



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DE ALGUNOS
CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – CORROSIÓN

PRESENTA:

ENRIQUE LÓPEZ BALTAZAR

TUTOR:

DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2010





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

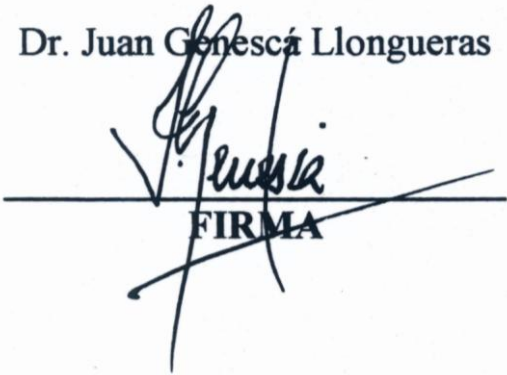
Presidente: M. en C. Gildardo San Martín Reboloso
Secretario: M. en I. Vianey Torres Mendoza
Vocal: M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz
1er. Suplente: M. en I. José Hernández Espinosa
2do. Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Juan Genescá Llongueras



FIRMA

Agradecimientos

Al Dr. Juan Genescá Llongueras:

Mi más profundo agradecimiento por su invaluable apoyo, su tiempo y sus enseñanzas en el aula y en el laboratorio. Mi profundo respeto y agradecimiento por significar un referente importantísimo en el amplio mundo de la corrosión, además de su guía y su valor profundamente humano que marcaron mi formación.

A la M.I. Vianey Torres Mendoza:

Gracias Maestra Vianey por su paciencia, su enseñanza profesional y su apoyo decidido y desinteresado a lo largo de tres años, por su confianza en cristalizar este proyecto académico tan importante para mí.

Al M.C. Carlos Rodríguez Rivera:

Siempre estaré agradecido por tus enseñanzas en el laboratorio, por tu paciencia y don de gentes que facilitaron la tarea experimental y enriquecieron mi acervo en el fascinante mundo de la corrosión.

A mis padres por su amor infinito y por darme su ejemplo en cada paso que dieron, desde los inicios de su vida y de la mía.

A Tere, por su cariño, por ser la fuente de mi inspiración que me ha mostrado nuevos senderos con su enfoque crítico, analítico y objetivo. Por contagiarme con su gusto exquisito por las bellas artes, por la literatura, por dejarme asomar a su vida y descubrir que está llena de hermosa poesía.

A mis profesores de la Maestría:

Que con su sabiduría impulsaron mi formación profesional y dieron respuesta a las preguntas que surgieron a lo largo de la búsqueda del conocimiento.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la que debo mi formación profesional reciente y con la que estaré eternamente en deuda.

Finalmente mi sincero y agradecimiento eterno a Petróleos Mexicanos por su apoyo en todos los ámbitos que hizo posible culminar este proyecto.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
OBJETIVOS	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	
1.1 Corrosión	6
1.2 Control de corrosión de estructuras metálicas	7
1.3 Sistemas de protección catódica con corriente impresa	11
1.4 Sistemas de protección catódica con ánodos galvánicos	14
1.5 Comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio	17
1.6 Polarización y sobrepotencial	26
1.7 Ecuación de Butler-Volmer	29
1.8 La ecuación de Tafel	32
1.9 Criterios de protección catódica	39
1.9.1 Criterio de -0.85 volts	40
1.9.2 Criterio de cambio de polarización de 100 milivolts	44
1.9.3 Criterio de Tafel (E-log I)	45
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Evaluación electroquímica de ánodos de magnesio	53
2.2 Determinación de la demanda de corriente de protección	56
2.3 Comprobación de criterios de protección	59
2.4 Evaluación de la velocidad de corrosión de cupones de acero	62

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Eficiencia electroquímica de ánodos de magnesio	63
3.2 Demanda de corriente y masa anódica requerida	65
3.3 Comprobación de criterios de protección	71
3.3.1 Gráficas de polarización acero X-52, 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂	71
3.3.2 Gráficas de polarización acero X-52, 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂	74
3.3.3 Gráficas de polarización acero X-52, 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂	76
3.4 Evaluación de la velocidad de corrosión de cupones de acero	81
3.5 Curvas E-Log I (Criterio de Tafel)	86
CONCLUSIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	94
LECTURA RECOMENDADA	96
APÉNDICE 1.- GRÁFICAS DE POTENCIAL Y CORRIENTE VS. TIEMPO	97
APÉNDICE 2.- ARTÍCULO PRESENTADO EN CORROSION 2009 CONFERENCE & EXPO NACE	106

Resumen

La protección catódica de estructuras de acero enterradas o sumergidas es una herramienta muy valiosa para minimizar la corrosión y evitar pérdidas económicas. Los criterios de protección catódica efectiva de esas estructuras son extremadamente importantes, pues debe decidirse qué nivel de corriente de protección catódica se aplica a una estructura de acero.

En la sección 6 del estándar NACE RP0169-2002 se enlistan los tres criterios principales para protección catódica de aceros enterrados. Se cuenta además con un criterio adicional, el de la curva de potencial contra el logaritmo de la corriente, en la versión original de este estándar.

En este trabajo, se hizo una evaluación del criterio de Tafel de protección catódica (curva de potencial contra el logaritmo de la corriente) basado en la curva de polarización catódica del acero en medio ambiente de suelo simulado para estudiar el efecto de la resistividad, con soluciones de sulfato de calcio dihidratado e hidróxido de magnesio. Los resultados obtenidos son comparados con los dos criterios de protección catódica más frecuentemente usados, el de cambio de 100 milivolts con respecto al potencial de corrosión en la polarización y el de -850 milivolts (respecto al electrodo de referencia de calomel) con respecto al suelo inmediatamente adyacente.

También se instalaron cupones metálicos para medir la velocidad de corrosión en el medio ambiente simulado y corroborar los resultados obtenidos.

Aunque la aplicabilidad del criterio de potencial contra el logaritmo de la corriente ha estado sujeto a mucha discusión, podría ser una alternativa interesante para aquellas estructuras enterradas donde los medios convencionales de evaluación se dificultan.

Abstract

Steel structure buried or submerged cathodic protection is a very important technique in order to minimize corrosion phenomena and avoid economical waste. Criteria for effective cathodic protection (CP) of steel structures presently in use are extremely important, because a decision has to be made concerning the level of cathodic protection current that is applied to those structures.

Three primary criteria for CP of underground steel are listed in Section 6 of NACE Standard RP0169-2002. There is an additional criterion, the potential versus current logarithm, in the original version of this Standard.

In this experimental work, an assessment of the Tafel (potential versus current logarithm curve) CP criterion is made based on the cathodic polarization curve of steel in simulated soil environment in order to evaluate the resistivity effect with test electrolyte saturated calcium sulfate and magnesium hydroxide solution. The obtained results are compared with the two most frequently used and accepted CP criteria, 100 milivolts polarization shift and -850 milivolts (respect to calomel saturated electrode) with respect to the immediately adjacent soil.

Metallic coupons have also been installed to measure corrosion rate steel in simulated soil environment and corroborate the obtained results.

Although the applicability of potential versus current logarithm criterion has been subject to considerable discussion, it could be an interesting alternative for those underground structures where conventional means of assessment are difficult.

Objetivos

General.

Demostrar la validez del criterio de Tafel para los sistemas de protección catódica en suelos a través de pruebas de demanda de corriente y polarización de un cátodo de acero al carbono API X52 utilizando soluciones de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ simulando las condiciones de un suelo, a fin de analizar su utilización.

Específicos.

1. Comparar la validez del criterio de Tafel contra los criterios de -850 mV y 100 mV, por medio de pruebas de polarización del cátodo de acero al carbono.
2. Evaluar el efecto de la resistividad del medio sobre los tres criterios mencionados.
3. Determinar la cantidad de corriente que se necesita para alcanzar la protección catódica en función de los tres criterios propuestos.
4. Calcular para cada uno de los tres criterios propuestos de protección, la cantidad de magnesio necesaria para alcanzar una protección adecuada del cátodo de acero al carbono API X52.
5. Evaluar la velocidad de corrosión de cupones de placa de un acero al carbono comercial 1018 en una solución de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a través de gravimetría.

Introducción

Actualmente la civilización humana descansa en el consumo de enormes cantidades de acero para la construcción de fábricas, puentes, edificios, viviendas, automóviles, barcos, entre otros.

Asociado a la utilización de los metales en la actividad diaria del hombre, aparecieron también los problemas de su degradación, lo que ha obligado al ser humano a estudiar los fenómenos científicos que ocurren en esa degradación, denominada corrosión, invirtiendo grandes cantidades de recursos para reponer los daños causados por la corrosión en sus diferentes manifestaciones. En la literatura se reporta que las pérdidas por corrosión causadas en los países desarrollados son del orden de 3 a 5 % del producto interno bruto ⁽¹⁾.

La protección catódica de estructuras de acero enterradas o sumergidas es una herramienta muy valiosa para minimizar la corrosión y evitar pérdidas económicas por este fenómeno. Los criterios de protección catódica efectiva de esas estructuras son extremadamente importantes para decidir el nivel de corriente de protección aplicados.

En la sección 6 del estándar NACE RP0169-2002 se enlistan los tres criterios principales para protección catódica de aceros enterrados: potencial catódico de -850 mV con protección catódica aplicada, potencial polarizado negativo de al menos 850 mV y 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. En la versión original de este estándar se menciona un criterio adicional, el de la curva de E-log I o criterio de Tafel.

La norma de referencia NRF-047-PEMEX-2007 establece el criterio de -850 mV (on) a utilizarse en los ductos que cuentan con un sistema de protección

catódica, con una variante de -950 mV cuando se sospecha la presencia de bacterias reductoras de sulfato en los suelos en que se encuentra alojado un ducto y un cambio de potencial de polarización mínimo de -100 mV del ducto interrumpiendo la corriente.

En este trabajo, se hizo una evaluación del criterio de Tafel de protección catódica (curva E-log I) basado en la curva de polarización catódica del acero en medio ambiente de suelo simulado para estudiar el efecto de la resistividad, con soluciones de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Los resultados obtenidos son comparados con los dos criterios de protección catódica más frecuentemente usados, el de cambio de 100 mV con respecto al E_{corr} en la polarización y el de -850 mV (CSE) con respecto al suelo inmediatamente adyacente.

En el capítulo I se definen los términos más importantes usados en este trabajo, las dos formas de protección catódica, el comportamiento electroquímico del magnesio y los criterios de protección.

En el capítulo II se detalla la parte experimental para la evaluación electroquímica de ánodos de magnesio, la determinación de la demanda de corriente de protección y la polarización de un acero API X52 para la comprobación de la validez de los criterios, para luego presentar los resultados y la discusión correspondiente en el capítulo III.

Al final se establecen las conclusiones de este trabajo y en el apéndice 1 se presentan las curvas de potencial y corriente contra tiempo obtenidas en las pruebas de polarización del cátodo de acero al carbono API X52 y del ánodo de magnesio inmersos en una solución de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a tres concentraciones diferentes.

Capítulo I. Marco teórico

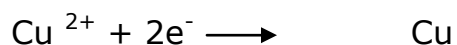
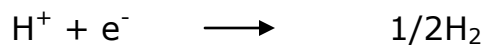
1.1 Corrosión

Podemos decir que corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente ⁽²⁾.

Considerando que una gran cantidad de la infraestructura industrial de la civilización moderna está construida a base de materiales metálicos, principalmente acero al carbono, y que en naciones como Estados Unidos de América se estima que las pérdidas por corrosión al año son de alrededor de 70 millones de dólares, de los cuales 15 % de esas pérdidas se pueden evitar aplicando las tecnologías de control de corrosión, es sencillo entender la importancia de la corrosión, cómo ocurre y cómo podemos minimizar sus efectos.

Para que ocurra el fenómeno de la corrosión, es indispensable la existencia de una celda de corrosión, la cual consiste de un electrolito que contiene a dos electrodos: un ánodo, un cátodo y una unión metálica entre ellos. El cátodo es el electrodo en cuya superficie ocurre la reacción de reducción (la corriente entra al electrodo procedente del electrolito). El electrodo en cuya superficie ocurre la reacción de oxidación (la corriente sale del electrodo y entra al electrolito) es el ánodo, como se ilustra en la figura 1.

Como ejemplo de las reacciones de reducción que ocurren en el cátodo se encuentran las siguientes:



Como ejemplo de las reacciones de oxidación que ocurren en el ánodo se encuentran las siguientes:

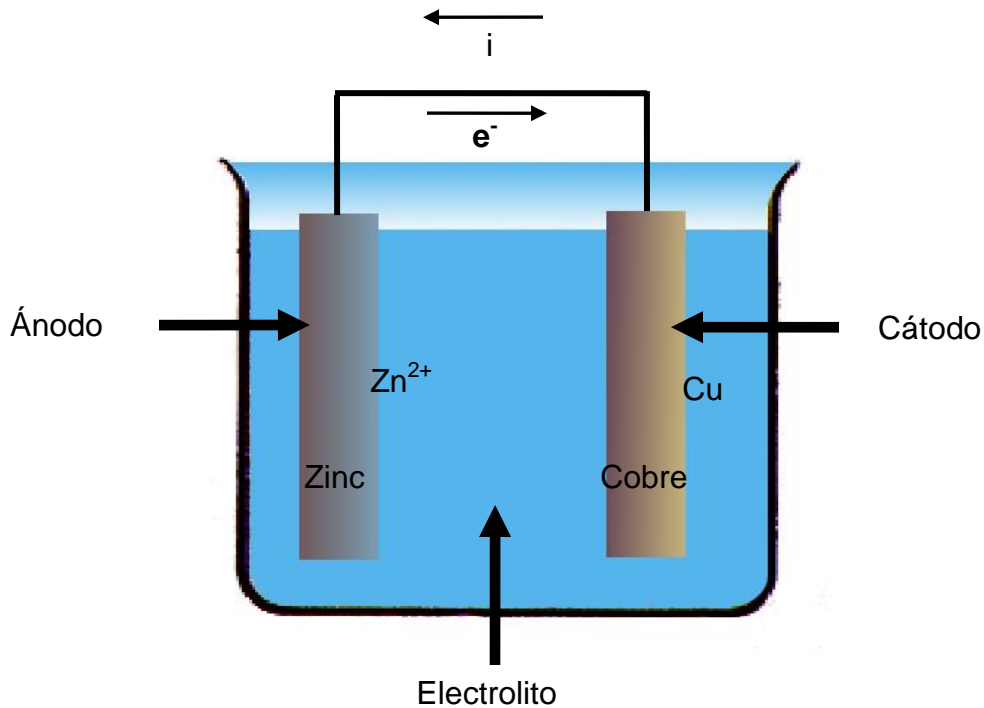
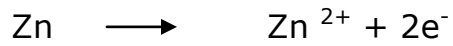


Figura 1.- Celda de corrosión en la que se indica el flujo de electrones y corriente.

1.2 Control de corrosión de estructuras metálicas

Para el control de corrosión de estructuras metálicas enterradas se cuenta con tres grandes tecnologías:

- a).- Recubrimientos.
- b).- Inhibidores de corrosión.
- c).- Protección catódica.

Recubrimientos.- Los recubrimientos son probablemente los productos más utilizados para el control de la corrosión; se usan para proporcionar protección por largo tiempo bajo una gran variedad de condiciones corrosivas que van de la exposición atmosférica hasta condiciones extremas de procesos químicos. La principal función de un recubrimiento es aislar a los elementos estructurales reactivos del medio ambiente corrosivo que los rodea. Los recubrimientos se clasifican en orgánicos, inorgánicos y metálicos.

Inhibidores de corrosión.- Por otro lado, un inhibidor de corrosión es una sustancia química que cuando se añade en pequeñas concentraciones a un medio ambiente (como por ejemplo un fluido dentro de un ducto) disminuye la velocidad de corrosión. La eficiencia de un inhibidor se puede expresar por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia (\%)} = 100 \times \frac{(\text{Vel. corrosión sin tratamiento} - \text{Vel. corrosión con tratamiento})}{\text{Velocidad de corrosión sin tratamiento}}$$

En general, la eficiencia de un inhibidor aumenta con un incremento en su concentración; sin embargo, se presenta el fenómeno de sinergismo entre diferentes inhibidores y el medio ambiente a ser controlado⁽³⁾.

Por su funcionalidad química los inhibidores de corrosión se clasifican en inorgánicos, orgánicos aniónicos y orgánicos catiónicos.

Protección catódica.- La protección catódica se utiliza para proteger estructuras metálicas enterradas o sumergidas y se usa como complemento de un sistema de recubrimientos, considerando que este último tiene imperfecciones por la aplicación o por el deterioro de sus propiedades en función del tiempo en que ha estado en servicio.

El principio básico de protección catódica es que a través de la aplicación de una corriente catódica a una estructura protegida, se minimiza la disolución de ésta. La protección catódica se aplica frecuentemente a estructuras metálicas recubiertas, pues los requerimientos de corriente de protección catódica tienden a ser excesivos para estructuras metálicas sin recubrir.

El principio de protección catódica se ilustra en la figura 2 para un ducto enterrado con los electrones suministrados al ducto utilizando una fuente de corriente directa y un ánodo auxiliar. En el caso de un ducto recubierto, se puede notar que la corriente está fluyendo a las áreas donde el recubrimiento está defectuoso. También se aprecia que la corriente de electrones fluye a través de los cables eléctricos que conectan el ánodo al cátodo y la corriente iónica fluye en el suelo entre el ánodo y el cátodo para completar el circuito.

Discontinuidad del recubrimiento en la pared del ducto

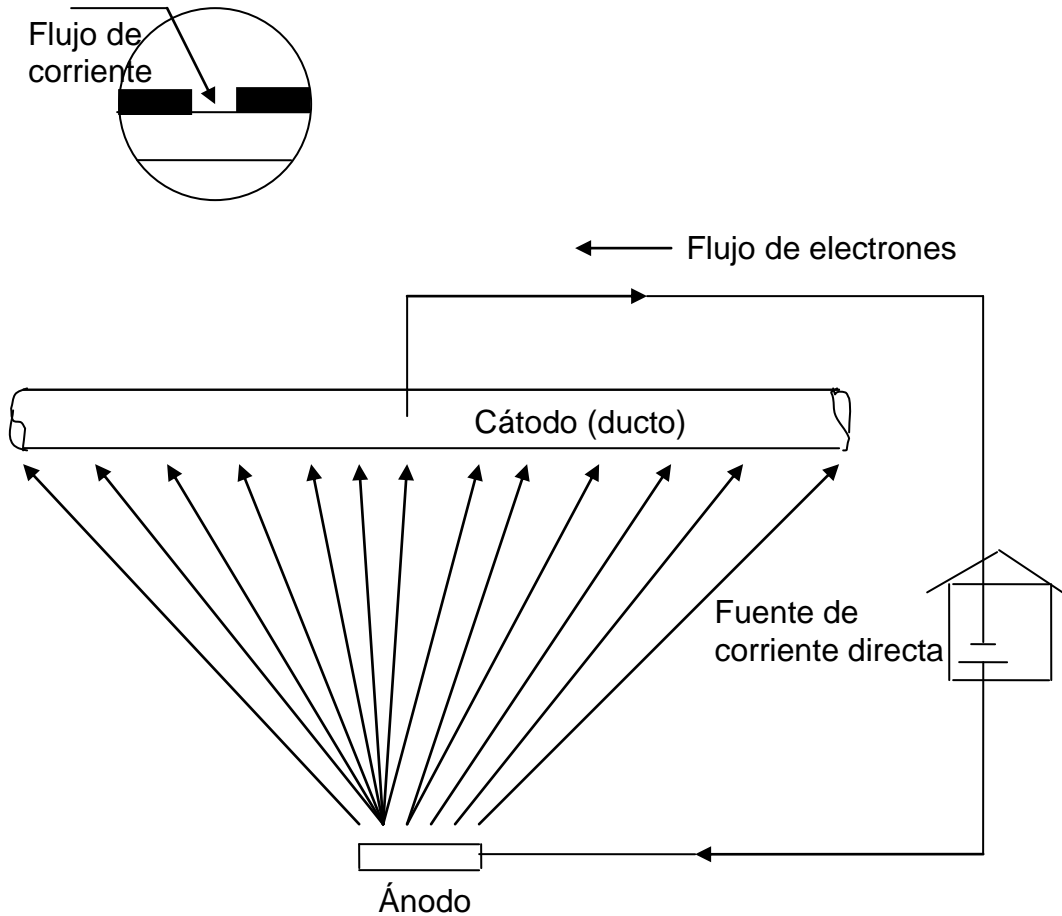


Figura 2.- Diagrama esquemático del flujo y distribución de la corriente en la protección catódica de un ducto enterrado.

Existen dos tipos de protección catódica: sistemas con corriente impresa en los cuales existe una fuente externa de corriente directa, y sistemas con ánodos galvánicos, de los que más se usan son: magnesio, aluminio y zinc; en estos sistemas el ánodo se disuelve proporcionando electrones al cátodo.

1.3 Sistemas de protección catódica con corriente impresa

En los sistemas de protección catódica con corriente impresa, ésta es aplicada por medio de una fuente externa de poder, tal como se ilustra en la figura 3. En contraste con los sistemas de ánodos de sacrificio, la velocidad de consumo del ánodo es mucho menor, por lo que estos sistemas son de larga duración en su vida útil.

Los sistemas de protección catódica con corriente impresa son favorecidos típicamente por los requerimientos de grandes cantidades de corriente y/o por electrolitos de alta resistencia ⁽⁴⁾.

Estos sistemas presentan las siguientes ventajas:

- a). Alta potencia y corrientes de salida.
- b). Capacidad para ajustar los niveles de protección.
- c). Grandes áreas de protección.
- d). Número reducido de ánodos, aún en medios de alta resistividad.
- e). Pueden proteger estructuras pobremente recubiertas.

Por otro lado, las limitaciones de estos sistemas son:

- a). Alto riesgo de causar efectos de interferencia.
- b). Más baja confiabilidad y altos requerimientos de mantenimiento.
- c). Se tiene que suministrar una fuente externa de potencia.
- d). Riesgo alto de daño por sobreprotección.
- e). Riesgo de conexiones de polaridad incorrecta.
- f). Altos costos de operación por consumo de corriente externa.

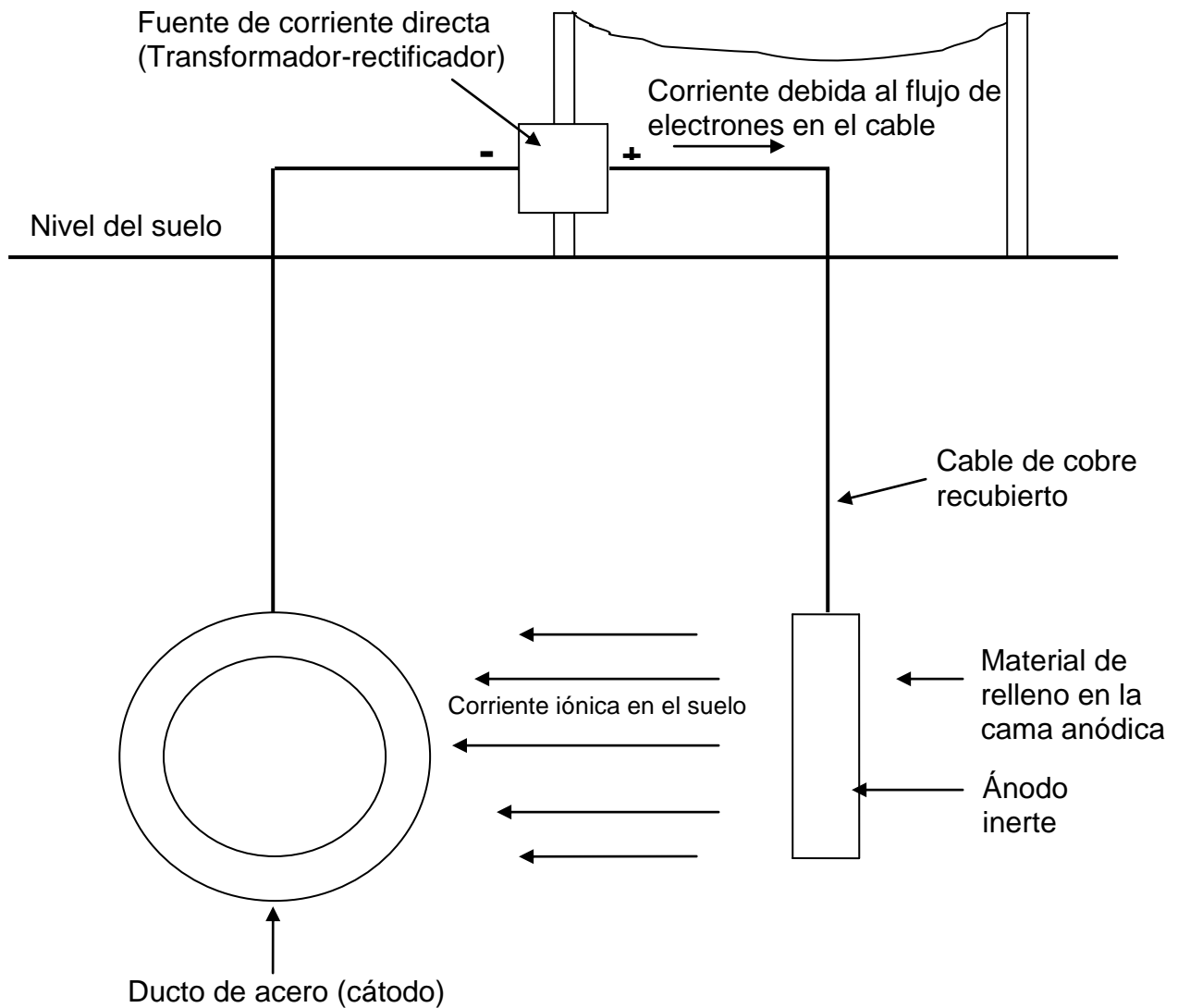


Figura 3.- Diagrama esquemático del principio de protección catódica con corriente impresa ⁽⁵⁾.

El suministro de corriente externa es normalmente a través de un transformador-rectificador, en el cual la corriente alterna es transformada y rectificadora para dar corriente directa de salida.

La velocidad de consumo de los ánodos depende del nivel de densidad de corriente aplicada y también del electrolito del medio. Por ejemplo, la velocidad de disolución de ánodos de titanio platinizados es significativamente más alta cuando se entierran en suelo que cuando se usan en agua de mar. Es claro que existe una amplia variedad de materiales que pueden usarse como ánodos, desde chatarra de acero hasta platino. Enseguida se enlistan las propiedades deseables de los ánodos para corriente impresa:

- a). Baja velocidad de consumo.
- b). Bajos niveles de polarización.
- c). Alta conductividad eléctrica y baja resistencia en la interfase ánodo-electrolito.
- d). Alta confiabilidad.
- e). Alta integridad mecánica para minimizar daños mecánicos durante su instalación, mantenimiento y vida de servicio.
- f). Alta resistencia a la abrasión y erosión.
- g). Fácil de fabricar en diferentes formas.
- h). Bajo costo en relación al sistema total.

Los materiales más usuales con los que se fabrican los ánodos son:

- Grafito.
- Materiales platinizados.
- Metales mixtos.
- Hierro colado con silicio-cromo.
- Polímeros.

La utilización de material carbonáceo, como coque y grafito como material de relleno en las camas de ánodos incrementan el tamaño de ánodo efectivo y disminuye la resistencia al suelo.

1.4 Sistemas de protección catódica con ánodos galvánicos

Un sistema de protección catódica con ánodos galvánicos consiste de ánodos de sacrificio conectados a una estructura metálica, tal como un ducto enterrado, cuyo principio de operación es de crear una celda galvánica en la cual el ánodo representa el material menos noble que es considerado en la interacción galvánica, protegiendo al ducto como resultado del flujo de corriente galvánica al mismo. En la figura 4 se muestra un esquema de este sistema.

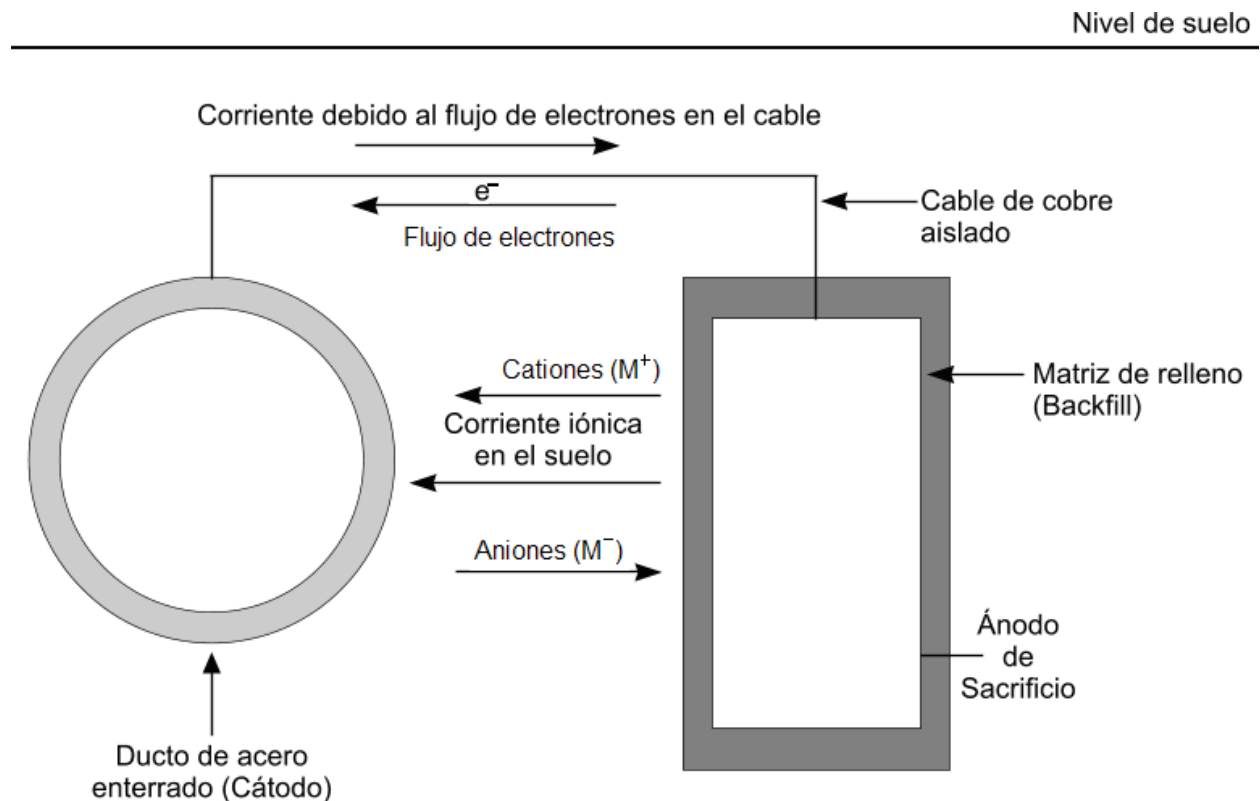


Figura 4.- Sistema de protección catódica con ánodos galvánicos.

En aplicaciones terrestres, los ánodos galvánicos se instalan rodeados de un material de relleno (backfill) compuesto de una mezcla de sulfato de calcio, bentonita y sulfato de sodio, con el fin de incrementar el área de contacto del ánodo con el suelo y disminuir la resistencia del mismo al paso de la corriente iónica entre el ánodo y el cátodo.

Ventajas de un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio:

- No se requiere una fuente externa de corriente.
- Fácil de instalar y a bajo costo.
- Es un sistema de bajo costo de mantenimiento.
- Es un sistema autorregulado.
- Bajo riesgo de sobreprotección.
- Potencial distribuido uniformemente.
- No se favorece la interferencia catódica con otras estructuras.

Desafortunadamente, este sistema también tiene algunas limitaciones como las siguientes:

- Potencia y corriente de salida limitados.
- Un medio de alta resistividad puede requerir excesivo número de ánodos. Una resistividad máxima de 6000 a 10000 Ω -cm es considerada generalmente como límite, dependiendo de la calidad del recubrimiento.
- Los ánodos pueden requerir reemplazo frecuente por alta demanda de corriente.

Las aplicaciones típicas de este sistema de protección catódica incluye tanques enterrados, ductos enterrados, cables de potencia y de comunicaciones, sistemas de distribución de agua y gas, protección interna de intercambiadores de calor y tanques de agua caliente, barcos y estructuras marinas.

Requerimientos del ánodo de sacrificio

El material del ánodo debe proporcionar un gradiente de voltaje para generar corriente suficiente para proteger adecuadamente una estructura. El gradiente de voltaje se define como la diferencia entre el voltaje de operación del ánodo y el potencial de la estructura polarizada que está siendo protegida. Un requerimiento fundamental es que el ánodo tenga un potencial de operación estable en un amplio rango de corriente de salida.

Esto significa que el potencial de operación deberá estar muy cerca al potencial libre de corrosión y que el potencial de corrosión permanezca esencialmente inalterado por el flujo de corriente. Con tales características, se dice que los sistemas de ánodos de sacrificio son autorregulados en términos del potencial. Más aún, durante su vida útil, un ánodo debe consistentemente tener una alta capacidad de entrega de corriente eléctrica por unidad de masa de material consumido. Esta capacidad se define como la carga total (en coulombios) entregada por la disolución de una unidad de masa del material del ánodo.

La capacidad teórica puede determinarse por la Ley de Faraday y la eficiencia del ánodo puede definirse en la práctica de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\text{Eficiencia (\%)} = \frac{\text{Capacidad de drenaje real}}{\text{Capacidad de drenaje teórica}} \times 100$$

Para aplicaciones de protección catódica de estructuras de acero enterradas, los ánodos de zinc y magnesio son los más importantes. Los ánodos de magnesio son de alta pureza y tienen la ventaja de contar con un mayor gradiente de voltaje. Los bajos gradientes de voltaje de los

ánodos de zinc los hacen inadecuados para condiciones de suelo de alta resistividad.

La guía R892 del Steel Tank Institute da los siguientes gradientes de voltaje, asumiendo un potencial de estructura de -850 mV con respecto al electrodo de referencia de calomel:

Magnesio de alto potencial:	- 0.95 V
Zinc de alta pureza:	- 0.25 V

1.5 Comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio

El magnesio como elemento libre no se encuentra en la naturaleza por ser muy reactivo. Una vez producido el metal, se cubre con una capa delgada de óxido que enmascara parcialmente esta reactividad. El metal arde libremente con una luz blanca brillante y es obtenido principalmente por electrólisis de las sales de magnesio obtenidos de la salmuera y agua de mar⁽⁶⁾.

Si estuviera una pieza de magnesio sin aleantes y se expusiera al aire a temperatura ambiente, se formaría en la superficie un óxido gris, la humedad convierte ese óxido de magnesio a hidróxido, el cual es estable dentro de un rango de medio básico, pero éste no es estable en un medio neutro y ácido, como se muestra en el diagrama de Pourbaix de la figura 5.

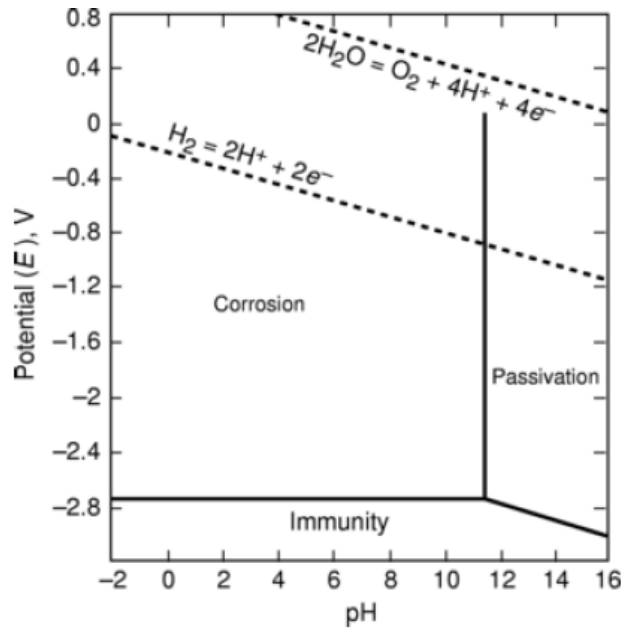


Figura 5.- Potencial-PH (Pourbaix), diagrama para el sistema magnesio y agua, a condiciones estándar, 25 °C (77 °F) ⁽⁷⁾

El magnesio puro y sus aleaciones se corroen rápidamente, porque es uno de los más negativos dentro de la serie electromotriz y como consecuencia es más activo (tabla 1). Sin embargo, dependiendo del medio y ciertas consideraciones, la corrosión del magnesio puede ser buena y aceptable dentro de ciertos límites.

El magnesio es uno de los metales más efectivos y económicos para ser utilizados como ánodos de sacrificio enterrados debido a su potencial negativo inherente y alto drenaje de corriente por unidad de peso.

Tabla 1.- Potenciales estándares de reducción.

Noble	Reacción de reducción	E°,V vs. SHE
↑	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1.498
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+1.200
	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	+0.830
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.345
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1.630
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.340	
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.714	
↓ <i>Activo</i>	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.925
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.045

Sin embargo, la eficiencia de drenaje de corriente del ánodo de magnesio es de alrededor de 50 % (la eficiencia de corriente anódica es definida como la relación de coulombios reales pasados, entre los coulombios teóricos, obtenidos de la pérdida de peso real asumiendo una valencia del magnesio de 2).

Las explicaciones que se han ofrecido para esta ineficiencia incluyen:

- a). La formación de iones de magnesio monovalente metaestable así como de iones divalentes.
- b). La pérdida de metal por descamación.
- c). Corrosión acelerada por el daño a la película protectora debido a la corriente impresa.
- d). Autocorrosión.

Algunos investigadores han sugerido que las bajas eficiencias de corriente de los ánodos de magnesio podrían deberse a una velocidad de corrosión acelerada del ánodo. La composición química de un ánodo de magnesio se sabe que afecta a su eficiencia electroquímica y a su gradiente de voltaje.

Se han añadido al magnesio muchos elementos de aleación en un intento por mejorar sus propiedades electroquímicas. Las aleaciones de magnesio con aluminio permiten mejorar la resistencia, dureza y eficiencia; el zinc añadido a las aleaciones de alta pureza Mg-Al-Mn hace importantes contribuciones hacia el mejor comportamiento del ánodo, remediando el efecto dañino corrosivo de las impurezas de hierro y níquel.

El manganeso es un excelente elemento limpiador en las aleaciones de magnesio para controlar los efectos de las impurezas, especialmente de hierro, además de mejorar la resistencia al agua de mar en aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Zn, removiendo el hierro y otros elementos metálicos pesados en compuestos intermetálicos dañinos, algunos de los cuales se separan durante la fusión. La cantidad de manganeso que puede adicionarse está limitada por su baja solubilidad en el magnesio y rara vez excede de 1.5 %.

El manganeso, aluminio y zinc forman compuestos intermetálicos con el hierro, reduciendo la autocorrosión del magnesio debido a la presencia de hierro libre.

Los metales considerados como impurezas en los ánodos de magnesio usualmente son: hierro, níquel, cobre, silicio, plomo y estaño. En la tabla 2 se muestra el efecto de las impurezas en los ánodos de magnesio ⁽⁸⁾.

Tabla 2.- Efecto de ciertos componentes químicos o impurezas en el comportamiento electroquímico de ánodos de magnesio.

Elemento	Efecto
Aluminio	La capacidad de corriente del ánodo disminuye si el contenido del aluminio sobrepasa 0.010 %
Zinc	La capacidad de corriente del ánodo disminuye ligeramente si el zinc se encuentra en un porcentaje mayor al 3 %
Hierro	Disminuye la capacidad de corriente del ánodo; sin embargo, se utiliza manganeso para contrarrestar el efecto del hierro.
Manganeso	El efecto del hierro de disminuir la capacidad de corriente del ánodo, es contrarrestado por la adición de manganeso. El manganeso rodea a las partículas de hierro y disminuye su efecto catódico local.
Silicio	Disminuye la capacidad de corriente del ánodo si el contenido de silicio sobrepasa 0.1 %
Níquel	Disminuye enormemente la capacidad de corriente del ánodo si su contenido sobrepasa 0.001 %
Cobre	Disminuye la capacidad de corriente del ánodo si el contenido de cobre sobrepasa 0.02 %
Plomo	Disminuye la capacidad de corriente del ánodo si el contenido de plomo sobrepasa 0.04 %
Estaño	Disminuye la capacidad de corriente del ánodo si el contenido de estaño es mayor de 0.005 %

La influencia de las impurezas como el hierro sobre la corrosión normal del magnesio puro es muy pronunciada. En la figura 6 se muestra la tolerancia del hierro sobre el magnesio que es de 170 ppm, mientras que en la figura 7 se muestran los efectos de otros 13 elementos sobre el comportamiento de aleaciones binarias de magnesio en agua de mar.

Es de notarse en la figura 7 que el cadmio, zinc, calcio y plata tienen pequeños efectos sobre los valores de corrosión del magnesio, mientras que el hierro, níquel, cobre y cobalto tienen un efecto de extremado deterioro ⁽⁹⁾.

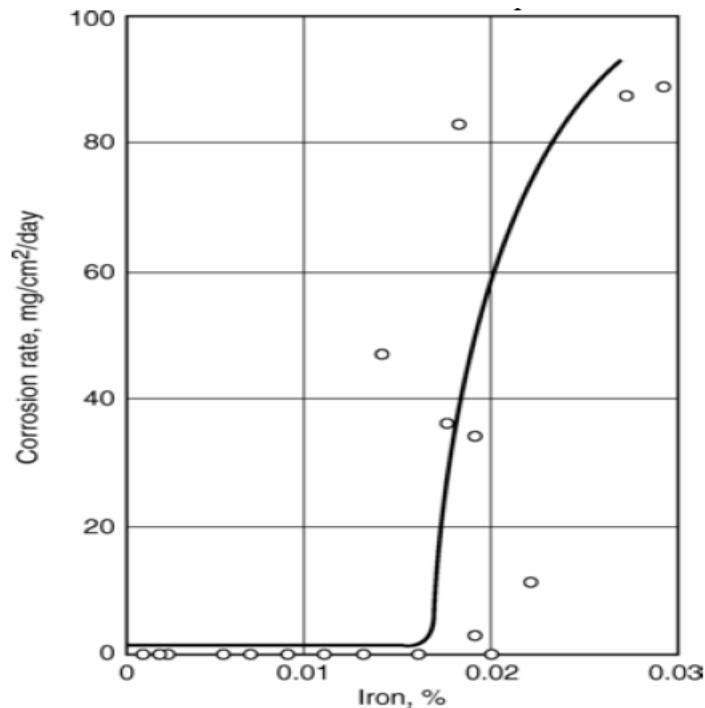


Figura 6.- Efectos del contenido de hierro sobre la rapidez de corrosión del magnesio puro inmerso en un medio acuoso con 3% NaCl.

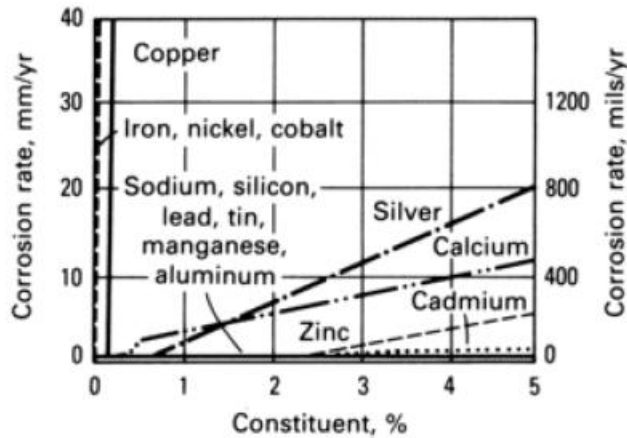


Figura 7.- Efecto del contenido de aleantes y contaminantes sobre la rapidez de corrosión del magnesio inmerso en una solución de 3% NaCl.

Las dos propiedades fundamentales de los ánodos de magnesio son su potencial de oxidación y la capacidad de drenaje de corriente en ampere hora (Ah) obtenidos por unidad de masa consumida.

Los ánodos de magnesio generalmente tienen una eficiencia de 50 % o menor y la vida útil del ánodo está gobernada principalmente por el peso, la corriente de salida y su eficiencia. Su capacidad teórica de drenaje de corriente es de alrededor de 2200 Ah/kg. Por otro lado, la capacidad teórica de drenaje de corriente de los ánodos de zinc es relativamente baja, de 820 Ah/kg, pero su eficiencia es alta, de alrededor de 90 %.

En la tabla 3 se muestran las propiedades electroquímicas de los ánodos de magnesio de alto potencial.

Tabla 3. Propiedades electroquímicas de los ánodos de magnesio.

A-h/kg teórico	2200
Eficiencia de drenaje de corriente	50 %
A-h/kg real	1100
Velocidad de consumo en lb/A.año	17.4
Potencial a circuito abierto (ref. Cu/CuSO ₄)	-1.7 a -1.77 V

El ánodo de magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad, situadas en un medio de resistividad elevada, de hasta 10 000 ohm-cm, como es el caso de un suelo arenoso. No son recomendables estos ánodos para utilizarse en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos.

Consideraciones básicas para la selección de ánodos de magnesio:

1. Cantidad de corriente requerida para polarizar la estructura.
2. Corriente de salida.
3. Costos.
4. Problemas de interferencias.

La corriente de salida está gobernada por:

- Las resistividades del ánodo-suelo y tubo-suelo.
- Una alta demanda de corriente de salida.
- Relación de áreas ánodo-cátodo.
- Diferencia de potencial entre el ánodo y la estructura.

Cuando la resistividad del suelo decrece, la corriente de salida de los ánodos puede tener un incremento, siempre y cuando exista la demanda.

Cuando se tiene un medio poco resistivo es de interés saber la vida del ánodo más que la de la corriente de salida, mientras que si la resistividad del suelo es alta, es de mayor interés la corriente de salida que la vida del ánodo. En la tabla 4 se muestra la composición química de los ánodos de magnesio de alto potencial ⁽¹⁰⁾. En esta tabla se indica la composición establecida por la norma internacional ASTM B843 y la composición química que establece la norma de referencia NRF-047-PEMEX-2007, en función de la eficiencia electroquímica deseada, de al menos 50 %.

La calidad de los ánodos de magnesio es un tema muy importante que debe establecerse en los documentos de compra del usuario y comprobarse por muestreo del lote de entrega del fabricante, dados los alarmantes datos que reporta Terry May en sus evaluaciones hechas a muestras de ánodos de diferentes fabricantes en el mundo ⁽¹¹⁾. En la tabla 5 se muestra el impacto que en la vida del ánodo tiene la eficiencia de drenaje de corriente.

Tabla 4.- Composición química de ánodos de magnesio.

Elemento	Referencia (ASTM B 843)	Ánodo de magnesio de alto potencial
Al	0.01 máx.	0.01 max.
Cu	0.02 máx.	0.02 máx.
Fe	0.03 máx.	0.03 máx.
Mn	0.5 – 1.3	0.5–1.3
Ni	0.001 máx.	0.001 máx.
Otros	0.3 máx.	0.3 máx.
Zn	-	-
Mg	Balance (98.33)	Balance 98.33

Tabla 5.- Efecto de la eficiencia de drenaje de corriente sobre la vida del ánodo.

Eficiencia de drenaje de corriente, %	Vida del ánodo (años)
55	18.44
50	16.76
40	13.41
30	10.05
20	6.70

1.6 Polarización y sobrepotencial

La polarización de una interfase metal-electrolito se entiende como el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos del sobrepotencial.

Cuando un metal (electrodo) está en equilibrio con una solución que contenga sus propios iones, a falta de reacciones que interfieran, el metal tendrá un potencial ε dado por la ecuación de Nernst. Si se hace circular una corriente por dicho electrodo, el potencial variará, y el nuevo valor de potencial E dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se denomina *sobrepotencial* η :

$$\eta = E - \varepsilon \quad \text{Ec. 1.6.1}$$

Puede ocurrir que el potencial inicial no sea igual al potencial reversible termodinámico ε sino que, debido a reacciones que interfieren, tenga un valor distinto: E_{mix} . Este es el caso más común en corrosión y dicho valor se llama potencial de corrosión o potencial mixto.

Este potencial también varía si se hace circular una corriente por el electrodo, y esta variación también es una polarización η :

$$\eta = E - E_{mix} \quad \text{Ec. 1.6.2}$$

Existen diferentes intervalos de potencial, tales como:

- **Grandes sobrepotenciales.** Llamados también aproximación de alto campo por aplicar un potencial por encima de 25 mV con respecto al E_{corr} , donde el proceso empieza a ser destructivo. Para hallar la pendiente de Tafel, el sobrepotencial aplicado debe ser mayor de 120 mV, perturbando el sistema a partir de la E_{corr} . Esto sólo es posible para reacciones irreversibles.
- **Pequeños sobrepotenciales.** La aproximación de bajo campo (± 20 mV como máximo la perturbación a partir del E_{corr}) se tiene cuando el coeficiente de transferencia anódico y catódico presenta un valor menor de 20 mV.

Polarización por activación (η_{act})

Es el cambio de potencial requerido para hacer que la reacción ocurra más rápido. Este fenómeno se analiza en función de la barrera energética entre los reactivos y productos, generando una relación entre la corriente y el potencial de la forma descrita por la siguiente ecuación:

$$E = a + b \log i \quad \text{Ec. 1.6.3}$$

Donde a y b son constantes. Esta ecuación muestra la relación lineal entre el potencial y la corriente.

Por tanto, esta es la energía necesaria para vencer la resistencia del paso más lento del sistema bajo estudio. La velocidad de reacción medida por la densidad de corriente es una función logarítmica descrita por la ecuación de Butler-Volmer, considerada válida para un intervalo amplio de potencial, donde las reacciones son controladas por activación.

Polarización por concentración (η_{conc})

Ocurre cuando la velocidad de una reacción depende de la concentración de las especies disueltas en la interfase, las cuales participan como reactivos en el paso (etapa) determinante de la velocidad.

A medida que las especies son consumidas por las reacciones electroquímicas se establece un cambio grande en el potencial para mantener la corriente, conocida como polarización por concentración. Este tipo de polarización está controlada por el transporte de masa o difusión (η_{dif}) de una especie electroactiva en el electrolito, identificada como el paso más lento de la reacción electroquímica o proceso corrosivo.

Polarización por resistencia (η_{res})

La solución electrolítica generalmente presenta baja conductividad comparada con la del metal, observada de manera particular cuando es una solución diluida. La baja conductividad se puede atribuir a que el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductores, o a que la solución tenga alta resistencia eléctrica, y por tanto se incrementa la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos.

Este cambio es conocido como polarización por resistencia y se atribuye a que la reacción está controlada por la resistencia o la caída óhmica IR (donde $V=IR$).

El efecto neto de la caída IR es el aumento del potencial necesario para hacer funcionar una celda electrolítica y la disminución del potencial medido en una celda galvánica, donde se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - IR$$

La medición del potencial está en función de un número grande de variables tales como tipo de electrolito, contenido de oxígeno, espesor del recubrimiento, la presencia de grietas, separación de ánodo-cátodo, entre otras.

Esta medición no aporta conclusiones cuantitativas; no obstante, se puede extraer información cualitativa de la probabilidad de que se esté llevando a cabo o no en el proceso de corrosión.

1.7 Ecuación de Butler-Volmer

Las partes anódicas y catódicas de una reacción pueden ser estudiadas individualmente por algún método electroquímico bien establecido, donde es estudiada la respuesta del sistema a una polarización aplicada, corriente o voltaje. Una representación general de la polarización de un electrodo el cual se lleva a cabo en un sistema redox, es dado en la ecuación de Butler- Volmer:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left((1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{act}\right) \right\} \quad \text{Ec. 1.7.1}$$

Donde:

i = Corriente anódica o catódica

β = Barrera de transferencia de carga o coeficiente de simetría para la reacción anódica o catódica. Los valores típicos son cercanos a 0.5

$\eta_{act} = E_{ap} - E_{eq}$ es positivo para la polarización anódica y negativo para la polarización catódica.

n = Número de electrones que participan.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura absoluta.

F = Constante de Faraday.

Cuando η_{act} es anódica (es decir positiva), el segundo término de la ecuación de Butler-Volmer llega a ser despreciable, e i_a puede ser expresada más simplemente por la ecuación 1.7.2 y su forma logarítmica:

$$i_a = i_0 \left\{ \exp \left(\beta_a \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right) \right\} \quad \text{Ec. 1.7.2}$$

$$\eta_a = b_a \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad \text{Ec. 1.7.3}$$

En donde b_a es el coeficiente de Tafel, que puede ser obtenido de la pendiente de Tafel de una gráfica de η contra $\log i$, con la intercepción produciendo un valor para i_0

$$b_a = 2.303 \cdot \frac{RT}{\beta nF}$$

De manera similar, cuando $\eta_{reacción}$ es catódica (es decir negativa), el primer término de la ecuación de Butler-Volmer llega a ser despreciable, e i_c puede ser expresada más simplemente por la ecuación 1.7.4

$$i_c = i_0 \left\{ -\exp\left((1-\beta) \frac{nF}{RT} \right) \eta_{act} \right\} \quad \text{Ec. 1.7.4}$$

$$\eta_c = -b_c \log_{10} \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \quad \text{Ec. 1.7.5}$$

$$b_c = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Ec. 1.7.6}$$

Una gráfica de Tafel se muestra en la figura 8, como una gráfica log i vs sobrepotencial. Esto es relativamente simple usando tal representación, para obtener los valores de densidad de corriente de intercambio y los parámetros detrás de las pendientes del comportamiento de la corriente, la cual es la ecuación 1.7.6.

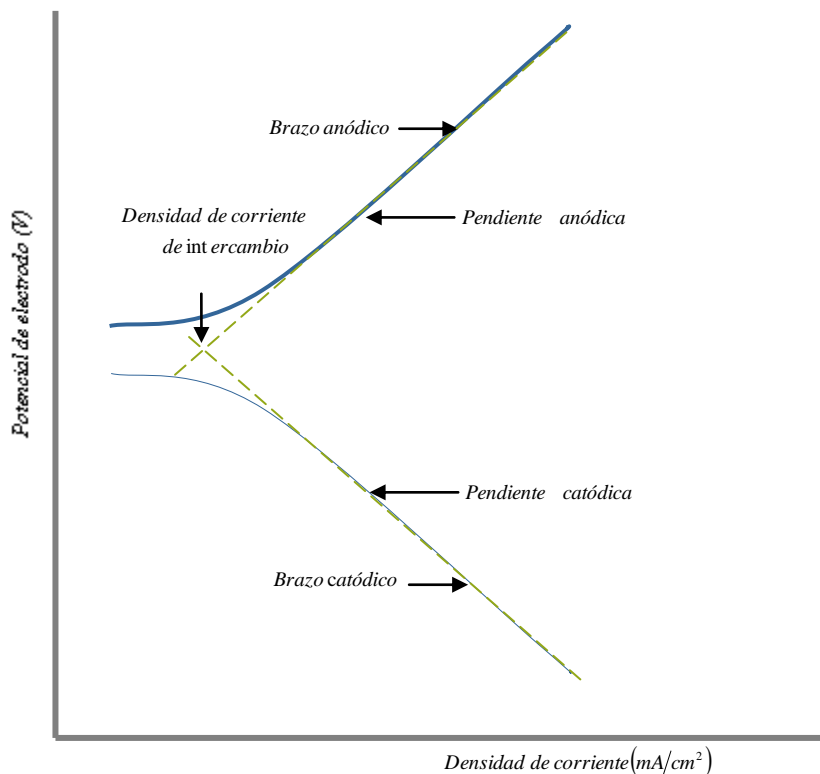


Figura 8.- Gráfica de Tafel de log i vs. sobrepotencial.

1.8 La ecuación de Tafel

La ecuación de Tafel relaciona la velocidad de una reacción electroquímica con el sobrepotencial, la cual fue deducida primero experimentalmente y después se mostró que tiene una justificación teórica.

Sobre un solo electrodo la ecuación de Tafel se puede establecer como:

$$\eta = b \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad \text{Ec. 1.8.1}$$

Donde

η = Sobrepotencial en volt

b = Pendiente de Tafel, en volt

i = Densidad de corriente, A/m²

i_0 = Densidad de corriente de intercambio, A/m²

La corriente de intercambio es la corriente en el equilibrio, esto es, la velocidad a la cual las especies oxidadas y reducidas transfieren electrones con el electrodo. En otras palabras, la densidad de corriente de intercambio es la velocidad de reacción al potencial reversible (cuando el sobrepotencial es cero por definición).

Al potencial reversible, la reacción que está en equilibrio significa que las reacciones hacia adelante y hacia atrás ocurren a la misma velocidad. Esta velocidad es la densidad de corriente de intercambio.

La pendiente de Tafel se mide experimentalmente; sin embargo, puede mostrarse teóricamente que cuando la reacción dominante involucra el mecanismo de un solo electrón, que:

$$\left(\frac{kt}{e} \right) < a \quad \text{donde "a" se define como:}$$

$$a = \left(\frac{kT}{e\alpha} \right)$$

en la que k es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta

e es la carga del electrón

α es el coeficiente de transferencia de carga, cuyo valor está entre 0 y 1.

Ecuación de Tafel para un electrodo sin corroer

Considere una sustancia Z en una solución que contiene sus iones Z^+ . En un sistema en equilibrio, la velocidad de oxidación de Z es igual a la velocidad de reducción de Z^+ ($Z^+ + e^- \leftrightarrow Z$). Las velocidades de reacción y el flujo de corriente están directamente relacionadas de acuerdo a la Ley de Faraday. Si \vec{i}_Z es definida por la corriente hacia delante (reducción) dirección ($Z^+ + e^- \rightarrow Z$) e \overleftarrow{i}_Z como la corriente en la dirección de reversa (oxidación) ($Z \rightarrow Z^+ + e^-$), el electrodo en el equilibrio puede ser expresado en la forma:

$$\vec{i}_Z = \overleftarrow{i}_Z = i_{0,Z} \quad \text{Ec. 1.8.2}$$

Donde $i_{0,Z}$ es comúnmente llamada corriente de intercambio. Cuando la velocidad de la reacción es controlada por un paso lento requiriendo una energía de activación, la dependencia de corriente sobre el sobrepotencial puede ser expresado como:

$$\vec{i}_Z = i_{0,Z} \exp\left(-\frac{\eta}{b_Z}\right) \quad \text{Ec. 1.8.3}$$

$$\overleftarrow{i}_Z = i_{0,Z} \exp\left(-\frac{\eta}{b_Z''}\right) \quad \text{Ec. 1.8.4}$$

Donde η es la diferencia entre el electrodo de trabajo y el potencial de equilibrio de la reacción que será estudiada, y b_z' y b_z'' son constantes. Para un sistema con una barrera de energía simétrica en la interface del electrodo, b_z' es igual a b_z'' . Por lo tanto las ecuaciones 1.8.3 y 1.8.4 pueden escribirse como:

$$\eta = -b_z \log \frac{\vec{i}_z}{i_{0,z}} \quad \text{Ec. 1.8.5}$$

$$\eta = +b_z \log \frac{\overset{\leftarrow}{i}_z}{i_{0,z}} \quad \text{Ec. 1.8.6}$$

donde $b_z = 2.3b_z' = 2.3b_z''$.

La figura 9 ilustra la relación entre las velocidades de oxidación y reducción y las corrientes de intercambio en el potencial de equilibrio y el efecto de los sobrepotenciales sobre estas velocidades. Cuando el electrodo en equilibrio es perturbado por una polarización externa, las velocidades de reacción cambian de acuerdo con las curvas de la figura. Experimentalmente, sin embargo, las velocidades de oxidación y reducción no pueden ser medidas.

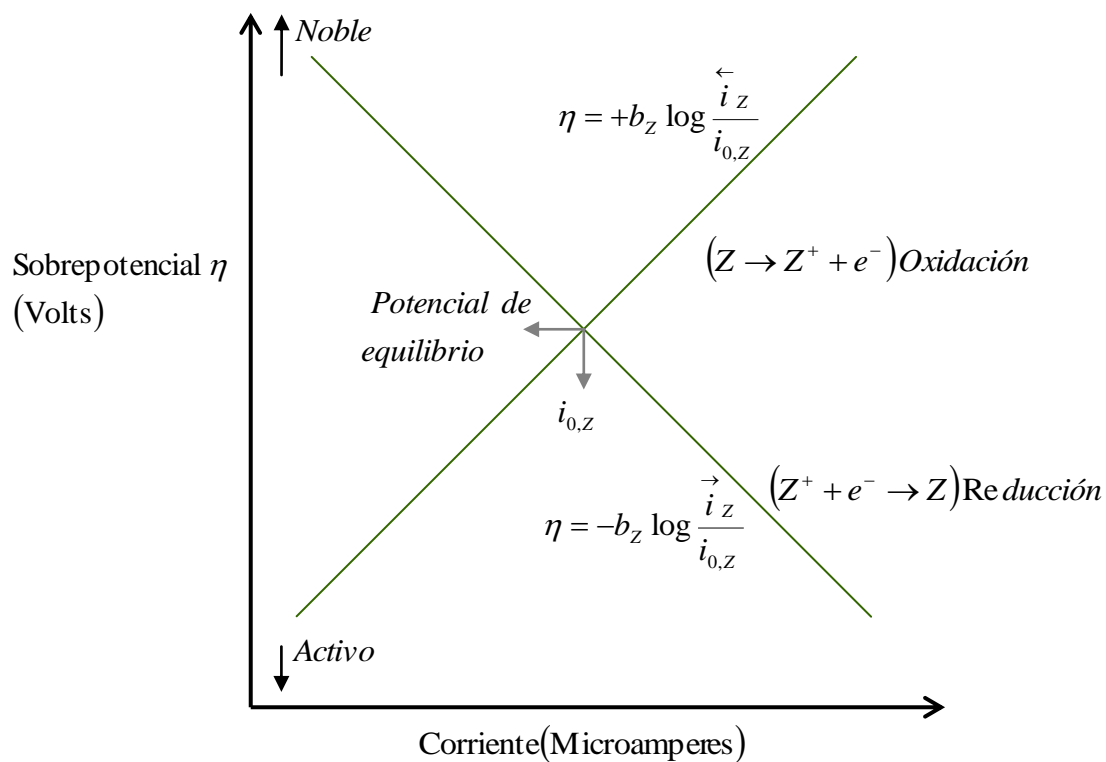


Figura 9.- Efecto del sobrepotencial sobre las velocidades de oxidación-reducción y las corrientes de intercambio.

Las corrientes externas usadas para la polarización realmente es una medida de la diferencia entre dos velocidades. La corriente externa para polarizar a un sobrepotencial más activo es la diferencia entre \vec{i}_z e \overleftarrow{i}_z . Si la diferencia absoluta entre las corrientes de reacción hacia adelante y hacia atrás es definida como \vec{i}_x entonces

$$\vec{i}_z - \overleftarrow{i}_z = \vec{i}_x \quad \text{Ec. 1.8.7}$$

Entonces \vec{i}_x es la corriente catódica externa cuando el electrodo es polarizado a algún valor de sobrepotencial η . Es importante enfatizar nuevamente que experimentalmente los únicos factores medidos directamente son η , \vec{i}_x y \overleftarrow{i}_x .

Las velocidades individuales de oxidación o reducción no pueden ser medidas. Aunque la teoría muestre que esta es una relación lineal (Tafel) entre η , $\log \vec{i}_z$ y $\log \overleftarrow{i}_z$, solamente η y \vec{i}_x son medidos y graficados.

La medición del sobrepotencial de activación puede ser complicada por dos fenómenos interfiriendo, estos son efectos de polarización por concentración y efectos de caídas de resistencia.

Ecuación de Tafel para un electrodo corroyéndose

Desde el punto de vista de la corrosión, un metal en presencia de sus iones, que se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, no es tan importante. Normalmente, sobre un metal de corrosión ocurren en forma simultánea e independiente dos o más reacciones electroquímicas.

Cuando desplazamos de un sistema sin corroer a un sistema corroyéndose, muchos factores surgen. Dos reacciones electroquímicas coexistiendo ahora aparecen: el sistema óxido-reducción previamente discutido $Z^+ + e^- \leftrightarrow Z$ y el sistema óxido-reducción del metal $M^+ + e^- \leftrightarrow M$. Cualquiera de estos sistemas tiene su propia corriente de intercambio y pendiente de Tafel de modo que el potencial en estado estacionario del metal corroyéndose ocurre donde la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción. De modo que el potencial de corrosión es en estado estable:

$$\vec{i}_z + \vec{i}_m = \overleftarrow{i}_z + \overleftarrow{i}_m \quad \text{Ec. 1.8.8}$$

Donde \vec{i}_m es la velocidad de reducción de M^+ y \overleftarrow{i}_m es la velocidad de oxidación

del metal M, e \vec{i}_Z y \overleftarrow{i}_Z son las velocidades de reducción y oxidación de las especies Z, respectivamente. Entonces la velocidad de corrosión por definición es $\overleftarrow{i}_m - \vec{i}_m$, es evidente que la velocidad también puede ser definida como $\vec{i}_Z - \overleftarrow{i}_Z$ en el potencial de corrosión.

Cuando el potencial de corrosión es suficientemente removido del potencial de equilibrio de las reacciones \vec{i}_m y \overleftarrow{i}_Z llega a ser insignificante en comparación con \vec{i}_Z y \overleftarrow{i}_m . Así la velocidad de corrosión llega a ser igual \vec{i}_Z o \overleftarrow{i}_m . La figura 10 ilustra la relación de corriente y potencial para un sistema dado de electrodo mixto. El potencial de corrosión o mixto es aproximado por el potencial al cual $\vec{i}_Z = \overleftarrow{i}_m$, esta corriente es delineada por i_{corr} en la figura 10.

Una expresión describiendo la forma de las curvas experimentales de polarización catódica de un electrodo corroyéndose puede ser derivada de la siguiente manera. La corriente catódica externa aplicada, \vec{i}_X es igual a la diferencia entre las sumas de las velocidades de todas las reacciones de reducción y la suma de todas las velocidades de las reacciones de oxidación. Así:

$$\vec{i}_X = \left(\vec{i}_Z + \vec{i}_m \right) - \left(\overleftarrow{i}_Z + \overleftarrow{i}_m \right) \quad \text{Ec. 1.8.9}$$

Entonces la acción de la corriente local durante la polarización catódica puede ser definida como:

$$i_{la} = \overleftarrow{i}_m - \vec{i}_m \quad \text{Ec. 1.8.10}$$

$$\vec{i}_X = \vec{i}_Z - \overleftarrow{i}_Z - i_{la}$$

Pero
$$\eta = -\beta_z \log \frac{\vec{i}_z}{i_{corr}}$$

Entonces la variación de \vec{i}_z con el η son conocidas y por tanto se permite un cálculo del cambio de potencial como una función de la corriente catódica aplicada. Una ecuación similar puede ser derivada para la polarización anódica.

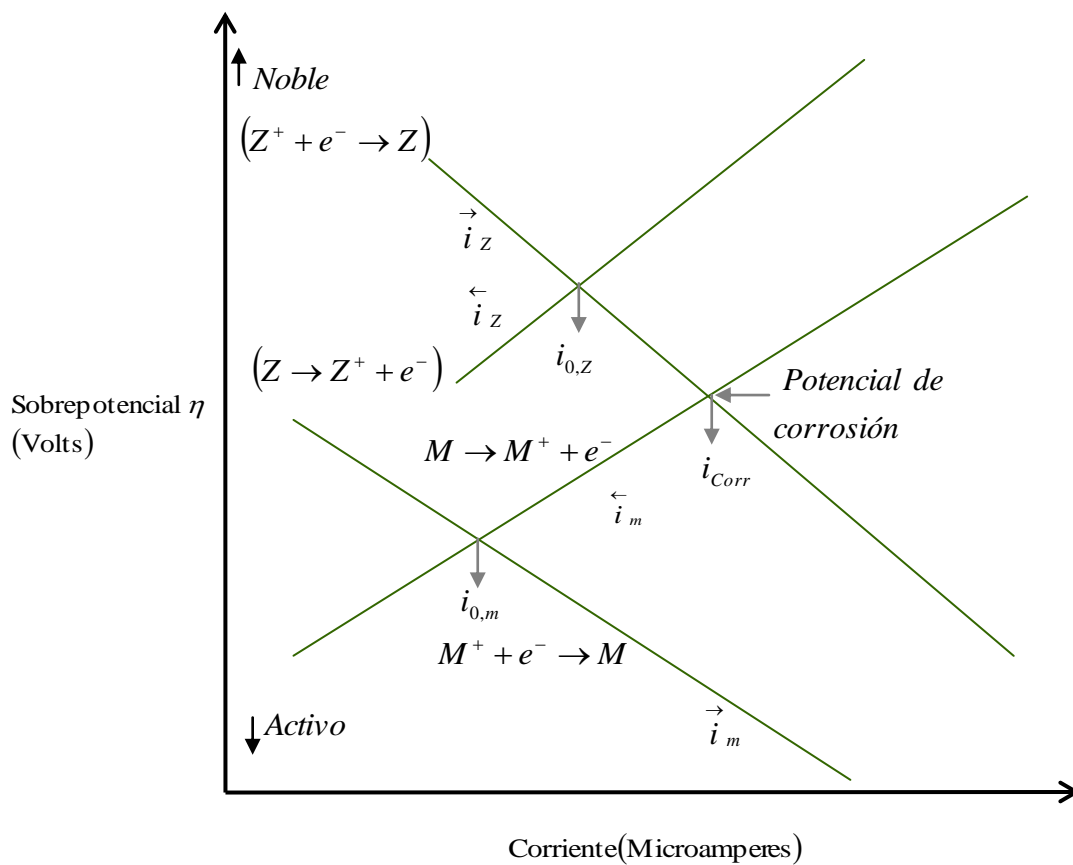


Figura 10.- Relación entre sobrepotencial y corriente para un sistema de electrodo corroyéndose.

1.9 Criterios de protección catódica

Uno de los métodos principales de control de corrosión de estructuras metálicas enterradas o sumergidas es la aplicación de protección catódica, en la que una corriente directa es aplicada a una estructura metálica a través del suelo o del agua por una fuente externa a la estructura.

Se presenta entonces una pregunta fundamental formulada como cuánta corriente directa es requerida para controlar la corrosión; otro asunto relacionado tiene que ver con la medición de la efectividad de una instalación de protección catódica.

NACE (National Association of Corrosion Engineers) reconoció la necesidad de responder estas preguntas e incorporó varios criterios para evaluar las instalaciones de protección catódica en la práctica recomendada RP-01-69 ⁽¹²⁾.

La versión original de la práctica RP-01-69 contempló cinco criterios básicos para materiales ferrosos, dos para aluminio y uno para cobre. Estos criterios para estructuras de hierro fundido y acero son:

- 1. Un voltaje catódico de -0.85 volts referido a una celda de Cu-CuSO₄ con corriente aplicada.**
2. Un cambio mínimo de voltaje catódico de 300 mV producido por la aplicación de corriente protectora.
- 3. Un cambio mínimo de polarización catódica de 100 mV. El cambio de voltaje se determina por la medición del decaimiento de la polarización.**
- 4. Un voltaje al menos tan catódico como el inicio del segmento de Tafel de la curva E-log I.**
5. Un flujo de corriente neta protectora del electrolito a la estructura determinado por una técnica de corriente a tierra.

Además del criterio específico, la práctica recomendada RP-01-69 incluye requerimientos generales aplicables a cada criterio específico. Estos requerimientos generales son:

1. Las mediciones hechas con el electrodo de referencia deben hacerse tan cerca como se pueda de la tubería.
2. Consideración de las caídas de voltaje además de aquellas en el límite estructura-electrolito.
3. Consideración de los metales diferentes.
4. Consideración de corrientes de interferencia.
5. Consideración de condiciones anormales como temperaturas elevadas, daños del recubrimiento, ataque de bacterias y contaminación del electrolito.

1.9.1 Criterio de -0.85 Volts

El uso de un criterio simple de voltaje tiene una gran aceptación por varias razones:

1. Interpretación mínima.
2. Fácil de almacenar los datos.
3. Fácil de medir.

El criterio de -0.85 volt es un método técnicamente correcto de evaluación de la efectividad de protección catódica. Este valor de -0.85 volt tiene soporte teórico electroquímico y de campo.

Una consideración muy importante en el uso del criterio de -0.85 volt es el factor de caída IR. Como se estableció en la Práctica recomendada RP-01-69, las mediciones se hacen con la corriente de protección aplicada. Inherente a estas mediciones están las caídas IR del metal y las caídas IR del electrolito.

La revisión propuesta del criterio puntualiza que la porción de la caída IR debe ser removida del potencial medido para comparación de un criterio. Los métodos sugeridos para determinar la caída IR involucra uno o más de los siguientes:

1. Contacte el ducto cerca del punto de medición para reducir la caída IR del metal.
2. Coloque el electrodo de referencia cerca de la superficie del ducto para reducir la caída IR del electrolito.
3. Interrumpa la corriente de protección para eliminar la caída IR.
4. Calcule la caída IR a partir de una reducción o incremento escalonado de corriente.
5. Estime las caídas IR como una función de la distancia a partir del ducto y extrapole.

Diagrama de Pourbaix del hierro.

El diagrama de Pourbaix también es conocido como E-p^H debido a la nomenclatura de los dos ejes. El eje vertical es denominado E para el potencial con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) y es calculado por la ecuación de Nernst de acuerdo a la siguiente expresión.

$$Eh = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

El eje horizontal es denominado p^H para la función logarítmica negativa de la concentración del ion H⁺ y se define como:

$$pH = - \log[H^+]$$

Las líneas están dibujadas para los iones con valor de actividad igual a la unidad (cerca de 1 M) y representan el equilibrio para esa concentración. Las líneas adicionales pueden dibujarse para otras concentraciones como por ejemplo 10^{-3} M o 10^{-6} M.

Mientras tales diagramas pueden ser dibujados para cualquier sistema químico, es importante notar que la adición de un metal aglutinante con frecuencia modificará el diagrama. Por ejemplo, el carbonato tiene un gran efecto sobre el diagrama del uranio. Además, la temperatura y concentración de iones solvatados en solución cambiarán las líneas de equilibrio de acuerdo con la ecuación de Nernst ⁽¹³⁾.

Un diagrama simplificado de Pourbaix indica las regiones de "inmunidad", "corrosión" y "pasividad", en lugar de las especies estables. Por tanto, ellos dan una guía de la estabilidad de un metal particular en un medio específico. Inmunidad significa que el metal no será atacado, mientras que "corrosión" muestra que ocurrirá un ataque general. La "pasivación" ocurre cuando el metal forma un recubrimiento estable de un óxido u otra sal en su superficie, el mejor ejemplo es la estabilidad relativa del aluminio debido a la capa de alúmina formada en su superficie cuando se expone al aire.

La figura 11 ilustra el diagrama E-p^H para el hierro en presencia de agua o medio ambiente húmedo a 25°C, el cual fue calculado considerando todas las reacciones posibles asociadas con el hierro en condiciones húmedas o acuosas listadas en la tabla de abajo, excluyendo por tanto a las formas secas de productos de corrosión tales como la magnetita (Fe₃O₄) o el óxido férrico (Fe₂O₃) ⁽¹⁴⁾.

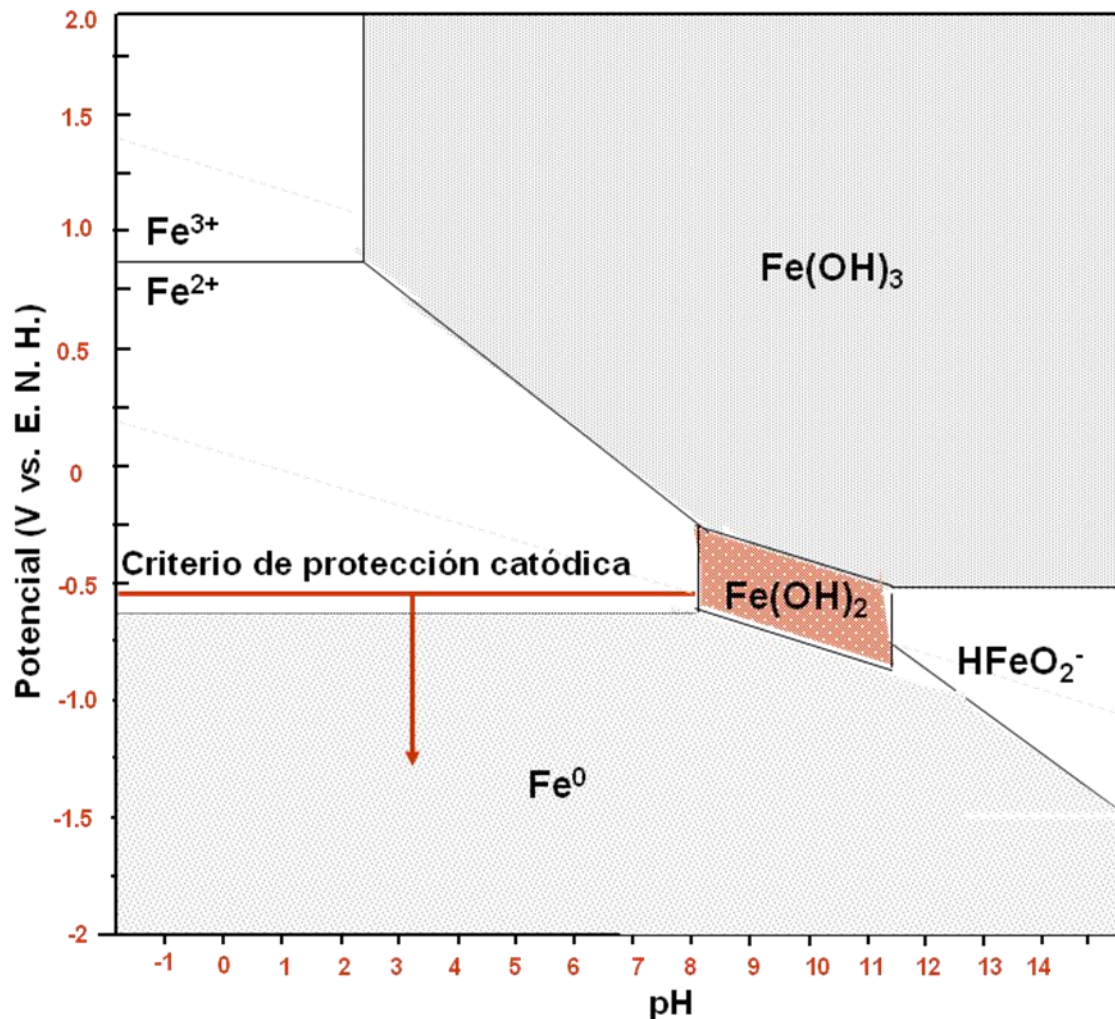


Figura 11. Diagrama E-pH del hierro con el criterio de protección catódica de -0.53 V vs. SHE (-0.85 V vs. CSE).

A potenciales más positivos que -0.6 y a valores de p^H debajo de 9, el ion ferroso (Fe^{2+}) es una sustancia estable. Esto indica que el hierro se corroerá bajo estas condiciones. En otras regiones del diagrama E- p^H del hierro, se puede ver que la corrosión del hierro produce iones férricos (Fe^{3+}), hidróxido férrico [$Fe(OH)_3$], hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$], y a condiciones muy alcalinas, iones complejos $HFeO_2^-$. Los productos de corrosión sólidos considerados son diferentes de los anteriores: óxido férrico (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), ambos, componentes importantes del hierro.

La presencia de una región de inmunidad relativamente grande en la figura anterior donde los productos de corrosión son sólidos y posiblemente protectores, indica que el hierro puede corroerse mucho menos bajo estas condiciones de potencial y p^H .

Estos diagramas también indican que si el potencial del hierro es hecho suficientemente negativo o movido catódicamente debajo de aproximadamente -0.5 V contra el electrodo estándar de hidrógeno, en medio ácido o neutro, como se indica en la figura 11, el hierro se corroerá mucho menos. Esto explica el criterio de protección catódica generalmente aceptado de -0.85 V contra el electrodo de cobre/sulfato de cobre usado en la industria para proteger el acero enterrado en suelos.

1.9.2 Criterio de cambio de polarización de 100 milivolts

Las corrientes de protección catódica reaccionan con el electrolito que rodea al ducto y los productos resultantes producen un cambio en la dirección negativa del potencial de la estructura al electrolito. Un valor mínimo de 100 milivolts es una indicación positiva de que el ducto está reaccionando como un cátodo y que la corrosión es sustancialmente reducida o eliminada⁽¹⁵⁾.

La práctica recomendada actual RP-01-69 determina la cantidad de polarización interrumpiendo la fuente de protección catódica en operación y midiendo el decaimiento del potencial en el tiempo. El criterio no indica el tiempo al cual se obtienen los datos.

La revisión propuesta permite la medición ya sea de la formación de la polarización o del decaimiento. Luego entonces, se puede decir que este criterio establece un desplazamiento de E_{corr} de al menos 100 mV en sentido negativo, determinado cuando se interrumpe la corriente de protección catódica.

Es decir, a circuito abierto (corriente en "OFF"), como se muestra en la figura 12.

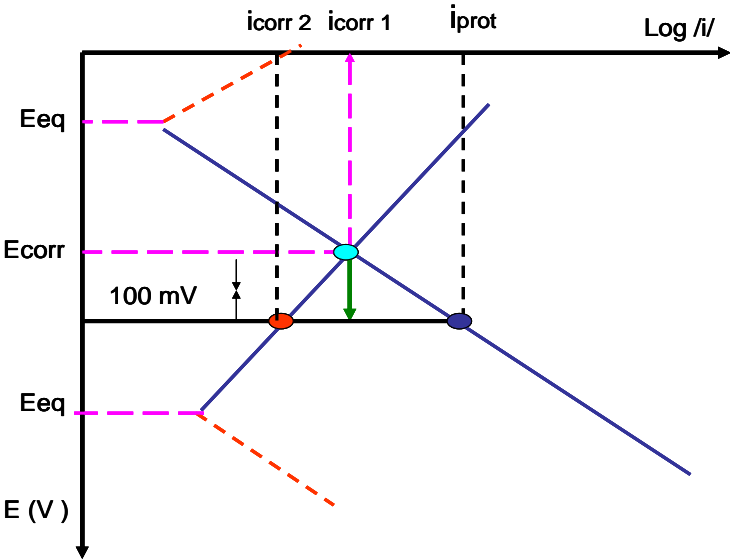


Figura 12.- Diagrama de Evans Tafel (E vs. $\text{Log } i$) representando el criterio de -100 mV en OFF.

1.9.3 Criterio de Tafel (E-log I).

El fundamento teórico de este criterio está basado sobre el trabajo del electroquímico John Tafel en los inicios del siglo veinte.

Cuando una corriente es aplicada con incrementos paulatinos a una estructura, las reacciones de oxidación (corrosión) y reducción (catódicas) ocurren en la superficie de la estructura. Cuando dominan las reacciones de reducción, una gráfica de la corriente aplicada contra los potenciales polarizados de la estructura en una curva semilogarítmica produce una línea recta. Esta línea es el segmento de Tafel de la gráfica E -log I . El potencial polarizado más negativo que el E_{corr} y que se establece en donde comienza el comportamiento de la curva E -log i es el valor que indica una protección catódica adecuada, como se indica en la figura 13.

El criterio del segmento de Tafel es frecuentemente usado para ductos sin recubrimiento y para arreglos complejos de ductos.

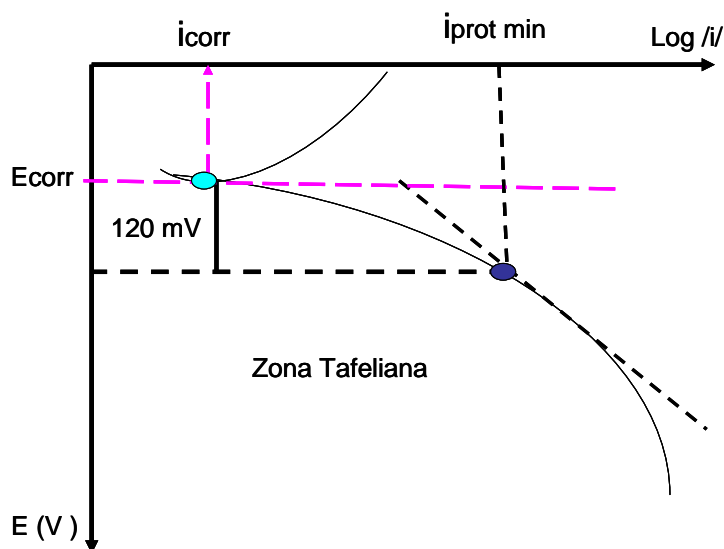


Figura 13.- Curva de Tafel catódica en donde se ilustra el criterio de Tafel.

Este criterio está basado en los principios fundamentales de la teoría del potencial mixto y consiste en la obtención experimental de la curva de polarización catódica de la estructura de acero a proteger sumergida o enterrada en el electrolito en el cual está expuesta.

De acuerdo a la teoría del potencial mixto, se puede asumir que para un proceso controlado por activación, cuando se polariza el sistema en dirección catódica a partir del valor del potencial de corrosión, E_{corr} , hay una primera zona en la cual la corriente de polarización aumenta en forma exponencial en función del potencial y una vez alcanzada la zona de Tafel, lo cual sucede cuando el sobrepotencial es mayor a 100 mV, aparece un comportamiento lineal entre el potencial aplicado y la corriente obtenida como respuesta, de acuerdo a lo predicho por la ecuación de Wagner y Traud en la aproximación a altos potenciales.

En el caso de una estructura enterrada en el suelo, al polarizar catódicamente la misma a partir del E_{corr} , la reacción que ocurre es la reducción del oxígeno, por lo que muchas veces es difícil observar este comportamiento por tratarse de una reacción que presenta un control mixto, activación-difusión y con ello se obtienen curvas en forma parabólica en las que es difícil observar el cambio de pendiente.

En la práctica de la ingeniería de corrosión, cuando sucede lo anterior, se trazan las tangentes en las dos partes de la curva y se considera su intersección como el potencial de protección. En la Figura 14 se presenta un ejemplo práctico de esta situación.

Se obtiene un diagrama de Tafel al graficar **la corriente** en función del potencial aplicado **en la zona catódica**. Cuando la reacción catódica, normalmente la reducción del oxígeno, está bajo control activacional, de acuerdo a la ecuación de Tafel, aparece una relación lineal entre el potencial y la corriente. Sin embargo no todos los materiales presentan este comportamiento tafeliano sobre un amplio intervalo de potenciales.

Las causas pueden ser varias, pero fundamentalmente en el caso de la reacción de reducción del oxígeno provienen de que esta especie al ser un gas depende críticamente de la velocidad de transferencia de masa al electrodo, es decir, está controlado por difusión, y la reacción pasa a estar controlada por una polarización debida a la diferencia de concentración de oxígeno entre el seno de la solución y la interfase metal/electrolito.

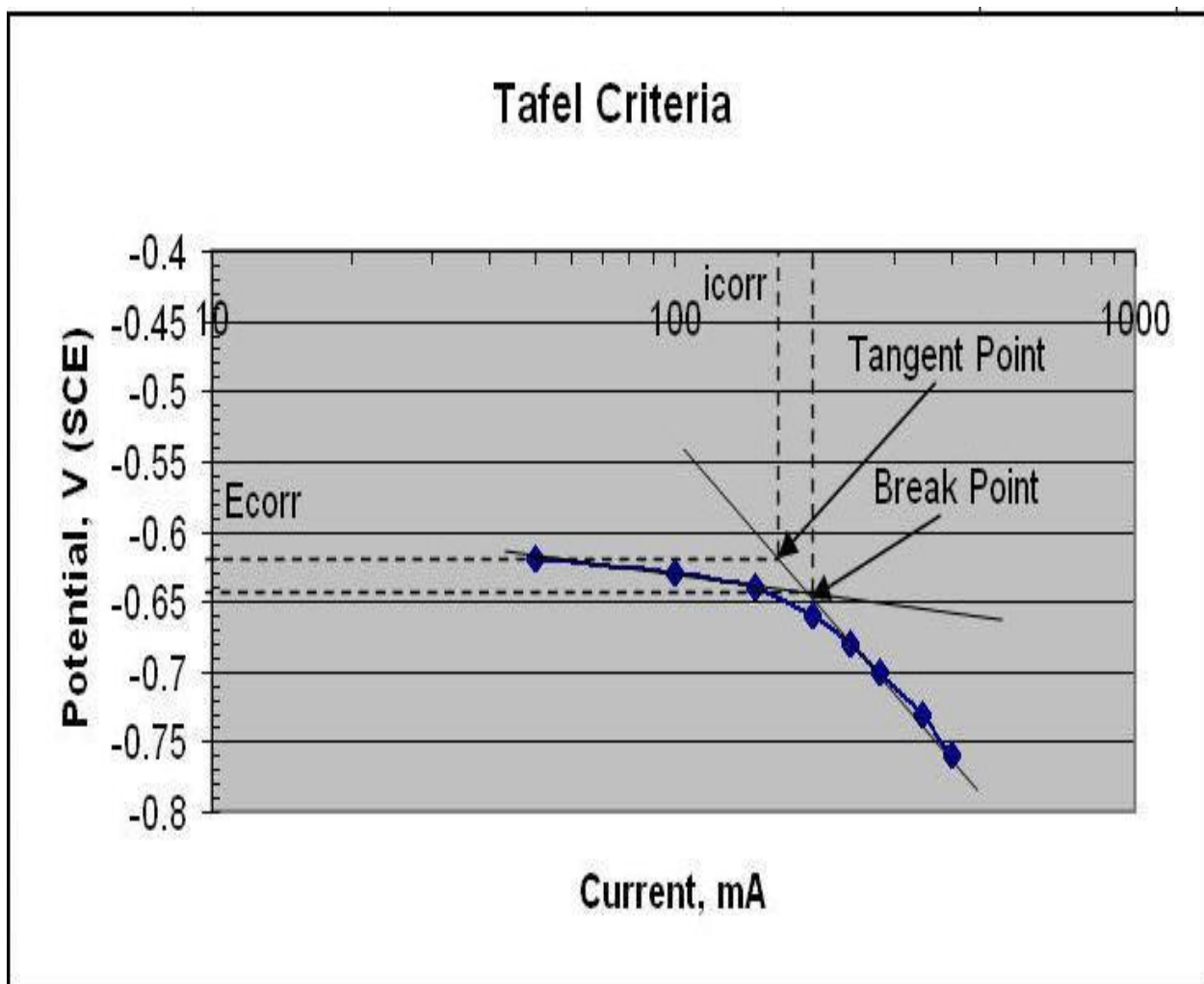


Figura 14.- Diagrama de Tafel con indicación de la manera gráfica de determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} y la densidad de corriente de protección.

El criterio de Tafel está pues determinado por la polarización catódica a la cual el comportamiento de Tafel se alcanza. La corriente de protección se determina, tal como se observa en la figura 14, en la intersección entre las dos partes de la curva de polarización, pretafeliana y tafeliana, en las que tiene lugar el cambio del comportamiento. Esta corriente de protección puede obtenerse mediante ensayos de campo o de laboratorio dependiendo de las facilidades disponibles en cada caso.

Un ejemplo práctico de su aplicación es el Title 49 – Transportation. Chapter I. Research and Special Programs Administration. Department of Transportation. Part 192. Transportation of Natural and other Gas by Pipeline: Minimum Federal Safety Standards. Appendix D to Part 192 - Criteria for Cathodic Protection and Determination of Measurements. I. Criteria for cathodic protection -- A. Steel, cast iron, and ductile iron structures: “(4) A voltage at least as negative (cathodic) as that originally established at the beginning of the Tafel segment of the E-log I curve. This voltage must be measured in accordance with section IV of this appendix (which pointed out that negative (cathodic) voltage must be measured between the structure surface and a saturated copper-copper sulfate half cell contacting the electrolyte”.

Asimismo, la Comisión Federal de Electricidad utiliza el mismo criterio para el diseño de los sistemas de protección catódica de los cimientos de las torres de transmisión de energía eléctrica. La especificación normalizada CFE D8CME-07⁽¹⁶⁾ detalla la aplicación de este criterio para este caso particular.

Sin embargo, donde este criterio tiene en la actualidad más aplicación es en el caso del encamisado de las paredes de los pozos de extracción de petróleo, llamados en inglés “well casings”. La práctica recomendada por NACE International para este caso, RP0186-2001 “Application of Cathodic Protection for External Surfaces of Steel Well Casings” hace énfasis en este criterio dada la complejidad del proceso de corrosión en estos sistemas, derivada de los diferentes estratos de suelo que normalmente se atraviesan en estas construcciones, tal como se presenta en la Figura 15.

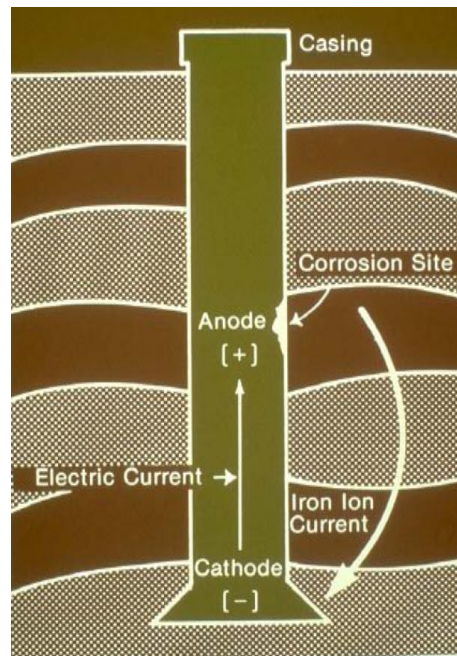


Figura 15.- Esquema del proceso de corrosión característico de una instalación tipo "well casing".

En este tipo de sistemas los ensayos de campo para determinar los requerimientos de corriente necesarios para cumplir con el criterio de protección catódica del potencial de protección son muy complicados por los cambios en la temperatura, condiciones del suelo y más importante, por los cambios de pH en la interfase estructura/electrolito debidos al efecto de polarización por concentración que tiene lugar en función del tiempo.

Idealmente, la corriente necesaria debe ser de una magnitud tal que permita eliminar todas las áreas anódicas, pero debido a la imposibilidad práctica de lograrlo y con ello de aplicar el criterio recogido en la práctica RP 0169 de alcanzar un potencial de -0.85 V (Cu/CuSO_4 sat), los dos métodos prácticos usados comúnmente son:

- El criterio $E - \log i$ (Tafel), y
- El perfil de protección catódica, conocido en inglés como CPP (Cathodic Protection Profile)

La aplicación del criterio de Tafel, aún a nivel laboratorio presenta siempre el problema del necesario control por activación de la reacción catódica, lo cual es difícil de lograr en el caso de que esta reacción sea la de reducción de oxígeno. Por ejemplo, en la figura 16 se presenta una curva de polarización catódica típica para el caso de acero en un suelo salitroso.

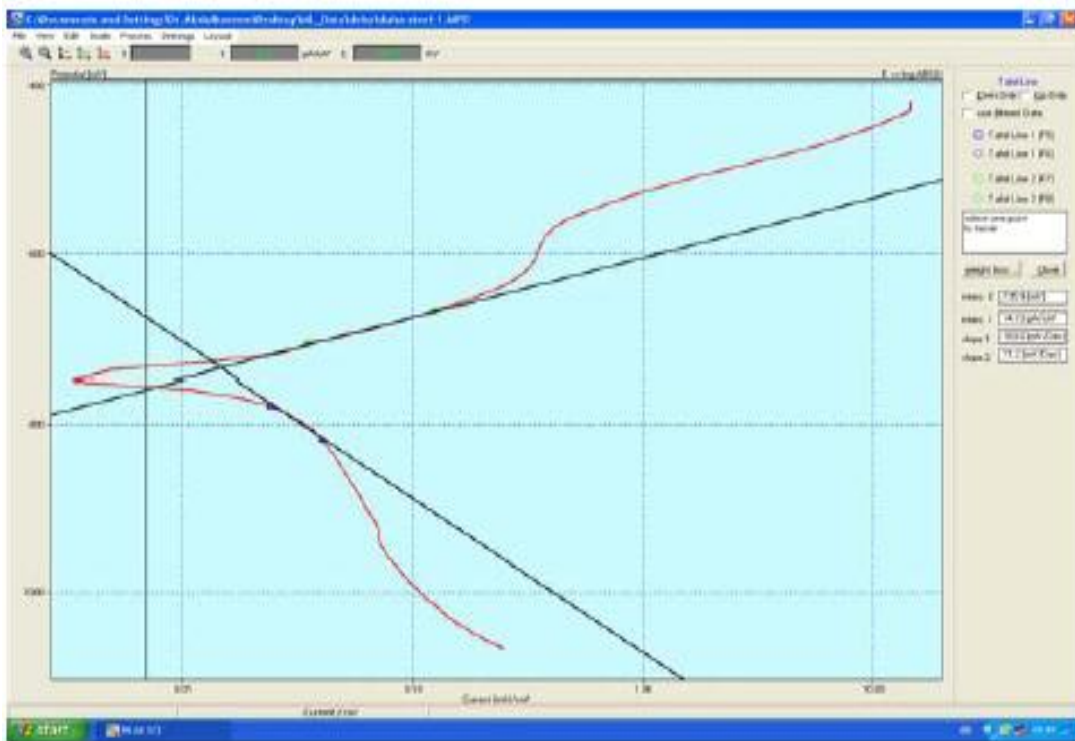


Figura 16.- Curva de polarización catódica de un acero en un suelo salitroso.

Tal como se observa en la figura 16, la región de activación es muy pequeña para el caso de la reducción del oxígeno, por tratarse de un proceso controlado por un mecanismo mixto de activación-difusión. El diseño de un sistema de protección catódica con ánodos galvánicos está basado en el cálculo de la cantidad de corriente *requerida*. Cuando la masa de los ánodos requeridos no es la correcta para la corriente *requerida*, ello *representa* una pérdida económica importante.

En la tabla 6 se presenta un resumen de los criterios de protección catódica establecidos en NACE, British Standard, en la norma de referencia de uso en PEMEX y en ISO 15589-1:2003, en las que se observa que los criterios más extensamente usados en la actualidad, es el de un potencial de -850 mV y el del cambio de 100 mV de polarización catódica.

Tabla 6.- Criterios de protección catódica para el acero y hierro fundido.

Condición del material	Criterio de protección catódica	Estándar / referencia
Acero y hierro fundido enterrados	-850 mV vs. Cu/CuSO ₄ . Cambio mínimo positivo de 100 mV, cuando se depolariza la estructura (Una vez que la corriente de protección catódica se interrumpió).	NACE Standard RP0169-2002
	-850 mV vs. Cu/CuSO ₄ sat. en medio ambiente aeróbico. -950 mV vs. Cu/CuSO ₄ sat. en medio ambiente anaeróbico.	British Standard BS7361 1-1991
	-850 mV vs. Cu/CuSO ₄ sat. en medio ambiente aeróbico. -950 mV vs. Cu/CuSO ₄ sat. en medio ambiente anaeróbico.	NRF-047-PEMEX-2007
	-850 mV vs. Cu/CuSO ₄ . -950 mV vs. Cu/CuSO ₄ en medio ambiente anaeróbico o hay bacterias sulfato-reductoras (SRB). -750 mV para 100 ρ <math>< 1000</math> -650 mV para $\rho > 1000$ -100 mV de polarización catódica.	Internacional Standard ISO 15589 – 1 : 2003

Nota. ρ = resistividad del suelo, en Ohm-m

Capítulo II. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental consistió de tres etapas:

- a). Evaluación electroquímica de los ánodos de magnesio.
- b). Determinación de la demanda de corriente de protección.
- c). Comprobación de los criterios de protección.

2.1 Evaluación electroquímica de ánodos de magnesio

Para determinar la eficiencia electroquímica de los especímenes de magnesio a utilizar en la comprobación experimental de los criterios de protección catódica, se utilizó el procedimiento establecido en la norma ASTM G 97-97 (2002) ⁽¹⁷⁾. Para ello se prepararon cinco especímenes de magnesio de 152 mm de longitud por 12.7 mm de diámetro obtenidos a partir de un ánodo comercial tipo galvomag.

Las celdas electroquímicas usadas, consistieron de cilindros de acero al carbono API X52, la parte inferior sellada con una resina y en la pared lateral externa del cilindro se soldó un tornillo para lograr un buen contacto eléctrico con el ánodo y con el equipo de medición del potencial del cátodo con respecto a la solución contenida en la celda.

Dentro de las celdas electroquímicas, se puso una solución electrolítica de 5 g de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 0.1 g de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua hasta un litro, dentro de la cual se sumergieron las muestras anódicas de las dimensiones descritas en el párrafo anterior, las cuales fueron lavadas, secadas, desengrasadas con acetona y pesadas en balanza analítica previamente.

Como coulombímetros, se emplearon recipientes de acrílico con una solución saturada de sulfato de cobre, en la que se sumergieron dos placas de cobre paralelas y entre ellas, sin que haya contacto eléctrico, se colocó un alambre de cobre previamente lijado con lija grado 600, lavado, secado, desengrasado con acetona y pesado en una balanza analítica. Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente.

Una vez montado el dispositivo mostrado en la figura 17, se conectó a una fuente externa de corriente directa de 1.6 mA por catorce días, monitoreando el potencial del cátodo y después de una hora de desconectar el sistema de la fuente de corriente directa, se midieron los potenciales a circuito cerrado y a circuito abierto.

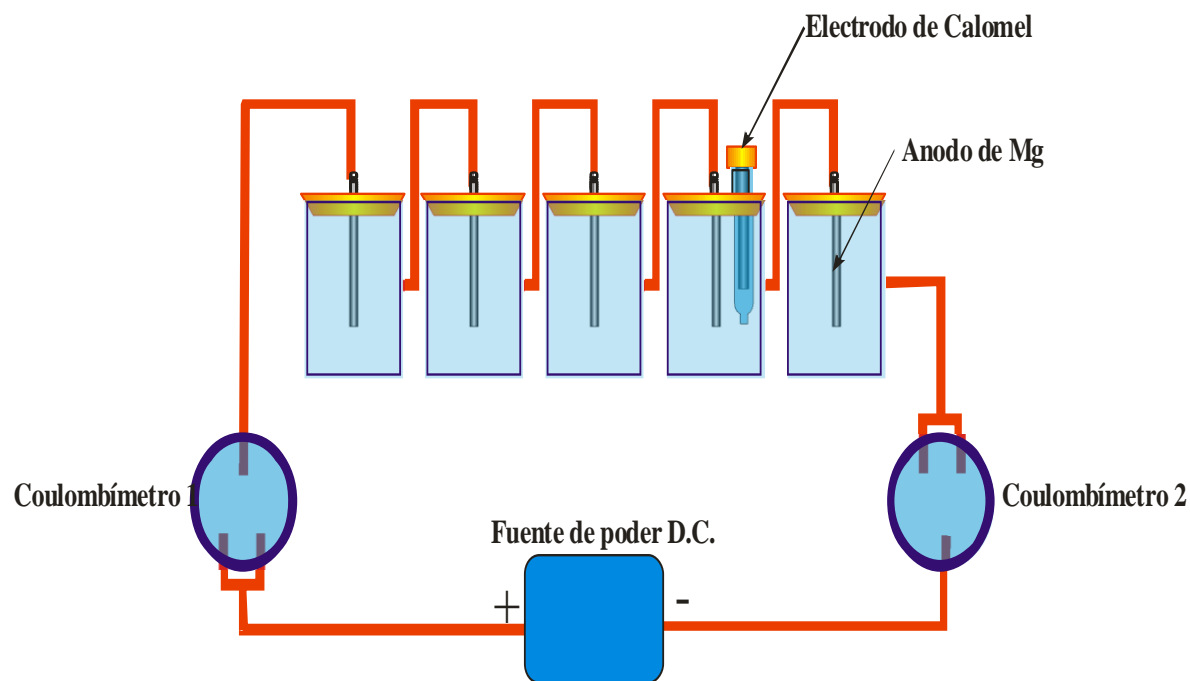


Figura 17.- Dispositivo utilizado para la evaluación electroquímica de los ánodos de magnesio, propuesto en la norma ASTM G 97- 97 (2002).

Al término de los 14 días de prueba, los especímenes de magnesio se lavaron con una solución de trióxido de cromo (CrO_3) por un periodo de veinte minutos, con agua, acetona y se secaron a una temperatura de 30 °C por espacio de tres horas, de acuerdo a lo que especifica la norma ASTM G 97-97; al término de las cuales se pesaron.

En la tabla 7 se presenta un resumen de las diferencias de peso de los especímenes de magnesio para efectos de calcular la eficiencia electroquímica de estos especímenes.

Tabla 7.- Resumen de diferencia de peso de especímenes de magnesio.

Ánodo	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia de peso
1	33.5271	32.8774	0.6497
2	33.6097	33.0994	0.5103
3	33.4829	32.9295	0.5534
4	33.5837	33.0211	0.5626
5	33.5431	32.9572	0.5859

Por otro lado, las placas de cobre se lavaron y lijaron. Los alambres de cobre se lavaron con agua destilada y se colocaron en una mufla para secarlos por espacio de tres horas, se enfriaron y se pesaron cuidadosamente en la balanza ⁽¹⁸⁾. En la tabla 8 se muestran los pesos iniciales y finales de los alambres de cobre utilizados en los coulombímetros.

Tabla 8.- Pesos de alambres de cobre antes y después de la evaluación electroquímica de ánodos de magnesio.

Pesada	Masa inicial (g)		Masa final (g)	
	C1	C2	C1	C2
1	0.2653	0.2561	0.8929	0.9052
2	0.2651	0.2559	0.8929	0.9054
3	0.2652	0.2560	0.8930	0.9054
4	0.2650	0.2559	0.8930	0.9051
5	0.2653	0.2559	0.8929	0.9050
6	0.2652	0.2561	0.8929	0.9050
Promedio	0.2652	0.2560	0.8929	0.9052
Promedio	0.2606		0.8990	

C1 = Alambre de cobre del coulombímetro 1

C2 = Alambre de cobre del coulombímetro 2

2.2 Determinación de la demanda de corriente

Para determinar la demanda de corriente de protección del cátodo de acero, se utilizó el dispositivo que se muestra en la figura 18, basado en el sugerido por la norma ASTM G-97-97, que consiste de un cilindro de acero al carbono API X52, sellado en la parte inferior con una resina y soldado en la pared lateral exterior del cilindro, un tornillo para lograr un buen contacto eléctrico con la fuente de corriente y con el equipo de medición del potencial del cátodo con respecto a la solución contenida en la celda.

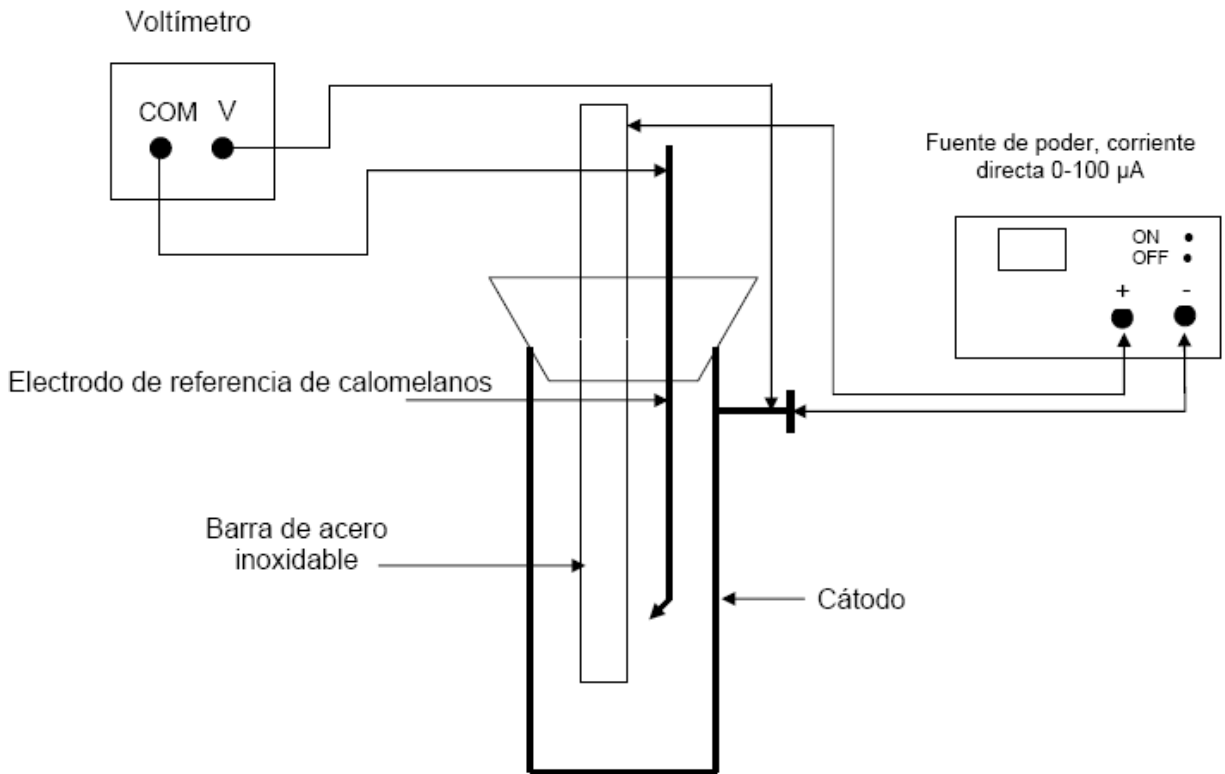


Figura 18.- Dispositivo utilizado para la determinación de la demanda de corriente.

Se utilizó una fuente de poder externa de corriente directa con control de corriente de salida, con un rango de 0 a 100 mA, capaz de mantener constante el valor de corriente de salida una vez fijado. Para medir el potencial se utilizó un voltímetro de alto valor de resistencia de circuito y un electrodo de referencia a base de calomelanos para medir el potencial del cátodo con respecto al electrolito de la solución en la celda.

Para estudiar el efecto de la resistividad del medio, se prepararon tres soluciones con sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua hasta completar un litro, de acuerdo a lo mostrado en la tabla 9, para simular las diferentes condiciones de resistividad.

Tabla 9.- Soluciones para la determinación de demanda de corriente.

Solución	CaSO₄·2H₂O	Mg(OH)₂
1	5 g/l	0.1 g/l
2	1 g/l	0.1 g/l
3	0.1 g/l	0.1 g/l

Dentro de cada solución se sumergió una barra de acero inoxidable de sección circular de 152 mm de longitud y 12.7 mm de diámetro, la cual fue previamente lavada, secada y desengrasada con acetona.

Posteriormente se hizo una prueba de demanda de corriente para cada concentración de la solución indicada en la tabla 9; es decir, se polarizó la estructura bajo condiciones ON y OFF con una fuente de corriente directa para determinar qué corriente se necesita para alcanzar la protección catódica en función de los tres criterios propuestos.

Durante el desarrollo de estas pruebas se tuvo especial cuidado de tomar las lecturas de potencial a un valor determinado de corriente en mA, desde 0.001 hasta 100 mA inclusive, a fin de cubrir el más amplio espectro posible de valores de potencial, los cuales variaron desde -0.427 hasta -2.430 V, obteniéndose hasta 48 valores en el rango descrito de corriente y potencial.

Posteriormente se calculó para cada uno de los tres criterios propuestos de protección, Tafel, 100 mV (off) y 850 mV, y para cada una de las concentraciones de la solución descritas en la tabla 9, la cantidad de magnesio necesaria para alcanzar una protección adecuada a partir de la corriente requerida.

A efectos de cálculo se supuso un tiempo de vida para la instalación de un año. Durante el desarrollo del experimento se tuvo especial cuidado de mantener las condiciones constantes hasta su conclusión para no afectar los resultados. Para cada uno de los criterios de protección, se determinaron los correspondientes valores de potencial de protección en mV, la corriente requerida en mA para el valor de potencial de protección y la cantidad de magnesio necesario para obtener dichos valores de potencial y corriente, en g/año.

2.3 Comprobación de criterios de protección

En el dispositivo mostrado en la figura 19, se aprecia la celda electroquímica de las mismas características que la utilizada para la determinación de la demanda de corriente (fig. 18), utilizando como ánodo una barra de magnesio de sección circular de 152 mm de longitud y 12.7 mm de diámetro, obtenido a partir de un ánodo comercial tipo galvomag, la cual fue lavada, secada, desengrasada con acetona y pesada previamente a su instalación dentro de la celda.

Dentro de la celda electroquímica, se puso una solución electrolítica de 5 g de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 0.1 g de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua hasta completar un litro, dentro de la cual se sumergieron los especímenes de magnesio.

Se utilizó un voltímetro para medir el potencial del cátodo y del ánodo con respecto a la solución, con un electrodo de referencia de calomelanos.

Por otro lado, se utilizó un amperímetro de alta impedancia para medir la cantidad de corriente que suministró el ánodo de magnesio a la solución y de

ésta al cátodo, colocándose un coulombímetro para determinar la cantidad de corriente por el método electroquímico de acuerdo a la Ley de Faraday.

El coulombímetro consistió de un recipiente de acrílico con una solución saturada de sulfato de cobre, en la que se sumergieron dos placas de cobre paralelas y entre ellas, sin que haya contacto eléctrico, se colocó un alambre de cobre previamente lijado con lija grado 600, lavado, secado, desengrasado con acetona y pesado en una balanza analítica. Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente.

Debido a que el ánodo de magnesio drena corriente hacia el cátodo de una manera muy rápida, fue necesario colocar una resistencia entre ambos elementos de la celda, para controlar el paso de la corriente y poder leer los valores de potencial y corriente a cada minuto durante el desarrollo del experimento.

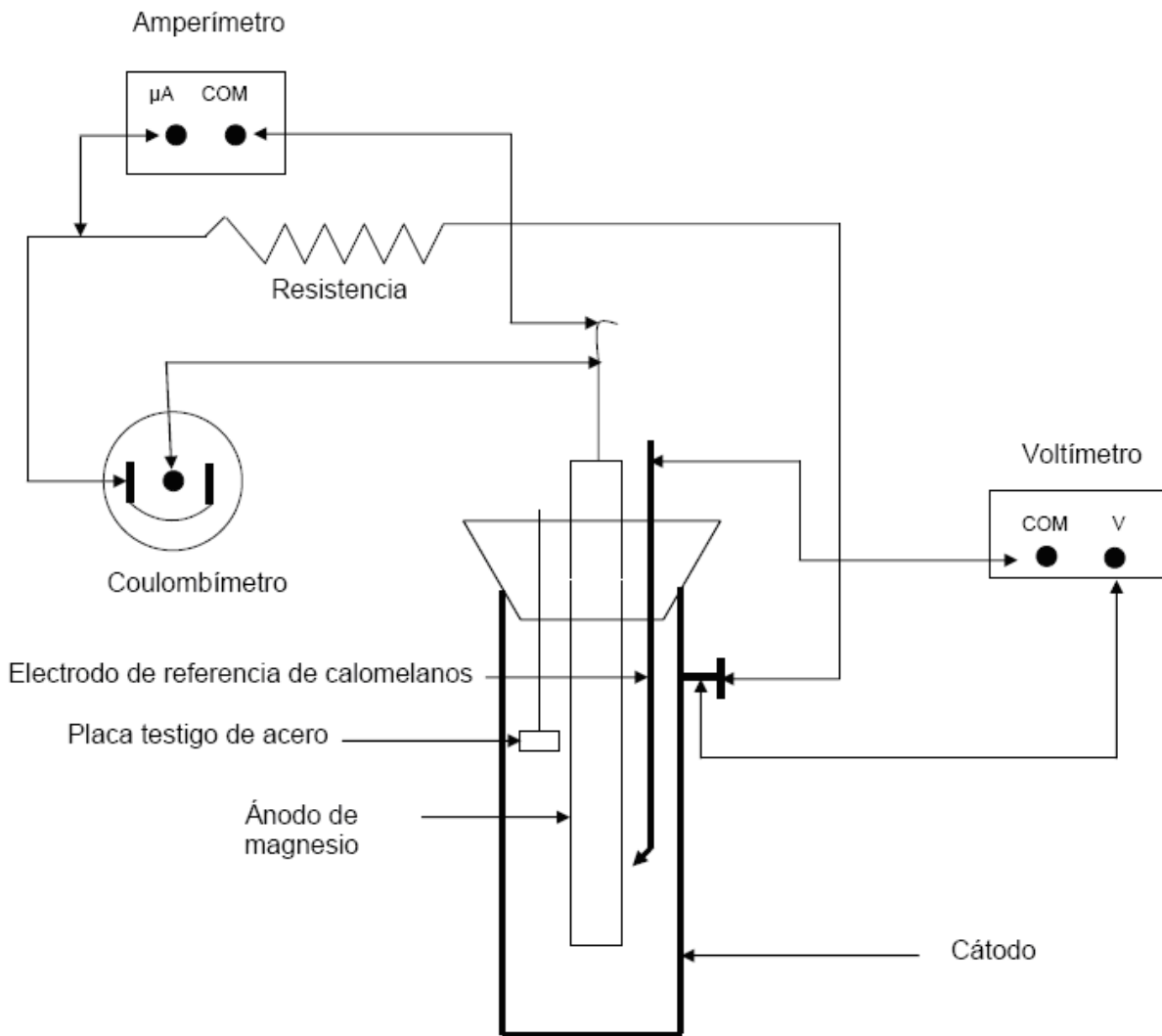


Figura 19.- Dispositivo utilizado para la comprobación de los criterios de protección catódica.

Estos experimentos se realizaron utilizando la solución de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a tres concentraciones diferentes, como se muestra en la tabla 9, y cada prueba se realizó a tres diferentes resistencias, a 146, 100 y 56.4 ohm, dando como resultado un total de nueve pruebas, cuyas curvas de polarización se muestran en las gráficas de las figuras 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 y 31.

2.4 Evaluación de la velocidad de corrosión en cupones de acero al carbono

En la celda electroquímica que se muestra en la figura 19, se colocó un cupón de placa de un acero al carbono comercial 1018, de sección cuadrada de un cm de lado y peso conocido, para poder efectuar mediciones de la velocidad de corrosión por pérdida de peso ⁽¹⁹⁾.

La placa de acero fue suspendida en el interior de la solución de la celda, la cual se preparó de acuerdo a la norma ASTM-G 1-03, lavada con agua destilada, con acetona y secada antes de pesarla en la balanza.

La evaluación del proceso de corrosión se realiza mediante el análisis de la velocidad de corrosión; ésta se puede determinar por los llamados métodos gravimétricos o por los electroquímicos.

El método gravimétrico determina la velocidad de corrosión por la pérdida de espesor (mm/año) en el material expuesto o por la pérdida de masa (mdd= mg/dm² día)⁽²⁰⁾.

En las tablas 12, 13, 14, 15, 16 y 17 se muestran los resultados de las velocidades de corrosión de las placas de acero, tanto en mg/dm² día, como en milipulgadas por año (mpy).

Capítulo III. Resultados y discusión

3.1 Eficiencia electroquímica de ánodos de magnesio

Con los datos mencionados en las tablas 7 y 8, se procedió a calcular la eficiencia electroquímica de ánodos de magnesio, de la siguiente manera:

$$A \bullet h = \frac{(0.8433)(A \bullet h)}{(gCu)}(M_2 - M_1)$$

Donde:

$A \bullet h = \text{Ampere} \bullet \text{hora}$

$gCu =$ Ganancia de peso del alambre de cobre en el coulombímetro.

$M_2 =$ Peso final promedio de los alambres del coulombímetro (C1 y C2)

$M_1 =$ Peso inicial promedio de los alambres del coulombímetro (C1 y C2)

$$A \bullet h = \frac{(0.8433)(A \bullet h)}{(gCu)}(0.8990 - 0.2606)g$$

$$A \bullet h = \frac{(0.8433)(A \bullet h)}{(gCu)}(0.6384)g$$

$$A \bullet h = 0.5383$$

$$\frac{A \bullet h}{g} = \frac{A \bullet h}{(Mg_1 - Mg_2)}$$

$$\frac{A \bullet h}{g} = \frac{A \bullet h}{(Mg_1 - Mg_2)}$$

Donde:

$A \bullet h =$ Los ampere-hora medidos y determinados en el coulombímetro de cobre.

$Mg_1 =$ Masa inicial del ánodo de magnesio

$Mg_2 =$ Masa final del ánodo de magnesio

Este cálculo se hace para cada uno de los cinco ánodos de magnesio que participan en la prueba.

$$\text{Ánodo 1: } A \bullet h = \frac{(0.5383)(A \bullet h)}{(33.5271 - 32.8774)} = \frac{(0.5383)}{(0.6497)} = 0.8285$$

$$\text{Ánodo 2: } A \bullet h = \frac{(0.5383)(A \bullet h)}{(33.6097 - 33.0994)} = \frac{(0.5383)}{(0.5103)} = 1.054$$

$$\text{Ánodo 3: } A \bullet h = \frac{(0.5383)(A \bullet h)}{(33.4829 - 32.9295)} = \frac{(0.5383)}{(0.5534)} = 0.9727$$

$$\text{Ánodo 4: } A \bullet h = \frac{(0.5383)(A \bullet h)}{(33.5837 - 33.0211)} = \frac{(0.5383)}{(0.5626)} = 0.9568$$

$$\text{Ánodo 5: } A \bullet h = \frac{(0.5383)(A \bullet h)}{(33.5431 - 32.9572)} = \frac{(0.5383)}{(0.5859)} = 0.9187$$

$$(0.8285 + 1.054 + 0.9727 + 0.9568 + 0.9187) = 4.7307$$

$$\text{Promedio} = \frac{(4.7307)}{5} = 0.9461 \frac{(A \bullet h)}{g}$$

$$0.946 \frac{(A \bullet h)}{g} \frac{(1000g)}{Kg} = \frac{(946.14)}{Kg} (A \bullet h)$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{\frac{(A \bullet h)}{Kg} \text{real}}{\frac{(A \bullet h)}{Kg} \text{teórico}} (100)$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{(946.14)}{(2205.13)} (100) = 42.91\%$$

La eficiencia determinada en el laboratorio del especimen de magnesio fue de 42.91 %, lo cual indica que el ánodo no es de alto potencial, de acuerdo a la clasificación de la norma de referencia NRF-110-PEMEX-2003.

3.2 Demanda de corriente y masa anódica requerida

Como resultado de las pruebas de determinación de la demanda de corriente, se obtuvieron tres curvas de polarización E vs. Log I, correspondientes a las tres soluciones mencionadas en la tabla 9, dichas curvas se muestran en las gráficas de las figuras 20, 21 y 22.

Se tomaron lecturas de potencial del cátodo y del ánodo primero con el sistema de protección catódica en operación (on) y con el sistema interrumpido (off). Cada dato de corriente en mA se transformó en densidad de corriente considerando un área de 378.09 cm² del especimen catódico sumergido en una solución de 5 g CaSO₄ – 0.1 g Mg(OH)₂, 1 g CaSO₄ – 0.1 g Mg(OH)₂ y 0.1 g CaSO₄ – 0.1 g Mg(OH)₂ respectivamente.

En la gráfica de la figura 20 se observa una zona recta que va de 0.001 mA y -661 mV hasta 0.050 mA y -668 mV que corresponden claramente a una zona tafeliana, en la cual los potenciales del cátodo de acero al carbono API X-52 tanto en ON como en OFF son iguales y de valor -668 mV y la densidad de corriente es de 0.00013 mA/cm², por lo que para el criterio de Tafel se requieren 0.050 mA de corriente para proteger catódicamente el cátodo. Esta zona termina en el punto que corresponde al valor log i = - 3.87 en la gráfica.

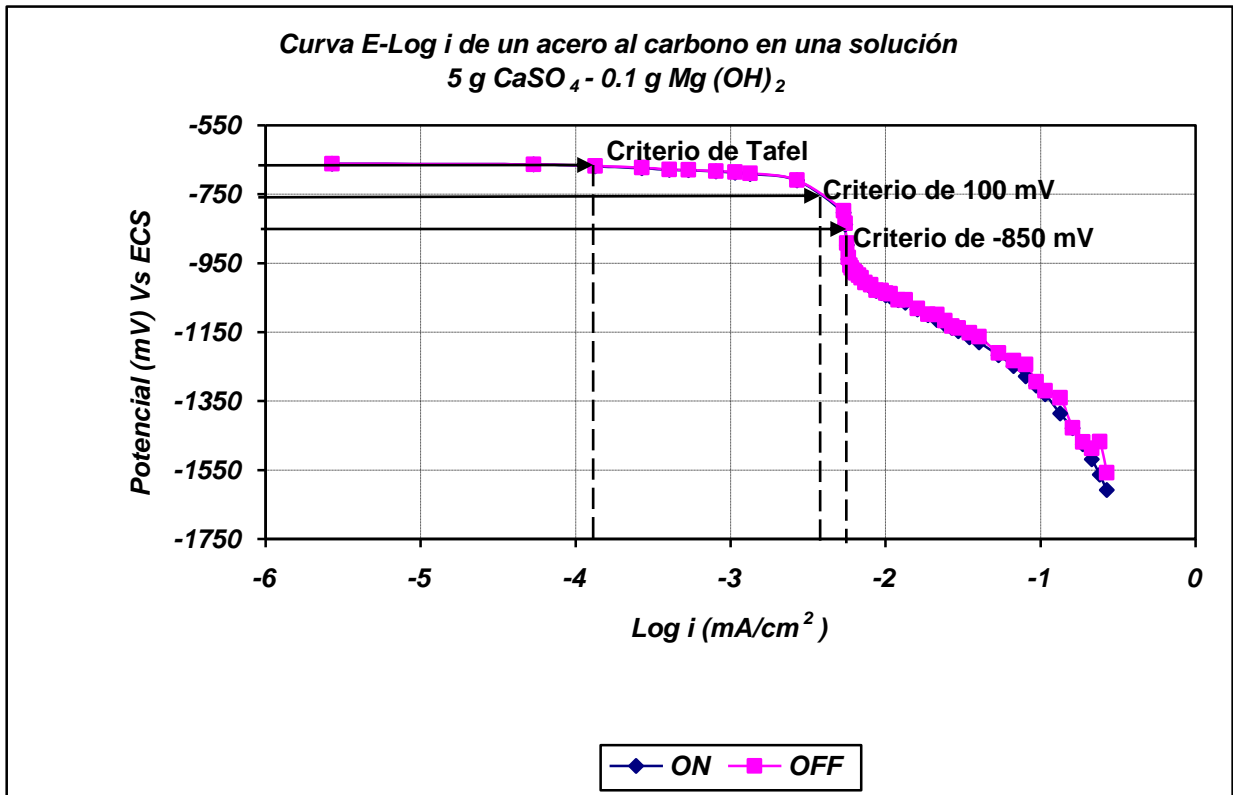


Figura 20.- Curva de E vs. Log I en ON y OFF de un acero al carbono X- 52 inmerso en una solución de 5 g CaSO₄ – 0.1Mg(OH)₂.

Después de esta región tafeliana, con un incremento en el potencial de 100 mV para el potencial en OFF del cátodo, que es de -768 mV, se determinó el valor de corriente correspondiente requerida para proteger el cátodo que es de 1.58 mA. Este valor corresponde a una densidad de corriente de 0.0042 mA/cm² y en la gráfica corresponde al valor $\log i = -2.37$ mA/cm².

Para el criterio de -850 mV de potencial en OFF del cátodo, se requieren 2.06 mA de corriente para proteger el cátodo, cuya densidad de corriente es de 0.0055 mA/cm² y que en la gráfica de la figura 20 corresponde al valor de $\log i = -2.26$ mA/cm².

En la gráfica de la figura 21 se observa una zona recta que va de 0.001 mA y -427 mV hasta 0.05 mA y -429 mV que corresponde claramente a una zona tafeliana, en la cual los potenciales del cátodo de acero al carbono API X-52 tanto en ON como en OFF son iguales y de valor -429 mV y la densidad de corriente es de 0.00013 mA/cm^2 , por lo que para el criterio de Tafel se requieren 0.05 mA de corriente para proteger catódicamente el cátodo. Esta zona termina en el punto que corresponde al valor $\log i = -3.87$ en la gráfica.

Después de esta región tafeliana, con un incremento en el potencial de 100 mV para el potencial en OFF del cátodo, que es de -529 mV, se determinó el valor de corriente correspondiente requerida para proteger el cátodo que es de 1.16 mA. Este valor corresponde a una densidad de corriente de 0.0031 mA/cm^2 ; que en la gráfica este valor corresponde a $\log i = -2.50$

Para el criterio de -850 mV de potencial en OFF del cátodo, se requieren 3.40 mA de corriente, cuya densidad de corriente es 0.009 mA/cm^2 y que en la gráfica de la figura 21 corresponde al valor de $\log i = -2.04$ (mA/cm^2).

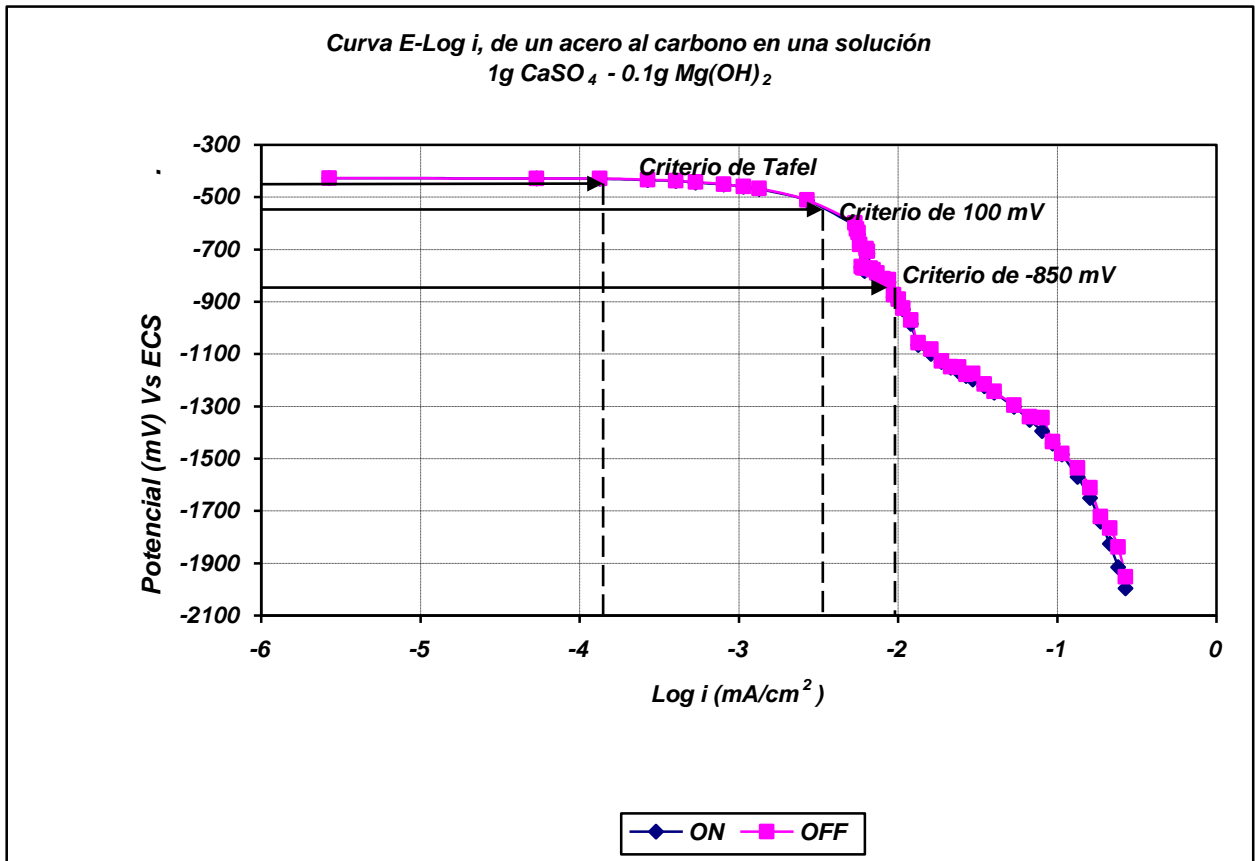


Figura 21.- Curva de E vs. Log I en ON y OFF de un acero al carbono inmerso en una solución de 1 g CaSO₄ – 0.1 g Mg(OH)₂.

En la gráfica de la figura 22 se observa una zona recta que va de 0.001 mA y -485 mV hasta 0.050 mA y -494 mV que corresponde claramente a una zona tafeliana, en la cual los potenciales del cátodo de acero al carbono API X-52 tanto en ON como en OFF son muy similares y de valor -494 mV y la densidad de corriente es de 0.00013 mA/cm², por lo que para el criterio de Tafel se requieren 0.050 mA de corriente para proteger catódicamente el cátodo. Esta zona termina en el punto que corresponde al valor log i = - 3.87 en la gráfica.

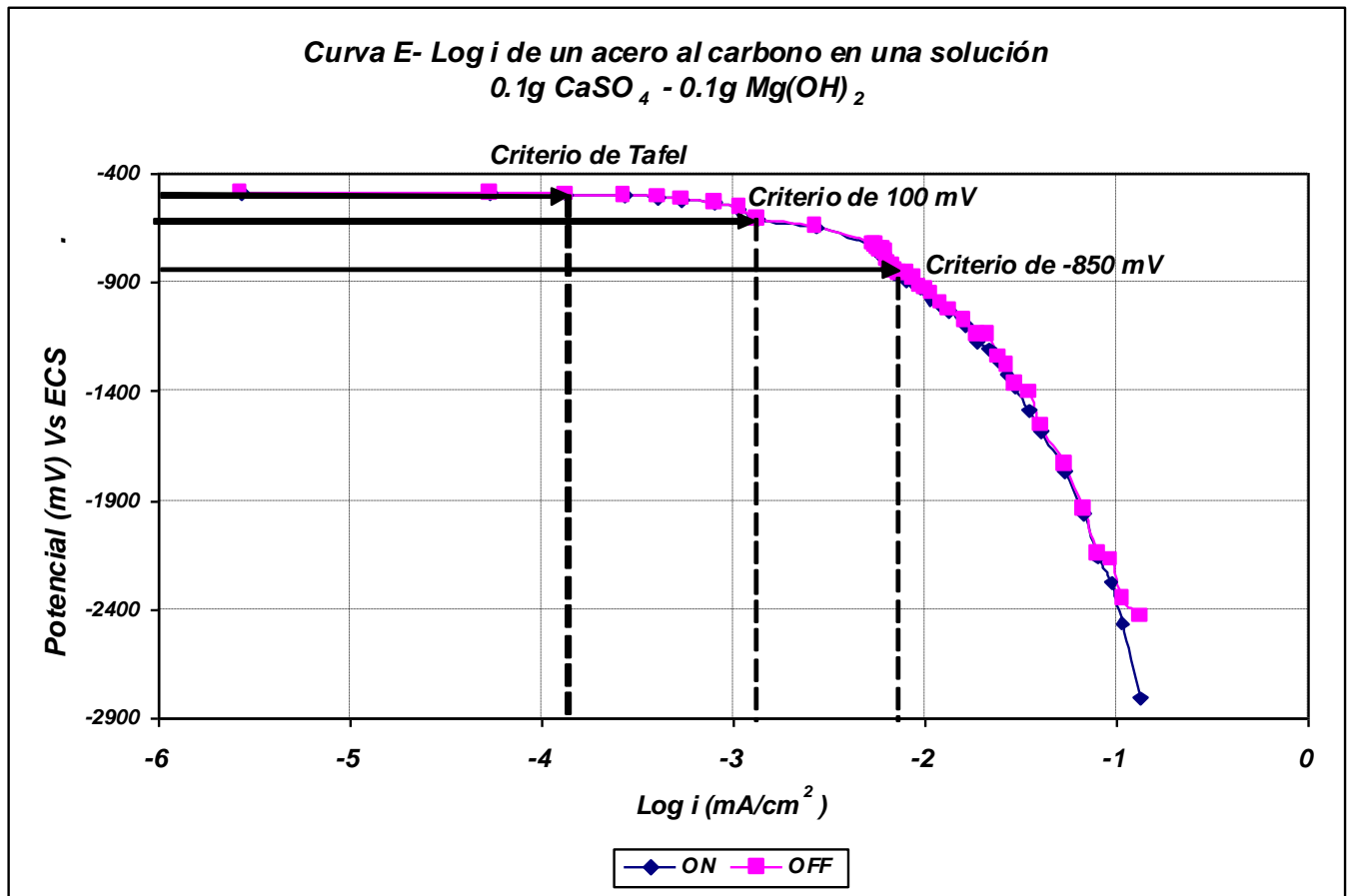


Figura 22.- Curva de E vs. Log I en ON y OFF de un acero al carbono inmerso en una solución de 0.1 g CaSO₄ – 0.1 g Mg(OH)₂.

Después de esta región tafeliana, con un incremento en el potencial de 100 mV para el potencial en OFF del cátodo, que es de -594 mV, se determinó el valor de corriente correspondiente requerida para proteger el cátodo que es de 0.47 mA. Este valor corresponde a una densidad de corriente de 0.00126 mA/cm²; que en la gráfica este valor corresponde a log i = -2.90

Para el criterio de -850 mV de potencial en OFF del cátodo, se requieren 2.60 mA de corriente, cuya densidad de corriente es 0.0069 mA/cm² y que en la gráfica de la figura 22 corresponde al valor de log i = -2.16 (mA/cm²).

Los resultados obtenidos de potencial de protección, corriente requerida y consumo anódico requerido, para cada una de las concentraciones de la solución de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y para cada uno de los tres criterios de protección catódica en evaluación, se muestran en la tabla 10.

Tabla 10.- Corriente de protección y masa anódica requerida para tres criterios de protección catódica.

Criterio de protección	Solución			
	Parámetro	5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$	1g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.1g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$
Potencial de corrosión (Tafel)	Potencial de protección Corriente requerida Densidad de corriente Consumo anódico requerido	- 668 mV 0.050 mA 0.00013 mA/cm ² 0.46 g/año	- 429 mV 0.050 mA 0.00013 mA/cm ² 0.46 g/año	- 494 mV 0.050 mA 0.00013 mA/cm ² 0.46 g/año
100 mV	Potencial de protección Corriente requerida Densidad de corriente Consumo anódico requerido	- 768 mV 1.58 mA 0.0042 mA/cm ² 14.65 g/año	- 529 mV 1.16 mA 0.0031 mA/cm ² 10.73 g/año	- 594 mV 0.47 mA 0.0013 mA/cm ² 4.36 g/año
850 mV	Potencial de protección Corriente requerida Densidad de corriente Consumo anódico requerido	- 850 mV 2.06 mA 0.0055 mA/cm ² 19.10 g/año	- 850 mV 3.40 mA 0.0090 mA/cm ² 31.44 g/año	- 850 mV 2.60 mA 0.0069 mA/cm ² 27.37 g/año

3.3 Comprobación de criterios de protección.

3.3.1 Gráficas de polarización del acero al carbono X-52 en solución 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂

En la gráfica de la figura 23 se observa la curva de polarización tanto del cátodo de acero al carbono X-52 como del ánodo de magnesio, en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂ y con una resistencia de 146 ohm en el dispositivo que se ilustra en la gráfica de la figura 19.

En la misma gráfica, se muestra la curva de polarización del cátodo en color violeta, iniciando el valor de potencial desde -534 mV hasta -921 mV que se lee sobre el eje de las ordenadas de la izquierda, y en color azul se aprecia la curva de polarización del ánodo cuyos valores de potencial van de -1413 a -1575 mV que se leen sobre el eje de las ordenadas de la derecha.

Estos valores de potencial ocurren con una corriente que varía de 31.6 a 43 μ A, que en el eje de las abscisas se presenta como densidad de corriente y que corresponde a los valores 0.000084 y 0.000115 mA/cm² respectivamente. De acuerdo a los datos de demanda de corriente, se requieren 0.050 mA para proteger el cátodo de acuerdo al potencial de corrosión o criterio de Tafel, que equivalen a 0.00013 mA/cm².

Para el criterio del cambio de 100 mV (off), que equivale a -768 mV, la prueba de demanda de corriente dio como resultado que se requieren 1.58 mA de corriente, lo que equivale a 0.0042 mA/cm².

Para el criterio de -850 mV (off), la prueba de demanda de corriente determinó que se requieren 2.06 mA de corriente, lo que equivale a una densidad de corriente de 0.0055 mA/cm². Los resultados anteriores se muestran con flechas en la gráfica de la figura 23.

5 g CaSO₄ - 0.1 g Mg(OH)₂, Resistencia de 146 Ohms.

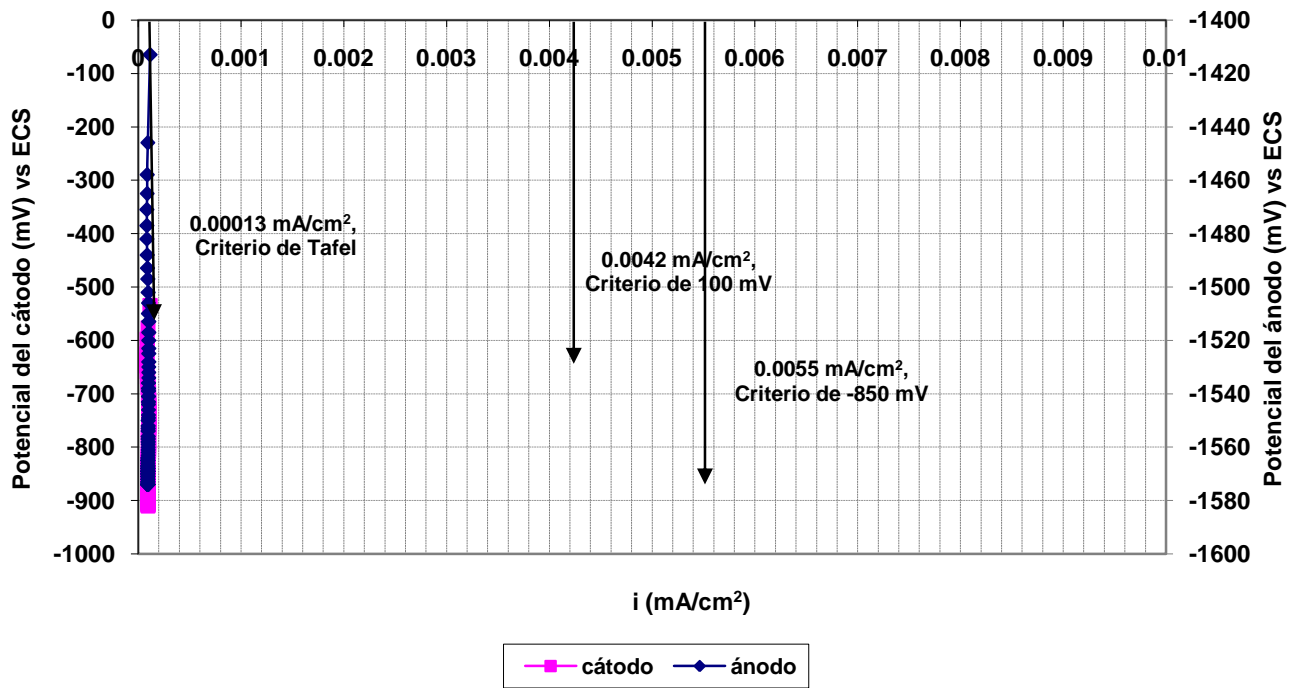


Figura 23.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 146 ohm.

De manera similar a la descrita, se obtuvieron los resultados de las curvas de polarización del cátodo y ánodo asociados a la corriente drenada por el ánodo (potencial vs. corriente), en cuyas gráficas se indican los datos de demanda de corriente en miliamperes y la correspondiente densidad de corriente en miliamperes/cm² para proteger el cátodo de acuerdo los criterios de Tafel, de variación de 100 mV y de -850 mV. En las gráficas de las figuras 24 a la 31 se muestran las curvas de polarización obtenidas del cátodo y ánodo a tres concentraciones diferentes (tabla 9) para cada resistencia de circuito de 146, 100 y 56.4 Ω. Estos datos se resumen en la tabla 11.

5 g CaSO₄- 0.1 g Mg(OH)₂, Resistencia de 100 Ohms.

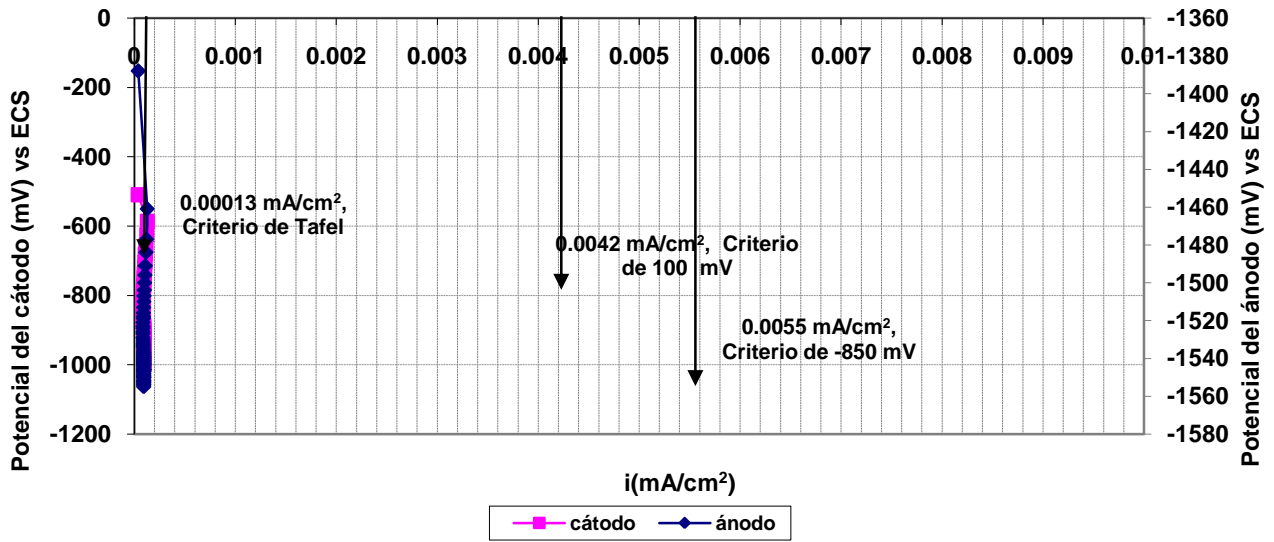


Figura 24.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂ , utilizando resistencia de 100 ohm.

5 g CaSO₄ - 0.1 g Mg(OH)₂, Resistencia de 56.4 Ohms.

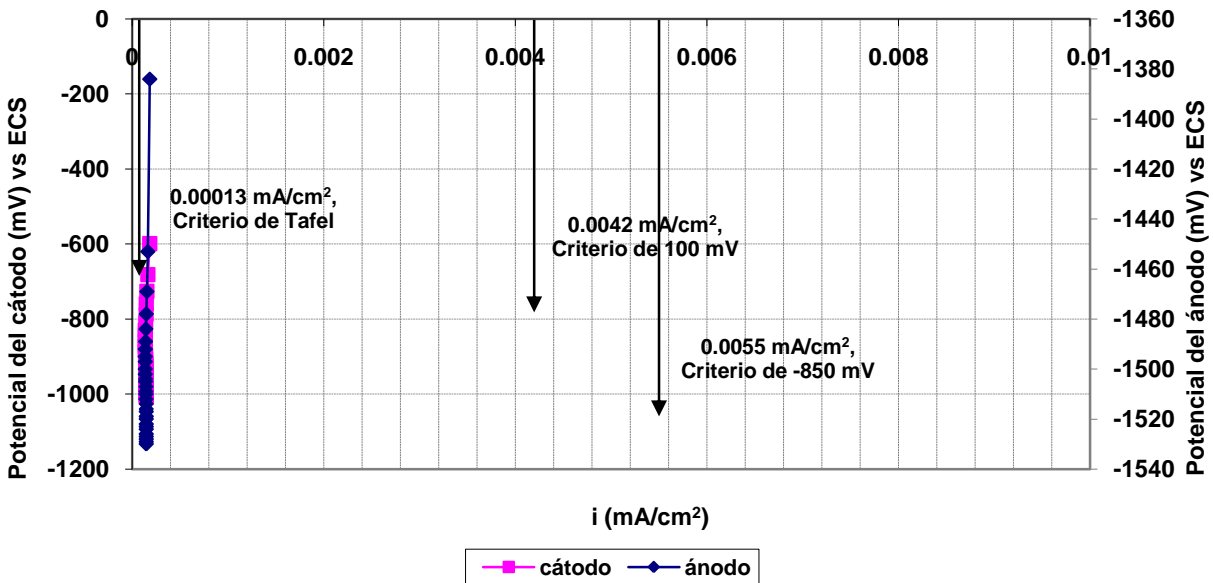


Figura 25.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂ , utilizando resistencia de 56.4 ohm.

3.3.2 Gráficas de polarización del acero al carbono X-52 en solución 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂

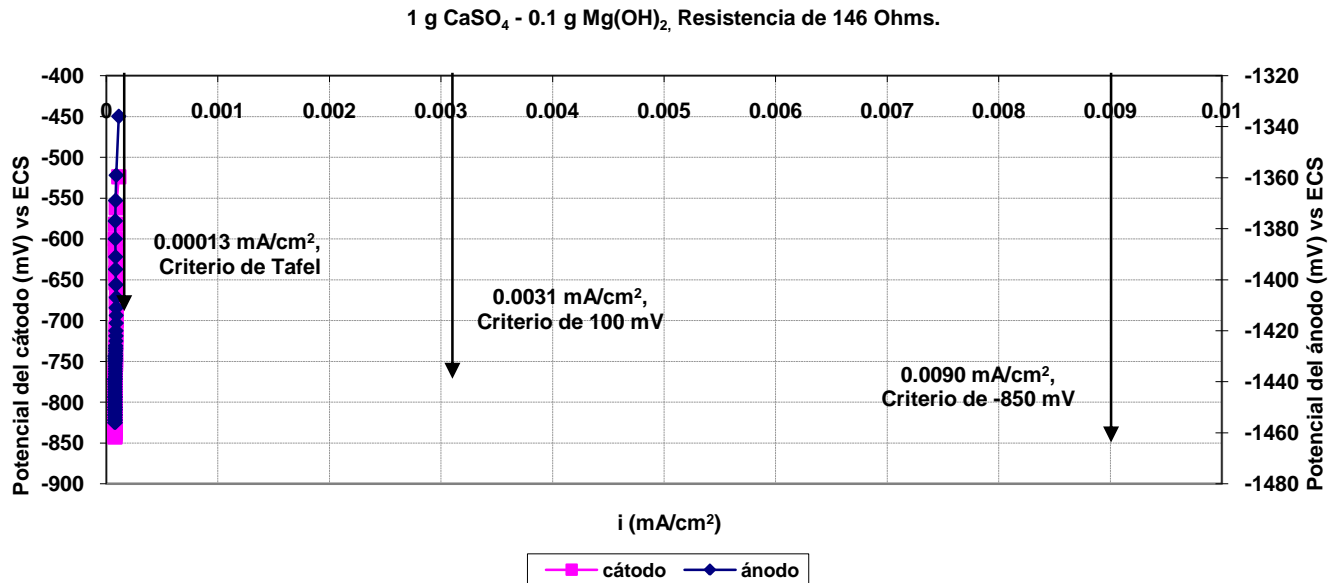


Figura 26.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 146 ohm.

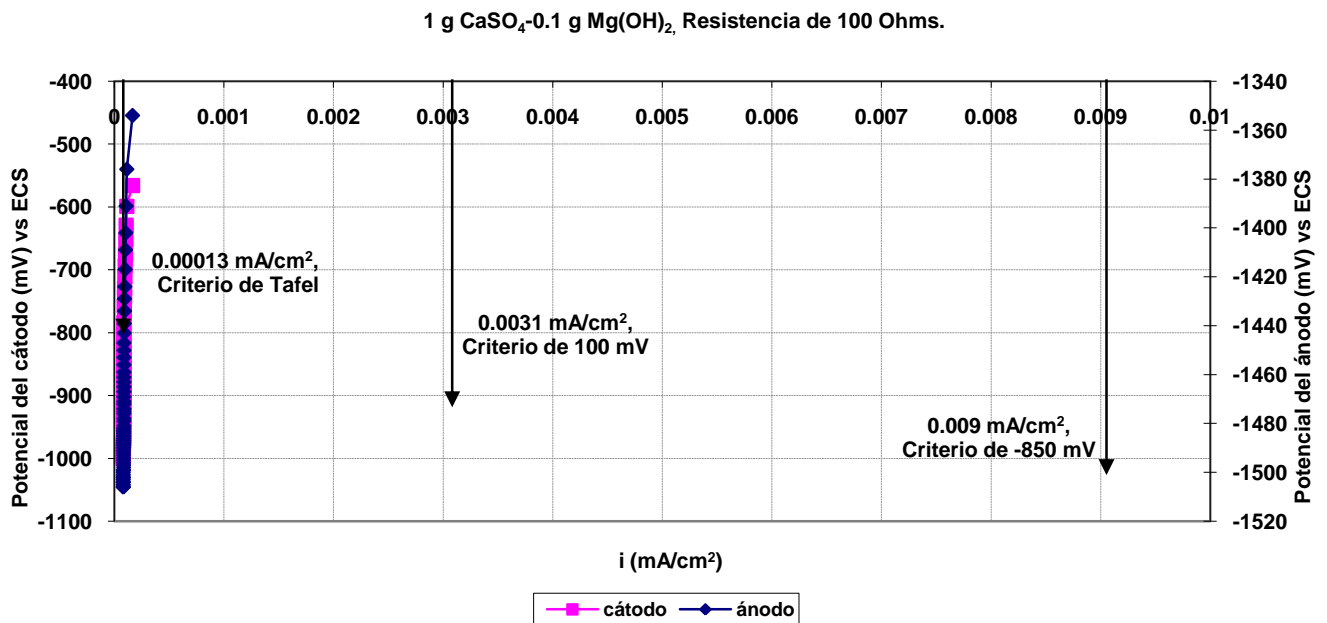


Figura 27.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 100 ohm.

1 g CaSO₄ - 0.1 g Mg(OH)₂, Resistencia de 56.4 Ohms.

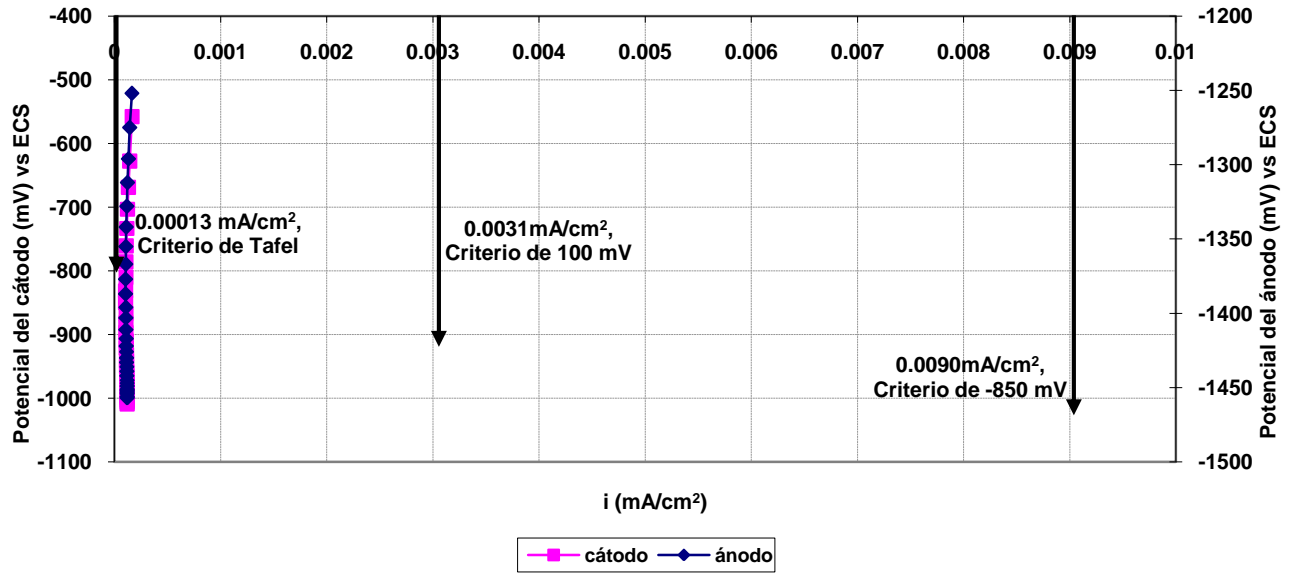


Figura 28.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 56.4 ohm.

3.3.3 Gráficas de polarización del acero al carbono X-52 en solución 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂

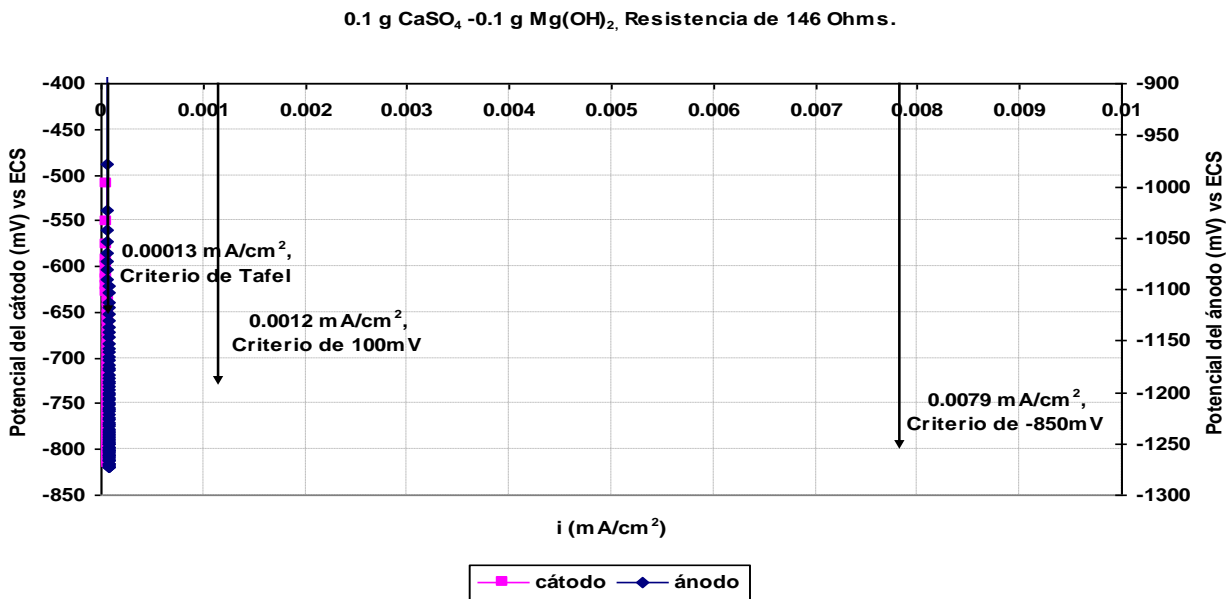


Figura 29.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 146 ohm.

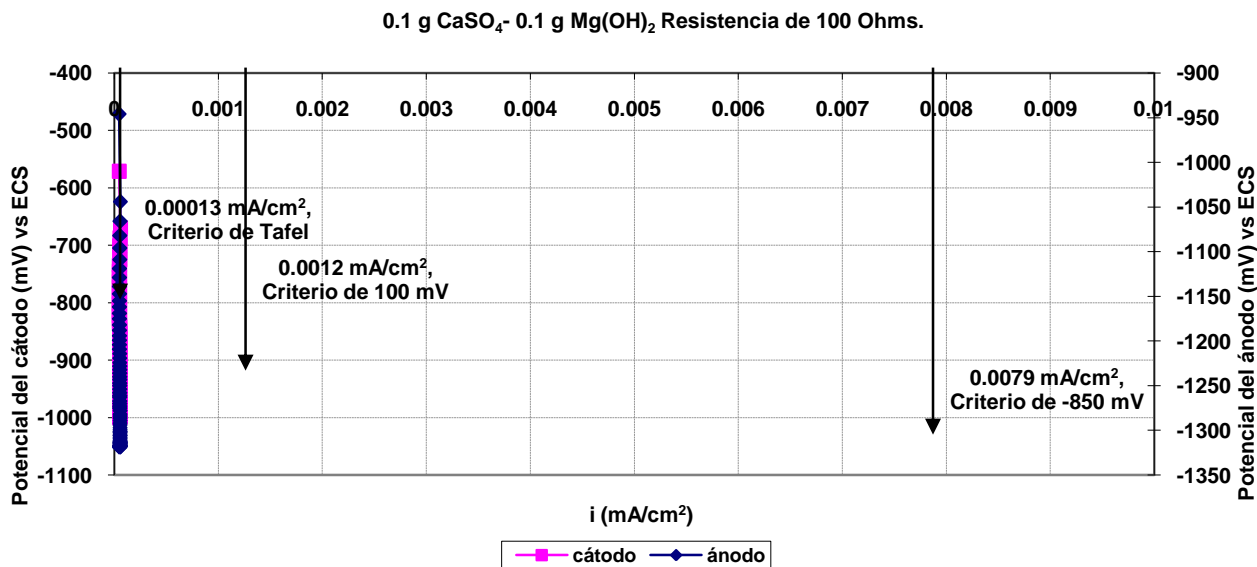


Figura 30.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, utilizando resistencia de 100 ohm.

0.1 g CaSO₄ - 0.1 g Mg(OH)₂, Resistencia de 56.4 Ohms.

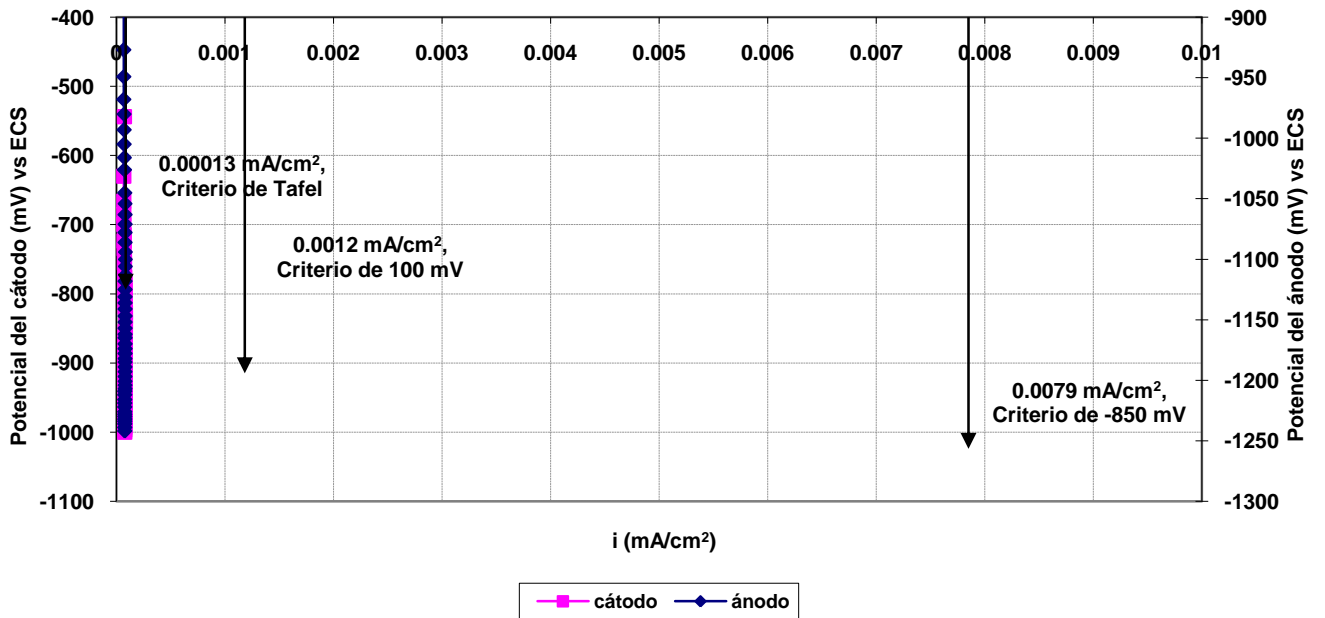


Figura. 31.- Gráfica de polarización del acero al carbono X-52 en solución 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂ , utilizando resistencia de 56.4 ohm.

Tabla 11. Resumen de datos obtenidos de curvas de polarización potencial vs. Corriente.

Solución	Resistencia	Rango de potencial (mV)		Rango de corriente (μ A)	Densidad corriente (mA/cm ²)	Requerimientos de corriente por criterio de protección (mA)		
		Cátodo	Ánodo			Tafel	100 mV	- 850 mV
5 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂	146 Ω	-534	-1413	31.6 a	0.000084	0.050	1.58	2.06
		-921	-1575	43.0	0.000115			
		-524	-1336	29.0 a	0.000077			
1 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-909	-1474	41.8	0.00011	0.050	1.16	3.39
0.1 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-510	-744	22.9 a	0.000061	0.050	0.47	2.60
		-905	-1324	28.8	0.000077			
5 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂	100 Ω	-510	-1388	18.2 a	0.000048	0.050	1.58	2.06
		-1000	-1555	47.4	0.000126			
		-566	-1354	30.5 a	0.000082			
1 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-1000	-1506	61.7	0.00016	0.050	1.16	3.39
0.1 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-571	-946	16.6 a	0.000044	0.050	0.47	2.60
		-1000	-1319	21.2	0.000057			
5 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂	56.4 Ω	-599	-1384	50.6 a	0.000135	0.050	1.58	2.06
		-1008	-1530	68.1	0.00018			
		-558	-1252	39.6 a	0.000106			
1 g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-1009	-1457	61.5	0.00016	0.050	1.16	3.39
0.1g CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.1 g Mg(OH) ₂		-544	-806	25.9 a	0.000069	0.050	0.47	2.60
		-1000	-1242	30.5	0.000081			

De los datos anotados en la tabla 11 se observa que la mayor demanda de corriente por el cátodo para protegerlo, ocurre en la mínima concentración del electrolito (0.1 g/l de CaSO_4) para el criterio de Tafel.

Para el criterio de cambio de 100 mV, la demanda de corriente mayor para la protección del cátodo, ocurre con la máxima concentración del electrolito (5 g de CaSO_4).

Por otro lado, para el criterio de -850 mV, la demanda de corriente mayor para la protección del cátodo, ocurre con la concentración intermedia del electrolito (1 g de CaSO_4). Este comportamiento es influenciado por la concentración de la solución simuladora de un suelo, lo que nos lleva a concluir que en el campo, es indispensable efectuar pruebas de requerimiento de corriente para cada sistema en particular a fin de diseñar el sistema de protección catódica específico para cada estructura a proteger, ya que la composición química de los suelos varía de un lugar a otro.

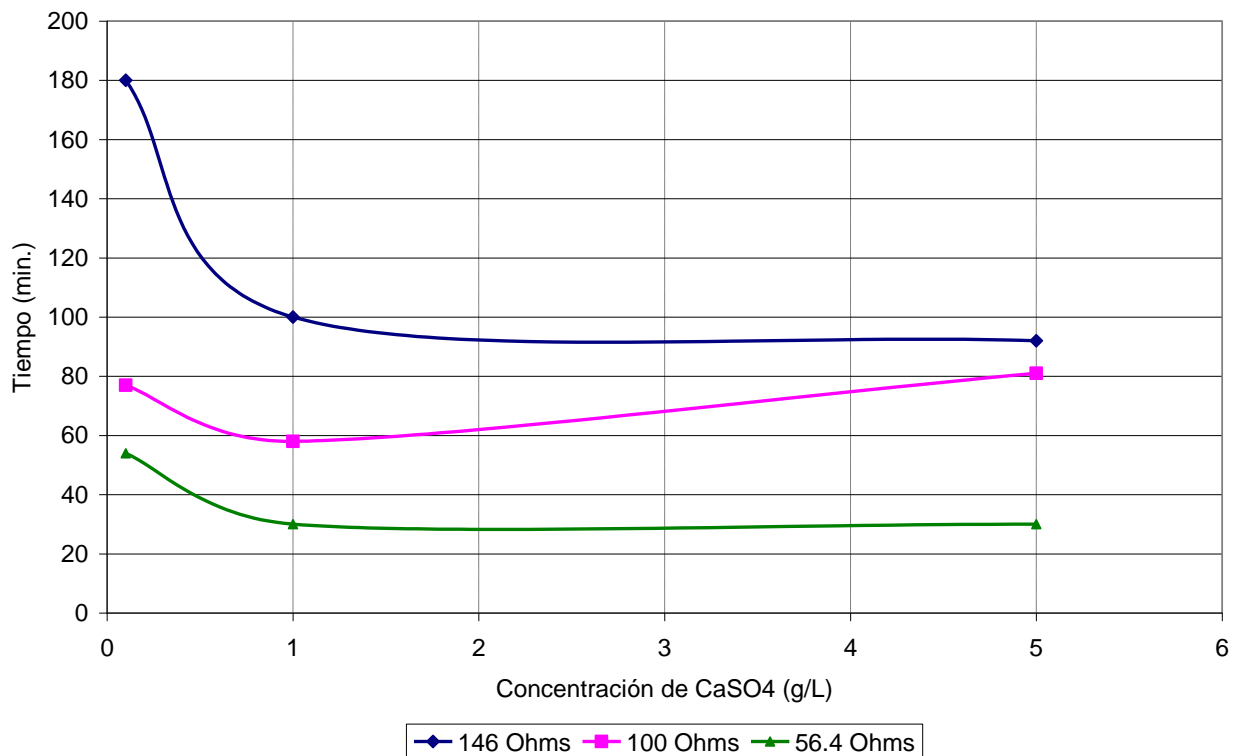


Figura. 32.- Gráfica del tiempo de polarización del cátodo en función de la concentración de CaSO₄ con diferentes resistividades.

En la gráfica de la figura 32 se observa que el mayor tiempo de polarización del cátodo fue requerido con la mayor resistencia del circuito (146 Ω) y la menor concentración del electrolito de CaSO₄.

Así también, se requirió menor tiempo de polarización del cátodo de acero al carbono con la menor resistencia del circuito (56.4 Ω); es decir, claramente hay una correspondencia directamente proporcional entre el tiempo requerido para la polarización del cátodo de acero al carbono y la resistencia del circuito.

3.4 Evaluación de la velocidad de corrosión en cupones de acero al carbono

Una vez terminadas las pruebas, se retiraron las placas de acero al carbono, se lavaron secaron y se pesaron cuidadosamente.

Los datos de las placas de acero al carbono y las velocidades de corrosión resultantes se observan en las tablas 12, 13, 14, 15, 16 y 17.

Tabla 12.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 146 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4107	92	0.0028	400.11
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4232	100	0.0022	289.24
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4210	180	0.0021	153.38

Tabla 13.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 100 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4107	81	0.0028	454.47
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.3706	58	0.0041	929.37
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4079	77	0.0029	495.15

Tabla 14.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 56.4 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4050	30	0.0017	745.01
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4033	30	0.0047	2059.73
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.3986	54	0.0017	413.89

Tabla 15.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 146 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mdd)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4107	92	0.0028	2191.30
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4232	100	0.0022	1584.00
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4210	180	0.0021	840.00

Tabla 16.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 100 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mdd)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4107	81	0.0028	2488.89
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.3706	58	0.0041	5089.65
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4079	77	0.0029	2711.68

Tabla 17.- Velocidades de corrosión de la placa de acero comercial 1018 con resistencia de 56.4 Ω

Solución	Peso inicial prom. (g)	Tiempo exposición (minutos)	Diferencia de peso promedio (g)	Velocidad de corrosión promedio (mdd)
5 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4050	30	0.0017	4080.00
1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.4033	30	0.0047	11280.00
0.1 g CaSO ₄ -0.1 g Mg(OH) ₂	2.3986	54	0.0017	2266.67

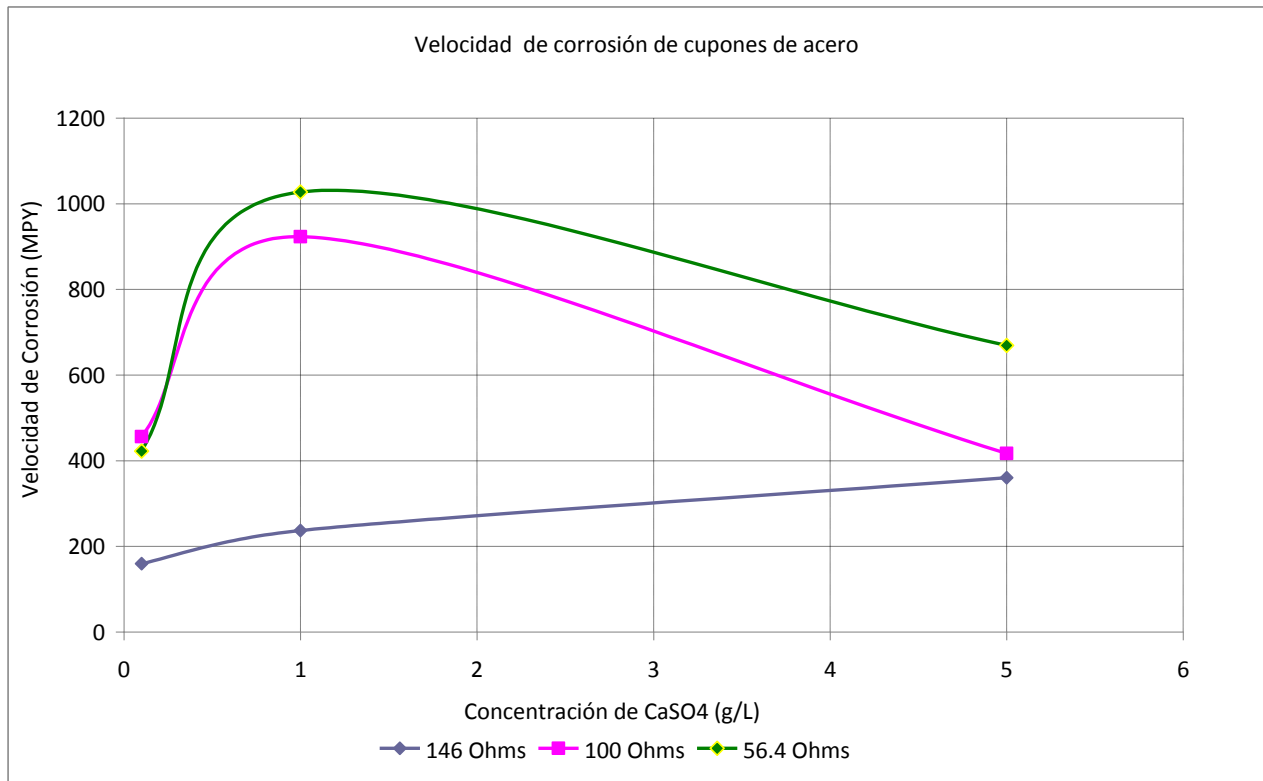


Figura. 33.- Gráfica de velocidades de corrosión de cupones de acero al carbono comercial 1018 a diferentes concentraciones del electrolito.

En la gráfica de la figura 33, se observa que las mayores velocidades de corrosión en los cupones de acero al carbono comercial, ocurren con la concentración intermedia (1 g/l de CaSO₄) para las resistencias de 100 y 56.4 Ω, y para la resistencia de 146 Ω la máxima velocidad de corrosión de los cupones de acero al carbono ocurre con la concentración mayor del electrolito (5 g/l de CaSO₄).

Este comportamiento probablemente se deba a la pasivación que sufren los cupones de acero en el electrolito.

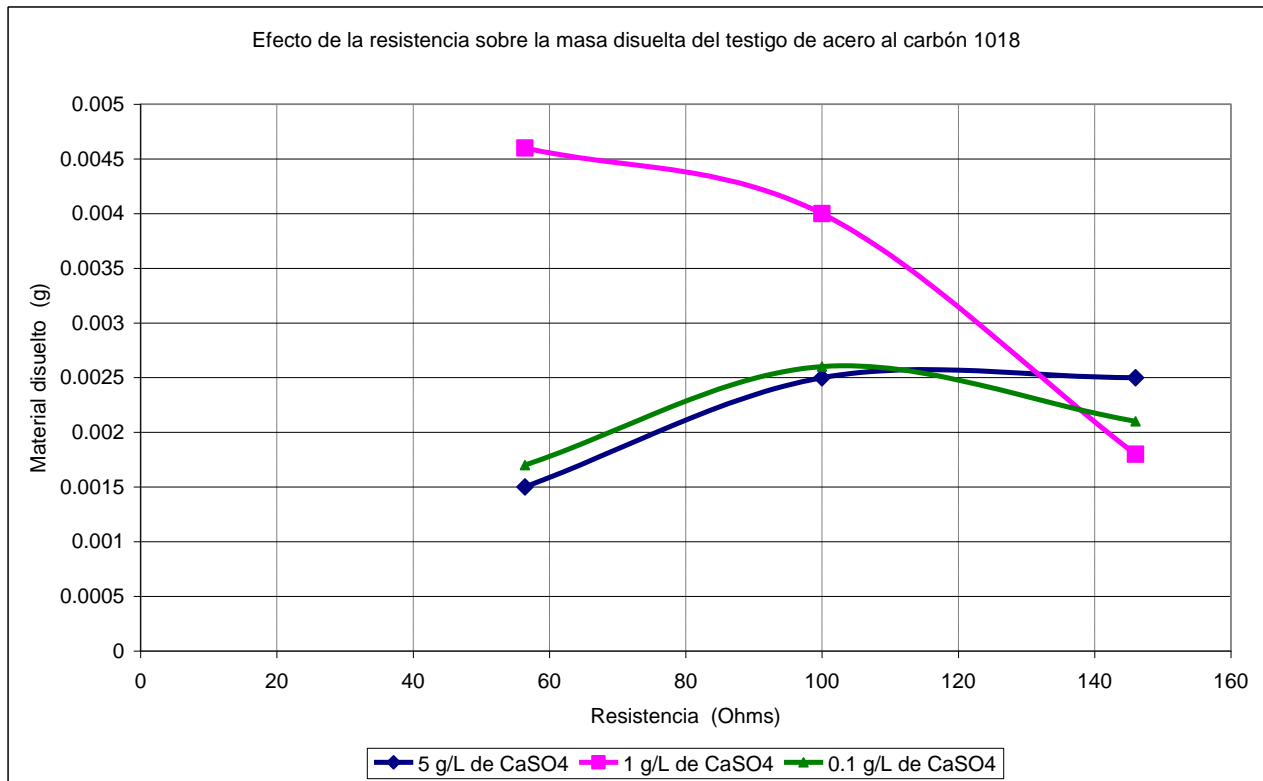


Figura. 34.- Gráfica de pérdida de peso de cupones de acero al carbono comercial vs. resistencia del circuito.

En la gráfica de la figura 34, se observa que la mayor disolución del material del cupón de acero al carbono ocurre con la concentración intermedia del electrolito (1 g/l de CaSO_4) y a la menor resistencia del circuito (56.4 Ω) y las menores velocidades de disolución del material del cupón ocurren con las concentraciones de 5g y 0.1 g de CaSO_4 con la resistencia de 56.4 Ω .

Esto se explica porque a menores resistencias del circuito existe un flujo mayor de corriente y por lo tanto una mayor velocidad en la reacción de oxidación en el cupón de acero.

3.5 Curvas E-Log I (Criterio de Tafel)

En este trabajo se propone considerar al criterio de Tafel o E-log I como una alternativa, dada su creciente aplicación, por ejemplo, en estructuras de concreto armado, basándose en la obtención de las correspondientes curvas de polarización catódicas en una solución acuosa simuladora de un suelo. Los resultados se comparan con los dos criterios más utilizados y comúnmente aplicados, el desplazamiento del potencial de 100 mV en condiciones de corriente OFF y el del potencial del cátodo de -850 mV respecto a un electrodo de cobre/sulfato de cobre saturado, tomando en cuenta también la corrección de la caída óhmica.

Aún reconociendo que el criterio de Tafel ha sido sujeto de una considerable discusión y en la práctica poco utilizado por la dificultad tanto de interpretación como de obtención de curvas de polarización de estructuras reales, se considera una alternativa interesante y a tomar en cuenta para estructuras de acero nuevas y donde la aplicación de los criterios convencionales *presentan* cierta dificultad práctica.

Una aproximación interesante al diseño de sistemas de protección catódica es la debida al grupo de trabajo del Prof. Hartt en la Universidad Atlántica de Florida. Hartt y Chen, basados en los primeros principios eléctricos, es decir la Ley de Ohm, de la protección catódica por ánodos galvánicos han determinado que cuando el ánodo y el cátodo están unidos a través de una resistencia eléctrica de un valor apropiado se cumple la siguiente relación:

$$E_c = (R_t \times A_c) i_c + E_a$$

donde R_t es la resistencia total del circuito eléctrico, E_c y E_a corresponden a los potenciales catódico y anódico respectivamente, e i_c es la corriente de protección.

Se ha demostrado que debido a que tanto los valores de R_t y E_a pueden ser tomados como relativamente constantes para el caso del acero en medios de baja resistividad, entonces representando gráficamente los valores de E_c vs i_c debe obtenerse una relación lineal. Tomando en cuenta que R_t es la resistencia total del circuito:

$$R_t = R_a + R_c + R_x$$

donde R_a , R_c y R_x son las resistencias del ánodo, cátodo y externa respectivamente, entonces es posible cambiar los valores de R_x de tal forma que $R_t \sim R_x$, con lo que se puede obtener la curva que relaciona el potencial en estado estacionario en función de la densidad de corriente para unas determinadas condiciones experimentales, ya que el valor de R_x representa estas condiciones.

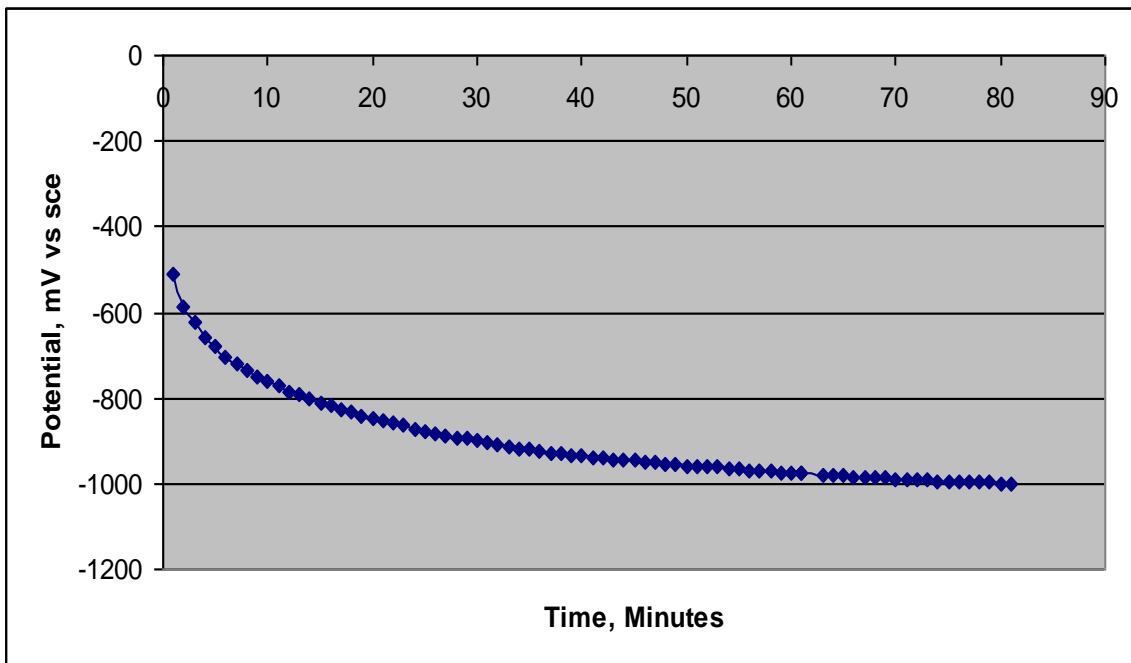


Figura 35.- Potencial catódico E_c , en función del tiempo de inmersión para el sistema acero-ánodo de Mg en una solución ASTM G 97-97, $R_x = 100 \Omega$

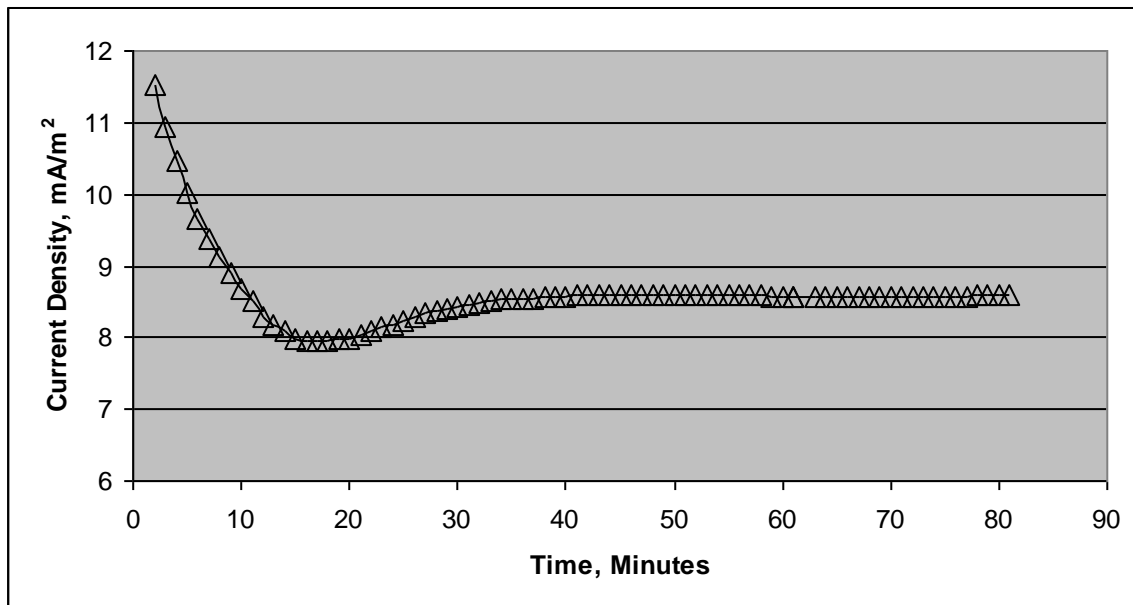


Figura 36.- Densidad de corriente de protección, i_c en función del tiempo de inmersión para el sistema acero-ánodo de Mg en una solución ASTM G 97-97. $R_x = 100 \Omega$

La disminución inicial del potencial y de la densidad de corriente de protección, E_c e i_c , Figuras 35 y 36, refleja el control debido al proceso de polarización por concentración (difusión) del oxígeno. La Figura 36 muestra el comportamiento típico de disminución de la corriente que ocurre en los primeros minutos para este tipo de experimentos, en este caso llevados a cabo en una solución simuladora de un suelo y que es el resultado de los depósitos formados en la superficie del cátodo.

La demanda de corriente, Figura 36, muestra una clara tendencia a alcanzar un valor correspondiente al estado estacionario de aproximadamente 8.5 mA/m^2 , después de 40 min (para un valor de resistencia externa R_x de 100 ohms). Durante los primeros minutos, los valores de la densidad de corriente están en el orden de 11 mA/m^2 , para disminuir después de aproximadamente 15 min., Figura 37, debido a que el potencial del cátodo alcanza el valor del potencial de protección - 780 mV (Cu/CuSO₄ sat).

La aplicación de algunos de los criterios de protección catódica, directamente en la curva de polarización del cátodo, Figura 37, se presenta en la Tabla 18. Es interesante señalar que el criterio de -780 mV ($\text{Cu}/\text{CuSO}_4 \text{ sat}$) supone la mayor demanda de corriente. Pero es importante señalar que la región en la curva de polarización, Figura 37, que corresponde al potencial de protección, E_{prot} , muestra un mecanismo de transporte de masa, el cual se caracteriza por la presencia de una densidad de corriente límite de difusión, la cual corresponde a la reacción de reducción del oxígeno sujeta por tanto al efecto del flujo, temperatura, entre otros.

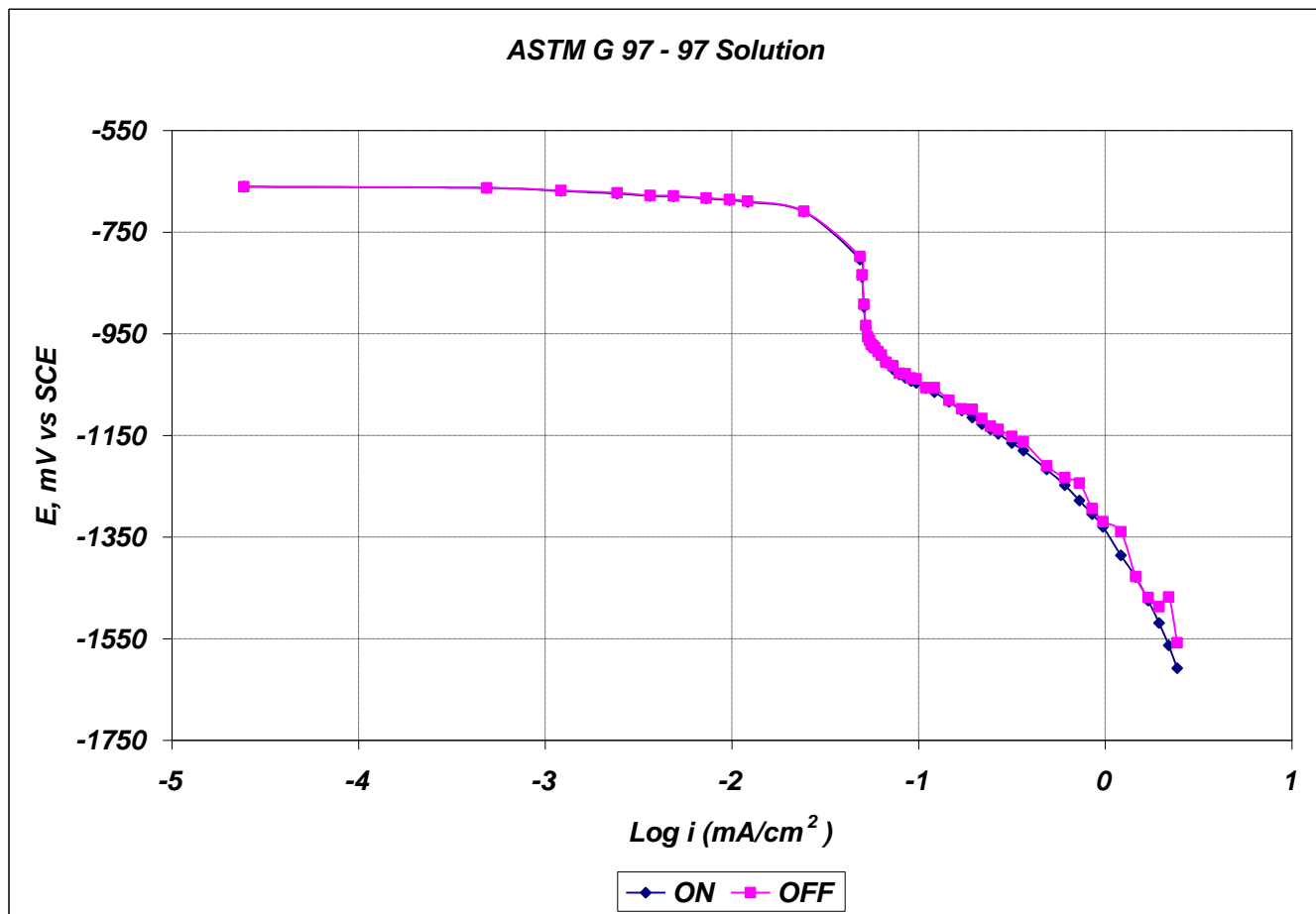


Figura 37.- Curva de polarización del cátodo de acero.

Los ensayos de campo o laboratorio que se deben realizar para establecer los valores de requerimiento de corriente necesarios para alcanzar un valor de potencial de protección establecido en algún criterio de PC son complicados por los cambios en la temperatura, condiciones superficiales y más importante aún, cambios en el pH de la interfase estructura metálica/electrolito debidos al proceso de polarización que tiene lugar. Estos ensayos sirven para obtener información sobre la magnitud de los valores tanto de la corriente aplicada como del potencial, a los cuales inicia el comportamiento de Tafel.

Tabla 18.- Parámetros electroquímicos correspondientes a diferentes criterios de protección catódica obtenidos a partir de la curva de polarización de la Figura 37.

Criterio PC	Parámetro electroquímico	Solución ASTM G 97 5 g CaSO₄ + 0.1 g Mg(OH)₂
E-Log I (Tafel)	Potencial de corrosión, E_{corr} Demanda de corriente	- 668 mV (sce) 0.050 mA
100 mV	Potencial de protección catódica Demanda de corriente	- 768 mV (sce) 1.58 mA
- 780 mV	Potencial de protección catódica Demanda de corriente	- 780 mV (sce) 2.06 mA

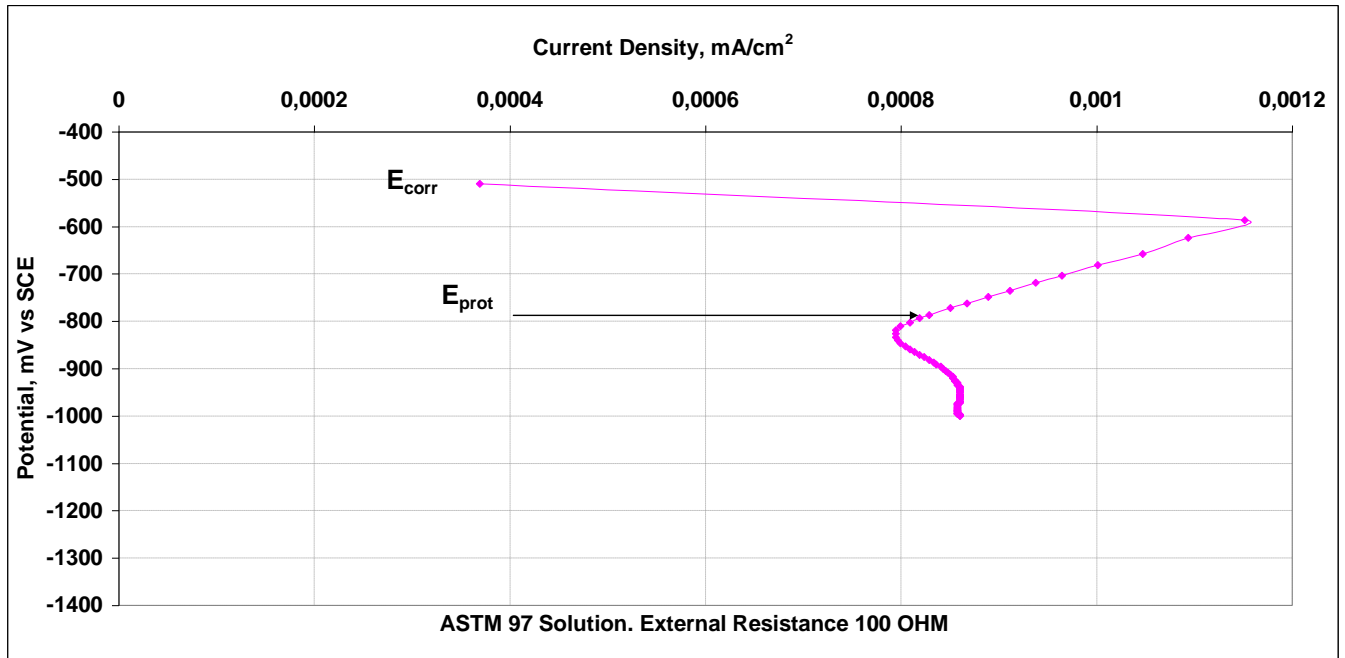


Figura 38.- Potencial del cátodo, E_c , vs densidad de corriente, i_c . Solución ASTM 97 – 97. $R_x = 100 \Omega$.

La Figura 38 muestra los resultados experimentales del potencial del cátodo en función de la corriente de protección i_c . Como fue propuesto anteriormente por Wang et al. se obtiene una relación lineal. Como se observa en la Figura 38, i_c alcanza su valor máximo alrededor de -600 mV (Cu/CuSO₄ sat) y mínimo aproximadamente a -800 mV (Cu/CuSO₄ sat). Este comportamiento puede ser una consecuencia de los depósitos que se puedan haber formado a estos potenciales.

Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1. El criterio $E - \log I$ o Criterio de Tafel es de difícil aplicación en la práctica de la ingeniería de la corrosión, debido al control mixto, activación-difusión, que se presenta en la región catódica de la curva de polarización experimental, especialmente para pH neutros, debido a que la reacción que tiene lugar es la reducción de oxígeno.
2. El criterio de Tafel puede ser una buena alternativa para aquellas estructuras de acero en que la curva de polarización catódica presente una zona de control activacional (tafeliano) claramente identificable, por ejemplo, que se extienda a lo largo de una década logarítmica.
3. Cuando sea necesaria su aplicación, por la dificultad que implica la utilización de otros criterios de protección catódica, por ejemplo, para las instalaciones tipo "revestimiento de pozos", debe obtenerse la curva de polarización catódica bajo condiciones de estado estacionario.
4. La aplicación del criterio de Tafel supone la menor demanda de corriente en comparación con los criterios de protección catódica comúnmente utilizados, por lo que su utilización debería restringirse a estructuras nuevas y sin interferencias con otras estructuras metálicas.
5. Para medios de baja resistividad y en condiciones de laboratorio puede utilizarse la técnica propuesta por Hartt y col., consistente en colocar una resistencia externa, que puede llegar a simular diferentes condiciones

experimentales, en el circuito en serie formado por el cátodo y el ánodo galvánico, evaluando la corriente de protección a partir de la relación lineal obtenida entre el potencial del cátodo y la densidad de corriente.

6. El requerimiento de demanda de corriente del cátodo es influenciado por la concentración de la solución simuladora de un suelo, lo que nos lleva a concluir que en el campo, es indispensable efectuar pruebas de requerimiento de corriente para cada sistema en particular a fin de diseñar el sistema de protección catódica específico para cada estructura a proteger, ya que la composición química de los suelos varía de un lugar a otro.

7. La menor velocidad de corrosión de los cupones de acero al carbono ocurrió a la menor concentración de la solución simuladora de un suelo (0.1 g/l de CaSO_4) y a la mayor resistencia del circuito, probablemente debido al menor paso de corriente en el circuito a través del electrolito.

Bibliografía.

- 1.- J. Avila, J. Genescá, "Más allá de la herrumbre", tomo 1; Fondo de Cultura Económica, 1ª. Ed. 1987
- 2.- U. Herbert H., "Corrosion and corrosion control", 1985
- 3.- P. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering", Mc. Graw Hill, 1999.
4. A. W. Peabody, "Control of pipeline corrosion" 2nd Ed. 2001, NACE International.
- 5.- Avedesian M., Baker H. "Magnesium and magnesium alloys", 1999
- 6.- L. L. Shreir, "Corrosion handbook" Vol 1, Ed. Newnes-Butterworths, Sydney 1979.
- 7.- Jung-Gu Kim, Jin-Ho Joo, "Development of high-driving potential and high-efficiency Mg-based sacrificial anodes for cathodic protection", Journal of Materials Science 19 (2000).
- 9.- C.F. Schrieber, "Descriptions, specifications and methodology for manufacture, performance and quality control of magnesium anodes", 1994.
- 10.- "Specification for magnesium alloy anodes for cathodic protection" ASTM B843-93 (2003).
- 11.- T. F. May, "Magnesium anodes-A quality crisis?", MESA Products, Inc. Cathodic & Anodic Protection; Materials Performance, January 2004
- 12.- "Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems", NACE Standard RP-0169-2002
- 13.- D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, 1996, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, pp. 50-52.
- 14.- Pourbaix, M., "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". 2nd Ed. 1974, Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers.

- 15.- T. J. Barlo, "Origin and validation of the 100 mV polarization criterion", CC Technologies, paper No. 01581, Corrosion 2001.
- 16.- "Protección anticorrosiva para cimentación de estructuras autosoportadas de líneas de transmisión", Especificación CFE D8CME-07, febrero de 1998.
- 17.- "Standard test method for laboratory evaluation of magnesium sacrificial anode test specimens for underground applications" ASTM G 97-97 (Re-approved 2002).
- 18.- "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens" ASTM G1-03.
- 19.- "Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic piping systems". NACE Standard TM 0497-2002.
- 20.- Cembrero Gil J., Ferrer Jimenez C. "Ciencia y Tecnología de Materiales" Ed. Pearson Prentice Hall, 2005.

Lectura recomendada.

1. - M. E. Parker, E. G. Peattie, "Pipeline Corrosion and Cathodic Protection", 1988.
2. - A. W. Peabody, "Control of pipeline corrosion", second edition, NACE International, 2001.
3. - P. R. Roberge "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill, 2000.
4. - "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems", NACE Standard RP0169-2002
5. - "Cathodic protection Part 1: Code of practice for land and marine applications", British Standard BS 7361.
- 6.- J. Ávila, J. Genescá, "Más allá de la herrumbre I", Fondo de Cultura Económica, primera edición, 1987; segunda reimpresión, 1996.
- 7.- J. Ávila, J. Genescá, "Más allá de la herrumbre II, la lucha contra la corrosión", Fondo de Cultura Económica, primera edición, 1989; tercera reimpresión, 1995.
- 8.- V. D. Atkinson, "Corrosion and its control, an introduction to the subject", NACE Internacional 1995.

Apéndice 1.- Gráficas de potencial y corriente vs. tiempo

Figura 1.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO_4 -0.1 g Mg(OH)_2 , 146 ohm

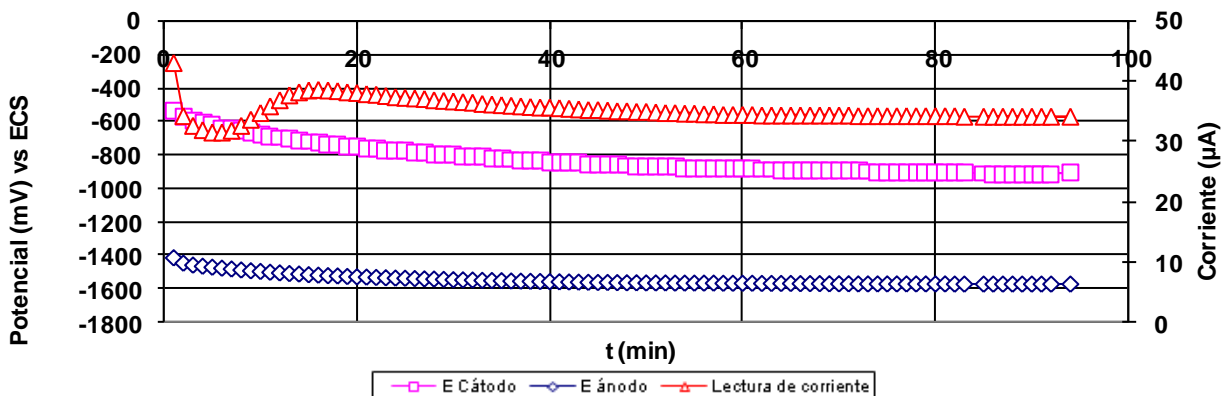


Figura 2.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO_4 -0.1 g Mg(OH)_2 , 146 ohm

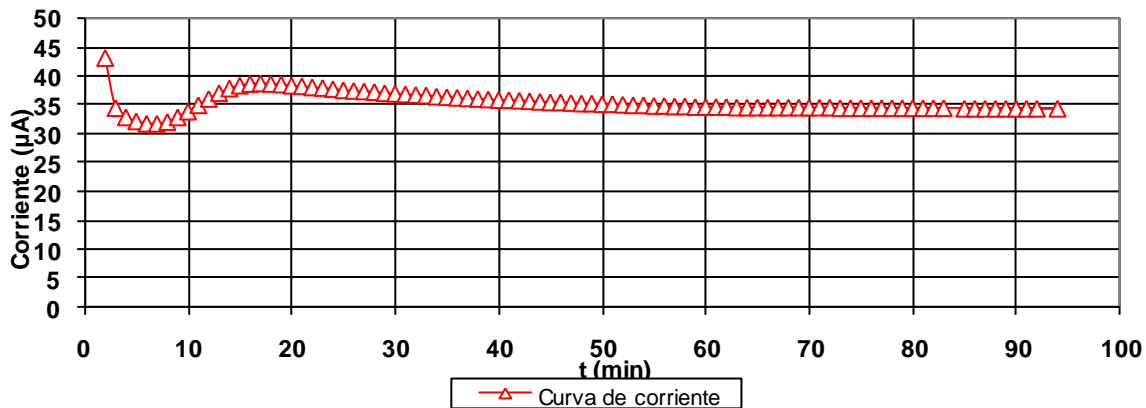


Figura 3.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO_4 -0.1 g Mg(OH)_2 , 146 ohm

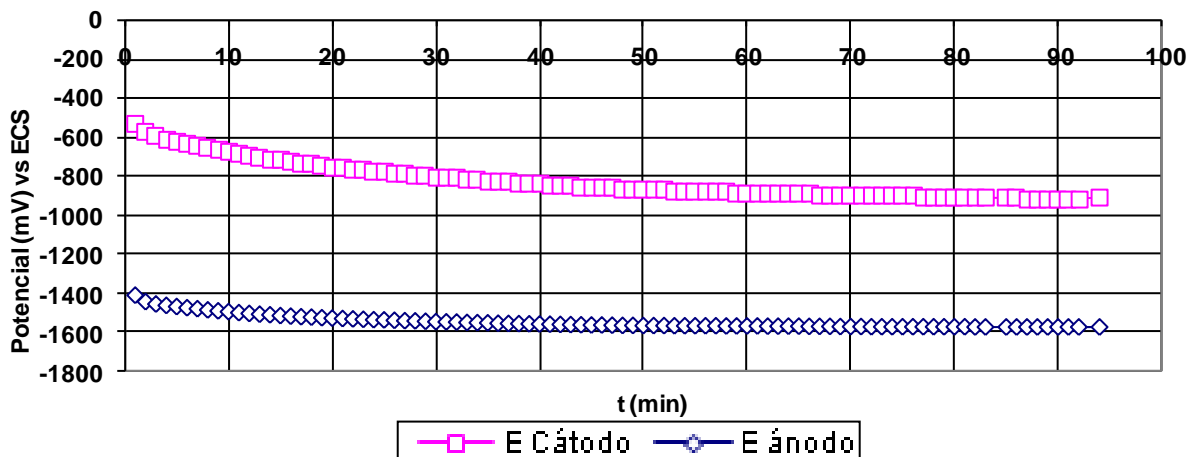


Figura 4.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

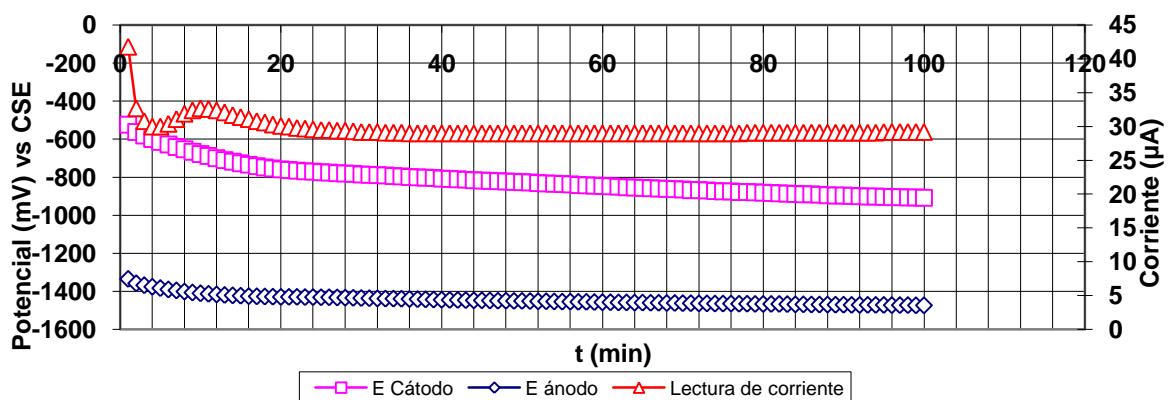


Figura 5.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

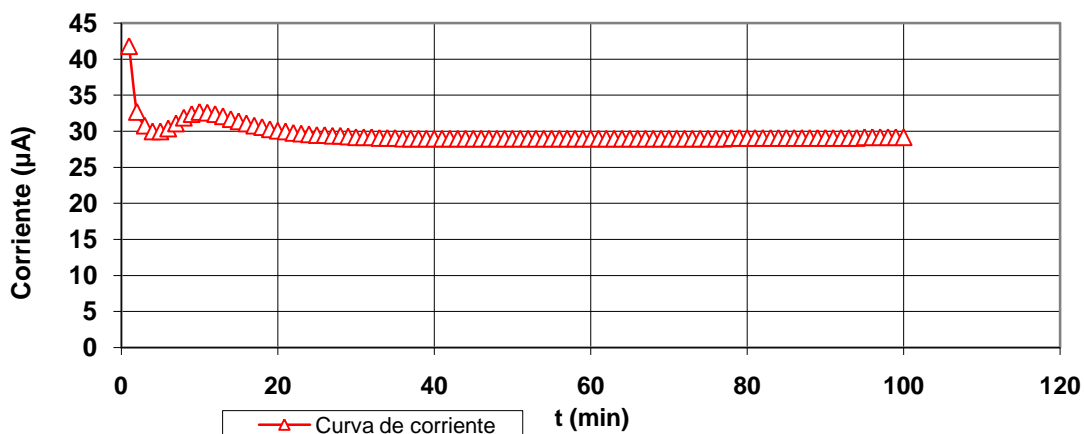


Figura 6.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

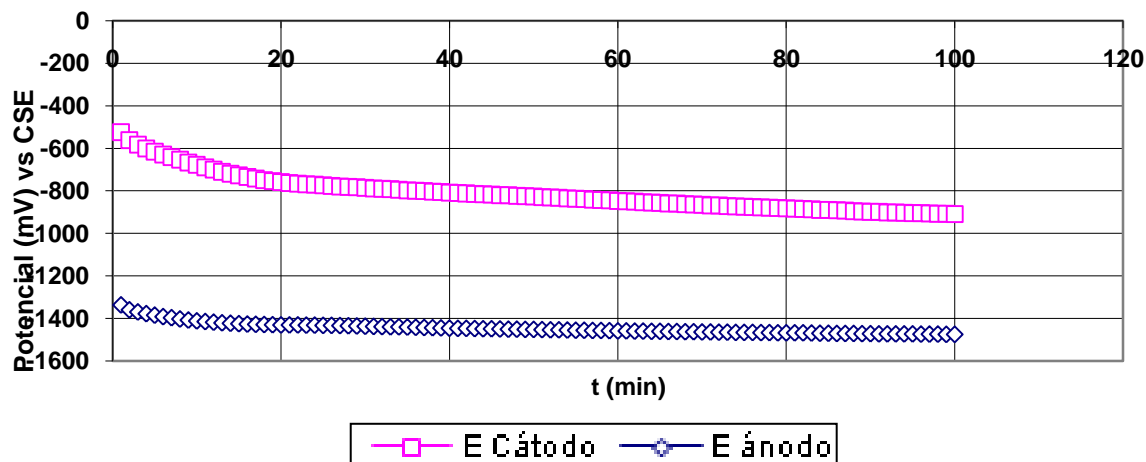


Figura 7.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

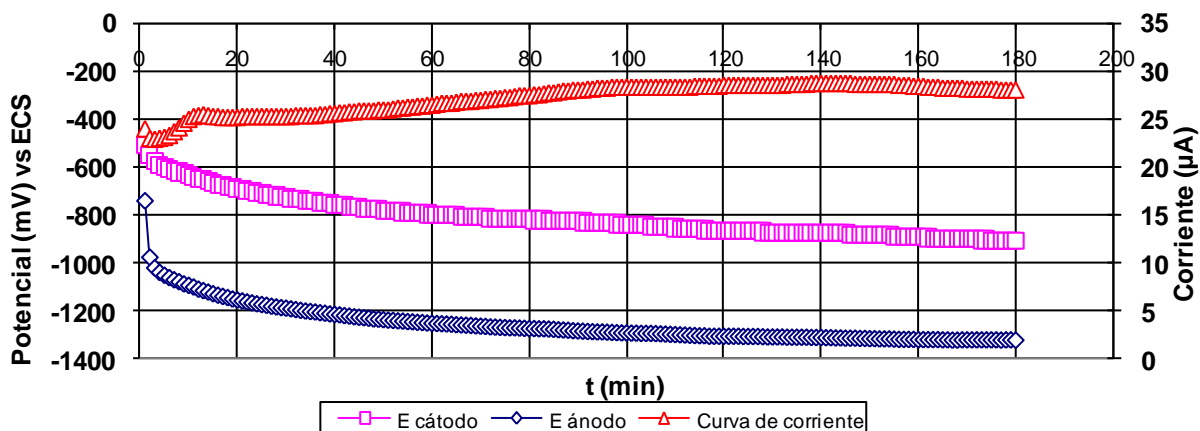


Figura 8.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

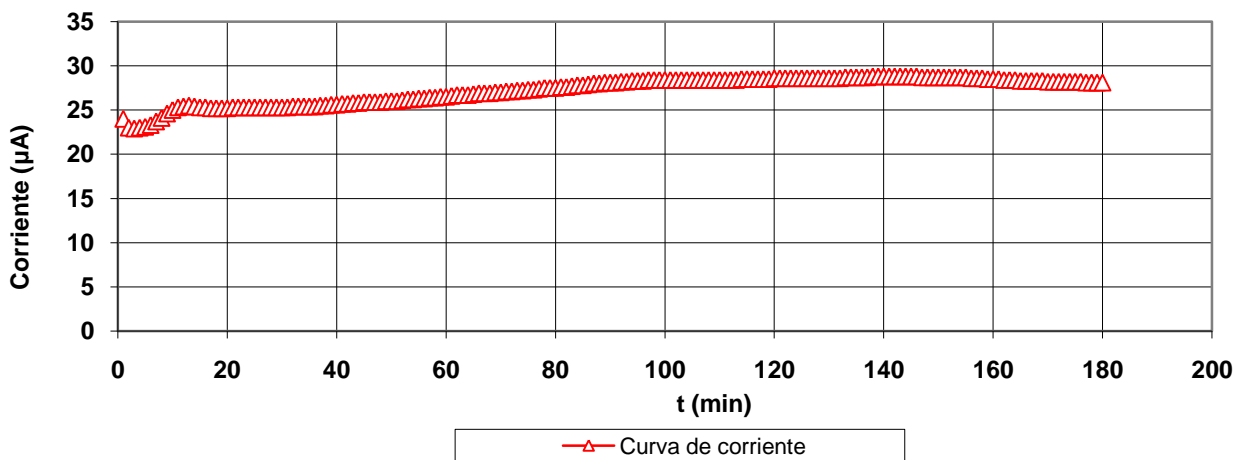


Figura 9.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO_4 -0.1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 146 ohm

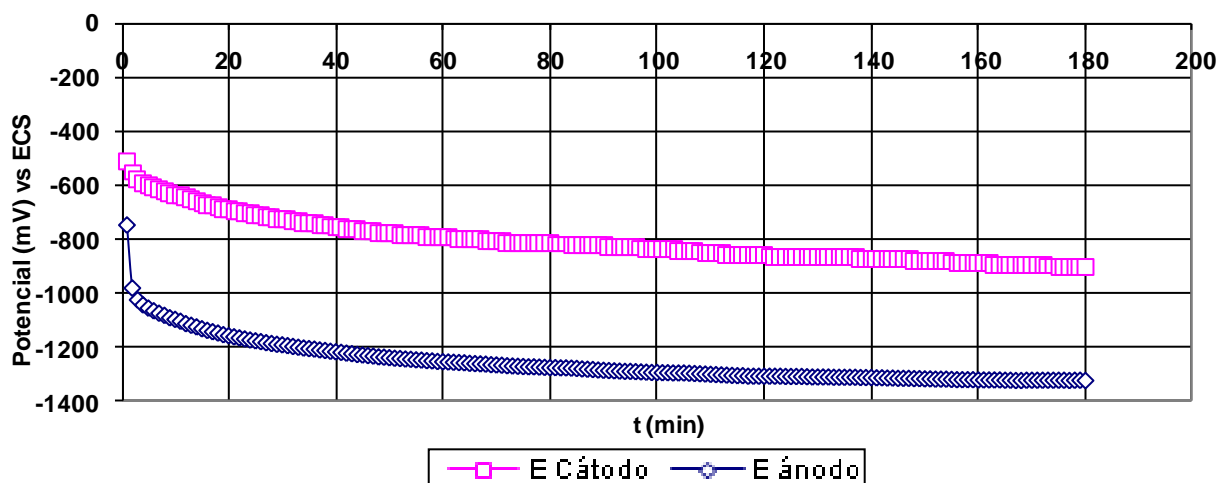


Figura 10.- Curvas de potencial y corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂,100 ohm

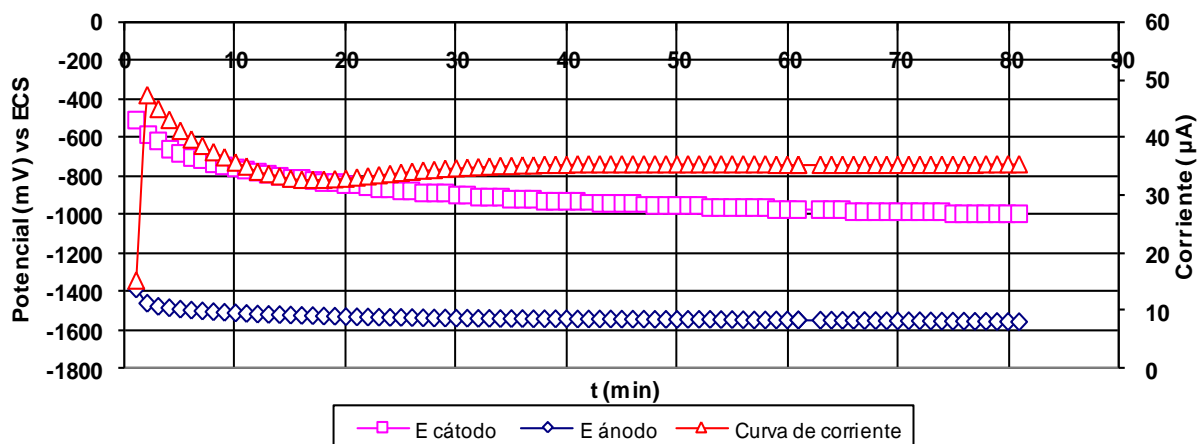


Figura 11.- Curvas de corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

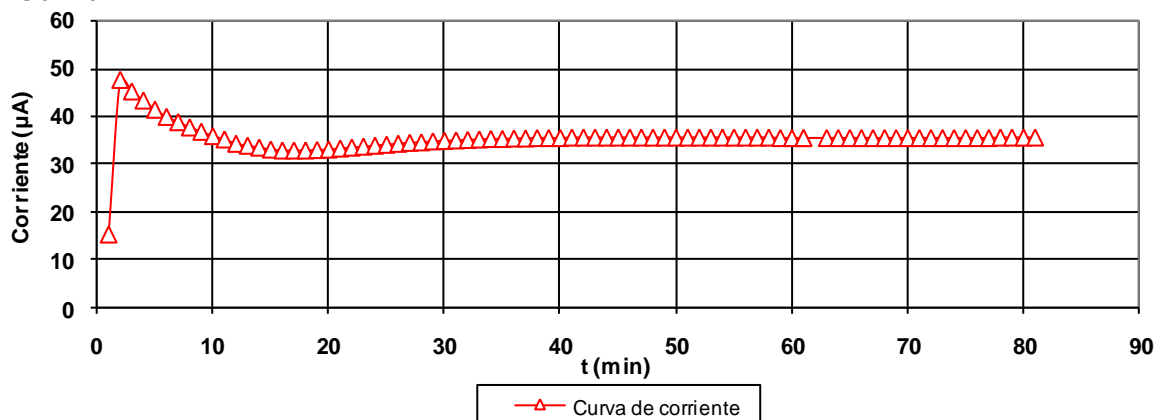


Figura 12.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

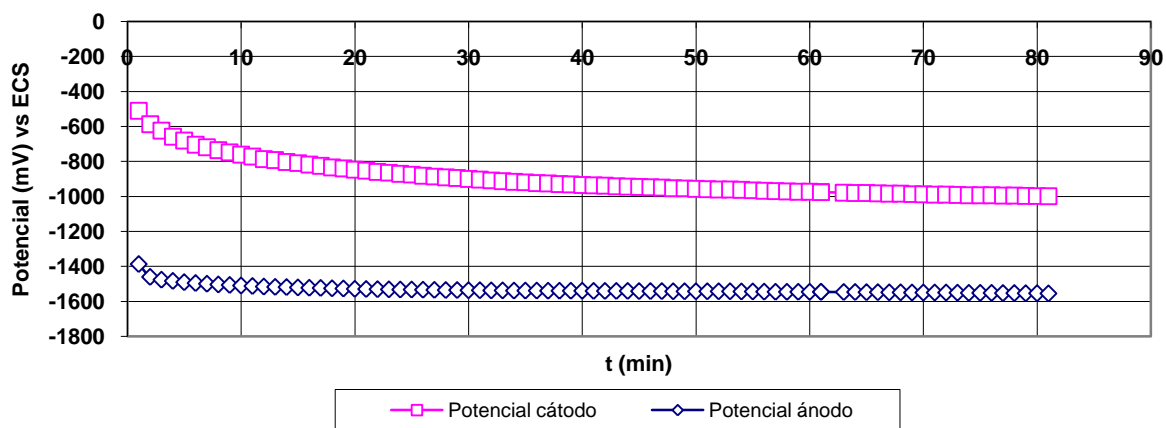


Figura 13.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

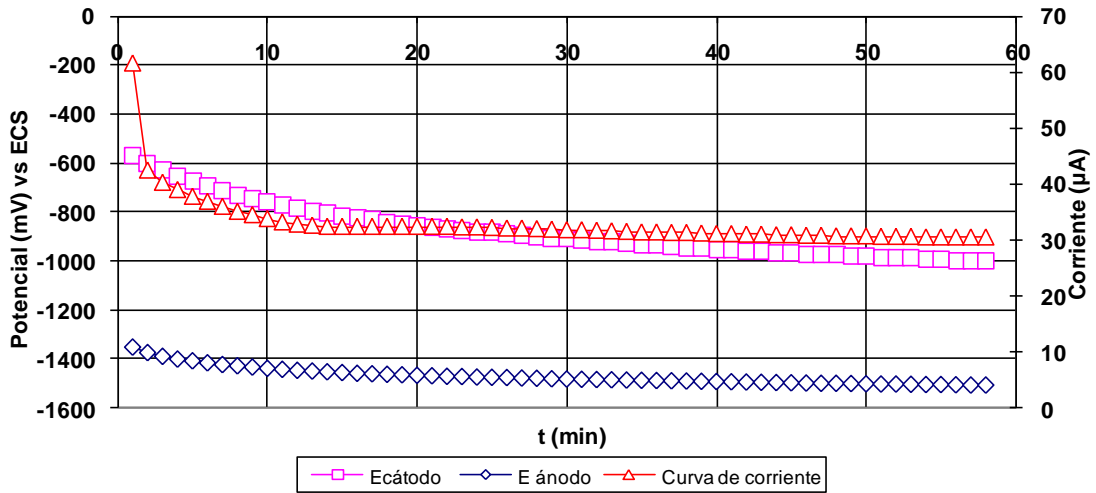


Figura 14.- Curvas de corriente vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

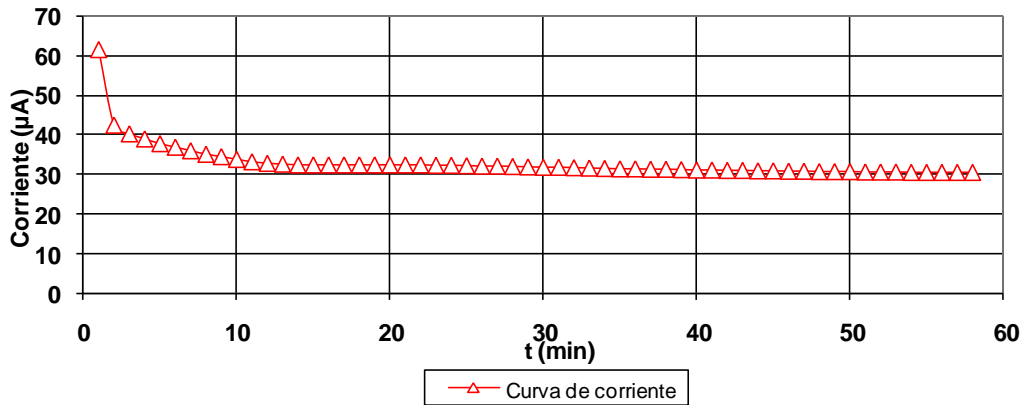


Figura 15.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm.

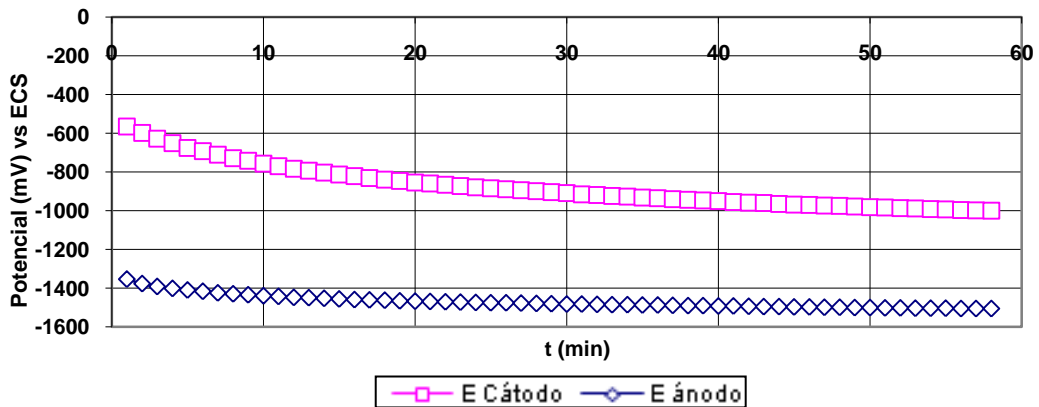


Figura 16.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

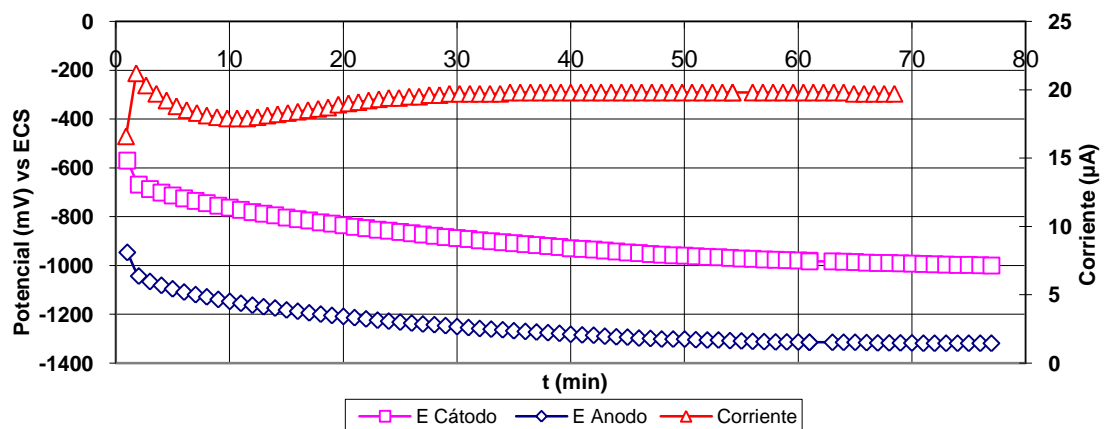


Figura 17.- Curvas de corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm

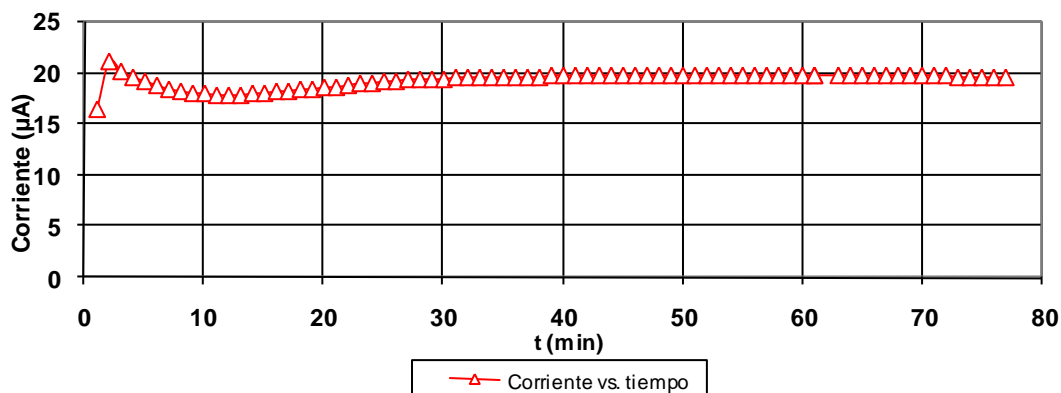


Figura 18.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 100 ohm.

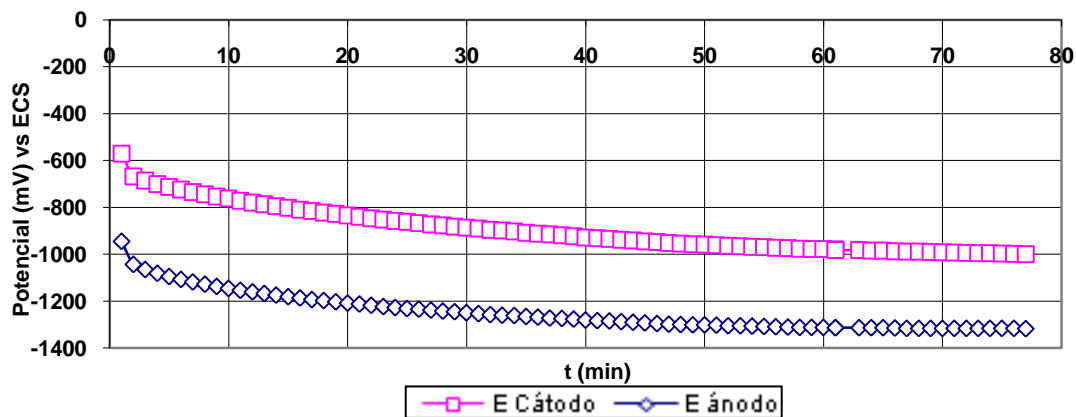


Figura 19.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

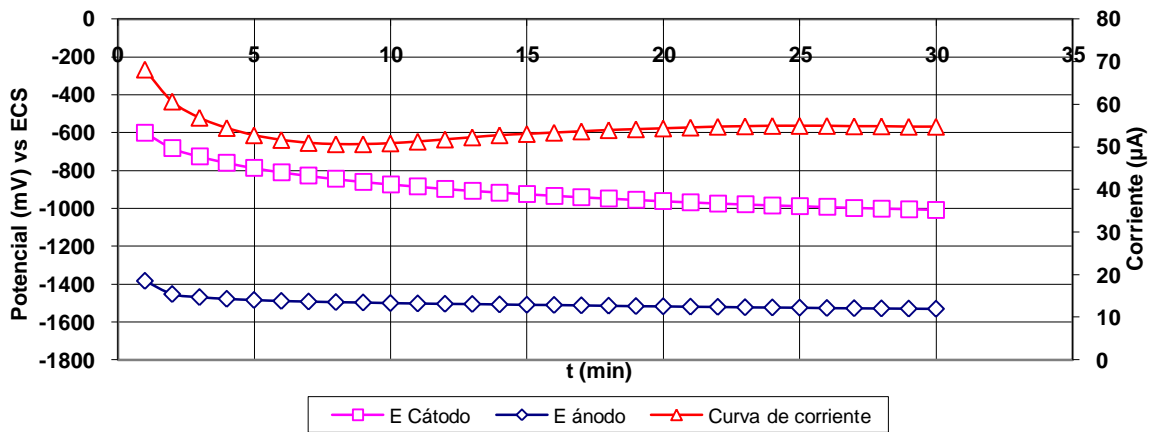


Figura 20.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

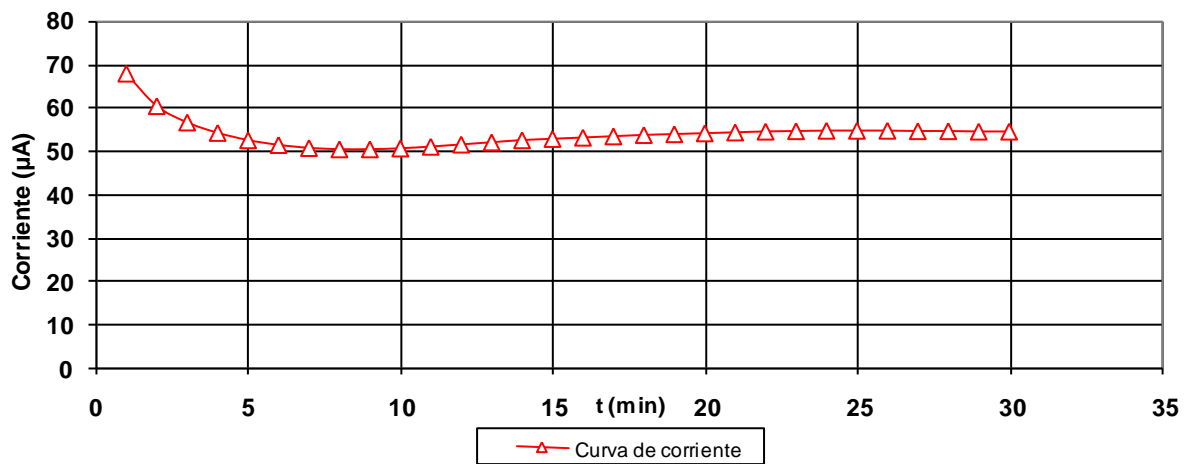


Figura 21.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 5 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

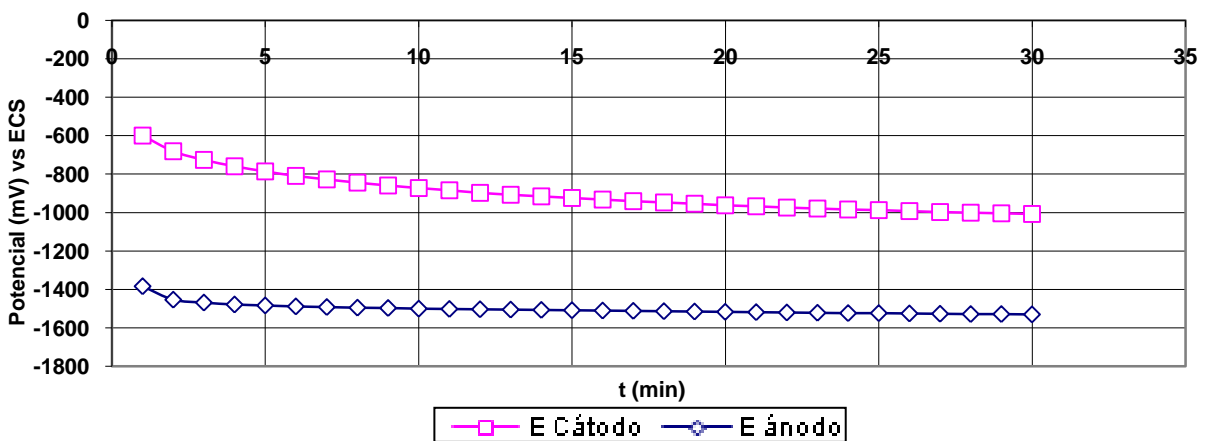


Figura 22.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

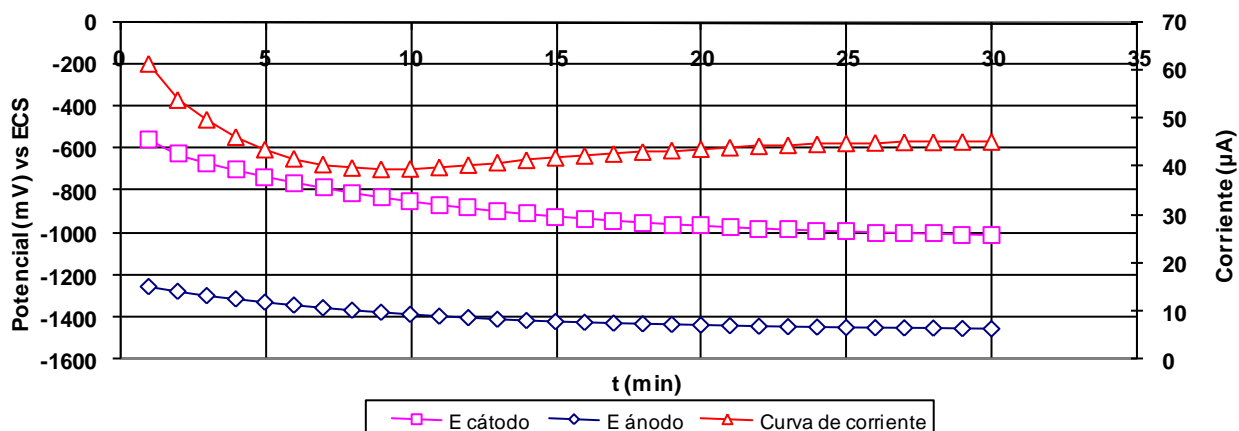


Figura 23.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

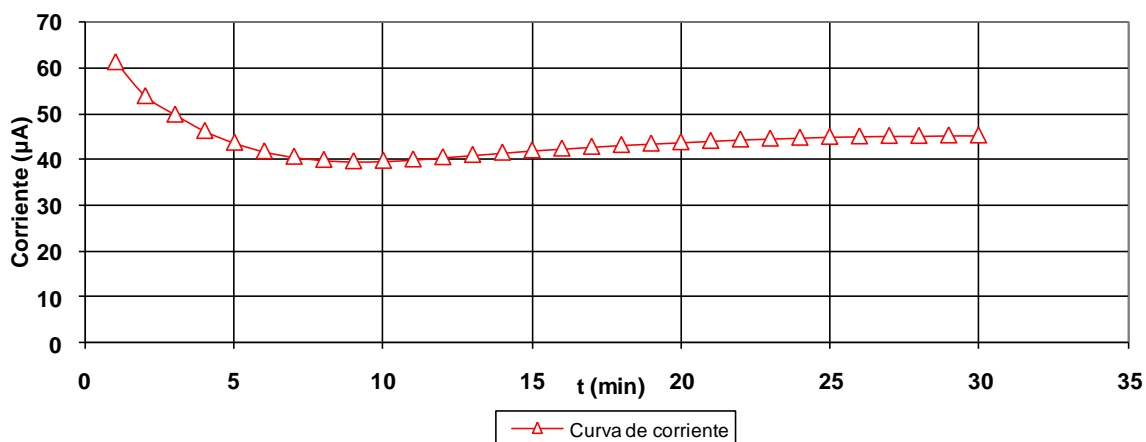


Figura 24.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

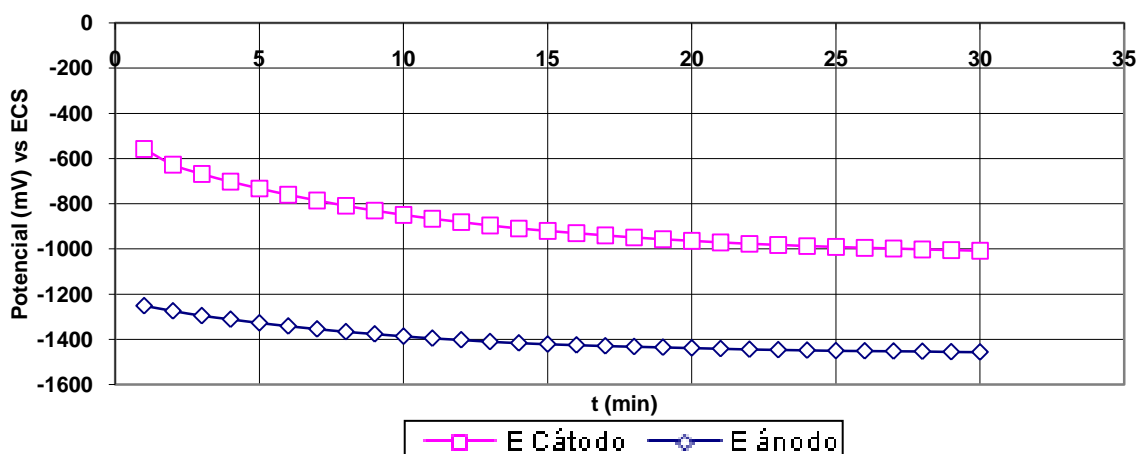


Figura 25.- Curvas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

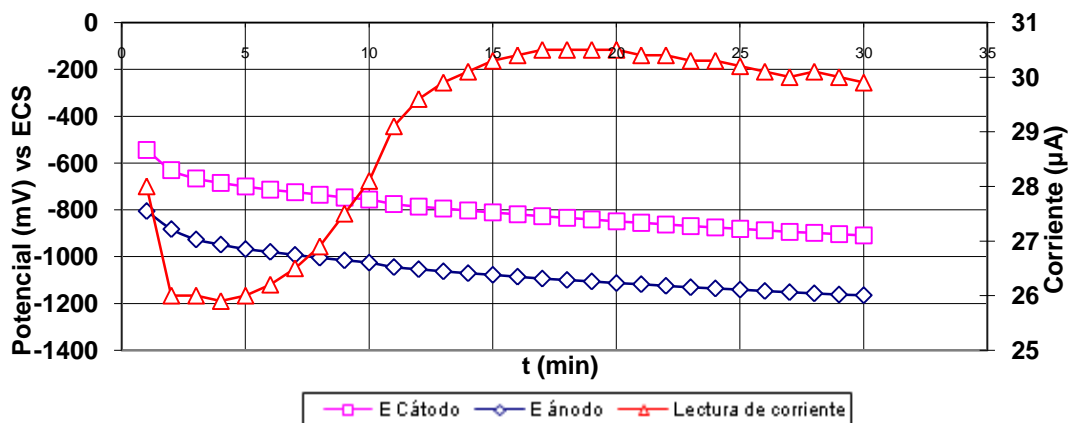


Figura 26.- Curva de corriente vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm

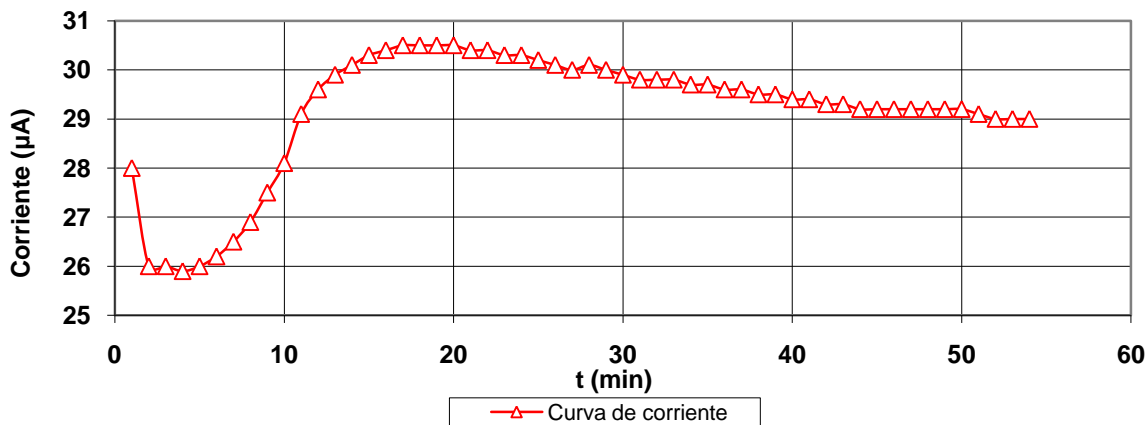
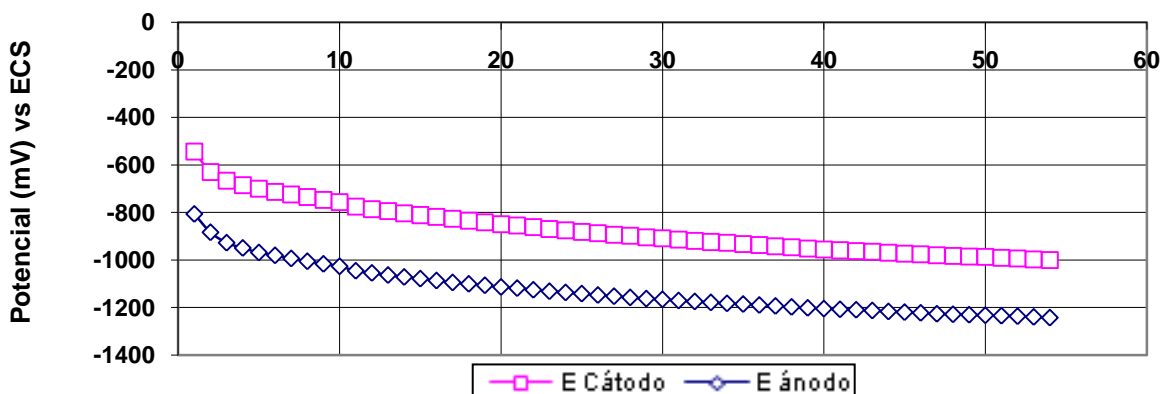


Figura 27.- Curvas de potencial vs. tiempo en una solución de 0.1 g CaSO₄-0.1 g Mg(OH)₂, 56.4 ohm.



Apéndice 2.- Artículo presentado en Corrosion 2009, Conference & Expo de NACE

LABORATORY CORROSION INVESTIGATION OF SOME CP CRITERIA

E. Lopez-Baltazar
Subgca. de Mantenimiento a Ductos y Vías de Acceso, Región Sur
PEMEX-PEP
Villahermosa, Tabasco, Mexico
elopezb@pep.pemex.com

J.Genesca
Departamento Ingenieria Metalurgica. Facultad Quimica. UNAM
Ciudad Universitaria. 04510 Mexico D.F.
genesca@unam.mx

ABSTRACT

Criteria for effective cathodic protection (CP) of steel structures presently in use are extremely important. Three primary criteria for CP of underground steel are listed in Section 6 of NACE Standard RP-01-69. An additional criterion, the E-log I curve is found in the original version of this Standard.

In this paper an assessment of the Tafel (E-log I curve) CP criterion is made based on the cathodic polarization curve of steel in simulated soil environment. The results are compared with the two most frequently used and accepted CP criteria, 100 mV polarization shift and -850 mV (CSE) with respect to the immediately adjacent soil. Metallic coupons have also been installed to corroborate the obtained results.

Although the applicability of E-log I criterion has been subject to considerable discussion it could be an interesting alternative for those underground structures where conventional means of assessment are difficult.

Keywords: cathodic protection, CP criteria, magnesium anode

INTRODUCTION

Mexican Oil and Gas Industry, MOGI, use large quantities of magnesium anodes in the cathodic protection of underground metallic structures. The most commonly used anodes weigh 9, 17, 32 and 48 pounds (4.08, 7.71, 14.51 and 21.77 Kg). Generally, the anodes are high potential magnesium alloy embedded in a package or chemical backfill. A principal advantage for utilization of magnesium anodes is that they not require an external power supply. This is of great importance to this industry, especially in isolated locations, where power supply is not available.

Magnesium anodes distribute current very efficiently. A magnesium anode that contains the correct chemical composition and is properly cast requires very little maintenance and virtually is never a cause of interference problems. Most important, high quality magnesium anodes have a history of continuous current delivery, throughout its full design life.

To design, operate and monitor a cathodic protection, CP, system it is important to measure its effectiveness against well established protection criteria. Since CP involves the depression of the structure potential and the supply of electrons, invariably most of the protection criteria are based on either potential or current.

Criteria for effective cathodic protection

The original NACE specification ¹ for buried utility pipelines proposed the following criteria for determining when a steel or cast iron structure is cathodically protected:

- A voltage of -0.85 V relative to a copper/ saturated copper sulfate electrode
- A negative (cathodic) voltage shift of at least 300 mV caused by the application of cathodic protection current
- A minimum negative (cathodic) voltage shift of 100 mV determined by interrupting the current and measuring the voltage decay
- A voltage at least as negative (cathodic) as that originally established at the Tafel segment of the E-log I curve, Figure 1.
- A net protective current from the electrolyte into the surface

All of the above criteria are currently in use, although the most common and most widely applicable criterion is the -0.85 V versus a copper/copper sulfate reference cell. The cathodic protection, CP, system should be capable of polarizing all parts of the buried pipeline to potentials more negative than -850 mV vs Cu/CuSO₄ electrode, CSE, and to maintain such potentials throughout the design life of the pipeline. These potentials are those which exist at the metal-to-environment interface, i.e. the polarized potentials.

From the basic electrochemical theory, a complete protection can be achieved if the structure is polarized to the reversible electrode potential of the anodic reaction. However, the determination of the reversible electrode potential by either calculation or experiment is impossible in environments of practical interest, since for most environments the ferrous ion concentration is not known and thermodynamics (the Nernst equation) cannot apply. Field experience has shown that in aerated soils mild steel was fully protected at a potential of -850 mV vs. Cu/CuSO₄ (-800 mV vs. Ag/AgCl/seawater, +250 mV vs. Zn/seawater and -780 mV vs. SCE). It is important to note that the values quoted for the protection potential refer to the potential difference between the structure and the reference electrode without extraneous effects such as IR drop or field interference.

An interesting alternative could be the potential break criterion, E-Log I or Tafel Criterion. This criterion is based on determining the cathodic polarization curve of the structure in the electrolyte to which it is exposed. It is assumed that a slope change occurs in the curve when the reversible potential of the anodic reaction is approached. The potential at which this slope change is observed has been associated with effective protection. The main difficulty with this method is that sometimes the curve is smooth and hence it is not easy to locate the change in the slope. Often lines are drawn from the two linear portions of the curve and their point of intersection is taken as the protection potential, Figure 1. The Tafel or E-Log I criterion is based on the fundamental principles of mixed potential theory².

A Tafel plot can be obtained by plotting the rate of cathodic reaction in terms of current as a function of the applied potential, Figure 1. When the cathodic reaction is under activation control, a linear relationship between potential and current is obtained as predicted by Tafel equation. Not all materials exhibit Tafel behavior over a wide potential range. Variations in the Tafel law behavior could be due to the fact that the reactive species, oxygen for example, cannot transport either away from or to the electrode fast enough to maintain the reaction rate. This process is called concentration polarization as it depends on concentration reaction control.

Where Tafel behavior begins, the corrosion rate is very low.

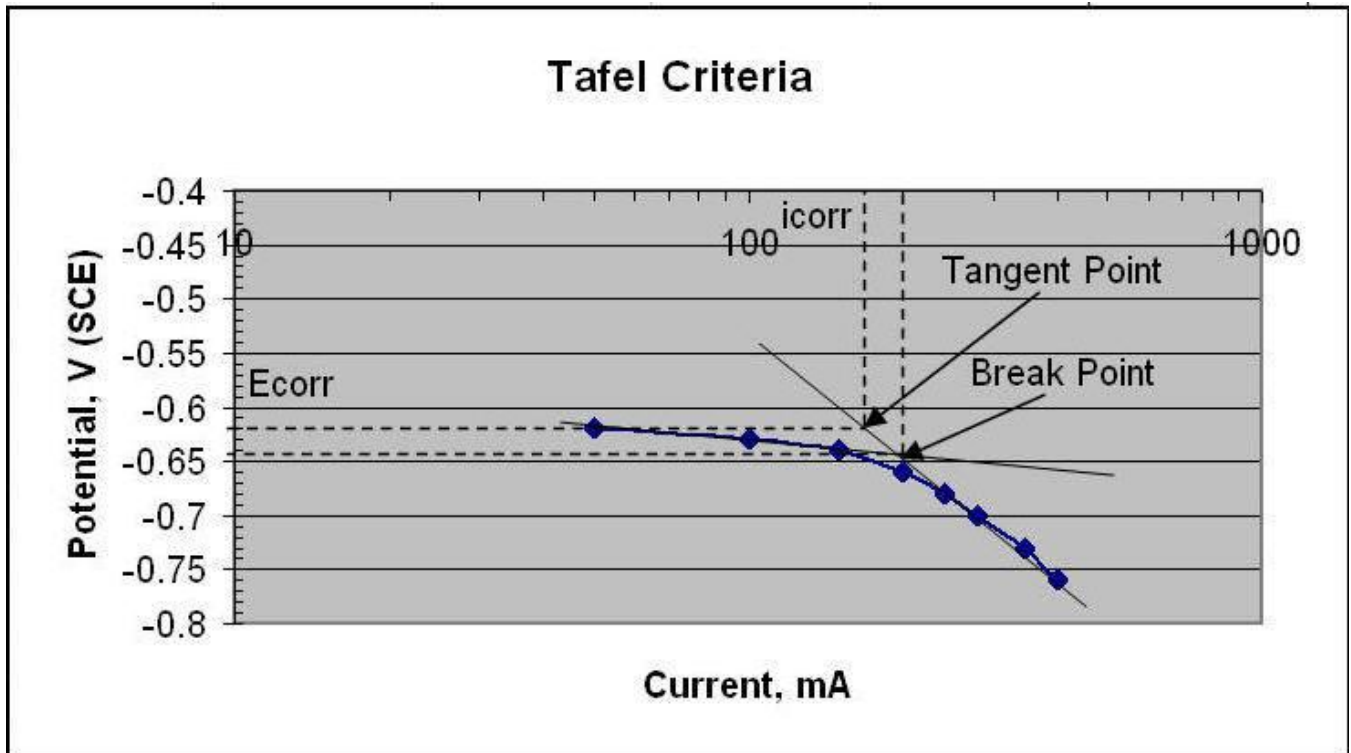


FIGURE 1 - Tafel polarization plot.

Tafel criterion is determined by polarization: the cathodic polarization to a potential where Tafel behavior is achieved. The protection current is determined from the bend in the current density vs. potential curve which can be obtained by a drainage test in the field or in the laboratory if feasible. A practical example is: Title 49 – Transportation. Chapter I. Research and Special Programs Administration. Department of Transportation. Part 192. Transportation of Natural and other Gas by Pipeline: Minimum Federal Safety Standards. Appendix D to Part 192-Criteria for Cathodic Protection and Determination of Measurements. I. Criteria for cathodic protection -- A. Steel, cast iron, and ductile iron structures: (4) A voltage at least as negative (cathodic) as that originally established at the beginning of the Tafel segment of the E-log I curve. This voltage must be measured in accordance with section IV of this appendix (which pointed out that negative (cathodic) voltage must be measured between the structure surface and a saturated copper-copper sulfate half cell contacting the electrolyte.

The Mexican Commission of Electricity (CFE) used the same CP criterion for the design of galvanic cathodic protection system of the foundation of electricity transmission towers

EXPERIMENTAL PROCEDURE

To obtain Tafel plots as shown in Figure 1 the following experimental arrangement has been used, Figure 2.

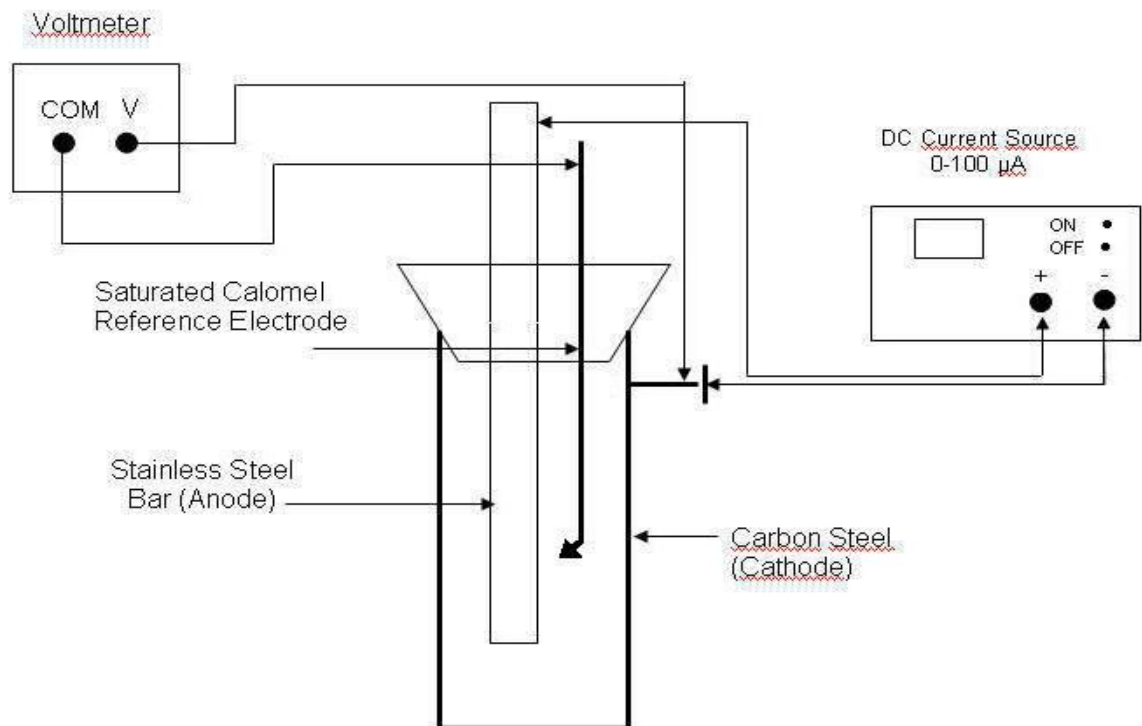


FIGURE 2 - Experimental set-up for Tafel plots

A commercial magnesium anode sample with an electrochemical efficiency of 42.91 % as determined by ASTM G 97 procedure ⁴(see Table 1) was used. Five cylindrical rods were machined from a commercial magnesium anode. Before each experiment, each Mg rod was wet polished with 600 SiC paper, rinsed with deionized water and degreased with acetone. Table 2 shows the chemical (elemental) composition of the anode, obtained by atomic absorption spectroscopy analysis. Magnesium fines produced during cutting and machining operations were dissolved in an aqueous solution of HCl and then analyzed by atomic absorption, AA.

TABLE 1

Relevant measured parameters for magnesium anodes samples

Sample	Measured A-h Kg ⁻¹ ASTM G 97 – 97 ⁴	Efficiency %
M1	828.5	37.56
M2	1054.0	47.80
M3	972.7	44.11
M4	956.8	43.39
M5	918.7	41.66

TABLE 2

Main chemical elements determined by atomic absorption analysis

Element	Reference (ASTM B843)	Commercial Mg Anode
Al	0.01 max	< 0.01
Cu	0.02 max	0.001
Fe	0.03 max	0.01
Mn	0.5 – 1.3	0.07
Ni	0.001 max	0.001
Others	0.3 max	
Zn		0.003
Mg	Balance (98.33)	99.1

The measurements have been performed in a soil simulated aqueous testing solution prepared according ASTM G 97 - 97 standard procedure ⁴. This solution had the following chemical composition: 5 g of reagent grade CaSO₄.5H₂O and 0.1 g of reagent grade Mg(OH)₂ to 1000 ml or reagent grade water. All experiments were carried out at 20°C and at the atmospheric pressure of Mexico City (0.7 bar). All testing solutions were prepared with Aldrich reagent grade chemicals.

The cathode was machined from commercial pipeline carbon steel, which chemical composition is given in Table 3.

TABLE 3

Chemical composition of the cathode test material (wt %)

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	Mo	V
0.060	0.54	0.018	0.008	0.013	0.020	0.020	0.030	0.006	0.004

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The design of a cathodic protection system involves many calculations whose results are dependent on structure and environment parameters. These parameters are connected to the properties of the interface metal/soil and are specific to the structure (alloy, surface state, coating, etc.) and the soil environment (salinity, dissolved oxygen, temperature, etc.)

The most common way to select current demand for a cathodic protection design consists in applying data available in the literature. An alternative way is to apply data collected in situ, in the actual environment in which the protected structure is deployed.

The reliability of a cathodic protection design depends to a large extent on the input parameters used in the design calculations. Some of the most important input parameters in these calculations are the electrochemical properties of the sacrificial anodes. The electrochemical efficiency of the anode material is used for weight (lifetime) calculations and the anode potential (driving voltage) is used to calculate the current output of the anodes.

Mexican Oil and Gas Industry, MOGI, has encountered a number of serious problems with magnesium anodes. These problems range from performance inconsistencies to highly active self-corrosion of the anodes while in storage awaiting installation. A serious consequence of a low quality magnesium anode is the reduced life of a cathodic protection installation. The resulting inconvenience and cost to MOGI is of substantial economic importance.

A significant problem existing today is that the quality control of the magnesium anode lots made in Mexico and abroad has presented an accelerated auto-corrosion and efficiency values inferior to those specified by the existing quality control standards.

These standards are based on the mass loss of magnesium test samples, immersed in a defined test environment, during a defined period of time and at a constant current. One method is described by the ASTM G-97-97 ⁴. The second method is described by the Mexican Standard NMX- K-109-1977 ⁵. The ASTM test method indicates an aqueous test environment made of saturated calcium sulfate – magnesium hydroxide, a testing current density of 0.039 mA cm⁻² and a testing time of 14 days.

The NMX test method indicates a test environment made of artificial seawater, a testing current density of 1.25 mA cm⁻² and a testing time between 96 and 120 hrs. Discrepancies

exist between the two standards does not permit MOGI to make a decision with respect to which method reflects closer the behavior in actual field service.

When designing a cathodic protection system using galvanic anodes, a value of current capacity, in A-hr/kg of anode material, is used as a basis. When the weight of these anodes does not provide the design current over the structure life, a substantial economic loss will result.

An interesting approach has been proposed by Hartt and Chen ⁶ to galvanic anode CP based upon experiments where the anode and cathode were coupled through an appropriately sized resistor, and the resultant data were evaluated according to the first principles-based relationship ⁷:

$$E_c = (R_t x A_c) i_c + E_a$$

where R_t is the net circuit resistance, E_c and E_a are the polarized cathode and anode potentials, respectively and i_c is the protective current.

It was shown that because R_t and E_a could be relatively constant in the case of steel in low resistivity environment, then by plotting E_c vs i_c a linear relationship can be expected ⁶. Taking into account that R_t

$$R_t = R_a + R_c + R_x$$

where R_a , R_c and R_x are the anode, cathode and external (metallic path) resistances, it is possible to change R_x values in such a way that $R_t \sim R_x$, the long-term or steady-state potential-vs-current density curve can be defined for a particular set of environmental conditions.

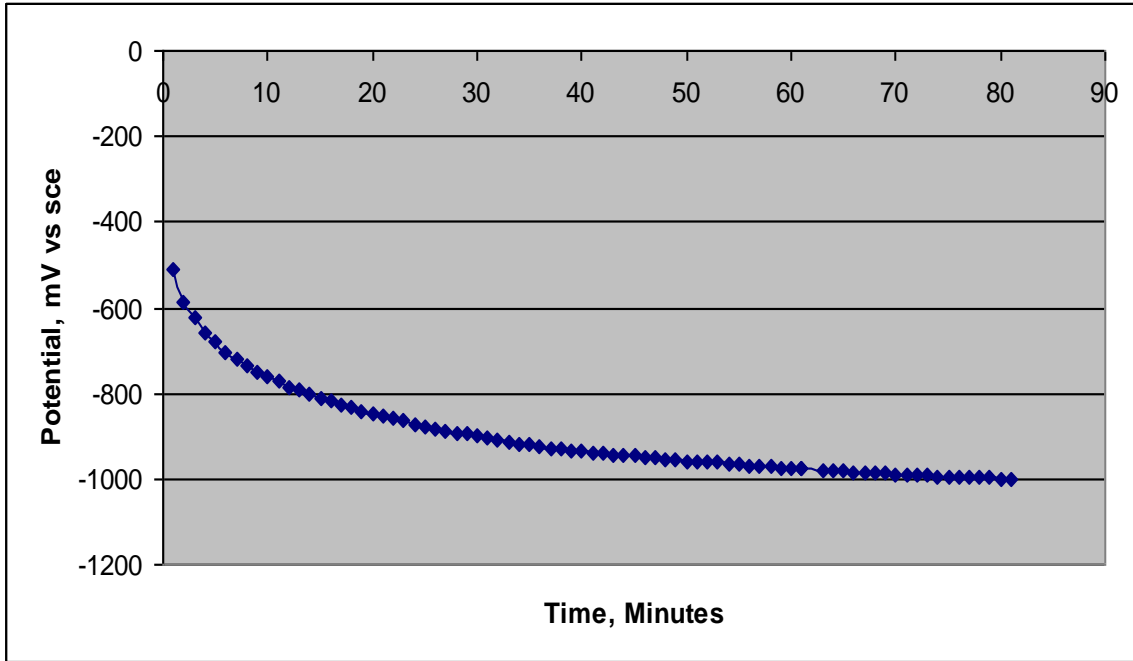


FIGURE 3 – Cathode potential, E_c , as a function of immersion time for steel-Mg anode couple in ASTM G 97 solution. $R_x = 100 \Omega$

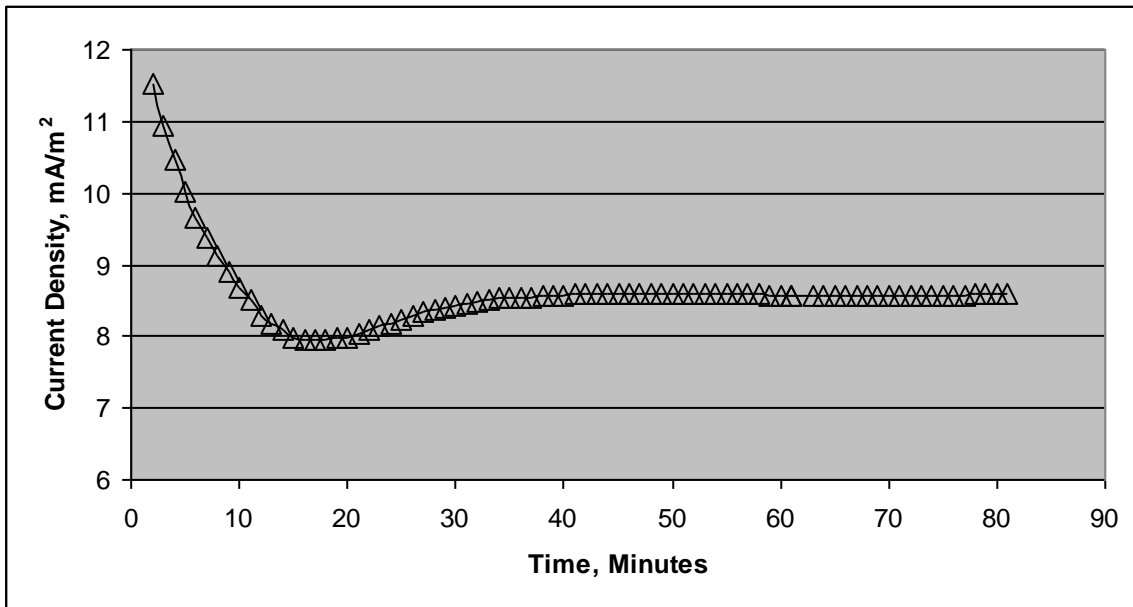


FIGURE 4 - Current, i_c , vs exposure time for steel – Mg anode couple in ASTM G 97 solution. External resistance: 100Ω

The initial decay in both E_c and i_c , Figures 3 and 4, reflects progressive control by oxygen concentration polarization. Figure 4 shows a typical current decay curve for this set of experiments performed in soil simulated solutions. As a consequence of deposits formed on the cathode steel surface the current decayed.

The current demand, Figure 4, shows a clear trend to achieve steady-state values, of approximately 8.5 mA/m^2 , after 40 min (external resistance of 100 ohms). During the first minutes, current density values are in the order of 11 mA/m^2 and then its value decrease because after 15 minutes, Figure 3, cathode potential achieved its CP protection potential value of -780 mV (sce) .

The application of some CP criteria on the cathodic polarization curve shown in Figure 5 produce the results presented in Table 4. It is interesting to note that the CP criterion of -780 mV (sce) suppose the higher current demand, as expected. But the region in the polarization curve, Figure 5, that corresponds to the protection potential, E_{prot} , shows a mass transport mechanism which is characterized by a diffusion limiting current density, corresponding to oxygen reduction reaction, and then subjected to the effect of flow, temperature, etc.

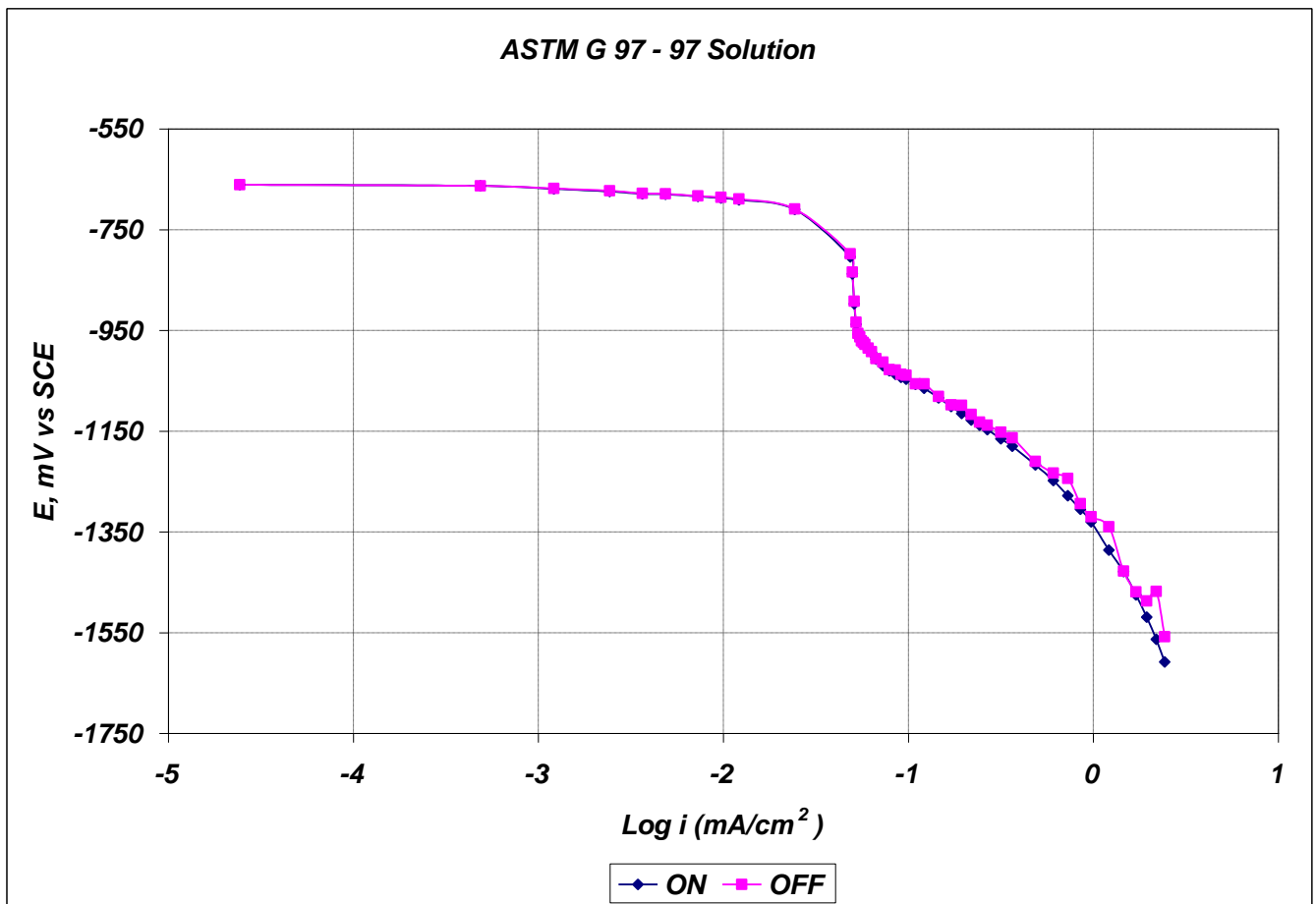


FIGURE 5 – Polarization Curve of Carbon Steel Cathode

Field or laboratory testing to establish CP current requirements to meet a potential criterion for cathodic protection are complicated by changes in temperature, changes in surface conditions and very important, changes in pH at the structure-to-electrolyte interface due to concentration polarization which occur over time. Tests give an indication of the potential and applied current magnitude at which Tafel behavior begins.

TABLE 4

Electrochemical parameters corresponding to several CP criteria obtained from cathodic polarization curve of Figure 5.

CP Criteria	Electrochemical Parameter	ASTM G 97 Solution 5 g CaSO ₄ + 0.1 g Mg(OH) ₂
E-Log I (Tafel)	Corrosion Potential, E _{corr} Current Demand	- 668 mV (sce) 0.050 mA
100 mV	Protection Cathodic Potential Current Demand	- 768 mV (sce) 1.58 mA
- 780 mV	Protection Cathodic Potential Current Demand	- 780 mV (sce) 2.06 mA

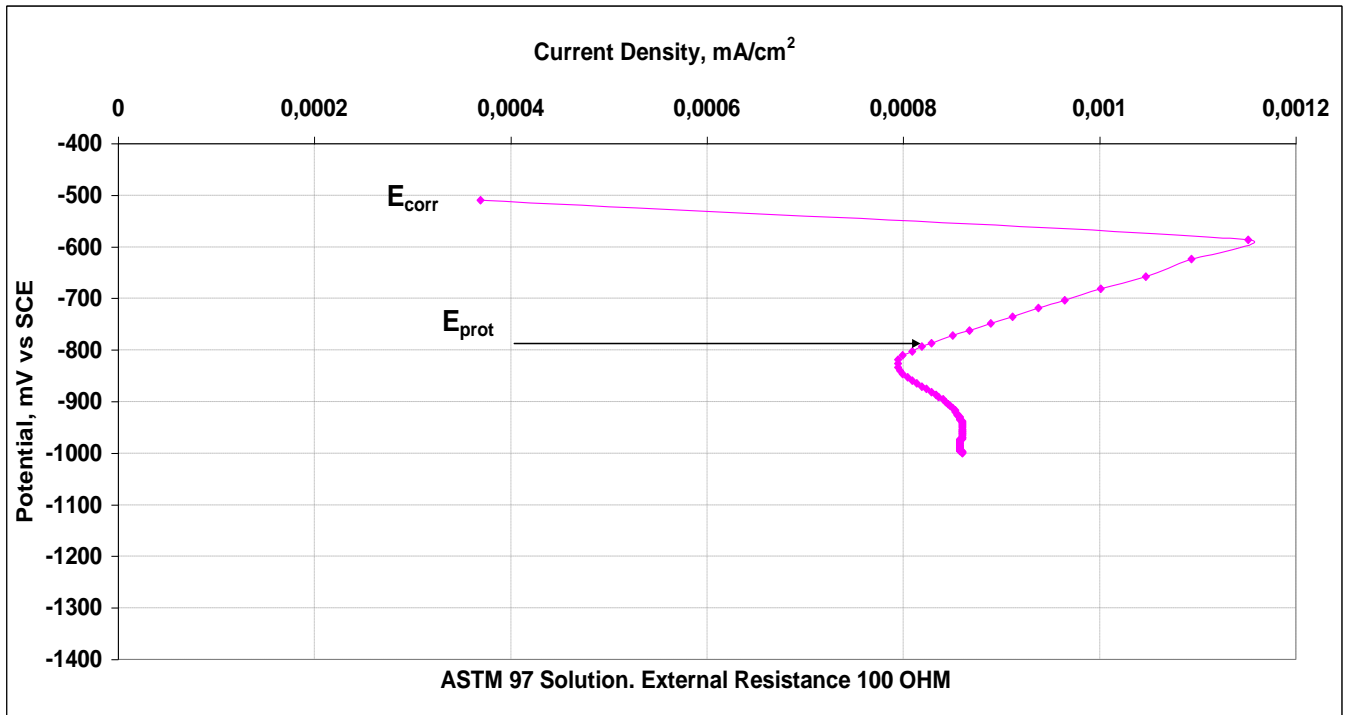


FIGURE 6 - Cathode potential, E_c , vs current density, i_c . ASTM 97 – 97 solution. External resistance 100 Ω .

Figure 6 shows experimental results obtained by plotting cathode potential, E_c as a function of protective current, i_c . As proposed previously by Wang et al.⁷ a linear relationship is obtained. As shown in Figure 6, i_c is maximum near - 600 mV (sce) and minimum near - 800 mV (sce). Such behavior could be a consequence of deposits that form in the range of the latter potential being particularly protective.

REFERENCES

1. NACE Standard RP0169 - 2002, "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems", (Houston, TX: NACE, 2002).
2. <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Kinetics/Kinetic-Data.htm>
3. CFE Standard NRF 041, "Esquemas Normalizados de Protección para Líneas de Transmisión" (Mexico D.F.: CFE, 2005).
4. ASTM G-97-97 (2007), "Standard Tests Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications", ASTM International. www.astm.org.
5. Mexican Standard NMX- K-109-1977, "Magnesium Anodes Used for Cathodic Protection", (Anodos De Magnesio Empleados En Protección Catódica) (Mexico D.F.: DGN, 1977).
6. W.H. Hartt and S. Chen, Corrosion 55 (1999): p. 596
7. W. Wang, W.H. Hartt and S. Chen, Corrosion 52 (1996): p. 419.