



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“INFLUENCIA DEL OXÍGENO DISUELTO SOBRE
ALGUNOS CRITERIOS DE PROTECCIÓN
CATÓDICA”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA:
DANIEL ZÚÑIGA FRANCO**



MÉXICO D.F.,

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Profesor: Carlos Rodríguez Rivera.
Vocal: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez.
Secretario: Profesor: Marco Antonio Talavera Rosales.
1er. sup. Profesor: Edgar Onofre Bustamante.
2do. sup. Profesor: José Hernández Espinoza.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química,
Laboratorio de Corrosión, Edificio D.**

Asesor: Dr. Francisco Rodríguez Gómez

Sustentante: Daniel Zúñiga Franco

DEDICATORIAS

A mi mamá por todo el esfuerzo y trabajo que realizo para apoyarme siempre en mis estudios. Por toda la comprensión y paciencia que me tuvo en los momentos difíciles y por todo el cariño y amor que me brinda día a día de manera incondicional y parece ser infinito.

A mi papá por el sacrificio y trabajo tan grandes que realizo para apoyarme siempre en mis estudios y enseñarme siempre con el ejemplo a ser una mejor persona.

A mi hermano, por ser el ejemplo más grande de mi vida, por mostrarme que si existe la luz al final del túnel y ser el mejor hermano que alguien como yo pueda pedir.

A toda mi familia por siempre recibirme con cariño en sus hogares y orientarme cuando lo necesitaba.

A Sonia por estar siempre y en todo momento apoyándome con su amor y cariño.

A mi primo Ángel por ser mi amigo y cómplice de las múltiples fiestas y aventuras que vivimos juntos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una excelente formación y ser un segundo hogar para mí.

A los Doctores Joan Genescá y Francisco Rodríguez por su paciencia y apoyo incondicional para la realización de este trabajo, ya que sin ellos esto no sería posible.

A Carlos Rodríguez Rivera por todo el apoyo que me brinda para realizar este trabajo en el laboratorio de corrosión.

A los profesores José Antonio Barrera y Alberto Ingalls por enseñarme que la disciplina y el trabajo constante otorgan confianza y conducen al éxito.

A mis amigos: Emerson, Juan Ramón, Israel, Juan Manuel, Juan Carlos, Héctor M., Pepe, Adair, Hugo M., Fernando, Janette, Laura, Lulú, Erika, Gaby, Mabel, Lupita, Juan V., Leonardo, Eric Padilla, Marisol, Enrique, Nelly, José, Víctor, Paul, Rafael, Iván, Pedro, Armando, Rogelio, Andrómeda, Israel J., Alejandra C. Gracias a todos por estar conmigo todos estos años en las buenas, malas y peores. Es por ustedes que pienso que este mundo no está tan mal y que siempre puede haber esperanza. Gracias a los amigos que hicieron posible los años de "digresión" fueron inolvidables. Gracias a mis colegas y amigos que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme.

INDICE

RESUMEN.....	1
OBJETIVO.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
CAPÍTULO I ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	6
1.1. Breve historia de la corrosión	7
1.2. La corrosión	8
1.3. Corrosión en agua de mar	9
1.4. La ecuación de Nernst y diagramas de equilibrio termodinámico.....	11
1.5 Diagramas de Evans, Evans-Tafel y curvas de polarización.....	14
1.6 Criterios de protección catódica.....	18
1.6.1 -850 mV contra electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado (ECSC) con la aplicación de protección catódica.....	18
1.6.2 Una polarización del potencial hasta alcanzar -850 mV vs ECSC.....	19
1.6.3 100 mV de polarización.....	20
1.6.4 Otros criterios usados.....	21
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 Caracterización del material.....	23
2.2 Celda de Trabajo.....	25
2.3 Equipo de trabajo.....	26
2.4 Desarrollo experimental.....	29
2.4.1 Preparación del electrodo de trabajo.....	29

2.4.2 Prueba blanco	30
2.4.3 Pruebas con burbujeo de nitrógeno.....	31
2.4.4 Pruebas con burbujeo de aire.....	32
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
3.1 Curva blanco.....	34
3.2 Curvas con burbujeo de nitrógeno.....	36
3.3 Curvas con burbujeo de aire.....	44
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES... ..	53
CONCLUSIONES.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	54
APÉNDICE I.....	57

RESUMEN.

La corrosión es un proceso electroquímico que ocurre en la mayoría de los metales, por el hecho de que el óxido metálico es la forma más estable (de mínima energía) en la que se puede encontrar al elemento metálico. Dada esta naturaleza, todos los metales tendrán la tendencia a formar óxidos, por lo cual es una necesidad retrasar el proceso de corrosión o bien tratar de neutralizarlo, ya que éste no se puede evitar.

Para el caso de corrosión generalizada se han establecido criterios bajo los cuales se considera que el metal está protegido; estos criterios se basan esencialmente en el potencial que tiene el metal en el medio en el que se encuentra, por ejemplo, una estructura sumergida en el mar, donde la cantidad de oxígeno disuelto en el agua condiciona de manera determinante la corrosión, ya que la puede frenar o acelerar, según sea el caso. Es también conocido que en función de la profundidad la cantidad de oxígeno disuelto cambiara, siendo máxima en la superficie y mínima a profundidades a partir de 200 metros.

El presente trabajo pretende determinar cuál es la influencia que tiene el oxígeno disuelto sobre algunos de los criterios más usados de protección catódica en un medio salino. Para esto se realizaron experimentos con un acero desnudo de composición similar a un acero 1010 y como medio salino se eligió una solución de 3% en peso de cloruro de sodio. Se realizaron curvas de polarización de la

magnitud de un voltio en sentido catódico a partir del potencial de corrosión medido del metal a distintas concentraciones de oxígeno disuelto.

Los resultados del presente trabajo servirán para comprobar cómo se modifican algunos de los criterios de protección catódica para distintas concentraciones de oxígeno disuelto.

OBJETIVO

- Determinar la influencia que tienen distintas concentraciones de oxígeno disuelto sobre algunos de los criterios usados de protección catódica.
- Sugerir la modificación pertinente en los criterios de protección catódica que se analicen en la presente tesis.

INTRODUCCIÓN.

Los criterios de protección catódica han sido cuestionados en los últimos años por dos razones fundamentales: primero, la escasa comprensión de las bases con las que originalmente se construyeron los criterios; segundo, las fallas por corrosión encontradas en estructuras aparentemente protegidas.

Por esta razón, el presente trabajo se enfoca en el caso particular de la influencia que tiene la concentración de oxígeno disuelto sobre algunos de los criterios de protección catódica. Para alcanzar mayores concentraciones de oxígeno disuelto se trabajó a temperaturas bajas lo que permite estudiar el efecto que tienen ambas variables de manera conjunta.

En el primer capítulo del presente escrito, se cimentarán los fundamentos teóricos del mismo. Aquí se puede encontrar una breve historia de la protección catódica, como se lleva a cabo el proceso de corrosión en general y se menciona la forma de estudiar los fenómenos de corrosión mediante el uso de curvas de polarización y diagramas de Pourbaix. Se analizarán las concentraciones de oxígeno en el mar, la dependencia que se tiene con la temperatura y salinidad y se culminará con la descripción de los criterios de protección catódica que se utilizarán, con sus ventajas y limitantes.

En el segundo capítulo se detalla el experimento realizado. Se caracteriza el material empleado, su preparación para la realización de pruebas, se detalla la constitución de la celda empleada para las pruebas, así como se mencionan los diversos equipos que se utilizaron en cada una de las etapas del experimento.

En el capítulo tres, se muestran los resultados obtenidos con el experimento planeado y al mismo tiempo se hace un análisis de los resultados obtenidos.

Finalmente en el capítulo cuatro de este escrito, se hacen las conclusiones del trabajo, las cuales son el resultado del análisis realizado en el capítulo anterior.

Para concluir la realización del presente trabajo se adjuntan al final las referencias bibliográficas usadas para la cimentación del mismo.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 BREVE HISTORIA DE LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN^[1]

El trabajo de Platón (427-347 a.C.) contiene la primera descripción escrita sobre corrosión. Define herrumbre como el componente de la tierra de donde se separa el metal. Georgius Agrícola comparte esta opinión 2000 años después en su trabajo *“De natura fossillium”*, en el cual dice: “la herrumbre de hierro es una secreción del hierro metálico. El hierro puede ser protegido contra este defecto con albayalde blanco y rojo o yeso”. Gaius Secundus Pliny menciona que se puede proteger al hierro con los mismos materiales que menciona Georgius Agrícola. Reporta que Alejandro el grande construyó un puente pontón en Zeugmar en el río Eufrates, con la adición de cadenas de hierro. Las cadenas que originalmente se protegieron, con lo antes mencionado permanecieron inmunes, mientras que cadenas que trajeron posteriormente, sufrieron daños y tuvieron herrumbre. Opinan, aún en nuestros días, que el hierro en la era moderna es inferior y más susceptible a la corrosión que en la antigüedad.

El concepto de “proceso de corrosión” deriva del latín *corrodere* (roer las piezas, destruir) y tuvo su primera aparición en el *“Philosophical Transactions”* en 1667, después de algún tiempo fue mencionado por Davy en la protección catódica de agua de mar. En nuestros días el término es usado indistintamente para referirnos a reacciones de corrosión, efectos de la corrosión y daños por corrosión. Sólo en la norma alemana DIN*50900, primera parte, se define y hace distinción de estos términos.

1.2 LA CORROSIÓN

Una definición general de corrosión es la degradación de un metal a través de su interacción con el medio ambiente. Esta definición puede extenderse a diversos materiales hechos por el hombre como lo son los plásticos y cerámicos o los que podemos encontrar en la naturaleza. El presente trabajo, solo se enfoca en la corrosión de los metales y específicamente en aceros de bajo carbón [2].

La siguiente pregunta obligada en este aspecto es: ¿Por qué se corroen los metales? Esta pregunta es fácil de contestar desde el punto de vista termodinámico. En el universo todo tiende hacia el estado de mínima energía (energía libre de Gibbs), y el estado de mínima energía de la mayoría de los metales es en su forma de óxido, dado que es en esta forma como se encuentran en la naturaleza. Para que los metales sean útiles al ser humano, se requiere de una gran cantidad de procesos de transformación, desde su forma mineral hasta llegar a un producto útil, estos procesos requieren de mucha energía y dado que son valiosos para el ser humano, se han estudiado las formas de retrasar el proceso inevitable de la corrosión [3].

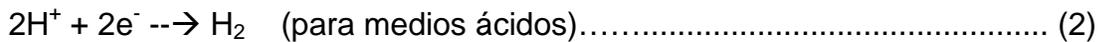
La mayor parte de los procesos de corrosión a temperatura ambiente ocurre en medios acuosos y es de naturaleza electroquímica. Para que pueda existir este tipo de corrosión electroquímica, deben de estar presentes los siguientes elementos: 1) Una zona que haga las veces de ánodo, que es la zona en donde

se realiza la reacción de oxidación; 2) Una zona que haga las veces de cátodo, aquí se llevará a cabo la reacción de reducción; 3) Un electrolito, en este caso el medio acuoso es el electrolito en cuestión, este debe tener propiedades de transporte iónico y 4) Debe haber algún conductor eléctrico entre las zonas anódica y catódica [4]. Las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción más comunes son las siguientes:

REACCIÓN DE OXIDACIÓN



REACCIONES DE REDUCCIÓN



En la reacción (1), “M” simboliza al metal y “n” es el número de electrones “e⁻” en el intercambio. El mecanismo básico de corrosión electroquímica de los metales tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos [5].

1.3 CORROSIÓN EN AGUA DE MAR.

En los procesos de corrosión, la composición del agua de mar juega un papel importante. Si se cuenta con cantidades de ión cloruro por encima de 50 ppm, se presentarán problemas de corrosión electroquímica. De igual modo si se tiene encima de 2 ppm de oxígeno disuelto el agua suele ser corrosiva [8].

La cantidad de oxígeno disuelto que puede tener el agua de mar depende de dos factores fundamentalmente: la salinidad y la temperatura del mar.

La temperatura del mar oscila generalmente en sus valores mas bajos entre -4 y 2 grados centígrados y en sus valores más elevados entre 30 y 42 grados centígrados. Los mares tienen diferente temperatura dependiendo de su ubicación, además de esto, las estaciones del año también influyen en la temperatura que tendrá el mar.

La salinidad del mar se encuentra en valores de 30 gramos de cloruro de sodio, por cada kilogramo de agua de mar (con densidad de 1.023 g-cm^{-3}) generalmente estos valores disminuyen con la profundidad (efecto conjunto con la disminución de la temperatura en la profundidad). Se puede encontrar que el mar Rojo es el de mayor salinidad, este se encuentra bordeado de regiones áridas, y el mar Báltico es el de menor salinidad, debido a su poca profundidad y clima frío [7].

Existe una ecuación para determinar la cantidad de oxígeno disuelto en función de la salinidad y la temperatura, siempre y cuando estas sean conocidas:

$$\ln O_2 = A_1 + A_2 \times \frac{100}{T} + A_3 \times \ln \frac{T}{100} + A_4 \times \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \times \frac{T}{100} + B_3 \times \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \dots (1)$$

Donde

A1	=	-173.4292
A2	=	249.6339
A3	=	143.3483
A4	=	-21.8492
B1	=	-0.033096
B2	=	0.014259
B3	=	-0.0017000

“S”, es la salinidad expresada en g de sal-Kg⁻¹ de agua de mar y “T” es la temperatura en grados Kelvin [6].

1.4 ECUACIÓN DE NERNST Y DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.

El físico alemán Walther Nernst formuló la manera para conocer el potencial de equilibrio de una media celda electroquímica. Considerando la reacción (1), si se sustituye “M” por el metal Hierro (Fe), de esta manera se puede conocer el potencial de media celda mediante la aplicación de la ecuación de Nernst, la cual se escribiría de la siguiente forma:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right) \dots\dots\dots(2)$$

En donde: $E_{Fe^{2+}/Fe}$ es el potencial de media celda (en voltios); $E_{Fe^{2+}/Fe}^0$ es el potencial estándar de reducción de media celda, R, es la constante universal de los gases, T, es la temperatura en grados absolutos, n, es el número de electrones transferidos en la reacción, F, es la constante de Faraday (96500 C/eq) y a_{red} y a_{ox} , son las actividades de las especies reducidas y oxidadas, respectivamente.

En soluciones diluidas, la ecuación se puede expresar directamente en términos de concentración (dado que los coeficientes de actividad son cercanos a la unidad), no obstante, en altas concentraciones, se deben usar las actividades

reales, lo cual muchas veces requiere de mediciones experimentales. La ecuación solo puede ser usada cuando no existe una polarización del electrodo. No obstante, es una herramienta muy útil para la construcción de los diagramas de equilibrio potencial-pH o mejor conocidos como diagramas de Pourbaix, ya que el químico belga (nacido en Rusia) Marcel Pourbaix fue quien propuso la elaboración de estos diagramas. Los diagramas son una representación gráfica de la relación, derivada de la ecuación de Nernst, entre el pH y los potenciales de equilibrio, de las posibles reacciones electroquímicas que pudieran ocurrir en una solución conteniendo un elemento en específico. En estos diagramas, se encuentran equilibrios que no dependen del potencial y que representan reacciones ácido-base (líneas verticales), los equilibrios que solo dependen del potencial se expresan como líneas horizontales, y finalmente, las líneas con inclinación dependen del pH y del potencial. La Fig. 1.1 muestra un esquema del diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O [5].

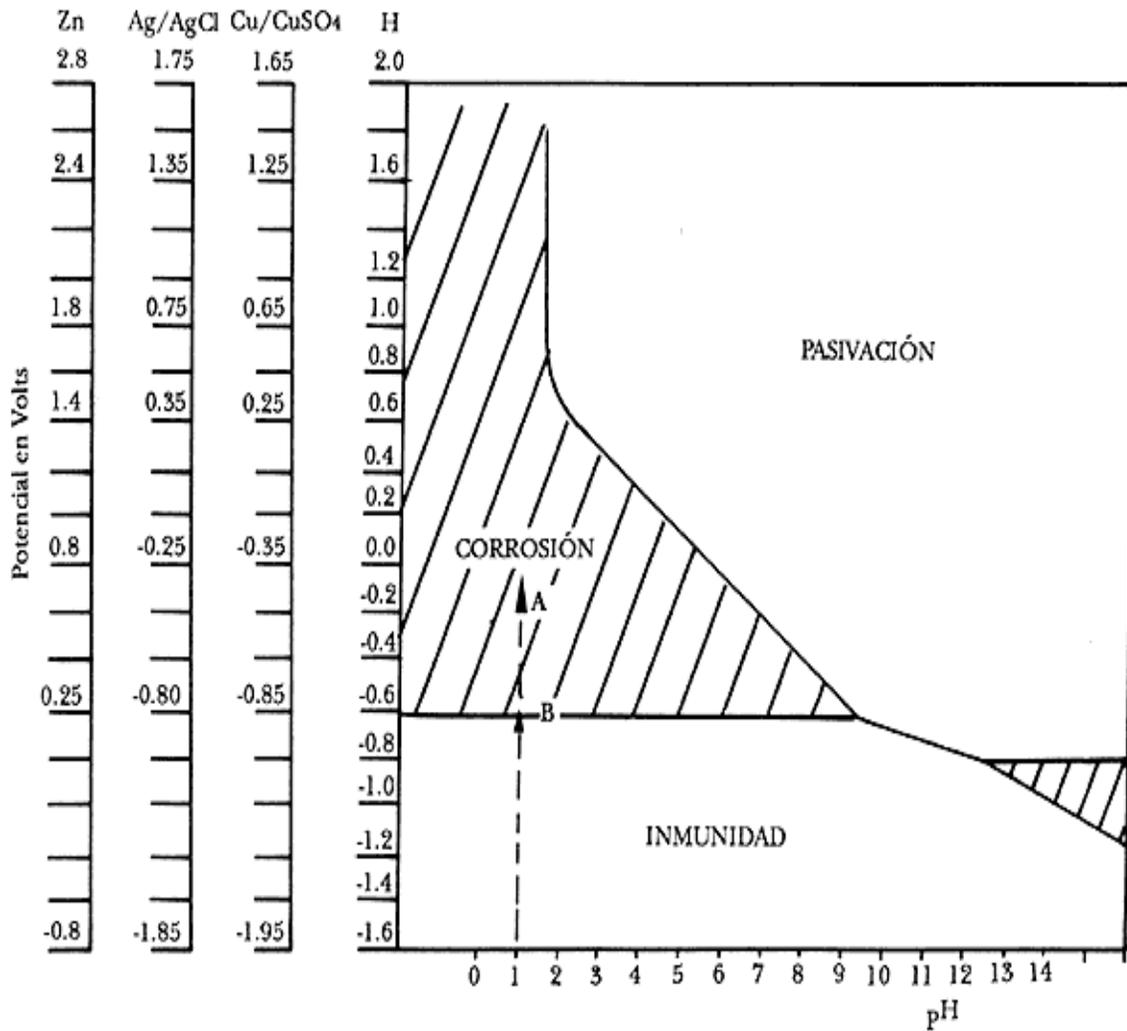


Fig. 1.1 Diagrama de potencial-pH para el hierro (Fe)

En el esquema de la Fig. 1.1 se muestran las tres diferentes zonas en donde se puede encontrar el hierro dependiendo del potencial y del pH. El objetivo del control de la corrosión es poder “salir” de la zona en donde el metal es susceptible a oxidarse, esta es la zona de corrosión. Más adelante se tratará el uso del diagrama para los fines que persigue este trabajo [4].

1.5 DIAGRAMAS DE EVANS, EVANS-TAFEL Y CURVAS DE POLARIZACIÓN^{[2].[5]}

Para un sistema electroquímico de estudio como lo puede ser una placa de metal en una solución salina, puede estudiarse por medio de la termodinámica como se estableció en el inciso 1.4. Sin embargo, esto no sería suficiente para poder obtener información acerca de la velocidad de corrosión o de la corriente de protección que debemos de suministrar al sistema para poder protegerlo. Es en este caso cuando se desea ver el fenómeno de corrosión desde un punto de vista cinético y la manera de hacerlo es mediante un diagrama de Evans o Evans-Tafel.

Los diagramas de Evans o Evans-Tafel son esquemas que representan al fenómeno de corrosión mediante dos variables: la densidad de corriente y el sobrepotencial.

La diferencia entre un diagrama de Evans y Evans-Tafel, radica en que el segundo, toma el logaritmo de la densidad de corriente y el primero, solo toma la densidad de corriente para la representación gráfica. En la Fig. 1.2 se muestran ejemplos de los diagramas anteriormente mencionados. En 1.2 (a) y (b) se muestran diagramas de Evans y en 1.2 (c) el diagrama de Evans-Tafel.

Estos diagramas como se aprecia en la Fig. 1.2, muestran la parte anódica y catódica de un sistema de corrosión, no obstante, este escrito solo se enfoca en la parte catódica de los diagramas, ya que en esta zona es donde se encuentra nuestro objeto de estudio.

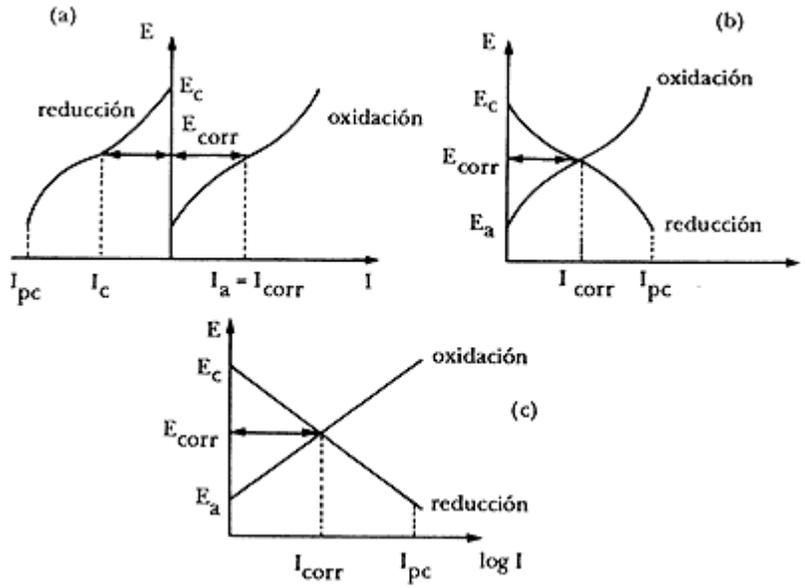


Figura 1.2 Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.

En la Fig. 1.2 se encuentran marcados algunos puntos de gran importancia para este escrito como lo es la corriente de protección catódica (I_{pc}). Este valor es tomado cuando el valor de la densidad de corriente en la parte catódica del diagrama, anula la reacción anódica (o la vuelve despreciable), que en este caso sería la reacción de oxidación como en la reacción (1).

En la Fig. 1.3 se muestra un diagrama de la parte catódica del diagrama de Evans-Tafel. Aquí se puede observar que se encuentran dos zonas: control activacional y control difusional. Este diagrama, que se puede llamar curva de polarización, muestra que la zona en donde se mantiene una conducta de Tafel es limitada a la zona de control activacional o mejor dicho, una zona de comportamiento lineal, posteriormente se puede encontrar una zona distinta a la conducta de Tafel, correspondiente a la zona de control difusional.

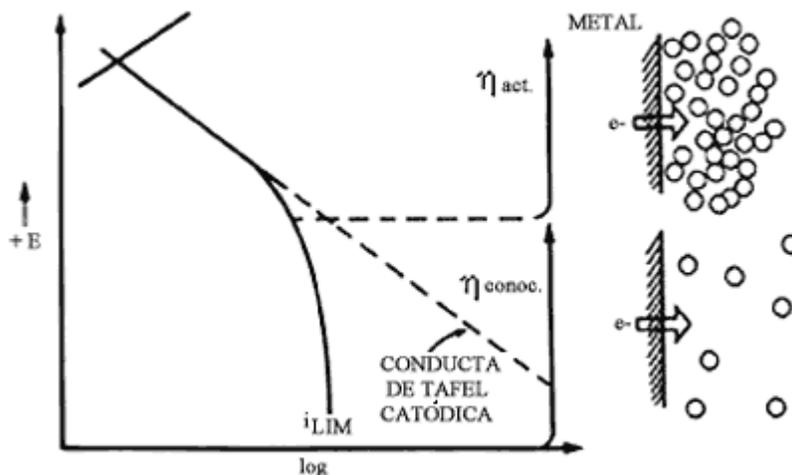


Fig. 1.3 Curva de polarización catódica

En la parte del control activacional, la velocidad de reacción es controlada por la transferencia de carga y presenta una conducta de Tafel. La reacción (3) es la que se lleva a cabo en la parte de la curva con control activacional.

Para el control difusional, si en la reacción (4) se presenta una corriente límite como se muestra en la Fig. 1.3, será debida a la difusión de las especies formadas. Esto acarrea muchos problemas, como el abatimiento de la corriente y una baja eficiencia hablando de procesos de electro-depositación.

En la Fig. 1.3 se puede ver que al salir de la zona de conducta de Tafel, se entra a una zona de condiciones en donde al aumento de potencial, la respuesta en la corriente no tiene un cambio significativo. A esta tipo de conducta se le llama zona de corriente límite.

En este momento es conveniente mencionar que en la zona de conducta predicha por Tafel, se pueden obtener las pendientes de Tafel. Estas se

obtienen al trazar una línea sobre la zona de control activacional como se muestra en la Fig. 1.3. En la zona de corriente límite que también se muestra en la Fig. 1.3, si se traza una línea para obtener una pendiente, esta tendría un valor que tiende a infinito, aunque en la práctica es difícil alcanzar este tipo de pendientes para determinar la corriente límite. Las pendientes de Tafel también se pueden calcular para la zona anódica y lo dicho anteriormente con respecto a las pendientes se puede ver de manera más clara en la Fig. 1.4

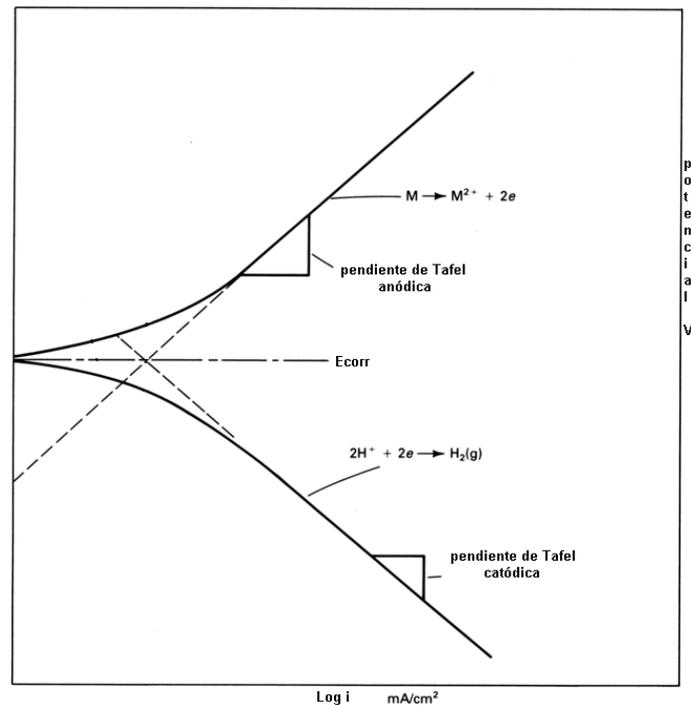


Fig. 1.4 Diagrama de Evans-Tafel para un sistema de corrosión en medio ácido

Por último, es importante saber cómo se realizan las curvas de polarización. Como ya se mencionó son esquemas que representan el comportamiento de un material al ser polarizado. Estos esquemas se realizan mediante el uso de un dispositivo llamado potencióstato, el cual se conecta a la celda de trabajo (se

detallará el arreglo en el capítulo II) y de esta manera, a partir del potencial de corrosión que nos brinde el dispositivo se puede modificar dicho potencial en sentido anódico o catódico y tener una respuesta en la corriente. Esta manera de trabajar, se denomina potenciostática, ya que se altera el potencial y se recibe una respuesta en la corriente. Se puede realizar de manera galvanostática, es decir, dando un valor de corriente y esperar la respuesta en el potencial, pero esto no es recomendable puesto que los valores de corriente pueden variar notablemente al polarizar y los cambios son mucho más significativos que en el potencial.

1.6 CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA. ^[2]

Los criterios de protección catódica que se enunciarán a continuación, provienen de la sección 6 de los estándares NACE RP-01-69 revisados en 1996:

1. -850 mV contra electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado (ECSC) con la aplicación de protección catódica.
2. Una polarización del potencial hasta alcanzar -850 mV vs ECSC.
3. 100 mV de polarización.

1.6.1 -850 mV VS ECSC CON LA APLICACIÓN DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

Este criterio dice que se debe de llegar a un potencial de al menos -850 mV en sentido catódico (negativo) con la aplicación de la protección catódica. Este potencial es una medida con respecto al electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado. Se deben de considerar los desniveles de voltaje a lo largo de la estructura en la frontera electrolito-estructura para una válida interpretación de la medida de este potencial.

Este criterio es el más ampliamente usado para determinar si una estructura tiene un aceptable nivel de protección catódica.

No obstante tiene varias limitantes. Este criterio no debe ser usado en estructuras desnudas y se usa un criterio diferente. Adicionalmente se tiene que en terrenos que contengan alto grado de bacterias sulfato reductoras, el criterio se modifica a -950 mV vs ECSC. Hay que tener en cuenta el hecho de que la medida del potencial se toma con el contacto directo del electrolito con el electrodo de referencia sobre la estructura para minimizar una caída ohmica del voltaje. Esto último es difícil de lograr en ríos o cruces de caminos.

1.6.2 UNA POLARIZACIÓN DEL POTENCIAL DE -850 mV vs ECSC.

Este criterio establece que una adecuada protección se dará con “un potencial de polarización de al menos -850 mV con respecto al electrodo de cobre-sulfato de cobre”. El potencial de polarización es definido como “el potencial a través de la interfase electrodo-electrolito que es la suma del potencial de corrosión y de la polarización catódica”. El potencial de polarización es medido directamente

después de la interrupción de todas las fuentes de corriente y esto está referido como “off”. La diferencia entre el potencial nativo y el potencial en “off” es la cantidad de polarización que ocurre como resultado de la aplicación de la protección catódica.

Con este criterio se eliminan o minimizan los errores de desnivel de potencial en “on” del primer criterio. Tiene como limitante, que se requiere de un dispositivo de corriente directa para su ejecución.

1.6.3 100 mV DE POLARIZACIÓN.

Este criterio dice que se tendrá protección cuando “se llega a un mínimo de 100 mV de polarización catódica entre la superficie de la estructura y un electrodo de referencia estable en contacto con el electrolito”. De los tres criterios, este es el que mejor fundamento teórico tiene. En la zona catódica de la curva de polarización (Fig. 2), al disminuir la velocidad de corrosión (avance en sentido catódico) la velocidad de la reacción de reducción aumenta (reacciones 2 y 3) cuando la estructura se polariza negativamente a partir de su potencial nativo. La diferencia entre la velocidad de corrosión (expresada como corriente) y la velocidad de la reacción de reducción es igual a la corriente de protección catódica de aplicación.

Este criterio es frecuentemente usado en estructuras desnudas en donde es difícil o costoso, aplicar los dos criterios anteriores. Tiene la ventaja de minimizar

el daño al revestimiento y la fragilización por hidrógeno, ya que ambos pueden ocurrir como consecuencia de una sobre-protección.

Este criterio tiene la limitante de que el tiempo requerido para una completa despolarización de una estructura desnuda puede tomar varios días o incluso semanas y esto trae como consecuencia que la estructura está desprotegida por un largo periodo de tiempo. No debe de ser usado en áreas sujetas a pérdidas de corriente, puesto que los 100 mV de corriente podrían no ser suficientes para mitigar los efectos de la corrosión en esas áreas.

1.6.4 OTROS CRITERIOS USADOS.

Existe otro criterio citado en el estándar RP-01-69-96 de la NACE, el cual estipula que “una adecuada protección, se tendrá cuando un cambio de al menos 300 mV sea medido entre la superficie de la estructura y un electrodo saturado de cobre-sulfato de cobre. La determinación de este cambio en el voltaje es hecho con la aplicación de la corriente de protección”.

Por último, experimentalmente, la determinación del potencial de protección puede realizarse encontrando las características de polarización catódica, potencial/logaritmo de la densidad de corriente, con lo que se determina el valor del potencial en el cual se inicia el comportamiento lineal (de Tafel) de las características catódicas. Este valor del potencial, de hecho, señala cuándo la velocidad del proceso de corrosión es despreciable. Este criterio es conocido como criterio de Tafel.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

Se trabajó con un acero desnudo con la siguiente composición química.

Program: FE-10										11/27/2007 11:50:05 AM
Comment: FACULTAD DE QUIMICA UNAM ACEROS BAJA ALEACION										
Single spark(s)										Elements: Concentration
Muestra No: RECTANGULO 1PLG, LAMINA					Quality:					
Usuario: DANIEL ZUNIGA FRANCO					Analista: ADRIAN M. AMARO VILLEDA					
Comentario: TESIS, JUAN GENESCA										
No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.0908	0.0226	0.3587	0.0119	0.0045	0.0103	0.0365	0.0060	0.0329	
2	0.0898	0.0236	0.3585	0.0103	0.0043	0.0102	0.0361	0.0062	0.0324	
3	0.0875	0.0244	0.3580	0.0087	0.0048	0.0101	0.0362	0.0062	0.0332	
No	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe			
	%	%	%	%	%	%	%			
1	0.0035	0.0126	<0.0000	0.0025	<0.0000	0.0055	99.4			
2	0.0039	0.0127	<0.0000	0.0024	<0.0000	0.0055	99.4			
3	0.0042	0.0127	<0.0000	0.0024	<0.0000	0.0056	99.4			
Program: FE-10										11/27/2007 11:50:05 AM
Comment: FACULTAD DE QUIMICA UNAM ACEROS BAJA ALEACION										
Average (n=3)										Elements: Concentration
Muestra No: RECTANGULO 1PLG, LAMINA					Quality:					
Usuario: DANIEL ZUNIGA FRANCO					Analista: ADRIAN M. AMARO VILLEDA					
Comentario: TESIS, JUAN GENESCA										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
\bar{x}	0.0894	0.0235	0.3584	0.0103	0.0045	0.0102	0.0363	0.0062	0.0328	
	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe			
	%	%	%	%	%	%	%			
\bar{x}	0.0039	0.0127	<0.0000	0.0025	<0.0000	0.0055	99.4			

Fig. 2.1 Composición química del electrodo de trabajo

El análisis fue realizado en la Facultad de Química con la ayuda del Espectrómetro de emisión de masas marca ELECTROLAB modelo M8.

Se cortaron placas planas de 4x4x0.1 cm. para trabajar con ellas.

Se realizó la metalografía correspondiente a la pieza, la cual se muestra en la Fig. 2.2

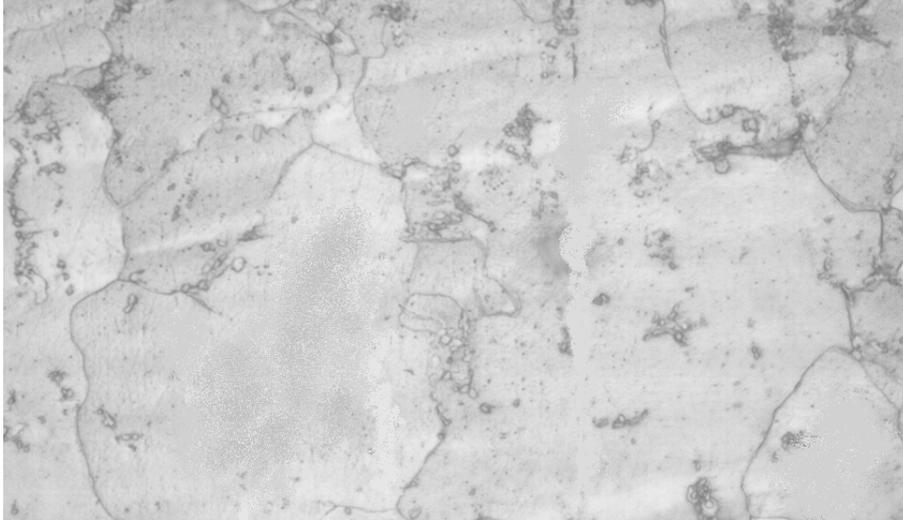


Fig. 2.2 Metalografía del material de trabajo. Aumento 100x.

La metalografía muestra un acero con matriz ferrítica y se tomó con la ayuda del microscopio marca OLYMPUS modelo PMG 3 el cual se muestra en la fig. 2.3 y con la ayuda del software IMAGE-PRO PLUS



Fig. 2.3 Microscopio Olympus.

2.2 CELDA DE TRABAJO.

La celda de trabajo se muestra en la Fig. 2.4

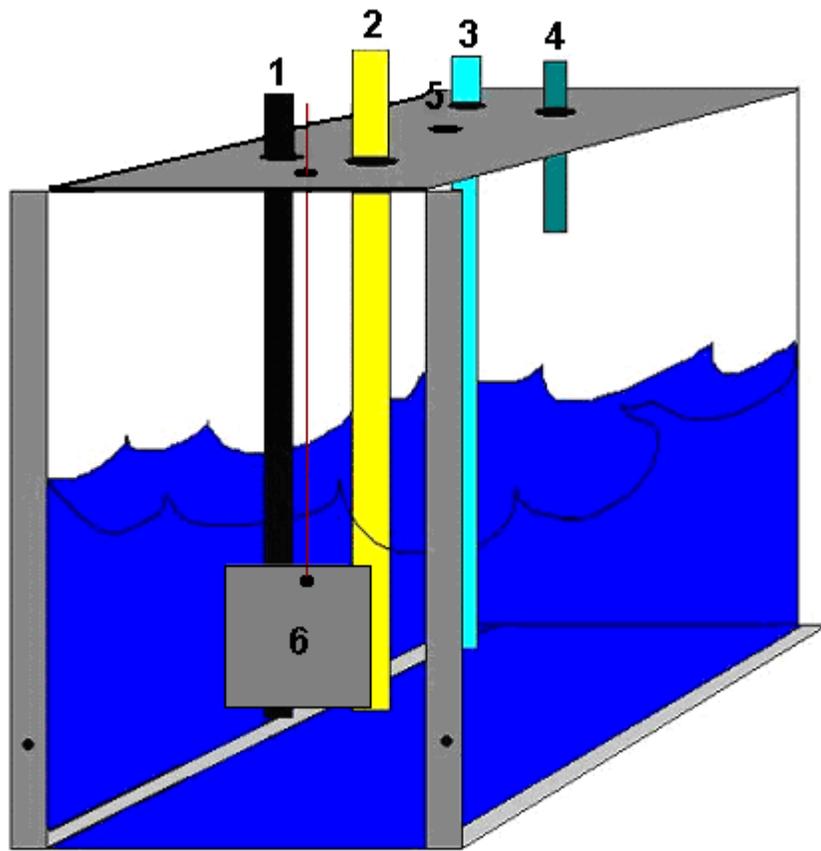


Fig. 2.4 celda de trabajo.

La celda fue construida con acrílico de espesor de 3mm., tiene dimensiones internas de 5x7x9.5 cm. En la Fig. 2 se muestra el montaje de los elementos de la celda que a continuación se describen:

- 1.- Electrodo auxiliar de grafito.
- 2.- Electrodo de referencia de calomel saturado
- 3.- Entrada de gases
- 4.- Salida de gases
- 5.- Orificio auxiliar
- 6.- Electrodo de trabajo.

El electrolito con el cual se trabajó fue una solución de 3% en peso de NaCl

2.3 EQUIPO DE TRABAJO.

Se realizaron todas las pruebas con ayuda del potencióstato/galvanostato VIMAR modelo PG-2RV, el cual se muestra en la Fig.2.5



Fig. 2.5 Potencióstato/galvanostato de trabajo

Se trabajó con un electrodo de referencia de calomel saturado, el cual se muestra en la Fig. 2.6 junto con el electrodo auxiliar.



Fig. 2.6 electrodo auxiliar (izquierda) y electrodo de referencia (derecha).

Se utilizó un tanque de nitrógeno y una toma de aire los cuales se muestran en la Fig. 2.7. La regulación del flujo se realizó mediante el manómetro que también se muestra en la Fig. 2.7.

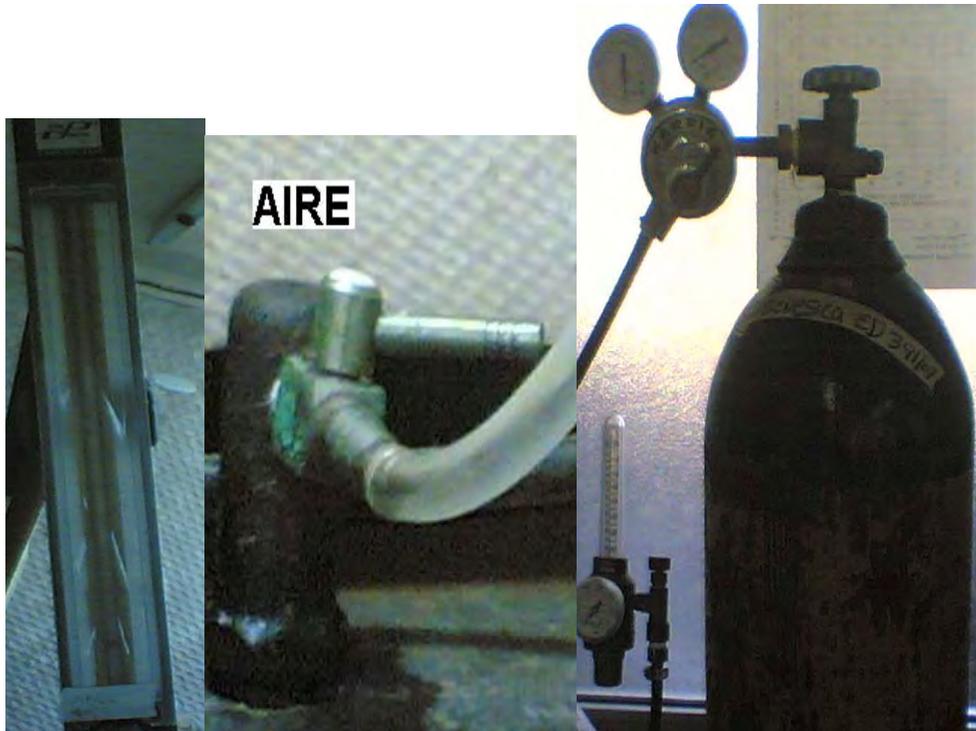


Fig. 2.7 manómetro (izquierda), toma de aire (centro) y tanque de nitrógeno (derecha).

Finalmente para medir el oxígeno disuelto en el electrolito, se contó con la ayuda del kit para la medición de oxígeno disuelto marca HANNA modelo HI 3810 (ver apéndice).



Fig. 2.8 Kit de para la medición de oxígeno disuelto

2.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.4.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO.

Para iniciar las pruebas se comienza por preparar el electrodo de trabajo que en este caso es la placa de 4x4x0.1 cm. Las placas son lijadas con lija número 600 para remover el óxido, después son lavadas con jabón, enjuagadas con agua destilada y finalmente limpiadas con acetona para evitar la contaminación.

Una vez limpia la placa se aísla una de sus caras, mientras que en la otra cara se coloca aislante de tal manera que el área trabajó sea de 7.5 cm². como se muestra en la Fig. 2.9.



Fig. 2.9 Placa de trabajo.

En la Fig. 2.9 también se muestra un pequeño alambre de cobre que en este caso se coloca para que se realice el contacto eléctrico con el potencióstato/galvanostato.

2.4.2 PRUEBA BLANCO.

Esta prueba se realizó como referencia para el resto. Una vez realizada la preparación de la muestra se siguieron los siguientes pasos:

- 1 Se llena la celda con el electrolito y se mide la cantidad de oxígeno disuelto en el mismo con el kit Hanna HI 3810.

- 2 Se coloca la placa dentro de la celda y se colocan los electrodos de referencia y auxiliar teniendo cuidado de la distancia en la que estos quedan separados de la placa.
- 3 Se verifica que el potenciostato esté calibrado (ver apéndice). Una vez calibrado se conecta el potenciostato a los electrodos de referencia, trabajo y auxiliar como se muestra en la Fig. 2.10.
- 4 Se enciende el potenciostato y se mide el potencial de referencia. Para esto hay que esperar alrededor de 10 min. ó hasta que el potencial sea estable.
- 5 Una vez tomado el potencial de referencia se comienza la prueba, modificando el potencial en 20mV por paso, esperando 20 segundos en cada paso o cuando el potencial sea estable por 5 segundos, al cumplirse esta condición se toma la lectura de corriente se prosigue de la misma manera hasta llegar a un potencial de 1 voltio en sentido catódico a partir del potencial de referencia.

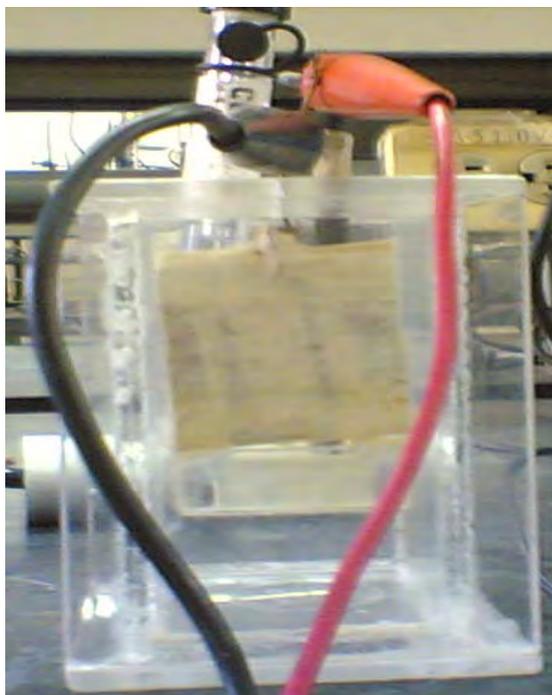


Fig. 2.10 Arreglo de la celda.

2.4.3 PRUEBAS CON BURBUJEO DE NITRÓGENO.

Para las pruebas en donde se introdujo nitrógeno con el objetivo de tener un número menor de ppm de oxígeno disuelto se procedió de la siguiente forma:

- 1 Se llena la celda con el electrolito, se mide la cantidad de oxígeno disuelto antes del burbujeo con nitrógeno, se tapa, se sella con parafina y se procede a introducir el nitrógeno en el electrolito durante un tiempo de 30 min. a un flujo de 120 psig (ver apéndice). Existe una variante en la cual se mantuvo el electrolito en un baño de hielo para las pruebas a baja temperatura, en este caso primero se enfrió el electrolito hasta llegar a la temperatura deseada y después se prosiguió al burbujeo.

- 2 Se mide la cantidad de oxígeno disuelto como resultado del burbujeo con nitrógeno. En este momento lo escrito en el inciso 2.4.1 ya debe estar preparado.
- 3 Se repiten los pasos del 2 al 5 del inciso 2.4.2

2.4.4 PRUEBAS CON BURBUJEO DE AIRE.

Para estas pruebas se procede de la siguiente forma:

1. Se llena la celda con el electrolito, se mide la cantidad de oxígeno disuelto al inicio y se burbujea con aire durante una hora y media (este tiempo fue probado previamente). Se repite la variante del inciso 2.2.3-1 para pruebas a baja temperatura
2. Se repite el paso 2 del inciso 2.4.3
3. Se repiten los pasos del 2 al 5 inciso 2.4.2

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 CURVA BLANCO.

Siguiendo los pasos del inciso 2.4.2 se obtuvo la curva blanco que se muestra en la Fig. 3.1

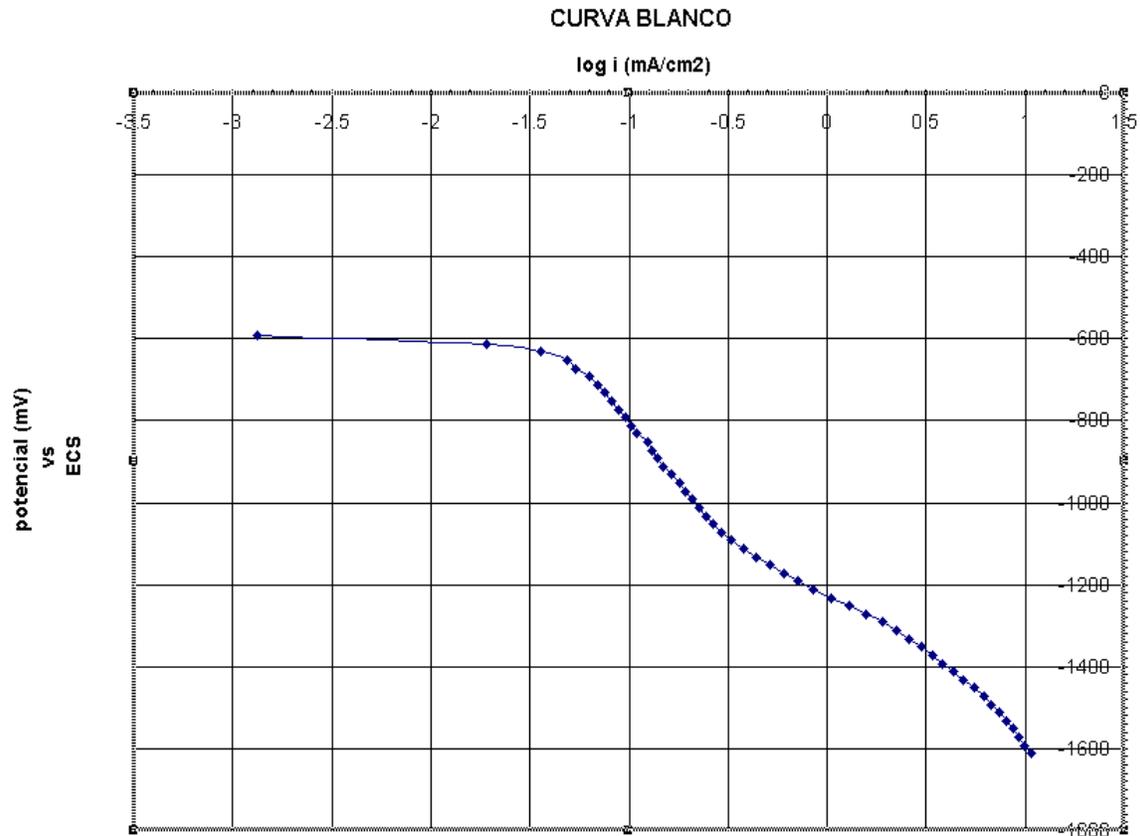


Fig. 3.1 Curva de polarización para el blanco.

Fig. 3.2 Curva de polarización de la prueba preliminar.

Cuadro I. Datos que se midieron de las Fig. 3.1 y 3.2

Curva	E corr (mV)	T (°C)	ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	ambiente	4.6	542

Cabe resaltar que en la tercera columna se indica que la curva se obtuvo a temperatura ambiente, la cual en el laboratorio de corrosión oscila entre los 19 y 23 grados centígrados, y esto no afectará de manera significativa las pruebas obtenidas en este intervalo, ya que esta variación es mínima teniendo en cuenta que no es una temperatura cercana al punto de congelación o de ebullición en donde una variación de dos grados centígrados arriba o abajo sí tendría un efecto más significativo.

Respecto a la pendiente catódica (bc) se tiene un valor muy elevado. Al presentarse una pendiente tan grande se puede asumir que en esta zona se encuentre una corriente límite, que aunque conceptualmente se propone como una zona en donde la corriente no tiene una variación muy significativa con respecto al potencial como se mencionó en el inciso 1.5, en valores de pendiente elevados como es este el caso, se puede asumir que se encuentra una corriente límite. En la zona comprendida entre -572 y hasta los -1252 mV el control de la curva blanco es difusional y la reacción (3) es la que se lleva a cabo, es decir, la reducción de oxígeno.

A partir de los -1252 mV comienza en el electrodo de trabajo un burbujeo que corresponde a la reacción (4) descrita en el capítulo I, es decir, el desprendimiento de hidrógeno a partir del agua y a partir de aquí el control podría ser difusional, controlado por la difusión de especies formadas en la intercara metal-electrolito.

3.2 CURVAS CON BURBUJEO DE NITRÓGENO.

Se obtuvieron siguiendo los pasos del inciso 2.4.3 y se realizaron las pruebas por triplicado obteniendo lo mostrado en la figura 3.3

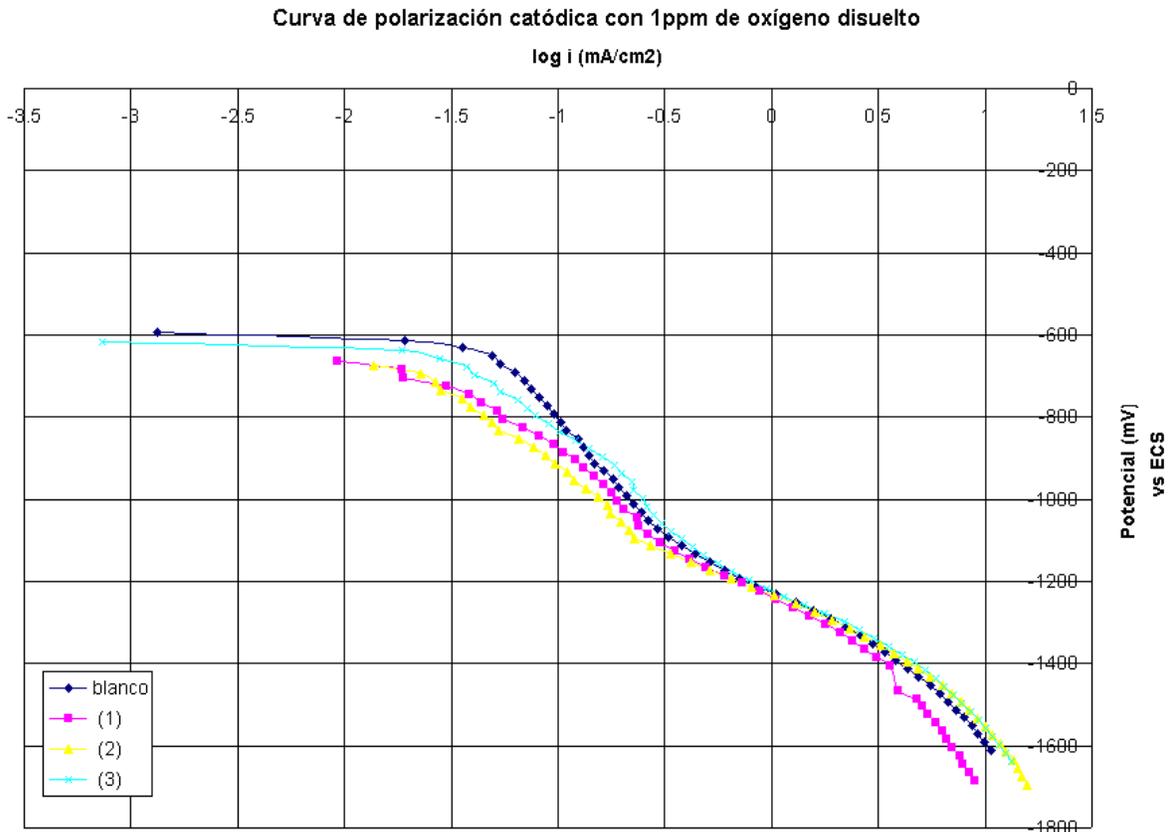


Fig. 3.3 Curva de polarización catódica con burbujeo de nitrógeno.

Cuadro II. Datos que se midieron de la Fig. 3.3

Curva	E corr (mV)	T (°C)	ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	ambiente	4.6	542
(1)	-645	ambiente	1	400
(2)	-654	ambiente	1	398
(3)	-617	ambiente	1	403

En la Fig. 3.3 es evidente que al tener un número menor de ppm de oxígeno disuelto, el potencial de corrosión se modificó teniendo un desplazamiento en sentido catódico. Este desplazamiento es más evidente en las curvas (1) y (2) y menor en la curva (3) como se puede apreciar en el Cuadro II comparando los potenciales de corrosión. También se puede observar en el cuadro II como las pendientes catódicas son muy similares, lo cual indica como ya se mencionó un control activacional. Se puede observar en la Fig. 3.3 que las curvas coinciden en un punto particular que en este caso es donde comienza a llevarse a cabo la reacción (4) el desprendimiento de hidrógeno a partir de agua.

De la Fig. 3.3 se obtuvo también la información que aparece en el cuadro III.

Cuadro III. Datos de interés de la Fig. 3.3

Curva	E mínimo de protección criterio de Tafel (mV)	Corriente mínima de protección criterio de Tafel (mA)	Corriente de protección criterio de -850 mV vs. Cu CuSO ₄ (mA)	Corriente de protección criterio de 300 mv (mA)
Blanco	-712	0.523	0.684	0.93
(1)	-825	0.517	0.375	1.223
(2)	-854	0.494	0.292	1.013
(3)	-757	0.482	0.531	1.204

En el cuadro III se puede encontrar el potencial mínimo de protección para el criterio de Tafel, este criterio se debe de tomar en “off” según lo establecido en el inciso 1.6.4 del capítulo I. En este caso las curvas se obtuvieron en “on” y este

criterio no será válido, no obstante nos servirá como apoyo con fines ilustrativos. El potencial mínimo de protección tiende a desplazarse en sentido catódico tomando como referencia la curva blanco. Esto al igual que el potencial de corrosión es un efecto que se tiene al tener una menor concentración de oxígeno disuelto y se desplaza en una magnitud similar como se desplazó el potencial de corrosión como se puede comparar en los cuadros I y II.

Respecto a la corriente mínima de protección, tiene una tendencia a ser ligeramente menor que la curva blanco al igual que las pendientes bc que pueden encontrarse en el cuadro I. Esto también lleva al hecho de que las velocidades de corrosión para las curvas de 1 ppm de oxígeno disuelto son menores respecto al blanco.

En la cuarta columna del cuadro III se debe tomar en cuenta la escala de la Fig.

3.4

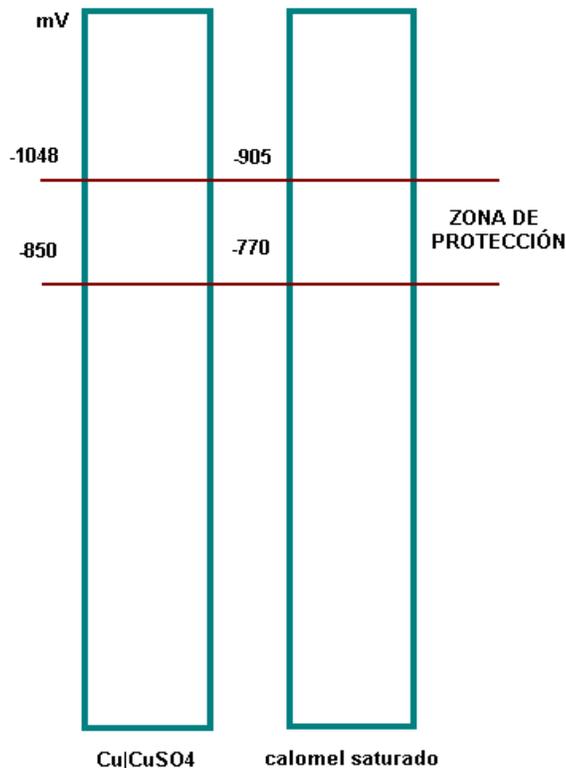


Fig. 3.4 Equivalencia aproximada entre el ECS y ECSC

Teniendo en cuenta la equivalencia mostrada en la Fig. 3.4, podemos ver en el cuadro III que la corriente de protección tomando en cuenta el criterio de -850 mV contra Cu|CuSO₄ tiene una tendencia a disminuir. Esta disminución es ligera en la curva (3) en donde también el desplazamiento del potencial es menor; pero en las curvas (1) y (2) el desplazamiento es de mayor magnitud. Esto concuerda con lo dicho anteriormente, ya que al tener velocidades de corrosión más bajas se necesita menos corriente de protección como se puede observar en esta cuarta columna del cuadro III.

En la quinta columna del cuadro III se muestra la corriente de protección con el criterio de 300 mV. En esta columna se puede ver que la corriente tiende a aumentar en un orden de 1 a 3 décimas con respecto al blanco. El aumento en

la corriente se debe a que conforme se avanza en sentido catódico en las curvas, la pendiente elevada hace que entre más catódicamente se avance, mayor sea la corriente de protección. En este caso se puede comparar con los dos criterios anteriores y en especial con la primera columna del cuadro III, en esta se muestra el potencial mínimo de protección para el criterio de Tafel, el cual se desplaza en promedio 200 mV en sentido catódico tomando como referencia el potencial de corrosión. En este sentido un desplazamiento mayor teniendo en cuenta las pendientes de las curvas, resultará en el incremento de la corriente de protección que en este caso se da para el criterio de los 300 mV.

Se puede decir que basado en los criterios de Tafel y de -850 mV contra Cu|CuSO₄ el criterio de los 300 mV puede modificarse teniendo una disminución en 100 mV para este criterio teniendo en cuenta la concentración de ppm de oxígeno disuelto y la naturaleza del electrolito.

3.2.1 CURVA A MENOR TEMPERATURA

Esta curva se obtuvo siguiendo los pasos del inciso 2.4.3 y el resultado se muestra en la Fig. 3.5

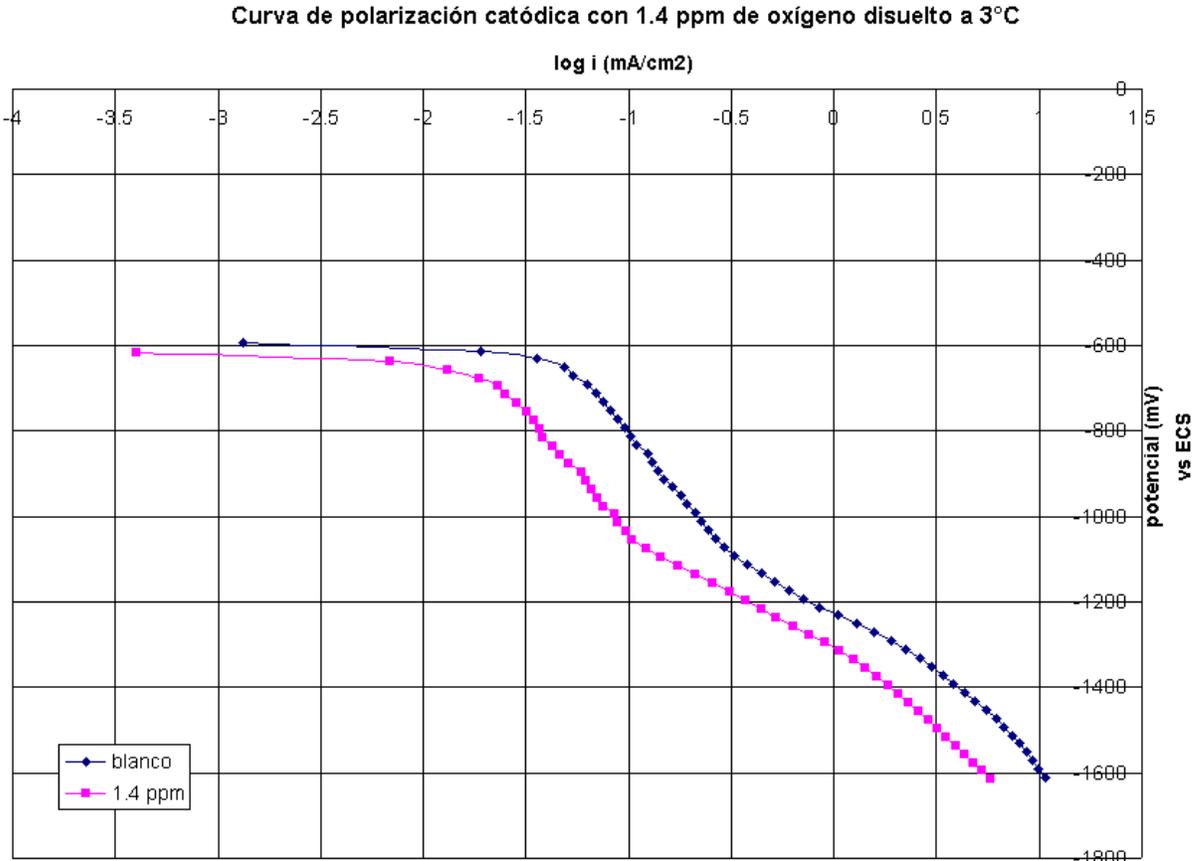


Fig. 3.5 Curva de polarización catódica con burbujeo de nitrógeno a 3°C

Cuadro IV. Datos que se midieron de la Fig. 3.5

Curva	E corr (mV)	T (°C)	ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	ambiente	4.6	542
(1)	-596	3	1.4	560

Esta curva se llevó a cabo con un tiempo de 1.5 hrs con burbujeo de nitrógeno y no se realizó por triplicado puesto que el consumo de nitrógeno es muy alto y el mantener la temperatura baja durante tanto tiempo también es complicado.

En la Fig. 3.5 se puede observar como la curva se desplaza en sentido catódico por efecto de una menor concentración de oxígeno disuelto pero en este caso

algo que es evidente y que se diferencia de las curvas de la Fig. 3.4, es que la curva es siempre paralela al blanco y esta no cruza con el blanco en ningún punto como ocurrió con las curvas de la Fig. 3.4. Lo anterior se debe al efecto de la temperatura ya que es la variable que en este caso se modificó y al revisar el cuadro IV se puede ver que la pendiente de la curva con 1.4 ppm de oxígeno disuelto es mayor a la del blanco con lo cual aquí el control es difusional.

Con lo mencionado anteriormente se puede decir que a temperaturas más bajas el control de la curva tiende más a ser difusional y por la escasa cantidad de ppm de oxígeno disuelto la reacción (4) de desprendimiento de hidrógeno a partir de agua se lleva a cabo a menor sobrepotencial con respecto al blanco

Cuadro V. Datos de interés de la Fig. 3.5

Curva	E mínimo de protección criterio de Tafel (mV)	Corriente mínima de protección criterio de Tafel (mA)	Corriente de protección criterio de -850 mV vs. Cu CuSO ₄ (mA)	Corriente de protección criterio de 300 mV (mA)
Blanco	-712	0.523	0.684	0.93
(1)	-756	0.241	0.266	0.416

En el cuadro V para el criterio de Tafel y de los -850 mV vs ECSC la tendencia de la corriente es la misma que se puede encontrar en el cuadro III, es decir, ésta tiende a disminuir con respecto al blanco. Aquí se tiene la variante en la quinta columna en donde la corriente de protección para el criterio de los 300 mV baja con respecto al blanco. Esto se debe a la pendiente elevada que tiene

la curva en conjunto con el control con tendencia a ser difusivo por la baja temperatura y baja concentración de oxígeno disuelto, no obstante se sigue manteniendo el comportamiento en el que este criterio podría modificarse en una disminución de 100 mV teniendo en cuenta los otros dos criterios en comparación con el blanco.

Al realizar una comparación en los cuadros III y V se puede ver que la curva de 1.4 ppm de oxígeno disuelto es la que presenta los valores más bajos respecto a la corriente mínima de protección para el criterio de Tafel, corriente de protección para el criterio de los -850 mV vs ECSC e incluso para la corriente de protección para el criterio de los 300 mV con lo cual se puede observar que la tendencia de la corriente de protección tiende a disminuir con baja temperatura por tener un control difusional. También se puede ver que la corriente mínima de protección y la corriente de protección para el criterio de los -850 mV vs ECSC varían en un orden de dos décimas lo cual es una diferencia mínima y podemos satisfacer incluso ambos criterios satisfaciendo el criterio de los -850 mV vs ECSC, lo cual no sucede en las curvas de 1 ppm a temperatura ambiente.

Se puede decir hasta este momento que el variar la concentración de oxígeno disuelto se tiende a modificar el potencial de corrosión independientemente de la temperatura y esta última determina el mecanismo de control de la curva de polarización.

3.3 CURVAS CON BURBUJEO DE AIRE

Esta curva se obtuvo siguiendo los pasos del inciso 2.4.4 y el resultado se muestra en la Fig. 3.6

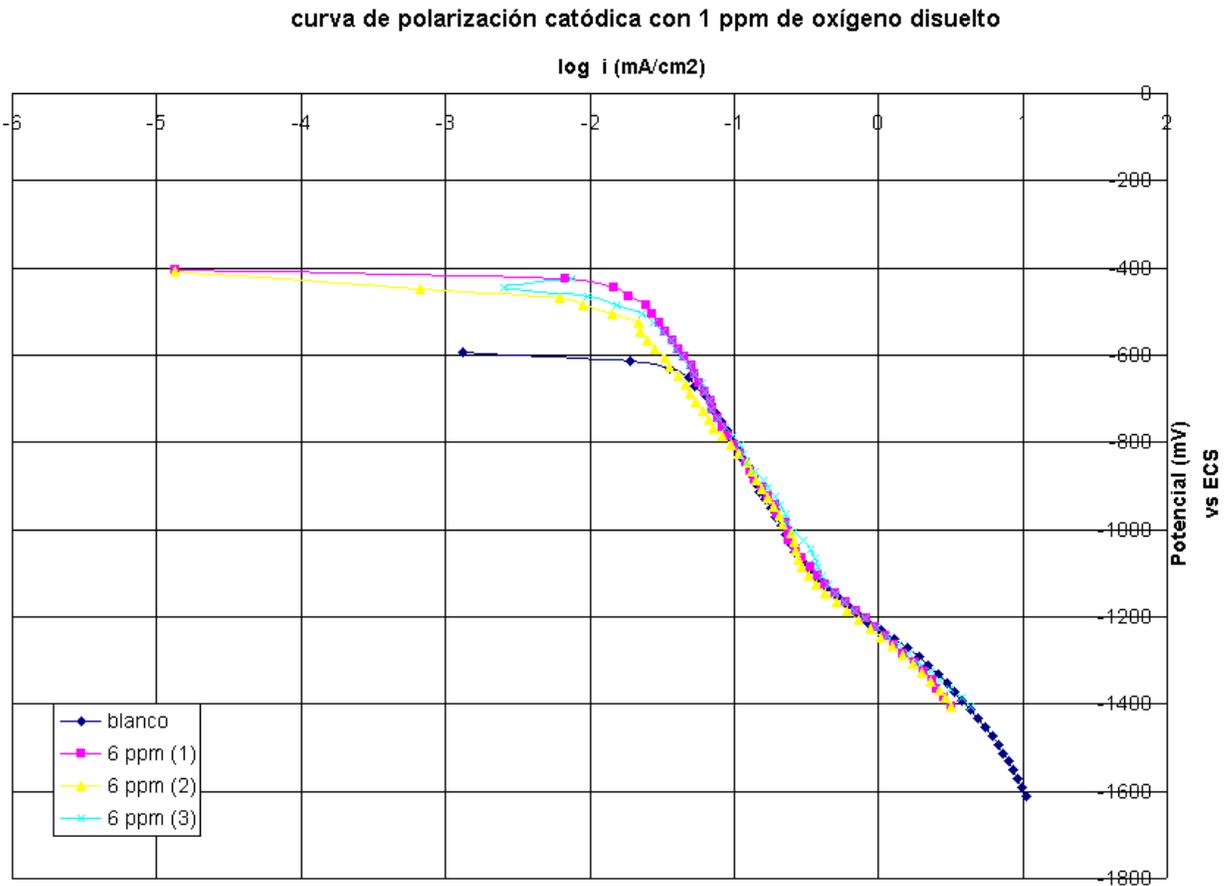


Fig. 3.6 Curva de polarización catódica con burbujeo de aire

Cuadro VI. Datos que se midieron de la Fig. 3.6

Curva	E corr (mV)	T (°C)	Ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	Ambiente	4.6	542
(1)	-385	Ambiente	6	600
(2)	-387	Ambiente	6	600
(3)	-405	Ambiente	6	548

En la Fig. 3.6 es evidente que al subir el número de ppm de oxígeno disuelto las curvas se desplazan ahora en sentido anódico y esto se refleja en el potencial que de igual manera se desplaza en sentido anódico.

Este efecto en la concentración de oxígeno disuelto es una evidencia de cómo afecta esta afecta al potencial de corrosión y tomando en cuenta las Fig. 3.5, 3.3 y 3.6 puedo decir que a mayor concentración de oxígeno disuelto el potencial se desplaza en sentido anódico y que a menor concentración de oxígeno disuelto el potencial se desplaza en sentido catódico.

En la Fig. 3.6 se aprecia que el comportamiento de las curvas es muy similar al de la Fig. 3.3 aunque en este caso las curvas de la Fig. 3.6 tienden a reunirse con la curva blanco en -675 mV y a partir de este valor siguen el comportamiento de la curva blanco. También en el cuadro VI se puede ver como el valor de la pendiente bc es ligeramente mayor en la curvas de 6 ppm de oxígeno disuelto que en el blanco, por lo cual se esperan velocidades de corrosión mayores en estas curvas.

Cuadro VII. Datos de interés de la Fig. 3.6

Curva	E mínimo de protección criterio de Tafel (mV)	Corriente mínima de protección criterio de Tafel (mA)	Corriente de protección criterio de -850 mV vs. Cu CuSO ₄ (mA)	Corriente de protección criterio de 300 mV (mA)
Blanco	-712	0.523	0.684	0.93
(1)	-525	0.229	0.596	0.514
(2)	-547	0.193	0.473	0.406
(3)	-625	0.365	0.596	0.518

El cuadro VII muestra que los valores de potencial mínimo de protección, corriente mínima de protección, corriente de protección con el criterio de -850 mV vs ECSC y corriente mínima de protección con el criterio de 300 mV son menores a los del blanco por efecto de la mayor concentración de oxígeno disuelto, ya que ésta desplazó el potencial de corrosión en sentido anódico y por tanto desplaza el potencial mínimo de protección y esto a su vez tiene un efecto en la corriente. En el caso de la corriente de protección para el criterio de -850 mV vs ECSC los valores de las curvas (1) y (3) son idénticos porque las curvas son prácticamente iguales. En la curva (3) se nota un ligero desplazamiento de la curva por debajo del blanco, lo cual provoca que este valor sea menor al de las curvas (1) y (2).

Respecto a la corriente de protección con el criterio de 300 mV sucede el mismo comportamiento y es consecuencia de la concentración de oxígeno disuelto. En este caso como se toman los 300 mV a partir del potencial de corrosión, es por eso que sucede una disminución en la corriente con respecto al blanco y en este caso la comparación es muy buena puesto que las curvas corren prácticamente junto con el blanco pero estaban desplazadas por encima de éste en casi 200 mV para la mayoría. Esto conduce al hecho que tal vez este criterio podría modificarse y aumentar 100mV ya que en comparación con el blanco es evidente que la corriente de protección no sería suficiente y de igual manera para el criterio de -850 mV vs ECSC podría haber una modificación para poder llegar al menos a la corriente de protección del blanco. Hay que recordar que

con una mayor concentración de oxígeno disuelto el material es más susceptible a la corrosión que cuando tiene una menor concentración.

3.3.1 CURVA A MENOR TEMPERATURA

Se siguieron los pasos del inciso 2.4.4 y se obtuvieron las curvas mostradas en la Fig. 3.7

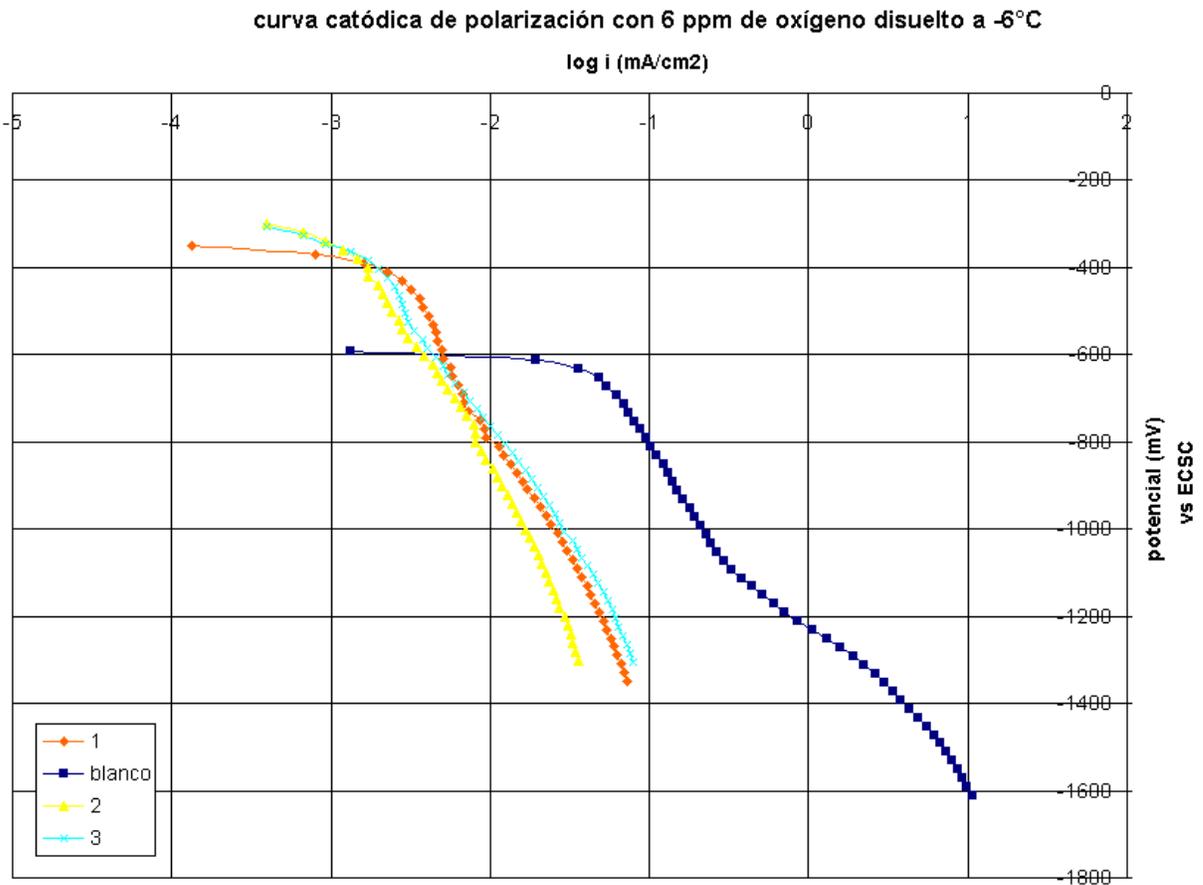


Fig. 3.7 Curva de polarización catódica con burbujeo de aire a -6 °C

Cuadro VIII. Datos que se midieron de la Fig. 3.7

Curva	E corr (mV)	T (°C)	ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	Ambiente	4.6	542
(1)	-330	-6	6	780
(2)	-281	-6	6	608
(3)	-285	-6	6	617

En las curvas de la Fig. 3.7 es claro que se tuvo un desplazamiento de la curva con respecto al blanco en sentido anódico. Este efecto ya ha sido discutido y sin embargo lo más notorio de la Fig. 3.7 es el desplazamiento hacia la izquierda en las curvas. Este desplazamiento permite especular que se tendrán velocidades de corrosión más pequeñas pero aún más evidente es el comportamiento totalmente difusivo de las curvas y esto es efecto de la temperatura por debajo del punto de congelación. Esto es una prueba de lo dicho anteriormente y confirma que a menores temperaturas el control de las curvas de polarización es difusivo o dicho de otra manera, el mecanismo controlante en este caso será el transporte de masa y la reacción predominante en este control másico es la descrita en la reacción (3).

Se puede observar que el potencial se modificó en sentido anódico y se desplazó un poco más que en las curvas de la Fig. 3.6 lo cual se puede verificar también en los cuadros VI y VIII.

Las pendientes se mantienen más elevadas que el blanco y en comparación con las pendientes del cuadro VI, los valores son ligeramente mayores.

Cuadro IX Datos de interés de la Fig. 3.7

Curva	E mínimo de protección criterio de Tafel (mV)	Corriente mínima de protección criterio de Tafel (mA)	Corriente de protección criterio de -850 mV vs. Cu CuSO ₄ (mA)	Corriente de protección criterio de 300 mV (mA)
Blanco	-712	0.523	0.684	0.93
(1)	-430	0.033	0.075	0.043
(2)	-441	0.015	0.059	0.029
(3)	-465	0.02	0.053	0.034

El cuadro VII muestra que los valores de corriente mínima de protección, corriente de protección con el criterio de -850 mV vs ECSC y corriente mínima de protección con el criterio de 300 mV están muy por debajo del blanco.

A condiciones de temperaturas tan bajas es muy posible que no ocurra un proceso de corrosión de forma acelerada y aunque el electrolito contiene una cantidad de oxígeno disuelto considerable, esta variable de concentración queda anulada por la temperatura que provoca un comportamiento totalmente difusivo en las curvas de polarización. En este caso tal vez no sea necesaria la protección catódica si las velocidades de corrosión son muy pequeñas y el proceso de corrosión se da de manera muy lenta y este caso es muy diferente al de la Fig. 3.6, ya que las curvas corren junto al blanco y aunque tienen la misma concentración de oxígeno disuelto la variable de la temperatura modifica totalmente el análisis, puesto que en la Fig. 3.7 el desplazamiento de las curvas

hacia el lado izquierdo y el mecanismo de control de la curva es un efecto de la temperatura tan baja que en la cual se obtuvieron estas curvas.

Se desea hacer énfasis en que estas condiciones de temperatura y concentración serán muy difíciles de encontrar y tal vez solo en los polos se puedan dar.

3.3.2 CURVA A BAJA TEMPERATURA Y MAYOR CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO

Se siguieron los pasos del inciso 2.4.4 y se obtuvieron las curvas de la Fig. 3.8

curva de polarización catódica con 8.5 ppm de oxígeno disuelto a 3 °C

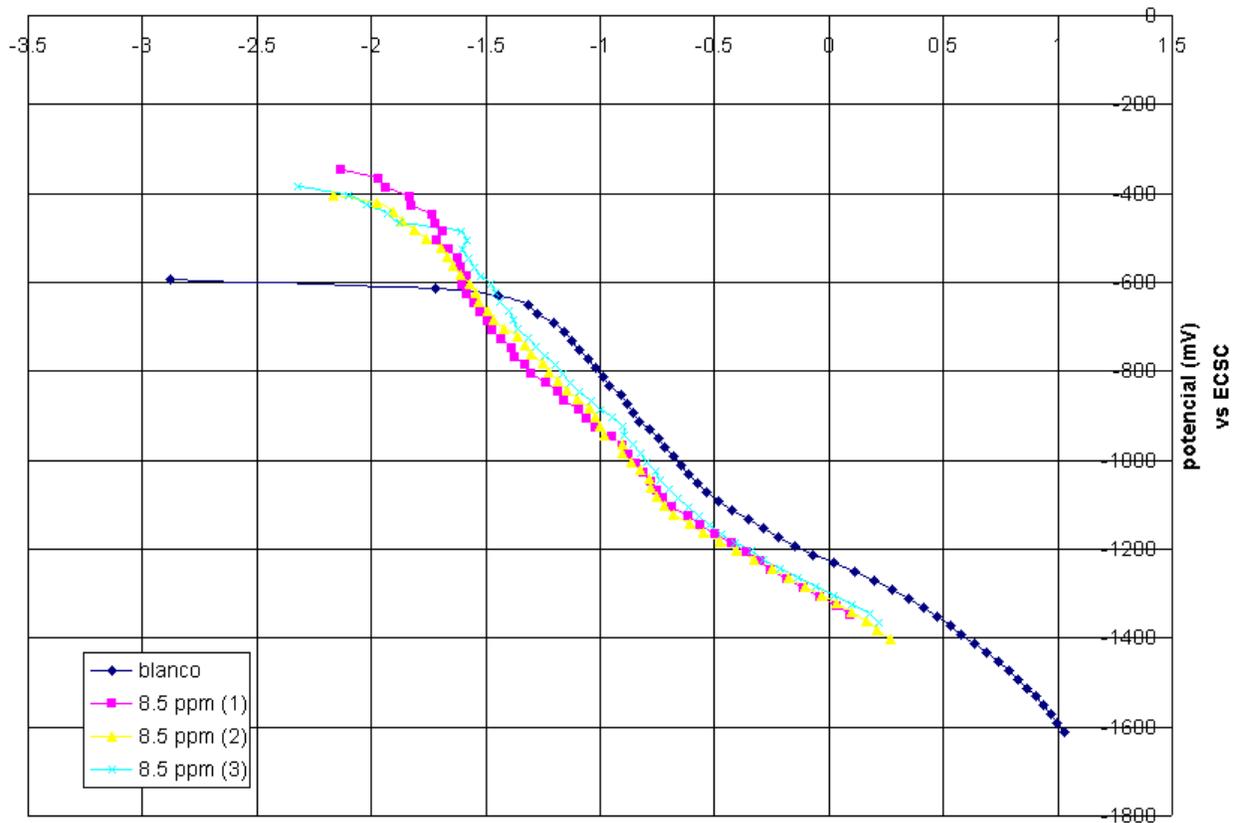


Fig. 3.8 Curva de polarización catódica con burbujeo de aire a 3 °C

Cuadro X. Datos que se midieron de la Fig. 3.8

Curva	E corr (mV)	T (°C)	ppm O ₂	bc (mV/dec)
Blanco	-572	Ambiente	4.6	542
(1)	-327	3	8.5	570
(2)	-383	3	8.5	613
(3)	-365	3	8.5	480

En la Fig. 3.8 se muestran las curvas con la máxima concentración de oxígeno disuelto. En este caso el comportamiento ya es conocido en el desplazamiento del potencial y se puede ver que las curvas se desplazaron ligeramente hacia la izquierda que como se mencionó anteriormente es efecto de la baja temperatura del sistema. Las pendientes son ligeramente mayores al blanco con excepción de la curva (3) y el comportamiento de esta curva tiende a un control difusivo.

Cuadro XI Datos de interés de la Fig. 3.8

Curva	E mínimo de protección criterio de Tafel (mV)	Corriente mínima de protección criterio de Tafel (mA)	Corriente de protección criterio de -850 mV vs. Cu CuSO ₄ (mA)	Corriente de protección criterio de 300 mV (mA)
Blanco	-712	0.523	0.684	0.93
(1)	-667	0.224	0.317	0.21
(2)	-543	0.161	0.374	0.284
(3)	-525	0.188	0.266	0.311

El cuadro XI muestra que al igual que en las curvas anteriores los valores de potencial mínimo de protección, corriente mínima de protección, corriente de

protección con el criterio de -850 mV vs ECSC y corriente mínima de protección con el criterio de 300 mV son menores a los del blanco pero en este caso la curva solo tiende a un control difusional, por lo tanto en este caso y por la concentración de oxígeno disuelto presente en el electrolito sería recomendable tomar al menos 100 mV más en los criterios de -850 mV vs ECSC y de 300 mV, esto se sugiere por la alta concentración de oxígeno disuelto en el electrolito ya que provocará que el material sea más propenso a la corrosión.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

- Para condiciones de 1 a 1.4 ppm de oxígeno disuelto el criterio de 300 mV puede modificarse y disminuir a 200 mV para proteger correctamente la estructura sin llegar a una sobreprotección.
- Para condiciones de 6 a 8.5 ppm de oxígeno disuelto se puede modificar el criterio de 300 mV y aumentar a 400 mV para tener una correcta protección.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] VON BAECKMANN, W., Handbook of cathodic corrosion protection, Gulf Profesional Publishing, 3^a ed., Houston, Texas, 1997, pp 1-25
- [2] PEABODY, A.W., Control of pipeline corrosion , Nace International, 2.^a ed., Texas, 2001, pp 1, 49-65
- [3] ÁVILA J., GENESCÁ J., Más allá de la herrumbre, Fondo de cultura económica, 2^a reimpresión, México, D.F., 1996
- [4] ÁVILA J., GENESCÁ J., Más allá de la herrumbre II: La lucha contra la corrosión, Fondo de cultura económica, 3^a reimpresión, México, D.F., 1995
- [5] ASM HANDBOOK, Vol. 13A corrosion: fundamentals, testing and protection, ASM international, 2003
- [6] ROBERGE, P., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, USA, 2000, pp 13-142
- [7] <http://tarwi.lamolina.edu.pe/licochea/propiedad2.html>
- [8] http://www.miliarium.com/Proyectos/EstudiosHidrogeologicos/Anejos/Corrosion_Incrustaciones/Influencia_Agua.htm
- [9] <http://www.vinv.ucr.ac.cr/latindex/ingenieria-16-2/01-vegaleon.pdf>
- [10] PARKER, MARSHALL, Pipeline corrosion and cathodic protection, Gulf Profesional Publishing, 3^a ed., Houston, Texas, 1999
- [11] ARRHENIUS SVANTE, Text book of electrochemistry, Longmans, Green and co., New York and Bombay, 1902
- [12] ASM HANDBOOK, Vol. 1 properties and selections iron and steel, ASM International, 9^a ed., 2003 pp 126
- [13] <http://www.matweb.com>
- [14] JAFARZADEH, K., Rol of chloride ion and dissolved oxygen in electrochemical corrosion of AA5083-H321 Aluminium-Magnesium alloy in NaCl solutions under flow conditions, J. Mater. Sci. Technol., Vol.23 No.5, 2007
- [15] HUANG, Y.,Z., The influence of dissolved oxygen in solution on the titaniumoxide growth at different sweep rates, ELSEVIER, 2005

[16] ISAEV., A., B., Influence of the dissolved oxygen under pressure to electrochemical oxidation toluene and acetone aqueous mixtures, ELSEVIER, 2007

[17] NORMA Oficial Mexicana NOM-008-SECRE-1999, Control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas y/o sumergidas.

[18] ECO, UMBERTO, Cómo se hace una tesis, Gedisa, España, 1983

APÉNDICE I

La Fig. A1 muestra el uso del kit Hanna HI 3810 para la medición de oxígeno disuelto

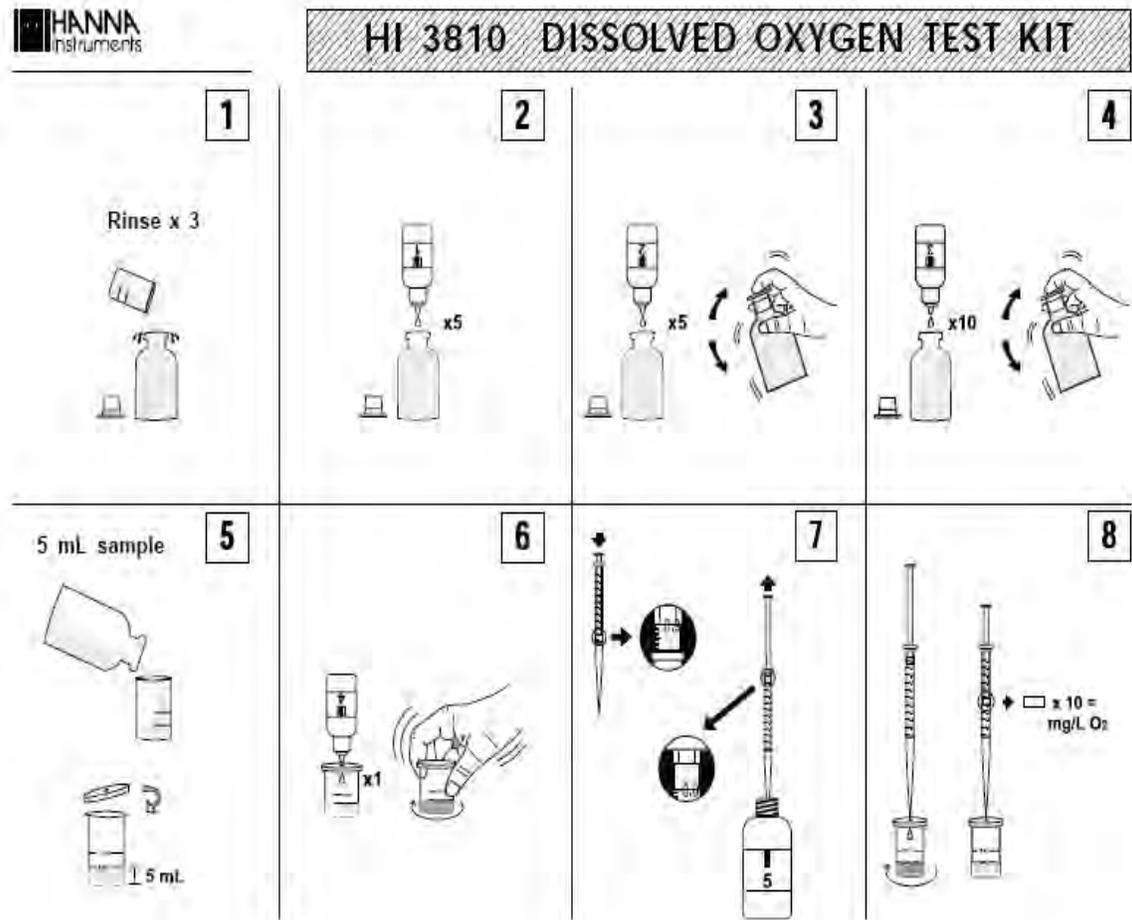


Fig. A1 Manual de uso kit Hanna HI 3810.