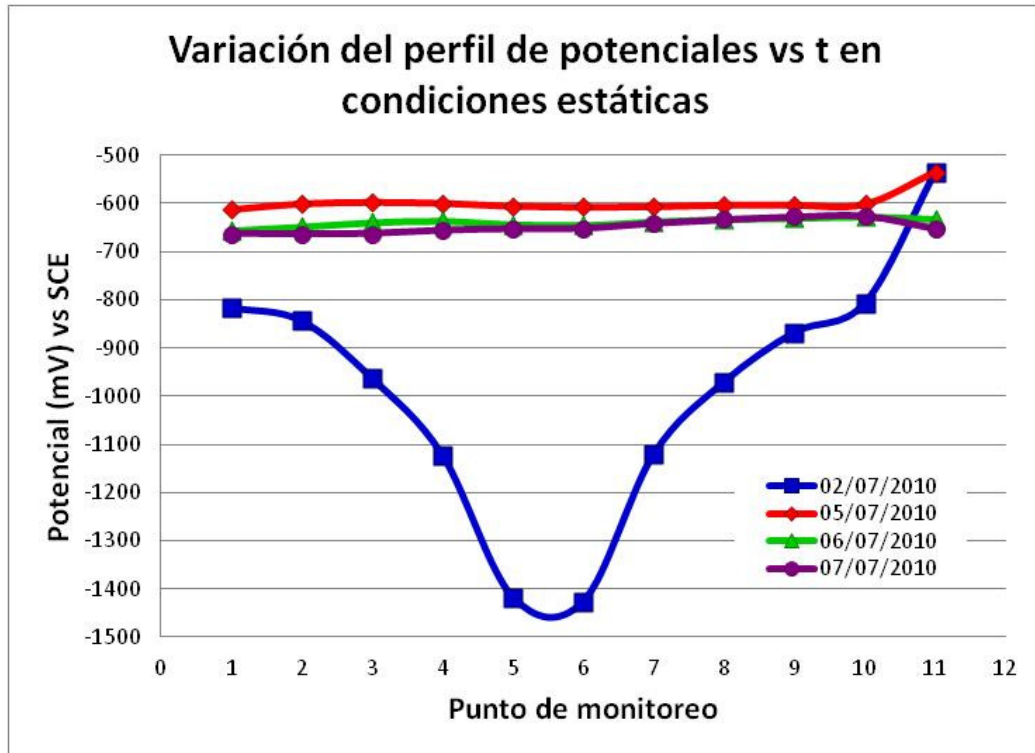


Figura 3.1. Gráfica del perfil de potenciales en cada punto de monitoreo en condiciones estáticas.

Analizando los especímenes después del tiempo de exposición se puede observar que los extremos del tubo, donde los potenciales son más positivos, presentan la formación de una capa de óxido, evidenciando la falta de protección en esta zona. Así también se observa la presencia de depósitos blancos provenientes del ánodo de sacrificio. La zona del tubo más cercana al ánodo de Mg muestra menor oxidación (Figura 3.2). Los depósitos encontrados en el tubo son productos de corrosión del ánodo de Mg (residuos blancos) así como productos de corrosión del acero (café-rojizo).

El ánodo de Mg se encontró cubierto por residuos de corrosión en todas las áreas expuestas al agua de enfriamiento.

Se analizaron los residuos de ánodo con difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la figura 3.3. Como se puede ver, los residuos están formados principalmente por Hidróxido de Magnesio $Mg(OH)_2$ formado por el material base del ánodo de sacrificio y los iones OH^- presentes en el agua. Como se mostró en la tabla 3.1 el agua de enfriamiento tiene una alta dureza y alcalinidad, lo cual es indicativo de la presencia de carbonatos. De ahí que se encontraran residuos de carbonato de calcio $CaCO_3$ en sus dos formas en el ánodo de Mg y en el tubo del intercambiador

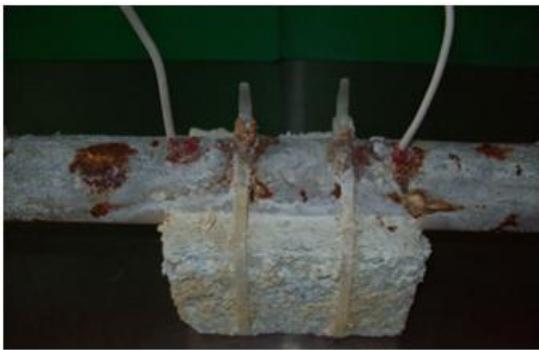
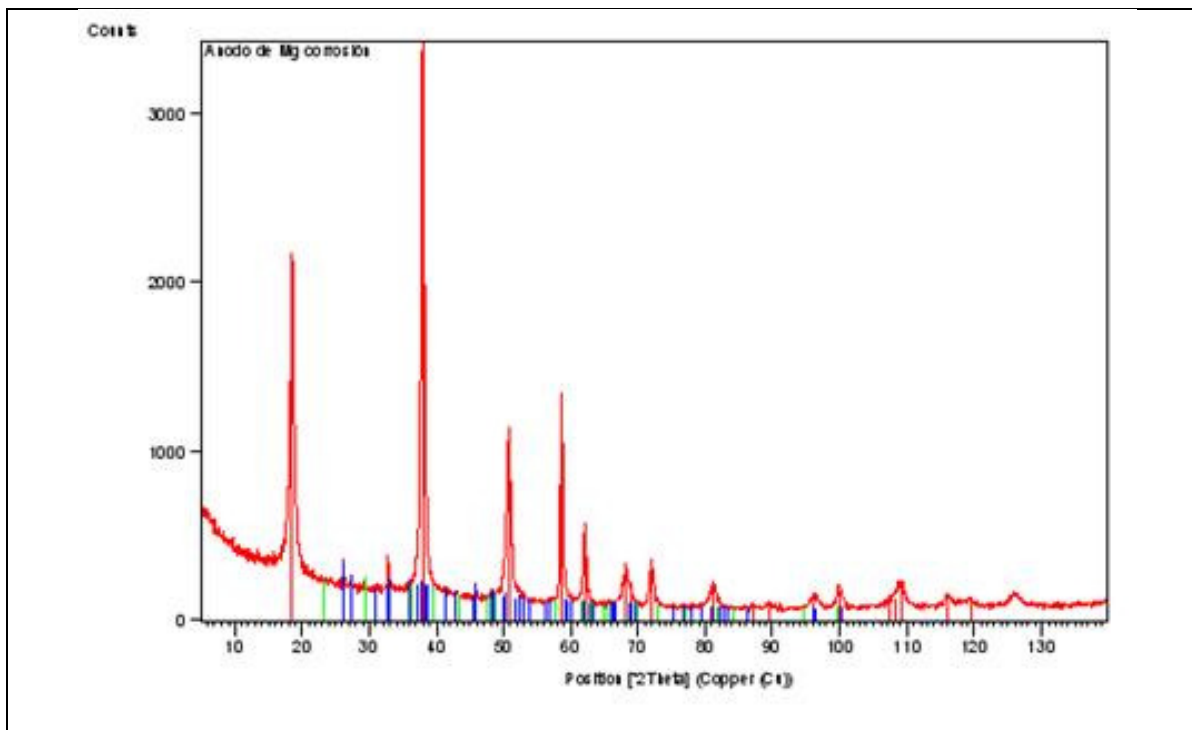


Figura 3.2. Tubo de acero y ánodo de Mg después de una semana de exposición al agua de enfriamiento en condiciones estáticas.



Pattern List

Visible Fac.	Ref.Code Chem. Formula	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale
*	00-044-1482 Mg (O H) ₂	80	Brucite, syn	-0.028	
*	00-024-0025 Ca C O ₃	29	Aragonite	-0.068	
*	00-001-0837 Ca C O ₃	2	Calcite	0.193	

Figura 3.3. Análisis de difracción de rayos X de los precipitados y depósitos sobre el ánodo de Mg en condiciones estáticas.

III.4. MEDICIÓN DE LA CORRIENTE DE PROTECCIÓN.

La figura 3.4 muestra los resultados de la prueba electroquímica ilustrada en el capítulo 2, figura 2.14. La gráfica muestra la variación del potencial desde valores más positivos hacia valores negativos respecto al incremento de corriente aplicado, en un medio sin agitación (condiciones estáticas).

Al trazar una línea paralela al eje de las X en -800 mV e intersecar la curva de polarización obtenida, se puede determinar el valor de la corriente de corrosión requerida para proteger el acero. En este caso se puede observar que la corriente ideal de protección es de 20mA/m^2 para lograr la polarización de -800 mV vs Ag/AgCl. En el diseño del prototipo se empleó una corriente teórica de 60mA/m^2 .

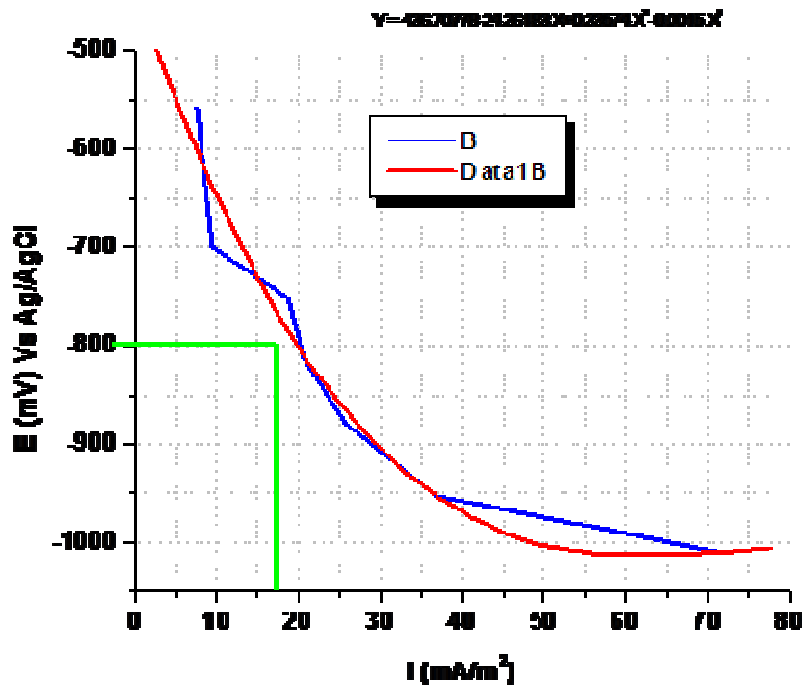


Figura 3.4. Curva de polarización de potencial respecto a una corriente inducida para obtención de corriente de corrosión.

III.5. MEDICIÓN DE POTENCIALES EN CONDICIONES DINÁMICAS.

La tabla 3.5 muestra las mediciones del potencial realizadas en el intercambiador de calor en los 6 puertos de monitoreo durante 3 meses.

Tabla 3.5. Medición de potenciales en el prototipo de intercambiador de calor.

Medición	Potencial (mV) en cada puerto.					
	1	2	3	4	5	6
1	-860	-870	-880	-843	-814	-810
2	-810	-960	-880	-843	-814	-810
3	-909	-871	-891	-945	-876	-888
4	-908	-848	-870	-979	-884	-868
5	-930	-873	-880	-943	-847	-829
6	-949	-833	-892	-948	-873	-852
7	-966	-841	-865	-948	-780	-823
8	-909	-802	-820	-889	-830	-800
9	-889	-780	-877	-889	-830	-800
10	-875	-831	-895	-871	-786	-840
11	-830	-800	-877	-936	-822	-661
12	-810	-815	-843	-925	-822	-740
13	-838	-806	-833	-947	-735	-579
14	-807	-852	-903	-952	-747	-662
15	-842	-817	-943	-963	-775	-668
16	-718	-750	-851	-918	-760	-714
17	-750	-855	-903	-947	-755	-749
18	-870	-833	-861	-916	-773	-751
19	-807	-820	-860	-930	-784	-779
20	-862	-822	-881	-919	-783	-774
21	-856	-810	-919	-918	-785	-732
22	-854	-807	-890	-900	-787	-715
23	-853	-877	-890	-888	-784	-738
24	-852	-876	-900	-907	-747	-736
25	-791	-806	-937	-862	-771	-752

La figura 3.5 muestra la gráfica resultante de potencial contra periodos de medición para cada uno de los puertos de monitoreo. Los periodos fueron de 1 medición cada 3^{er} día. Aunque la mayoría de los valores permanecieron por debajo del potencial de protección durante el tiempo de la experimentación, se puede observar un comportamiento con tendencia a valores más positivos.

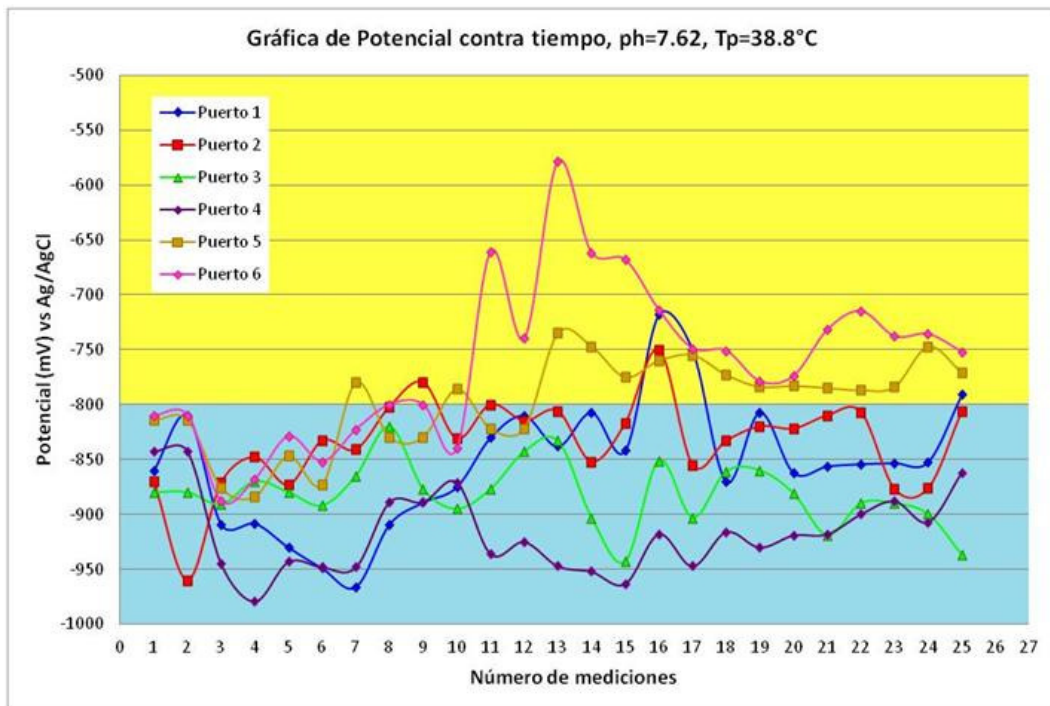


Figura 3.5. Gráfica de potencial vs periodos de medición para los 6 puertos de monitoreo.

Un diagrama de la vista superior del intercambiador de calor mostrando la ubicación de los ánodos de sacrificio, de la entrada y salida del agua, y de los puertos de monitoreo se puede ver en la figura 3.5. Para el análisis de la gráfica de E vs t se tomaron los valores en puertos contrarios, formándose 3 pares de estudio:

- Primer par: Puertos 1 y 6.
- Segundo par: Puertos 2 y 5.
- Tercer par: Puertos 3 y 4.

Estos pares se muestran en las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 respectivamente.

Se puede apreciar en la figura 3.6 que los puertos 1 y 4 se encuentran en una posición cercana a un ánodo de sacrificio, pero lejos de los baffles de reflujos. Los

puertos 3 y 6 se encuentran cerca de ánodos de sacrificio y a la vez muy cercanos a los baffles de reflujo, lo que puede brindarles cierta protección contra el flujo del agua de enfriamiento en el intercambiador por estar en áreas relativamente cubiertas. Los puertos 2 y 5 se localizan al centro del intercambiador, A distancia media de ambos ánodos y de los baffles.

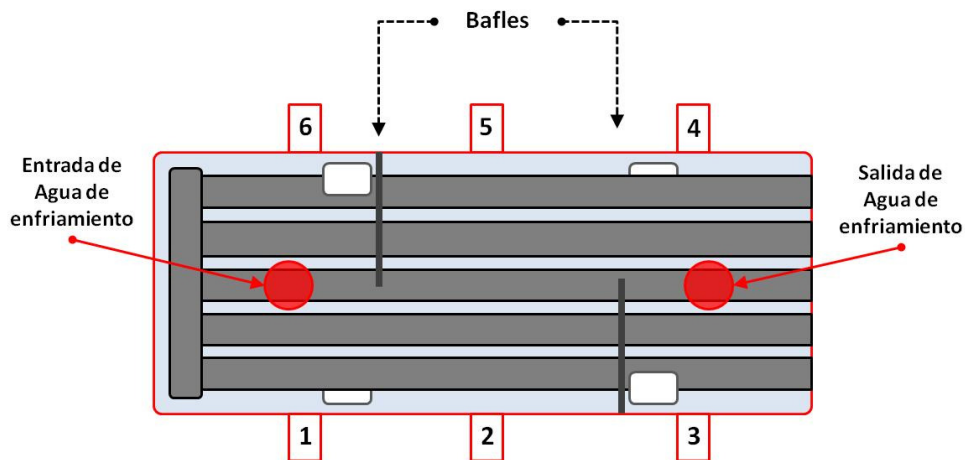


Figura 3.6. Diagrama de la vista superior del prototipo mostrando puertos de monitoreo, posición de los ánodos de sacrificio y entradas y salidas del agua a la carcasa.

Otro factor que se puede apreciar es que el par 1-6 se encuentra en la misma línea que la entrada del agua de enfriamiento, por lo que su comportamiento estará influido por la velocidad de entrada del agua y la presión que esta ejerza en los sólidos a su alrededor. Así también en esta zona es donde se encuentra el agua a temperatura más baja. El par 3-4 se encuentra a la altura de la salida de agua de enfriamiento, por lo que recibe la influencia de la presión de salida del agua al ingresar al sistema. También significa que recibe el agua a temperatura más alta.

Considerando la información anterior al analizar el par de medición 1-6 (figura 3.7) se observa como ambos potenciales se encuentran inicialmente dentro del valor requerido para la PC. A partir del 10º periodo comienza a notarse un ascenso en los valores, lo que podría indicar un proceso de pasivación en el ánodo de Mg. El puerto 6 que se encuentra “protegido” de la influencia del flujo de agua por el baffle de reflujo presenta el mayor ascenso de potencial en el periodo de medición # 13 alcanzando un valor record de -579 mV. A partir de este punto los valores de potencial disminuyen pero nunca logra restablecerse el potencial de protección requerido

En el caso del puerto # 1 se observa que inicialmente el potencial tiende a potenciales negativos. A partir del periodo 7 el potencial aumenta hasta

estabilizarse entre los -800 y -850 mV. Se observa un pico en el periodo de medición # 16. Los valores vuelven a estabilizarse a -850 mV aproximadamente.

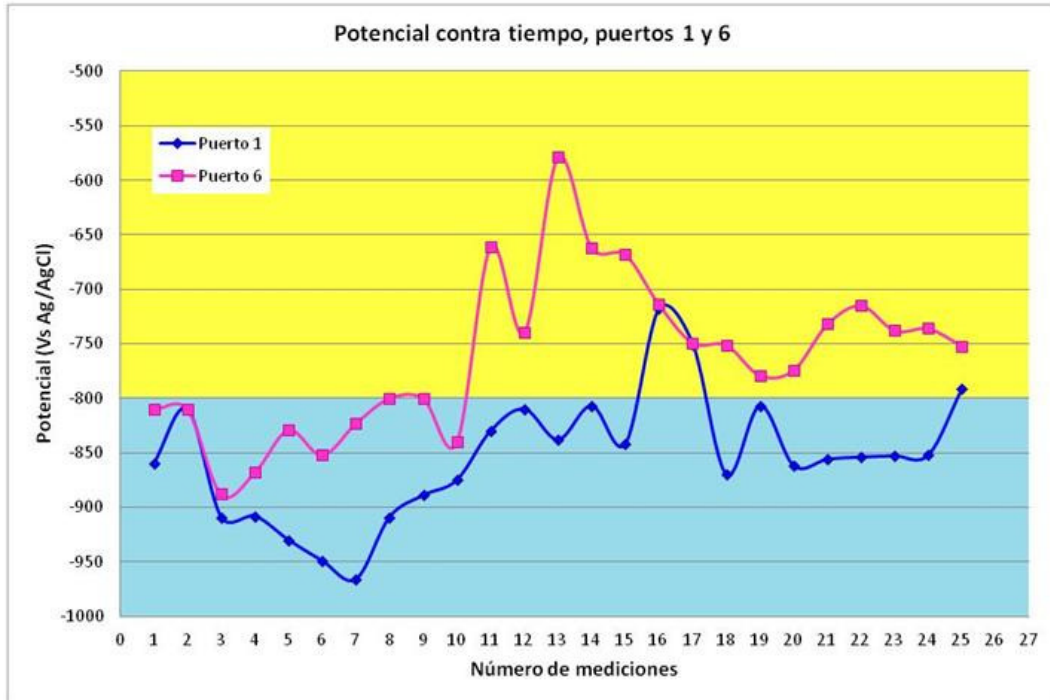


Figura 3.7. Comparación del comportamiento del potencial vs periodo de medición para los puertos de monitoreo 1 y 6.

En la figura 3.8 podemos observar el comportamiento del par de monitoreo 2-5. Los potenciales medidos en ambos puertos inicialmente presentan valores por debajo de -800 mV. Con el paso del tiempo se observa una tendencia del potencial hacia valores más positivos. Se puede observar a partir de cierto punto los potenciales del puerto 5 se mantienen siempre por encima del valor de protección. El puerto 2 se mantiene casi siempre por debajo de -800 mV aunque también muestra una tendencia a despolarizarse.

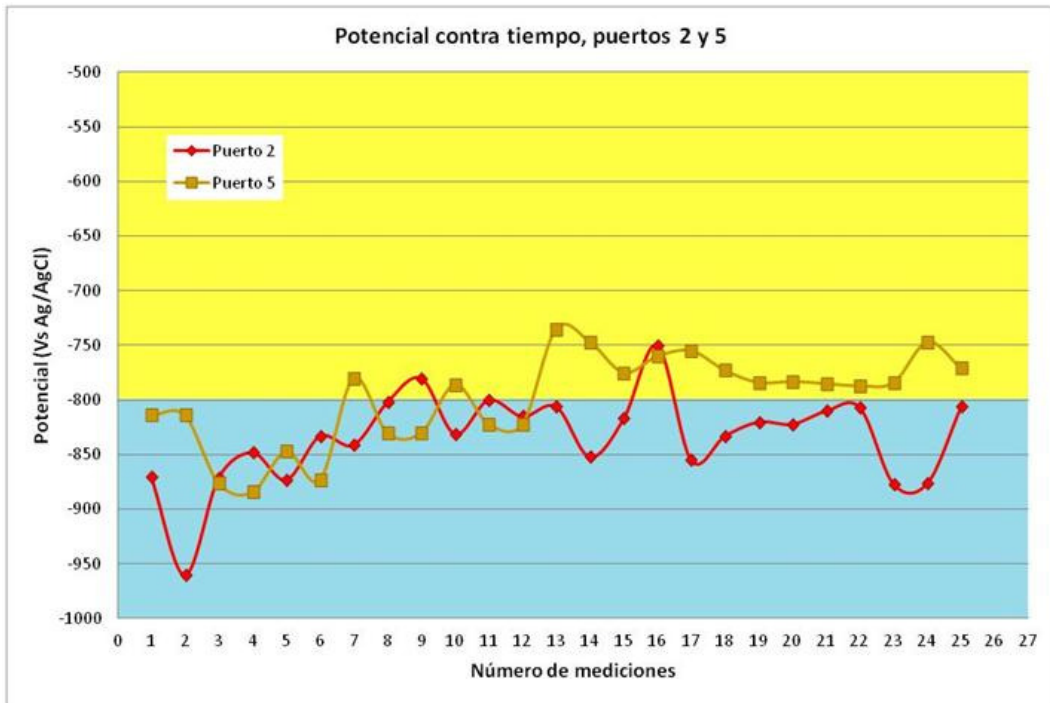


Figura 3.8. Comparación del comportamiento del potencial vs periodo de medición para los puertos de monitoreo 2 y 5.

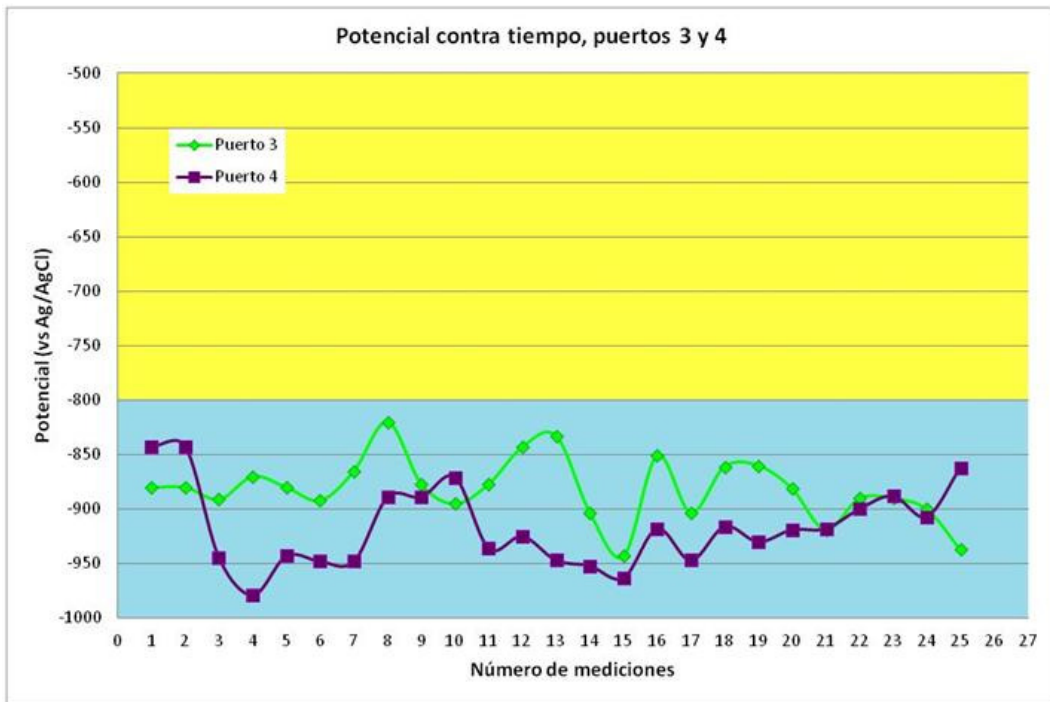


Figura 3.9. Comparación del comportamiento del potencial vs t para los puertos de monitoreo 3 y 4.

En la figura 3.9 se observan los resultados del par de medición 3-4. En ambos puertos de medición se observan potenciales menores a -800 mV y aparentemente la tendencia es a la estabilización del potencial en valores cercanos a los -900 mV.

Como se vio en la figura 3.6 estos puertos se encuentran muy cerca de la salida del agua de enfriamiento y muy cerca de dos ánodos de sacrificio. En este caso es probable que la presión de salida del agua generara una zona de alta agitación del medio. Es probable que esto causara una menor cantidad de depósitos en los ánodos, permitiéndoles continuar proveyendo una adecuada protección a la tubería y mantener los potenciales en niveles aceptables.

III.6. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

La figura 3.10 muestra las curvas de polarización para el Acero al carbono en agua de enfriamiento (a temperatura ambiente y a 40°C) y en agua destilada (a temperatura ambiente).

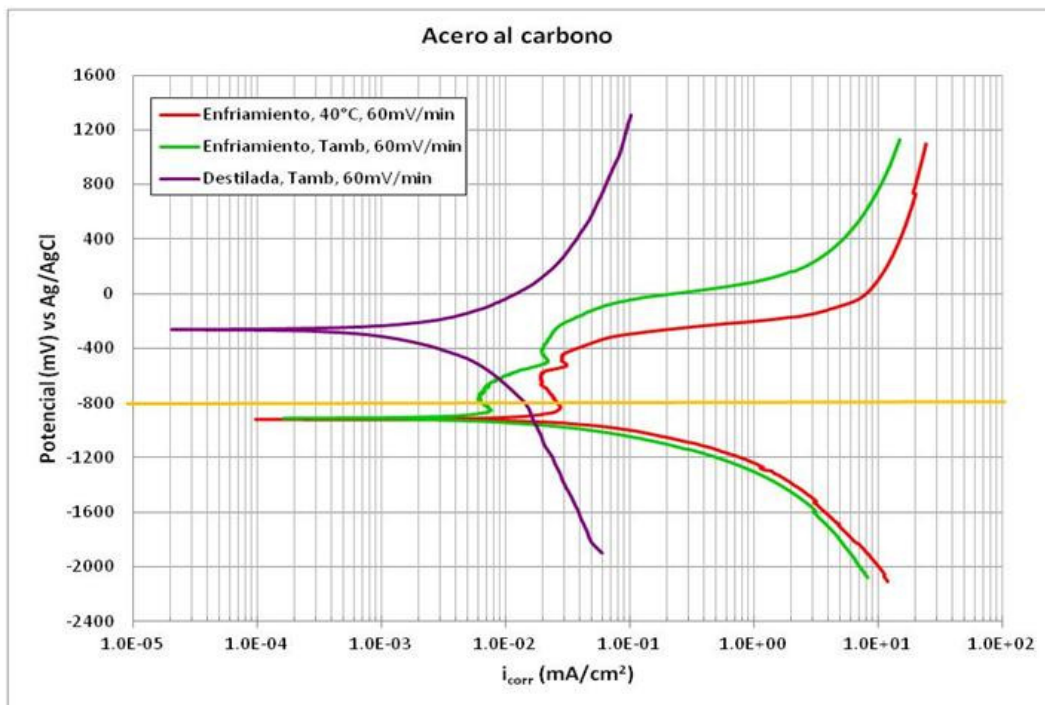


Figura 3.10. Gráfica de Potencial contra densidad de corriente del acero en los dos medios de experimentación.

Para la gráfica de polarización del acero en agua destilada y temperatura ambiente se obtuvo un potencial de corrosión (E_{corr}) de -264 mV vs Ag/AgCl. Al analizar la rama anódica podemos ver que existe un proceso de activación en toda esta rama, lo que indica la disolución del metal en el medio de experimentación.

Para la gráfica de polarización del acero en agua de enfriamiento a temperatura ambiente se observa un E_{corr} de -912 mV vs Ag/AgCl. Siguiendo el análisis de la rama anódica se puede ver el inicio de la pasivación a un potencial de -854 mV, con una corriente crítica de pasivación de $7.58E^{-3}$ mA. El sistema vuelve a activarse a los -760 mV aproximadamente mostrando el inicio de un nuevo proceso de pasivación entre -500 mV y -450 mV aproximadamente. A partir de este potencial el sistema entra en la zona de transpasivación donde el material permanece en un proceso de activación durante el resto de la prueba de polarización.

Un proceso muy similar ocurre en la curva de polarización del acero a $40^{\circ}C$. En este caso E_{corr} es de -919.92 mV vs Ag/AgCl. Se observa que el acero inicia un proceso de pasivación desde un potencial de -835 mV y una corriente de $2.78E^{-2}$ hasta un valor de potencial de -588 mV. La corriente de pasivación muestra un desplazamiento positivo respecto a la curva del acero en agua de enfriamiento a temperatura ambiente. Esto se debe a que el aumento de la temperatura contribuye a incrementar la agresividad del medio y acelerar los procesos de corrosión. A partir de aquí se observa una pequeña activación, para volver a pasivarse entre -530 mV y -450 mV. A potenciales mas positivos se observa el desarrollo de un proceso de activación.

La línea amarilla marca el potencial de protección de -800 mV vs Ag/AgCl. El acero en agua de enfriamiento, a cualquiera de las temperaturas de experimentación se encuentra dentro de la zona de pasivación.

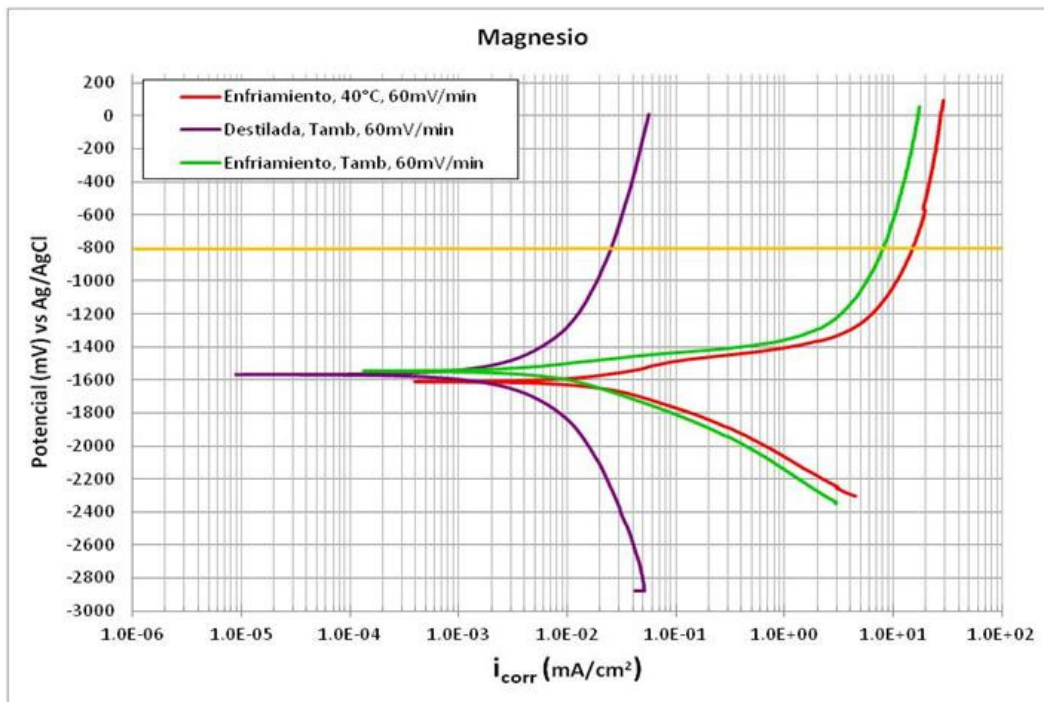


Figura 3.11. Gráfica de Potencial contra densidad de corriente del magnesio en los dos medios de experimentación.

La figura 3.11 muestra las curvas de polarización para el Mg en agua de enfriamiento (a temperatura ambiente y a 40°C) y en agua destilada (a temperatura ambiente).

Para el Mg en agua destilada se tiene un valor de E_{corr} de -1566 mV vs Ag/AgCl. El valor del E_{corr} para el Mg en agua de enfriamiento a temperatura ambiente es de -1546 mV, y a 40°C E_{corr} es de -1610 mV.

El Mg en las tres condiciones de experimentación desarrolla procesos de activación donde el material se disuelve continuamente. Se puede observar en la gráfica la ausencia de zonas de pasivación, mostrándose un aumento continuo de la corriente.

La línea amarilla marca el potencial de protección para el acero de -800mV vs Ag/AgCl. Con esto se corrobora que el ánodo de sacrificio al polarizarse hasta -800 mV dará una corriente continua al sistema de protección.

Adicionalmente se obtuvieron las pendientes de Tafel para cada una de las condiciones de experimentación y mediante su extrapolación se obtuvo la densidad de corriente de corrosión.

Utilizando la ecuación de velocidad de corrosión:

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} EW}{\rho}$$

Se obtuvieron los valores de velocidad de corrosión en mm por año para los dos electrodos en los diferentes medios de experimentación.

III.7. RUIDO ELECTROQUÍMICO.

A continuación se analizarán los resultados obtenidos al realizar pruebas de ruido electroquímico en el acero 1008 de la tubería y en el ánodo de Mg a temperatura ambiente y a 40°C.

La figura 3.12.a se observa la gráfica de Potencial y corriente vs tiempo (Serie de tiempo) para el acero 1008 en agua de enfriamiento y a temperatura ambiente. Se analizaron 1024 puntos, a una velocidad de 1 punto/s. Se puede ver que ocurre un desplazamiento del potencial de aproximadamente 55 mV en sentido negativo. La corriente disminuye aproximadamente hasta $6.35E^{-3}$ mA para después aparentemente estabilizarse en $6.5E^{-3}$ mA. Los eventos transitorios observados en corriente y en tiempo son de baja amplitud (alta frecuencia), muestran un proceso de corrosión generalizada.

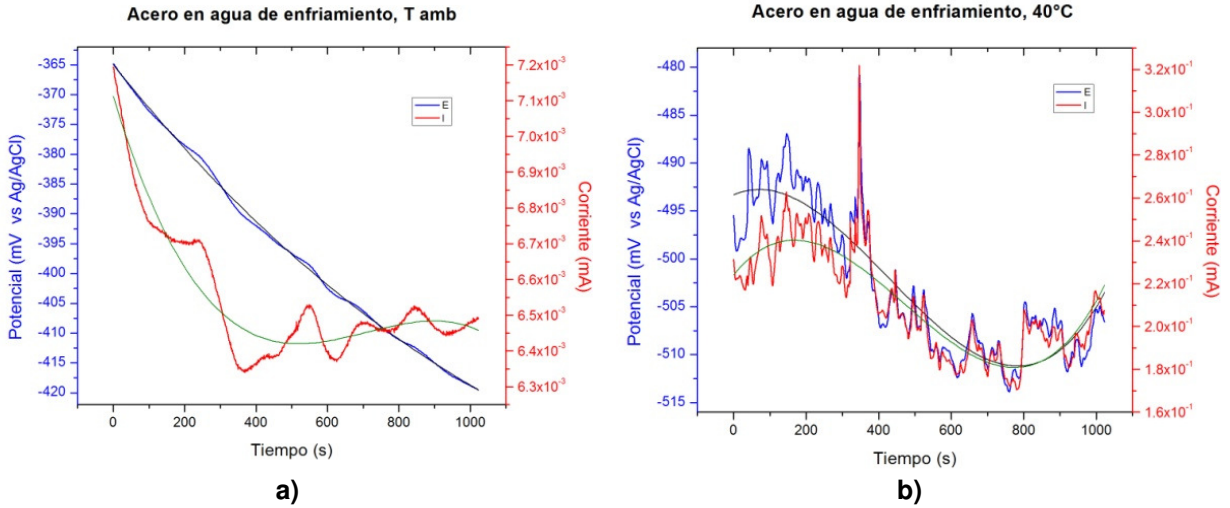


Figura 3.12. Serie de tiempo de potencial y corriente para el acero 1008 en agua de enfriamiento a las dos temperaturas de experimentación: a) temperatura ambiente, b) 40 °C.

Al cambiar la temperatura a 40 °C (Figura 3.12.b) se observa un cambio de potencial de aproximadamente 20 mV en sentido negativo, para luego aumentar cerca de 8 mV.

La corriente disminuye de $2.25E^{-1}$ mA hasta $1.8E^{-1}$ mA, para luego aumentar de nuevo a un valor de $2.20E^{-1}$ mA. El comportamiento de los eventos transitorios del acero a 40 °C en agua de enfriamiento es el de un material bajo un proceso de corrosión generalizada, pero de mayor intensidad que en el agua de enfriamiento a temperatura ambiente, por lo que los transitorios tienen una amplitud mayor.

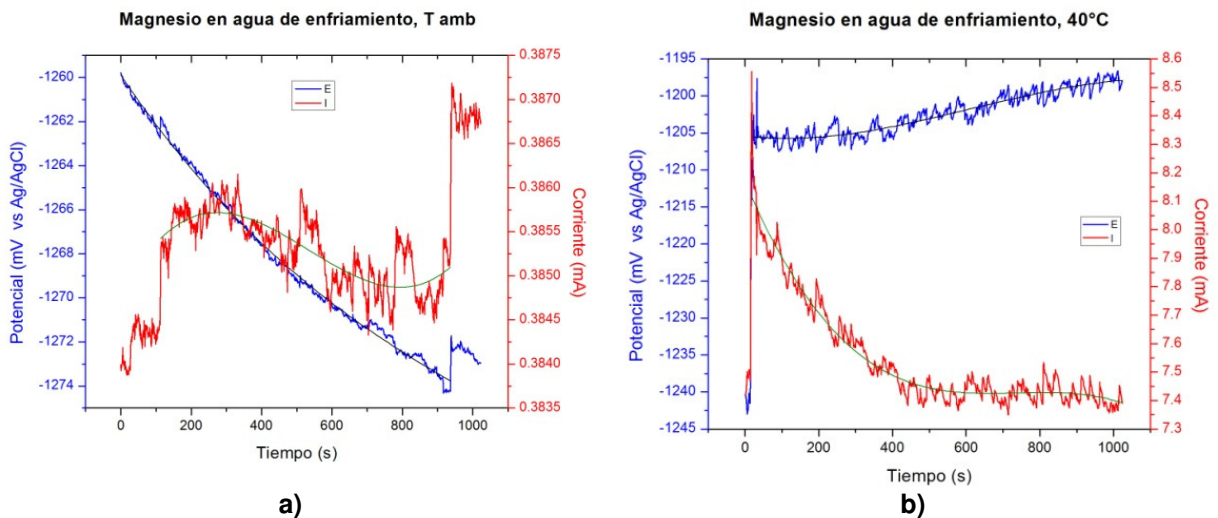


Figura 3.13. Series de tiempo de potencial y corriente para el Magnesio en agua de enfriamiento a las dos temperaturas de experimentación: a) temperatura ambiente; b) 40 °C.

La figura 3.13.a muestra la serie de tiempo para potencial y corriente del Magnesio en agua de enfriamiento a temperatura ambiente. Se observa una caída del potencial de aproximadamente 14 mV, desde -1260 mV hasta -1274 mV. La corriente presenta un comportamiento aparentemente estable oscilando en un rango de $1.0 \text{ E}^{-3} \text{ mA}$.

La figura 3.13.b muestra la serie de tiempo para potencial y corriente del Magnesio en agua de enfriamiento a 40°C . En los primeros segundos se observa un cambio en el potencial de aproximadamente 42 mV en sentido positivo (de -1247 mV hasta -1205mV). Después el potencial parece estabilizarse en un rango de 3 mV (-1205 mV a -1202mV aproximadamente).

En la curva de la corriente vs tiempo se observa un aumento inicial desde 7.4mA hasta 8.55mA. Después la corriente disminuye nuevamente y aproximadamente a los 500 s se estabiliza en una corriente de 7.4 mA.

Este comportamiento de potencial y corriente parece indicar que el material tiende a pasivarse en este medio y a esta temperatura en condiciones estáticas.

Adicionalmente se obtuvieron los valores de la desviación estándar del potencial y de la corriente para cada uno de los medios de experimentación. Con esta información y como analogía con la ley de Ohm se obtuvo el valor de Resistencia al ruido electroquímico.

$$Rn = \frac{\sigma E}{\sigma I}$$

Una vez obtenida la resistencia se utilizó la ecuación de Stern & Geary para determinar la densidad de corriente de corrosión de cada uno de los especímenes.

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p}$$

Con esta información se obtuvo la velocidad de corrosión para el Mg y el acero en agua de enfriamiento a temperatura ambiente y a 40°C utilizando la ecuación de Velocidad de corrosión.

III.8. APERTURA DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR.

Al finalizar el periodo de experimentación en el intercambiador de calor (75 días) se desaguó el sistema y se abrieron las cámaras del intercambiador para comprobar el estado del sistema.

Lo primero que se observó fue la presencia de una gran cantidad de depósitos blancos en toda la tubería, así como residuos del mismo color en el fondo de la carcasa (figura 3.14).

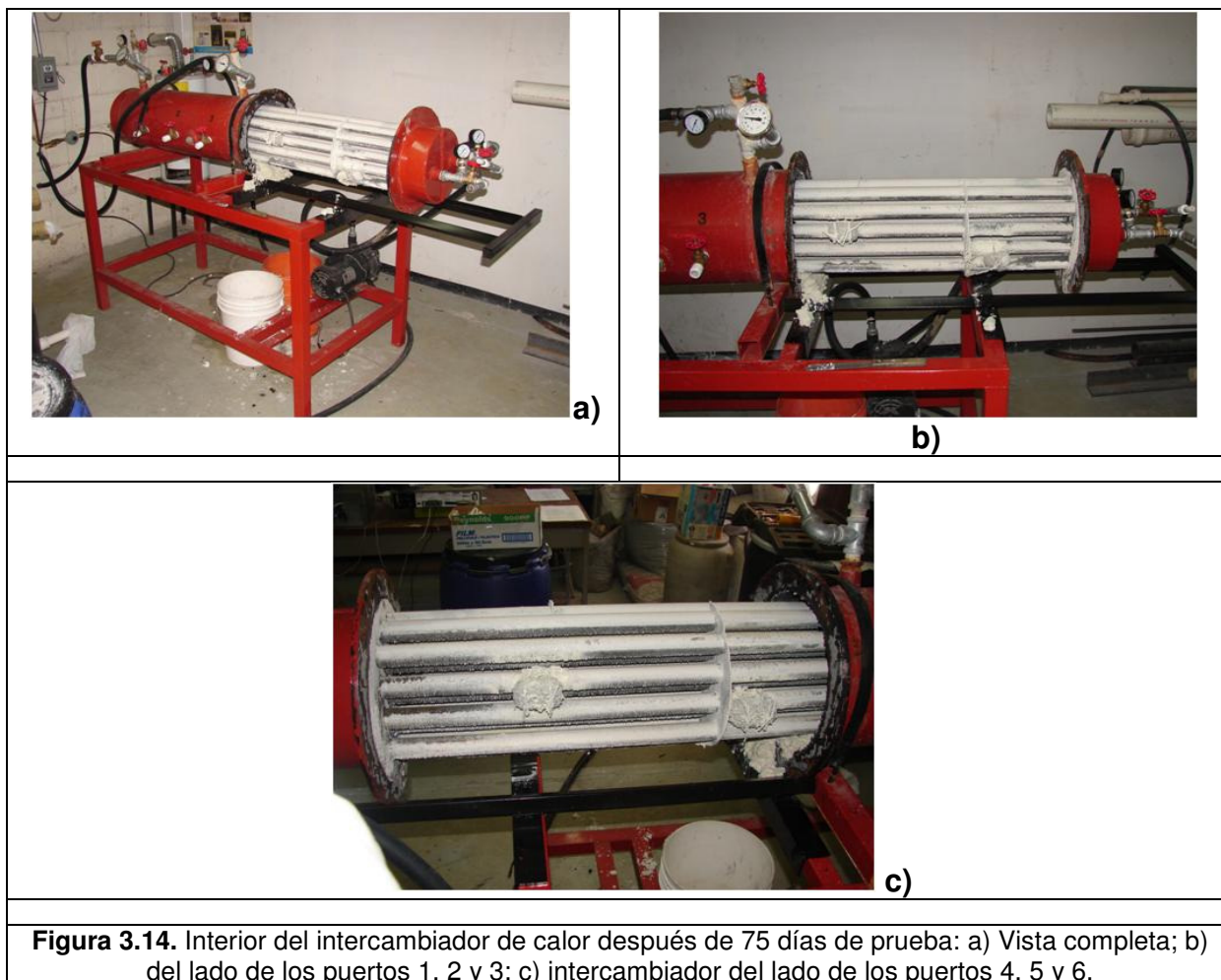


Figura 3.14. Interior del intercambiador de calor después de 75 días de prueba: a) Vista completa; b) del lado de los puertos 1, 2 y 3; c) intercambiador del lado de los puertos 4, 5 y 6.

La figura 3.15 muestra un acercamiento a los 4 ánodos empleados en el sistema de protección catódica. Se puede observar que al igual que los tubos y la carcasa, se encuentran cubiertos por un depósito blanco. También es notorio el hecho de que su volumen se redujo aproximadamente a la mitad. Es probable que el desplazamiento del potencial hacia valores positivos que se hizo notar en la figura 3.5 se deba a que la masa total de los ánodos dejó de ser suficiente para suministrar la protección necesaria para todo el sistema. Así también es posible que los depósitos sobre el ánodo redujeran su capacidad de suministrar corriente al intercambiador de calor.

Se analizaron muestras de los depósitos en los ánodos de sacrificio y en la carcasa con difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la figura 3.16. Todas las muestras tienen como principal componente Hidróxido de Magnesio, $Mg(OH)_2$.

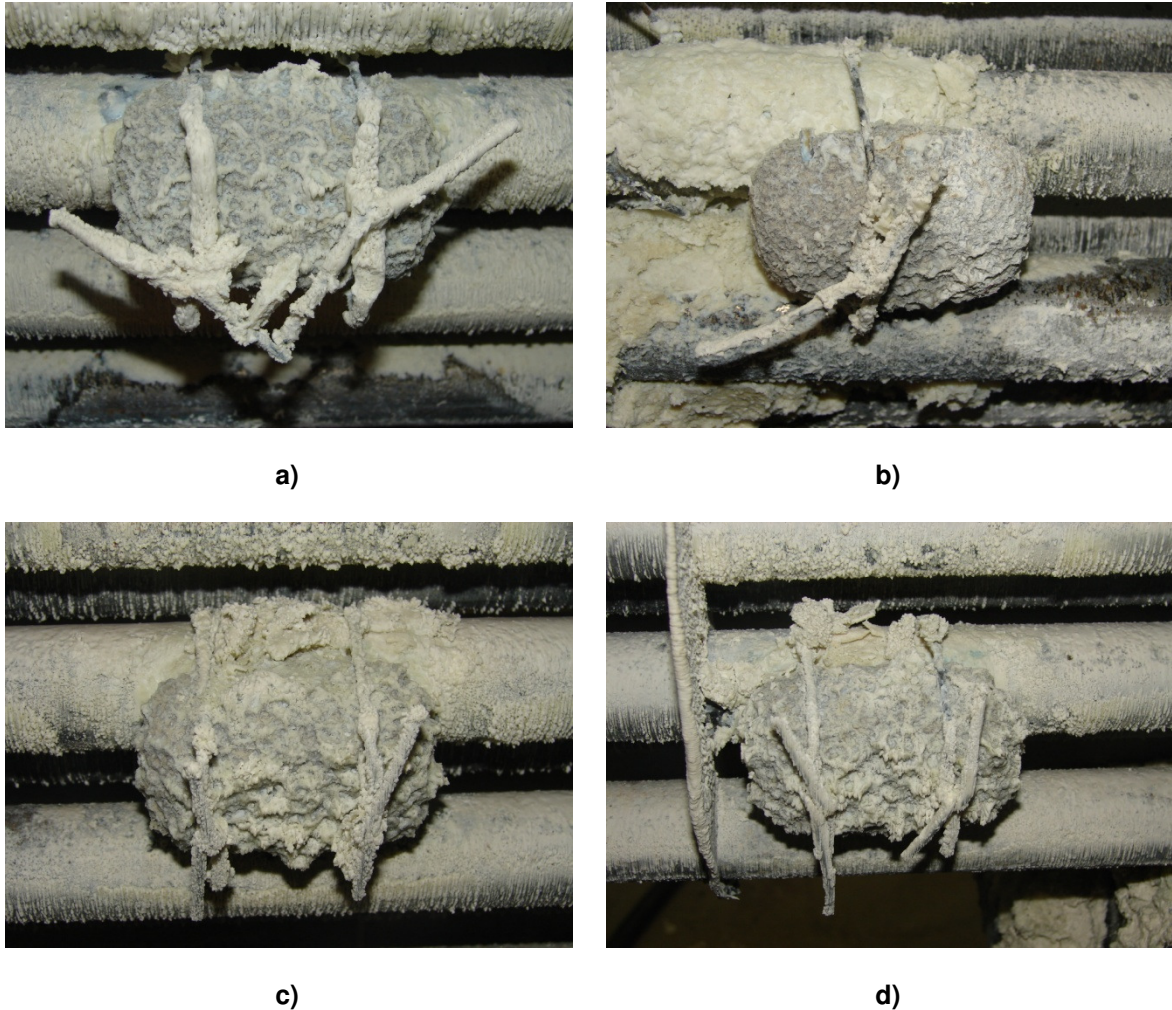


Figura 3.15. Ánodos de sacrificio después de la exposición: a) ánodo 1; b) ánodo 2; c) ánodo 3; d) ánodo 4.

La figura 3.17 muestra las imágenes del interior de la carcasa después de la experimentación. Se puede observar la gran cantidad de depósitos de $Mg(OH)_2$ en la superficie. La figura 3.17.c muestra la base de la carcasa donde se ve una pequeña zona con color rojizo, probablemente óxido de hierro.

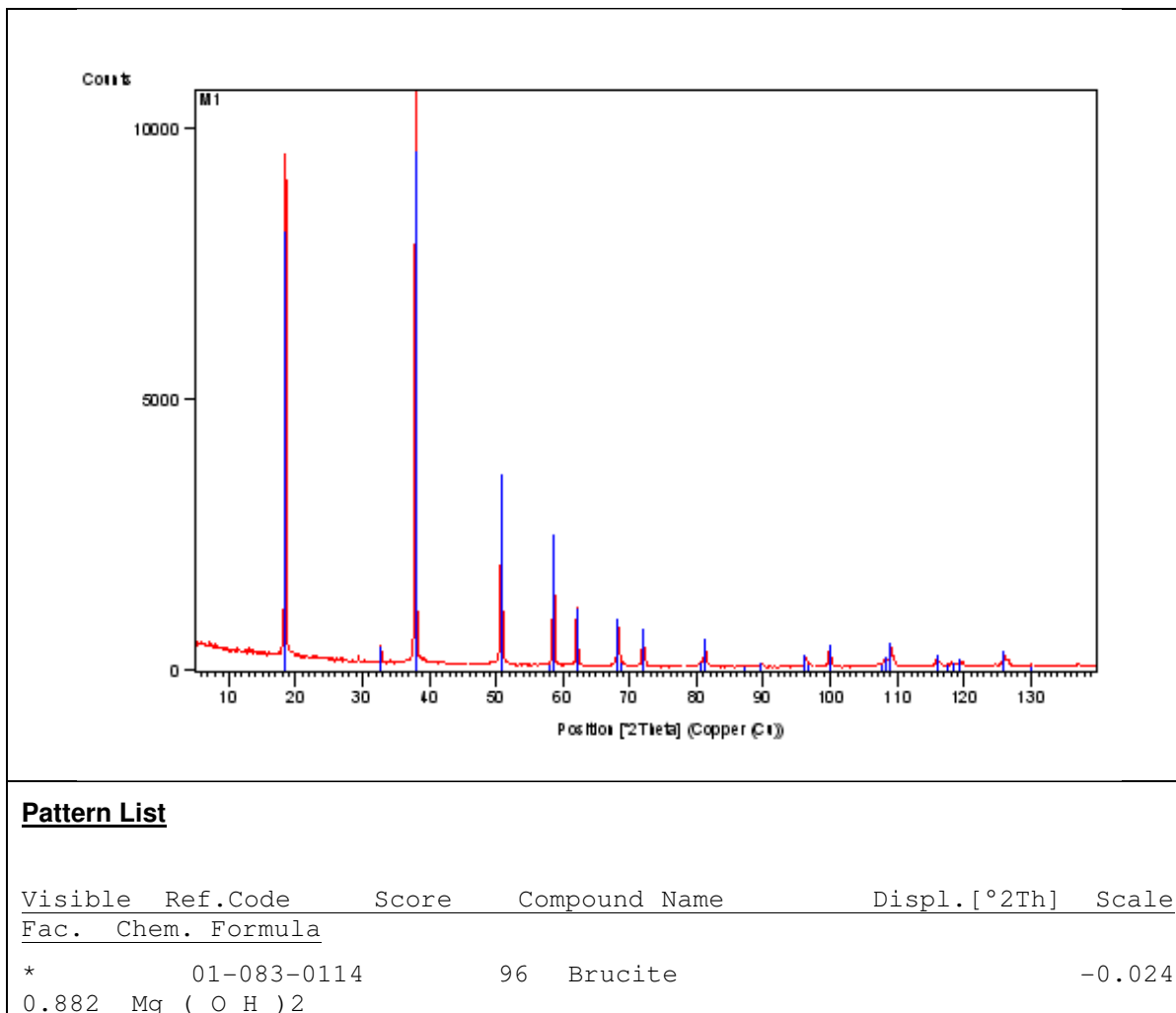


Figura 3.16. Análisis de difracción de rayos X de los precipitados y depósitos sobre el ánodo de Mg en condiciones estáticas.



a)



b)



c)

Figura 3.17. Interior de la carcasa después de 75 días de prueba: a) Vista completa; b) acercamiento a la pared; c) base de la carcasa con oxidación.

III.9. VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

La tabla 3.6 muestra la velocidad de corrosión del acero y del Magnesio en agua destilada a temperatura ambiente, y en agua de enfriamiento a temperatura ambiente y 40°C. La densidad de corriente de corrosión se obtuvo a partir de la técnica de extrapolación de Tafel.

La tabla 3.7 muestra la velocidad de corrosión del acero y del Magnesio en agua de enfriamiento a temperatura ambiente y 40°C. Los valores de densidad de corriente de corrosión se obtuvieron mediante la ecuación de Stern & Geary.

Tabla 3.6. Velocidad de corrosión con extrapolación de Tafel a partir de la curvas de Polarización.

Material	Acero			Magnesio		
P.E. (gr)	55.85			24.31		
Densidad (g/cm ³)	7.87			1.74		
Medio	Agua destilada	Agua de enfriamiento		Agua destilada	Agua de enfriamiento	
Temperatura	Ambiente	Ambiente	40 °C	Ambiente	Ambiente	40 °C
Ecorr (mV)	-263.84	-912.21	-919.92	-1565.94	-1545.97	-1609.62
Icorr (mA/cm ²)	8.88E-05	1.46E-03	5.82E-03	2.48E-04	2.31E-03	8.94E-03
Vcorr (G59) (mmpy)	2.06E-06	3.39E-05	1.35E-04	1.13E-05	1.06E-04	4.08E-04

En la figura 3.16 se muestra la gráfica de velocidades de corrosión para los dos electrodos en los diferentes medios de experimentación. Se observa claramente el aumento de la velocidad de corrosión al aumentar la agresividad del medio, como al cambiar el electrolito de agua destilada al agua de enfriamiento. Así también se nota un aumento muy grande al cambiar desde la temperatura ambiente hasta 40 °C.

Tabla 3.7. Velocidad de corrosión con la ecuación de Stern & Geary a partir de Ruido Electroquímico.

Material	Acero		Magnesio	
Medio	Agua de enfriamiento		Agua de enfriamiento	
Temperatura	Temperatura Ambiente	40 °C	Temperatura Ambiente	40 °C
σE	0.510896	3.141543	0.338327	4.046039
σI	5.57E-05	1.16E-02	3.41E-04	8.46E-02
Rn ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	9172.281	270.407	991.289	47.816
B (Stern-Geary)	26	26	26	26
i_{corr} (mA/cm ²)	2.83E-06	9.62E-05	2.62E-05	5.44E-04
Vcorr (G59) (mmpy)	6.58E-08	2.23E-06	1.20E-06	2.48E-05

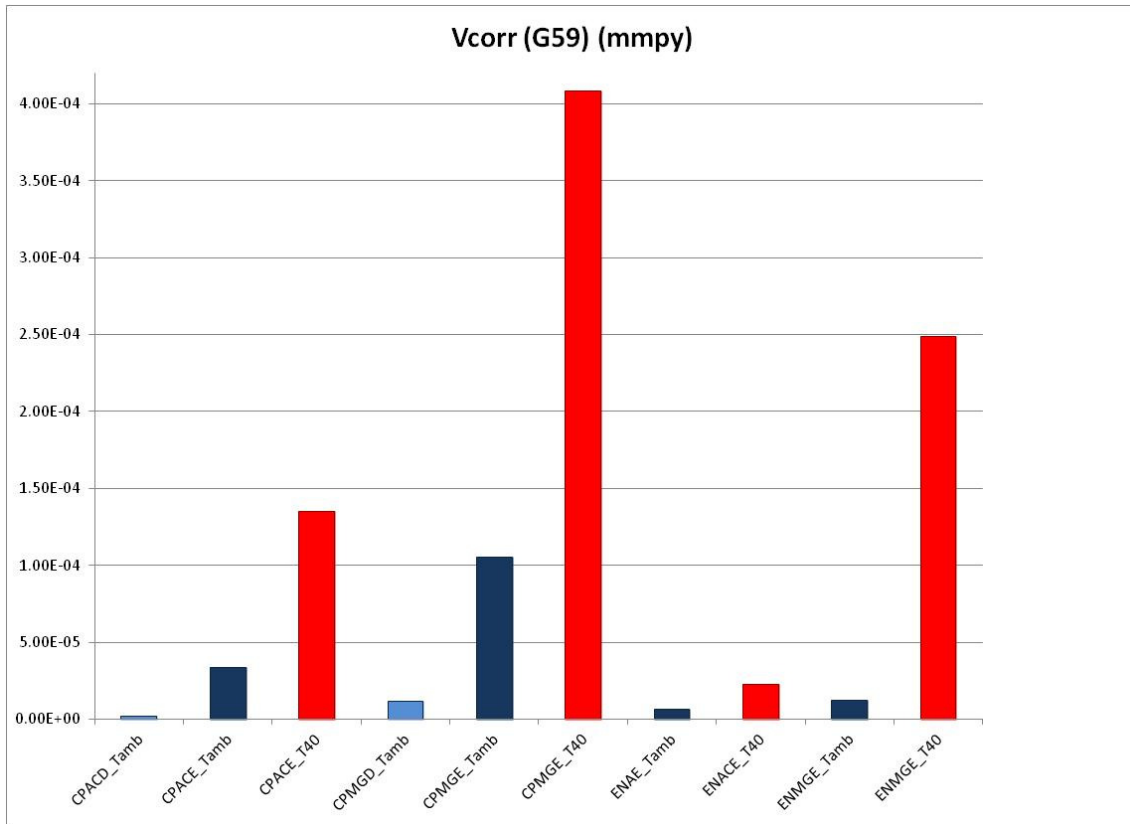


Figura 3.16. Gráfica de velocidad de corrosión en las diferentes condiciones de experimentación

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IV.1. CONCLUSIONES.

- ❖ El sistema de protección catódica diseñado para el prototipo de intercambiador de calor fue efectivo para proteger el sistema.
- ❖ Si bien no se pudieron reproducir con exactitud las condiciones de un intercambiador de calor industrial, el prototipo de intercambiador de calor puede ser usado en un futuro en pruebas adicionales de corrosión.
- ❖ Una forma sencilla de monitorear la efectividad de la protección catódica es mediante la medición de potenciales. Como se vio en los resultados, cuando el sistema muestra tendencia hacia potenciales positivos esto es un indicador de que los ánodos están llegando al final de su vida útil.
- ❖ Considerando la ubicación de los ánodos respecto a los puertos de monitoreo se puede concluir lo siguiente:
 - En el puerto # 1 el potencial inicial se mantuvo negativo los primeros días, tendiendo hacia valores positivos. Sin embargo el potencial se mantuvo mayormente por debajo de los -800mV. Éste ánodo se colocó en una zona sin baffle con un flujo de corriente constante, cerca de la entrada del agua de enfriamiento.
 - El puerto # 2 mantuvo un potencial estable entre los -800mV y -850 mV de polarización. Éste puerto se ubicó en el centro del intercambiador.
 - El puerto # 3 mantuvo potenciales entre los -850mV y -900mV durante todo el tiempo de exposición. Éste ánodo se colocó junto de un baffle, cerca de la salida del agua de enfriamiento.
 - En el puerto de monitoreo # 4 los potenciales se mantuvieron entre -900mV y -950mV. Éste puerto se ubicó cerca de un ánodo de sacrificio, lejos de los baffles y en la zona de salida del agua de enfriamiento.

- En el caso del puerto # 5 los potenciales se ubicaron debajo de -800 mV la primera mitad del tiempo de exposición. A partir del periodo de medición # 13 los potenciales se mantuvieron en valores por arriba de -800 mV y hasta -750 mV. Este puerto se localizó en el centro del intercambiador.
 - Finalmente el puerto # 6 inició en valores menores a -800mV, tendiendo después a valores positivos, llegando en su punto máximo aproximadamente a -580mV.
 - Todos los potenciales fueron medidos con referencia la electrodo de Ag/AgCl
- ❖ Es importante considerar factores adicionales como la temperatura, la velocidad del medio, su resistividad, la presencia de obstáculos o recodos en el sistema de tuberías, y cualquier otro parámetro que pueda afectar el desempeño del ánodo de sacrificio.
 - ❖ El empleo de Curvas de Polarización en la determinación de la densidad de corriente necesaria para proteger un material dado demostró ser una técnica efectiva. La técnica de curvas de polarización proporciona información adicional importante acerca del proceso de corrosión de los especímenes, que pueden facilitar la selección de un material por sobre otro.
 - ❖ La técnica de ruido electroquímico demostró ser útil para observar los procesos de corrosión en la superficie metálica y para medir en tiempo real la corriente de protección necesaria para proteger el intercambiador.

IV.2. RECOMENDACIONES.

- ❖ Se recomienda realizar pruebas adicionales en el mismo medio empleando un ánodo de sacrificio para soluciones altamente conductivas, como sería un ánodo de Zinc y sus aleaciones. Los ánodos de Zinc tienen una descarga de corriente muy uniforme, y aunque su capacidad no es muy alta (alrededor de 780 Ah/kg) se recomienda su uso en medios altamente conductivos, siempre y cuando el contenido de Cl no sea muy alto. Otra opción puede ser el uso de aleaciones de Mg donde se agreguen elementos que controlen la descarga de corriente tan alta del Mg.

- ❖ Es recomendable continuar las pruebas de protección catódica en diferentes electrolitos y condiciones, con diferentes ánodos de sacrificio, para tratar de simular diferentes ambientes industriales.
- ❖ Se recomienda el empleo de un electrodo de referencia especial para altas presiones (electrodo de coraza metálica y reactivos sólidos).
- ❖ Realizar pruebas en el prototipo de intercambiador con las mismas condiciones empleadas en el presente trabajo, pero sin el sistema de protección catódica y hacer una comparación de los resultados en ambos casos.

BIBLIOGRAFIA Y LITERATURA

1. Hoar, T.P. 1976. *Corrosion of metals: Its cost and control*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 348: 1-18.
2. Payer, Joe H., Ph.D y Koch, Gerardus H., Ph.D. 2001. *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States. Apendix A*. Office of Infrastructure Research and Development, Federal Highway Administration, United States Government.
3. Feliú Mata, S., González Fernández, J.A.; Lizarbe Ruiz, R; López Peña, M.; Morcillo Linares, M.; Otero Soria, E.; Royuela Arce, J.J.; Vázquez Vaamonde, A. J.; Andrade Perdrix, C.; Caprari, J.J. 1984. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. UEI de Corrosión y Protección del Centro Nacionalde Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, España. Págs. 594 - 596.
4. Koch, Gerhardus H., Ph.D; Brongers, Michiel P.H.; Thompson, Neil G., Ph.D; Virmani, Y. Paul, Ph.D; Payer, Joe H., Ph.D. 2001. *Corrosion Cost and Preventive Strategies in te United States* Office of Infraestructure Research and Development. Federal Highway Administration. United States Government.
5. Holman, J.P. 1986. *Transferencia de calor*. Compañía editorial Continental, S.A. de C.V. México, D.F., México. Pág 490.
6. Bell, K.J. y Mueller, A.C. [En línea] 2001. [Citado el: 23 de Agosto de 2010.] <http://www.wlv.com/products/thermal-management-databooks.html>.
7. Fontana, M.G. 1986. *Corrosion Engineering. Tercera edición*. Editorial McGraw-Hill. N.Y. City, USA. Págs. 39-152, 278-316, 378, 379.
8. Minel Kotlogradnja, A.D. Rudnap Group. [En línea] [Citado el: 18 de Noviembre de 2010.] http://www.rgmk.rs/rgmk/index.php?option=com_content&view=article&id=121&Itemid=162&lang=en.
9. Bardal, E. 2004. *Corrosion and Protection*. Editorial Springer-Verlag. Londres, Inglaterra. Págs. 26-29, 89-156, 237-307.
10. Wrobel, L.C. y Miltiadou, P. 2004. *Genetic algorithms for inverse cathodic protection problems*. Engineering analysis with boundary elements. 28:267-277.
11. Davy, H. 1824. *On the corrosion of copper sheeting by sea water, and on methods of preventing this effect; and on their application to ships of war and other*

ships. Philosophical transactions of the Royal Society of London. The Royal Society. 114:151-158.

12. Morgan, J. 1993. *Cathodic Protection (Second Edition)*. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Tx., USA. Págs. 6-13, 398.

13. Huck, T. 2002. *Cathodic protection cuts corrosion costs*. Power engineering. Págs. 50-54.

14. Gurrappa, I. 2005. *Cathodic protection of cooling water systems and selection of appropriate materials*. Journal of Materials Processing Technology. 166:256-267.

15. Huck, T. 2007. *Maintaining cathodic protection systems*. The TradeFair Group, Inc.

16. Genescá Llongueras, J. y Ávila Mendoza, J. 1987. *Mas allá de la herrumbre*. Fondo de Cultura Económica. México D.F., México.

17. Portland Cement Association. [En línea] Portland Cement Association, 2010. [Citado el: 23 de Junio de 2010.] http://www.cement.org/tech/cct_dur_corrosion.asp

18. Trethewey, K.R. y Chamberlain, J. 1995. *Corrosion for science and engineering*. Longman Scientific & Technical. Págs. 77-81.

19. Peabody, A.W. 2001. *Peabody's control of pipeline corrosion*. Segunda Edición. NACE International. The Corrosion Society. Houston, Tx., USA. Págs. 49-58, 299, 304.

20. Pourbaix, Marcel. 1995. *Lectures on electrochemical corrosion*. Houston NACE International. The Corrosion Society. Houston, Tx., USA. Págs. 15 - 26, 109, 110.

21. González Fernández, J.A. 1989. *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo Superior de investigaciones científicas. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Madrid, España. Págs. 23, 24.

22. Raichev, R.; Veleva, L. y Valdez, B. 2009. *Corrosión de metales y degradación de materiales*. Editorial Universitaria, Universidad Autónoma de Baja California. Mexicali, México.

23. 2002. *Standard Recommended Practice: Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems*. NACE Standard RP0169-2002. Houston, Texas, U.S.A.

24. Corrosion Doctors. [En línea] Agosto de 1999. [Citado el: 28 de 11 de 2010.] [http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-iron.htm#Cathodic protection](http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-iron.htm#Cathodic%20protection).

25. 2007. *Diseño, instalación y mantenimiento de los sistemas de protección catódica*. NRF-047-PEMEX-2007. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. México.
26. 1999. *Control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas y/o sumergidas*. NOM-008-SECRE-1999. Secretaría de Energía, Comisión Reguladora de Energía. México.
27. Alexander, Charles K. y Sadiku, Matthew N. O. 2006. *Fundamentos de circuitos eléctricos*. Editorial McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V. México, D.F., México. Págs. 6, 7, 9, 10, 30, 31.
28. Sheir, L.L., Jarman, R.A. y Burstein, G.T. 2000. *Corrosion. 3a edición*. Ed. Butterworth-Heinemann. Oxford, Inglaterra. Págs. 10.46 - 10.54. Vol. Volumen 2.
29. 2005. *Cathodic Protection Design*. DNV-RP-B401. Hovik, Noruega.
30. 2001. Chemical Composition of SAE Carbon Steels. SAE J403. (SAE International), The Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space.. *Surface Vehicle Standard* . Warrendale, PA, USA.