

**“ESTUDIO DE LOS NIVELES DE PROTECCION
CATODICA DE ACEROS API EN DIFERENTES MEDIOS”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA

I.I. DIEGO MENDOZA MORALES

TUTOR

DR. RAMIRO PEREZ CAMPOS

MEXICO, D.F. 2011



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo que me proporcionó el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) durante mis estudios de maestría.

Agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo brindado para la conclusión de la tesis.

Agradezco profundamente a todas las personas que me apoyaron durante la realización de este trabajo:

Dr. Ramiro Pérez Campos por ser mi Director de Tesis y proporcionarme su amistad y apoyo académico.

A los miembros del jurado por las correcciones finales: Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Julio Alberto Juárez Islas, Dr. José Reyes Gasga y Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas.

A los Miembros de mi Comité Tutorial: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y el Dr. Carlos González Rivera por su asesoramiento y correcciones en esta tesis.

M.C. Andrés Aguilar Negrete por su apoyo en el manejo de los equipos y en la redacción de esta tesis.

Dra. Socorro Valdez Rodríguez y Dra. Maura Casales Díaz, por su disposición al dejarme usar los equipos y el laboratorio de metalografía cuando fue necesario.

Al Dr. Egberto Bedolla Becerril por su apoyo y aprobación al usar el MEB, ubicado en el Inst. de Inv. Metalúrgicas en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por su apoyo en las cuestiones administrativas cuando fue necesario.

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme llevar a cabo este proyecto hasta su buen término y darme la oportunidad de llegar a este nivel académico.

A mi madre la Sra. Amalia Mendoza Morales por estar siempre a mi lado en las buenas y en las malas y por su apoyo económico y moral a lo largo de toda mi vida.

Al señor Lic. Victorino Trujillo Escobar por estar siempre al lado de la familia y ser un buen amigo mío.

A mi tía la Sra. Antonia Mendoza Morales cuyo fallecimiento nos consternó a todos a principios del 2010, y dejó una profunda huella en sus seres queridos.

A todos mis amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM) y la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (UAEM).

RESUMEN

La utilización de metales en la industria del transporte por ducto es primordial, ya que éstos poseen buena resistencia mecánica y tolerancia a altas temperaturas. Las tuberías metálicas enterradas y/o sumergidas en México son principalmente de aceros de baja aleación de especificaciones API (por ejemplo X-52 y X-65), los cuales muestran una microestructura ferrítica - perlítica.

El objetivo del presente trabajo, fue evaluar la efectividad de la protección catódica en muestras de acero API X-52 y API X-65 enterradas, usando para ello dos potenciales de protección catódica (-850 mV y -1100 mV vs electrodo saturado de Cu/CuSO₄), el primero de ellos recomendado por las norma NACE RP0169 y el segundo elegido porque se considera que un ducto está sobreprotegido catódicamente a potenciales más negativos que -1100 mV (CSE).

Para lograr lo anterior y para simular el comportamiento a la corrosión “in situ” de tuberías de acero API enterradas, fue que se decidió usar en los experimentos tierra de dos poblados ubicados en el estado de Veracruz, por los cuales pasan tuberías de PEMEX usadas en el transporte de hidrocarburos, estos dos poblados son Zapoapita y Encinar. En general se encontró que la sobreprotección catódica, puede disminuir la humedad del terreno que se encuentra junto a la muestra sobreprotegida y de esa manera producir cambios importantes en el perfil de resistividad del terreno.

Los resultados experimentales mostraron que la protección catódica fue menos eficiente en suelo ácido que en suelo básico, estos mismos resultados mostraron que las muestras que menos se corroyeron fueron aquellas sobreprotegidas catódicamente. Se encontró una relación inversa entre el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión, esta relación inversa es demostrada usando un modelo matemático de regresión lineal y se puede explicar por cambios en la resistividad y en el contenido de oxígeno atmosférico.

OBJETIVOS

- 1) Evaluar la efectividad de la protección catódica en muestras de acero API X-52 y API X-65 enterradas, usando para ello dos potenciales de protección catódica.
- 2) Evaluar los efectos secundarios de la sobreprotección catódica en muestras de acero API enterradas, usando un potencial de protección de -1100 mV (CSE).
- 3) Determinar cómo afectan determinadas variables como la acidez, la resistividad y el contenido de humedad al proceso de corrosión con o sin protección catódica.
- 4) Determinar la relación existente entre el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión instantánea de las muestras de acero API enterradas.
- 5) Analizar los productos de corrosión obtenidos al enterrar las muestras de acero en el suelo, así como la posible presencia de otras sustancias en la costra de corrosión.
- 6) Analizar la conveniencia de usar el método de extrapolación de Tafel, para medir la velocidad de corrosión instantánea en muestras de acero enterradas.

INDICE GENERAL

	Página
1 Introducción	1
1.1 Corrosión y electroquímica	1
1.2 Tipos de celdas de corrosión	2
1.2.1 Celdas galvánicas	2
1.2.2 Celdas de concentración	3
1.2.3 Celdas de esfuerzo	5
1.3 Polarización electroquímica	5
1.3.1 La ecuación de Butler-Volmer	6
1.3.2 La teoría del potencial mixto	7
1.3.3 La relación de Tafel	8
1.4 El método de la resistencia a la polarización	9
1.5 Las leyes de Faraday	10
1.6 Protección catódica	11
1.7 Criterios de protección catódica más comunes	13
1.7.1 Un potencial igual o más negativo que -850 mV (CSE)	14
1.7.2 Un potencial polarizado igual o más negativo que -850 mV (CSE)	15
1.7.3 Un mínimo de polarización de 100 mV	16
1.8 El criterio $E \log i$	17
1.9 Suelos	19
1.9.1 Propiedades químicas	20
1.9.2 Propiedades físicas	21
1.10 Corrosión en suelo	22
1.11 Aceros microaleados	25
2 Procedimiento Experimental	26
2.1 Composición de los aceros API X-52 y API X-65	26

2.2 Preparación de los especímenes	27
2.3 Entierro de los especímenes en el suelo	29
2.4 Control de la humedad de las muestras de suelo	32
2.5 Protección catódica de los especímenes de acero API	33
2.6 Curvas de polarización de los especímenes de acero API	35
2.7 Medición de la pérdida y ganancia en masa de los especímenes	36
2.8 Medición del pH de las muestras de suelo	38
2.9 Medición de la resistividad de las muestras de suelo	38
2.10 Observación de los especímenes en el MO y en el MEB	40
3 Resultados Experimentales y Discusión	41
3.1 Microestructura de los aceros API X-52 y API X-65	41
3.2 Composición aproximada de las tierras de Zapoapita y Encinar	43
3.3 Resistividad y pH de las muestras de suelo	45
3.4 Curvas de polarización obtenidas experimentalmente	47
3.5 Experimentos con acero API X-52 en tierra húmeda de Zapoapita	50
3.6 Experimentos con acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar	53
3.7 Experimentos con acero API X-65 en tierra húmeda de Zapoapita	55
3.8 Experimentos con acero API X-65 en tierra húmeda de Encinar	58
3.9 Experimento con acero API X-65 en tierra seca de Encinar	60
3.10 Relación entre la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión	62
3.11 Pérdida y ganancia en peso de los aceros API X-52 y API X-65	65
3.12 Análisis de la costra de corrosión	67
4 Conclusiones	72
Bibliografía	73
Indice de Figuras	76
Indice de Tablas	77

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Corrosión y electroquímica.

Se entiende por corrosión la degradación o daño superficial de un material o metal al entrar en contacto con un medio agresivo¹, dando por resultado un material menos útil que el material o metal de partida. La corrosión metálica puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química, por esto mismo, debe ser regida por las leyes de la física y la química.



Figura 1.1. Proceso de corrosión

La corrosión a temperatura ambiente de estructuras metálicas es un proceso electroquímico en el cual tiene lugar un flujo de iones y electrones, el flujo de electrones se dá del ánodo al cátodo y debido a éso la pérdida de metal (corrosión) tiene lugar en el ánodo, mientras que el flujo de iones se lleva a cabo en el electrolito. La corrosión electroquímica tiene lugar dentro de una celda de corrosión la cual consta de cuatro partes, con que una de las cuatro partes falle o no esté presente es más que suficiente para inhibir la formación de la celda y detener el proceso de corrosión, estas partes son²:

- ánodo: Cede electrones hacia el circuito y se corroe.
- Cátodo: Recibe electrones del circuito a través de una reacción química o catódica.
- Electrolito: Está en contacto con el ánodo y el cátodo, debe de ser conductor para cerrar el circuito.
- Conexión o camino metálico: El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, para permitir el flujo de electrones del ánodo al cátodo.

En la mayoría de los casos, el electrolito será la humedad del medio ambiente³, para que esta humedad este presente es necesaria una temperatura adecuada que permita la existencia de agua líquida. Temperaturas muy altas o muy bajas inhiben por tanto la corrosión electroquímica, pero no impiden la existencia de otros tipos de corrosión, como la corrosión química, la cual puede suceder a temperaturas altas donde no hay presencia de agua líquida.

En la superficie de un metal corroyéndose se encuentran al mismo tiempo miles de celdas de corrosión microscópicas con sus respectivos ánodos y cátodos, las reacciones de oxidación y reducción más comunes que se presentan en los procesos de corrosión se muestran a continuación:

Anodo (Oxidación)



Cátodo (Reducción)



1.2 Tipos de celdas de corrosión.

Hay distintos tipos de celdas de corrosión, algunas de las cuales son:

- a) Celdas galvánicas
- b) Celdas de concentración
- c) Celdas de esfuerzo

1.2.1 Celdas galvánicas

La celda galvánica puede tener un ánodo y un cátodo de diferentes metales en un electrolito común, o un ánodo o un cátodo del mismo metal pero en condiciones diferentes compartiendo un electrolito común. En el primer caso una muestra de acero y una de cobre sumergidas en una solución representan una celda galvánica, el metal más noble que es el cobre actúa como el cátodo y el más activo que es el hierro actúa como el ánodo².

Un buen ejemplo del segundo caso lo representa la microestructura del acero, en ésta existen dos fases distintas, una fase rica en hierro llamada ferrita, y otra fase que contiene carburos de hierro en una matriz de ferrita que se denomina perlita, puesto que existen dos fases diferentes y ambas son conductoras, es posible formar un par galvánico con la presencia de un electrolito⁴.

El electrolito lo constituirá la humedad que existe en el medio ambiente. La humedad acumulará y concentrará ciertos elementos e impurezas que están presentes en el medio ambiente, tales como el oxígeno, carbonatos, hidrógeno, cloruros, etc., dando como resultado una solución conductora y agresiva. Así, la celda de corrosión queda constituida y la misma pieza metálica que se corroe forma la conexión metálica. La ferrita es siempre más anódica (activa) que la fase perlítica (noble) y como resultado la corrosión se producirá a nivel de microceldas generalmente a lo largo de los granos de ferrita⁴.

1.2.2 Celdas de concentración.

Son celdas en las cuales el ánodo y el cátodo son de un mismo material sumergido en un electrolito heterogéneo. Algunas celdas de concentración comunes que se presentan en tuberías enterradas en suelo son las siguientes:

- a) Celdas por concentración de oxígeno.
- b) Celdas por contenido de humedad
- c) Celdas por diferencia en el pH.

Celdas por concentración de oxígeno

El oxígeno es el despolarizante catódico más común, el oxígeno puede mantener y promover una reacción catódica, las superficies en contacto con partes del electrolito que contienen mayor concentración de oxígeno actuarán como cátodos, debido a ésto, el potencial de corrosión de un ducto que se encuentra cerca de la superficie será más positivo que el potencial de corrosión de un ducto enterrado varios metros bajo tierra, lo anterior se explica por la mayor disponibilidad de oxígeno cerca de la superficie⁵.

Además de lo anterior, el mal entierro de una tubería puede crear celdas de corrosión, ya que al excavar una zanja y rellenarla con el suelo perturbado se crean diferencias de densidad en el suelo, el suelo perturbado es menos denso que el no perturbado y por tanto cualquier tramo de la tubería en contacto con él disfrutara de una mayor disponibilidad de oxígeno y se convertirá en una zona catódica. Esto explica porque la mayor parte de la corrosión en tuberías, ocurre en la parte inferior de los caños que funcionan como ánodos.

Cuando el metal enterrado pasa por debajo de superficies pavimentadas como una calle o una escuela, la porción de la tubería que pasa debajo del pavimento, tiene menos acceso al oxígeno atmosférico y forma una celda de concentración por oxígeno, en la cual esta porción de tubería se convierte en el ánodo⁶, ésto puede verse en la figura 1.2.



Figura 1.2. Ejemplo de celda de concentración de oxígeno

Celdas por concentración de humedad

La cantidad de humedad es una variable que cambia dos propiedades del suelo, una de ellas es la resistividad y la otra la cantidad de oxígeno que puede llegar a la interface metal/electrolito, el exceso de humedad impide la llegada de oxígeno a la interface, mientras que la ausencia de humedad hace más fácil la llegada del oxígeno atmosférico a la interface⁵, ésto provoca que las regiones del ducto cerca del suelo húmedo se vuelvan ánodos, mientras que las regiones cerca del suelo seco se vuelvan cátodos. A este respecto y como consecuencia lógica de lo anterior, sucede que en suelos húmedos el potencial de corrosión es más negativo que en suelos secos debido a la poca disponibilidad de oxígeno, se ha llegado a encontrar que la diferencia de potencial entre dos muestras del mismo acero, una sumergida en tierra seca y la otra en tierra húmeda puede llegar a ser hasta de 900 mV⁷.

Este factor también explica en parte el porqué la mayor parte de la corrosión ocurre en la parte inferior de las tuberías, ya que la humedad a una cierta profundidad tiende a conservarse, aún cuando en la superficie el calor del sol la esté evaporando, también se ve este fenómeno claramente en los cambios de potencial de corrosión que sufre un tramo de tubería al transcurrir las estaciones del año, si se hiciera una gráfica se encontraría que en la estación de lluvias los potenciales se volverían más negativos, mientras que en la estación de secas se volverían más positivos⁵.

Celdas por diferencia en el pH.

Teóricamente el potencial de una estructura enterrada varía en 60 mV por cada unidad de pH. Por ejemplo el potencial de corrosión de un metal ($E_{\text{corrosión}}$) puede ser de -500 mV en un medio con un pH de 7, pero el valor de $E_{\text{corrosión}}$ será -560 mV a un pH de 8. Esto puede conducir a celdas de concentración causadas por diferencias en el pH del medio. La

sobreprotección catódica produce un exceso de iones OH^- en el medio que se encuentra alrededor de la tubería, lo cual tendría como resultado un aumento del pH y por tanto afectaría el potencial de corrosión de la estructura metálica, haciéndolo en teoría más negativo⁶.

1.2.3 Celdas de esfuerzo.

Estas se desarrollan cuando un metal contiene regiones con esfuerzos locales diferentes, las regiones sometidas a más altos esfuerzos actúan como ánodos en relación con aquellas que están sometidas a esfuerzos menores. Las regiones con un tamaño de grano más fino y que por tanto tienen una densidad más elevada de límites de grano, resultan anódicas en relación con las regiones de granos gruesos del mismo material. Las áreas severamente trabajadas en frío son anódicas en relación con las que sufrieron menos trabajo.

1.3 Polarización electroquímica.

La polarización electroquímica es el desplazamiento de un potencial de reposo hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica, a este cambio de potencial se le llama sobrepotencial (η) y se define como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{reposo}} \quad (1)$$

En un ánodo el valor del sobrepotencial será positivo, mientras que en un cátodo será negativo, en términos sencillos una curva de polarización es aquella que muestra la relación existente entre el potencial aplicado y el flujo de corriente eléctrica.

Sobre la superficie de un metal corroyéndose se llevan a cabo reacciones catódicas y anódicas, estas reacciones son consumadas a través de varias etapas, la etapa más lenta determinará la velocidad global de todo el proceso de corrosión, pudiendo ubicarse en el cátodo o en el ánodo, hay control por activación cuando la etapa más lenta corresponde a la transferencia de carga que se da en la interface metal-electrolito, cuando la etapa más lenta corresponde a un proceso difusivo, entonces hay control por difusión^{4, 8}, la situación intermedia se conoce como control mixto.

1.3.1 La ecuación de Butler-Volmer.

Esta ecuación es válida cuando las reacciones que se dan en la interface metal-electrolito están controladas por transferencia de carga, un buen ejemplo es una barra de cobre introducida en una solución de sus propios iones, ésta no sufre de corrosión, pero en la superficie del cobre existen simultáneamente zonas anódicas y catódicas de tamaño microscópico, en las cuales se llevan a cabo las siguientes reacciones parciales⁴:



El que el cobre no se diluya, se debe a que la cantidad de átomos de Cu que son oxidados, es igual a la cantidad de iones Cu^{2+} que son reducidos, en electroquímica a este flujo de electrones que son generados en la reacción de oxidación y debe ser igual al flujo de electrones que son consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio (i_0)⁴.

El potencial al cual sucede este equilibrio dinámico, se le conoce como el potencial de equilibrio ($E_{\text{equilibrio}}$) y puede ser determinado mediante la ecuación de Nernst, en este caso el sobrepotencial estaría definido con respecto al potencial de equilibrio y por tanto se tiene que $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$. Para un metal sumergido en una solución de sus propios iones, es posible expresar la relación entre el sobrepotencial aplicado (η) y la densidad de corriente neta (i_{neto}) mediante la ecuación de Butler-Volmer²:

$$i_{\text{neto}} = i_{\text{anódico}} - |i_{\text{catódico}}| = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2)$$

Cuando el sobrepotencial se iguala a cero ($\eta=0$) en esta ecuación la densidad de corriente neta es igual a cero ($i_{\text{neto}}=0$), sin embargo, a nivel microscópico hay un equilibrio dinámico y las velocidades de oxidación y reducción son iguales a la densidad de corriente de intercambio ($i_{\text{anódico}} = |i_{\text{catódico}}| = i_0$).

Cuando el sobrepotencial es mayor a cero ($\eta>0$), el sistema en su totalidad se comporta como un ánodo, mientras que si el sobrepotencial es menor a cero ($\eta<0$), el sistema entero de comporta como un cátodo. Esta ecuación puede usarse en otras sustancias que no sean metales, como puede ser el caso de hidrógeno gaseoso burbujeando en una solución de sus propios iones.

1.3.2 La teoría del potencial mixto.

La teoría del potencial mixto es usada para predecir la velocidad de corrosión de metales y aleaciones en un determinado ambiente y sus dos principales postulados son²:

- En la interface metal-electrolito se dan por lo menos dos reacciones parciales anódicas y dos reacciones parciales catódicas.
- No puede haber acumulación de cargas.

Un ejemplo podría ser una barra de hierro (Fe) sumergida en una solución de ácido clorhídrico (HCl), en la interface metal/electrolito de este sistema se forman infinidad de zonas anódicas y catódicas, en las cuales se desarrollan las siguientes reacciones parciales:

- $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Zona anódicas)
- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (Zona catódicas)
- $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$ (Zona catódicas)
- $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (Zona anódicas)

El que la barra se corroa dentro de la solución, se debe a que la cantidad de átomos de Fe que son oxidados es muy superior a la cantidad de iones Fe^{2+} que son reducidos, simultáneamente sucede que la cantidad de iones H^+ que son reducidos, es muy superior a la cantidad de moléculas H_2 que son oxidadas. Según esta teoría la densidad de corriente neta para la barra de hierro (Fe) sumergida en la solución de ácido clorhídrico (HCl), se daría por la siguiente ecuación:

$$i_{\text{neto}} = i_{\text{Fe,neto}} + i_{\text{H,neto}} = (i_{\text{Fe,anódico}} - |i_{\text{Fe,catódico}}|) + (i_{\text{H,anódico}} - |i_{\text{H,catódico}}|) \quad (3)$$

La densidad de corriente neta para el hierro ($i_{\text{Fe,neto}}$) y la densidad de corriente neta para el hidrógeno ($i_{\text{H,neto}}$), pueden ser representadas por medio de dos ecuaciones de Butler-Volmer independientes la una de la otra:

$$i_{\text{Fe,neto}} = i_{\text{Fe,anódico}} - |i_{\text{Fe,catódico}}| = i_{\text{Fe},0} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{\text{Fe}} z_{\text{Fe}} F \eta_{\text{Fe}}}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_{\text{Fe}}) z_{\text{Fe}} F \eta_{\text{Fe}}}{RT}\right] \right\}$$

$$i_{\text{H,neto}} = i_{\text{H,anódico}} - |i_{\text{H,catódico}}| = i_{\text{H},0} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{\text{H}} z_{\text{H}} F \eta_{\text{H}}}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_{\text{H}}) z_{\text{H}} F \eta_{\text{H}}}{RT}\right] \right\}$$

Donde se tiene que: $\eta_{\text{Fe}} = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Fe,equilibrio}}$ y $\eta_{\text{H}} = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{H,equilibrio}}$, en este caso $E_{\text{Fe,equilibrio}}$ y $E_{\text{H,equilibrio}}$ son los potenciales de equilibrio del hierro y del hidrógeno respectivamente, los cuales pueden ser determinados por la ecuación de Nernst. El potencial de corrosión ($E_{\text{corrosión}}$) o potencial mixto (E_{mixto}), es aquel potencial al cual los electrones

generados por la oxidación del hierro son iguales a los electrones consumidos por la reducción del hidrógeno ($i_{Fe,neto} = -i_{H,neto}$), este potencial es más positivo que el potencial de equilibrio del hierro y más negativo que el potencial de equilibrio del hidrógeno.

1.3.3 La relación de Tafel

En el caso de estructuras corroyéndose, el sobrepotencial nunca es dado con respecto al potencial de equilibrio de alguna sustancia (ej. $E_{Fe,equilibrio}$), más bien el sobrepotencial es dado con respecto al potencial de corrosión ($E_{corrosión}$) del sistema, entonces de aquí en adelante el sobrepotencial se definirá como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{corrosión} \quad (4)$$

Es posible escribir la ecuación (3) para que solo dependa del sobrepotencial tal como está definido en la ecuación (4), ya que $i_{Fe,catódico}$ y $i_{H,anódico}$ se vuelven despreciables a sobrepotenciales pequeños, en este caso se obtendrá la siguiente ecuación:

$$i_{neto} = i_{corrosión} \left(\exp\left[\frac{\alpha_{Fe} z_{Fe} F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_H) z_H F \eta}{RT}\right] \right)$$

En el caso de una tubería enterrada en suelos neutros aireados, la reacción de reducción que se da mayormente es la de oxígeno y no la de hidrógeno⁹, entonces una expresión más general de la anterior ecuación es la siguiente:

$$i_{neto} = i_{corrosión} \left(\exp\left[\frac{\alpha_a z_a F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_c) z_c F \eta}{RT}\right] \right) \quad (5)$$

Cuando se tiene que $\eta > 100$ mV, entonces de la ecuación (5) puede obtenerse la parte anódica de la Relación de Tafel, ya que el segundo término de la ecuación (5) tiende a cero²:

$$\eta = -\frac{2.3RT}{\alpha_a z_a F} \log i_{corrosión} + \frac{2.3RT}{\alpha_a z_a F} \log i_{neto} = a + b_a \log i_{neto} \quad (6)$$

Mientras que si $\eta < -100$ mV, entonces de la ecuación (5) es posible obtener la parte catódica de la Relación de Tafel, ya que el primer término de la ecuación (5) tiende a cero²:

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\alpha_c) z_c F} \log i_{corrosión} - \frac{2.3RT}{(1-\alpha_c) z_c F} \log |i_{neto}| = c - b_c \log |i_{neto}| \quad (7)$$

A las constante b_a se le conoce como la pendiente de Tafel anódica y a la constante b_c como la pendiente de Tafel catódica, como la relación de Tafel se deduce a partir de la ecuación de

Butler-Volmer, entonces es aplicable principalmente cuando hay control por activación, y no es tan aplicable cuando el control es mixto o por difusión, a la región de la curva E-log[i] en la cual es posible aplicar la relación de Tafel se le conoce como zona de Tafel.

Con las ecuaciones (6) y (7) es posible calcular la velocidad de corrosión usando el método de extrapolación de Tafel, este método se basa en extrapolar la curva de Tafel en un diagrama E-log[i] hasta que alcanza el valor del potencial de corrosión, la densidad de corriente correspondiente a este punto será igual a la velocidad de corrosión¹⁰ tal como se ilustra en la figura 1.4.

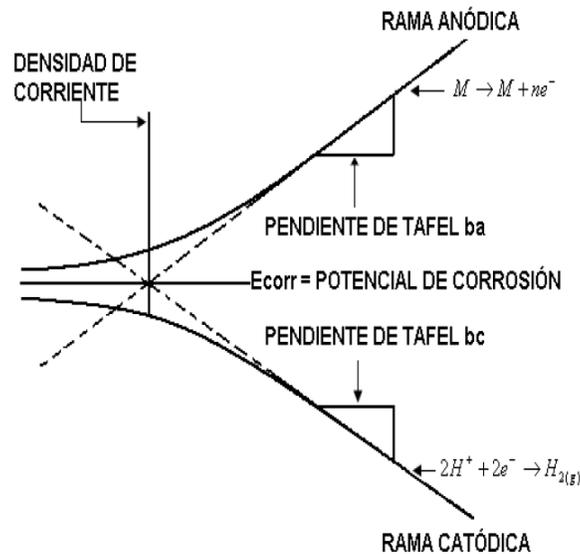


Figura 1.3. Método de extrapolación de Tafel.

1.4 El método de la resistencia a la polarización

Para polarizaciones catódicas o anódicas no mayores a 10 mV con respecto al potencial de corrosión ($|\eta| \leq 10mV$), es frecuentemente observado que la densidad de corriente aplicada y el potencial de la estructura guardan una relación lineal^{10, 11}:

$$\frac{dE}{di} \approx R_p$$

A la constante R_p se le conoce como la resistencia a la polarización y tiene unidades de resistencia por área ($\text{Ohm} \times \text{cm}^2$), se puede definir como la pendiente de la curva E-i cuando el sobrepotencial es igual a cero. Stearn y Geary simplificaron las ecuaciones fundamentales que describen la cinética de una reacción controlada por transferencia de carga para el caso de sobrepotenciales pequeños, encontrando la siguiente relación matemática^{10, 11}:

$$i_{\text{corrosión}} = \left(\frac{1}{2.3 \cdot R_p} \right) \left(\frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right) \quad (8)$$

En donde se tiene que R_p es la resistencia a la polarización, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente, en teoría conociendo las pendientes de Tafel y la resistencia a la polarización, es posible determinar en cualquier momento la velocidad de corrosión. Este método puede ser usado aun suponiendo que no se conozcan las pendientes de Tafel, en este caso pueden usarse estimados razonables del valor de estas pendientes, los cuales pueden encontrarse en la literatura¹⁰, o en su defecto una buena aproximación es que $b_a = b_c = 100 \text{ mV}^2$, el método de la resistencia a la polarización es usado a veces en lugar del método de extrapolación de Tafel y tiene dos ventajas:

- a) Se necesita polarizar poco la muestra, lo cual ahorra tiempo y energía
- b) Es menos destructivo para la muestra que el método de extrapolación de Tafel

Este método al igual que el método de extrapolación de Tafel, empieza a presentar problemas cuando se presenta control mixto o por difusión.

1.5 Las leyes de Faraday.

Cuando se mide la velocidad de corrosión de un metal por medio de técnicas electroquímicas, se obtienen resultados expresados en unidades de densidad de corriente (mA/cm^2), sin embargo muchas veces es necesario manipular estos resultados para determinar la masa perdida durante el proceso corrosivo y es por ello que se usan las leyes de Faraday, las cuales dicen que¹:

- a) La masa de los productos primarios formados en un electrodo por electrolisis, es directamente proporcional a la carga eléctrica total transferida.
- b) Las masas de diferentes productos formados por iguales cantidades de carga eléctrica, es proporcional a su peso equivalente.

Para sustancias puras, el peso equivalente es igual al peso atómico entre el número de electrones requeridos para oxidar un átomo del elemento en el proceso de corrosión¹²:

$$E = \frac{M}{n} \quad (9)$$

Usando las leyes de Faraday, es posible obtener una expresión que nos dé la pérdida en masa dada en gramos ocurrida durante un tiempo t debido al proceso de corrosión¹:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} It \quad (10)$$

Donde se tiene que I es la corriente eléctrica y F es la constante de Faraday (96485 C/mole^-), usando la ecuación (10) es posible obtener una expresión que nos permita determinar la velocidad de penetración en milímetros por año (mm/año)¹²:

$$v_1 = k_1 E \frac{i_{\text{corrosión}}}{\rho} \quad (11)$$

Donde se tiene que k_1 es igual a $3.27 \text{ mm/mA cm año}$, ρ es igual a la densidad del metal dada en g/cm^3 e $i_{\text{corrosión}}$ está dada en mA/cm^2 , también es posible dar la velocidad de corrosión en términos de gramos por metro cuadrado por día ($\text{gr/m}^2\text{día}$)¹²:

$$v_2 = k_2 E i_{\text{corrosión}} \quad (12)$$

Donde se tiene que k_2 es igual a $8.954 \text{ cm}^2/\text{mA m}^2\text{día}$ e $i_{\text{corrosión}}$ está dada en mA/cm^2 , es posible expresar la velocidad de corrosión de las dos formas, aunque normalmente se prefiere expresar la velocidad de corrosión en términos de milímetros por año.

1.6 Protección catódica

La corrosión es una reacción electroquímica impulsada por una diferencia de potencial entre dos electrodos, un ánodo y un cátodo, conectados mediante un conductor e inmersos en el mismo electrolito. En el caso de la corrosión uniforme existen infinidad de regiones catódicas y anódicas microscópicas sobre la superficie del metal. El concepto de la protección catódica implica reducir a cero la diferencia de potencial entre las regiones anódicas y catódicas, obteniendo como resultado cero corriente de corrosión.

Lo anterior puede lograrse imprimiendo corriente hacia la estructura, mediante un electrodo externo y polarizando los sitios catódicos en dirección electronegativa. A medida que los potenciales de los sitios catódicos se polarizan hacia los potenciales de los sitios anódicos, se reduce la corriente de corrosión. Cuando los potenciales de todos los sitios catódicos alcanzan el potencial de los sitios anódicos más activos, se elimina la corrosión en la estructura. Ahora la estructura pasa a ser el cátodo de una celda de corrosión macroscópica intencional. Por la forma en que se imprime la corriente, la protección catódica se divide en⁶:

- a) Protección catódica con ánodos de sacrificio
- b) Protección catódica por corriente impresa

Protección catódica con ánodos de sacrificio

Este sistema puede usarse para requerimientos bajos de corriente y electrolitos de baja resistividad, la protección catódica con ánodos de sacrificio funciona según el principio de que un metal más activo conectado a un metal menos activo formará una celda de corrosión galvánica, la aleación más activa se sacrificará (corroerá) para proteger al metal menos activo, al metal más activo se le denomina ánodo de sacrificio. En un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio hay 4 componentes básicos: el ánodo, el relleno anódico (backfill), la estructura a proteger y una forma de conexión entre el ánodo y la estructura⁶.

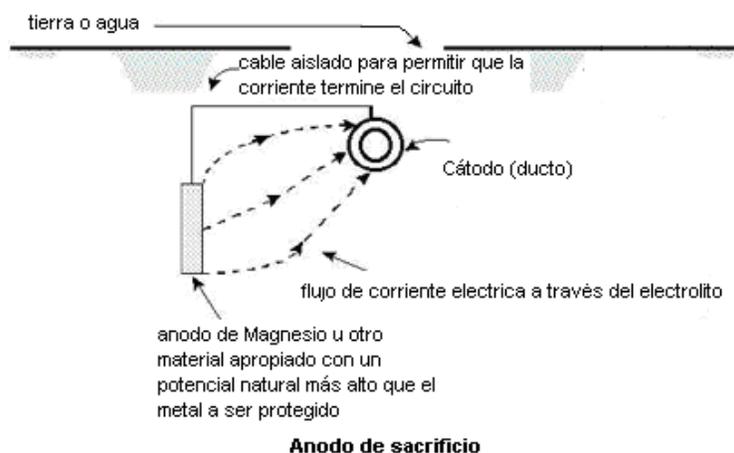


Figura 1.4. Protección catódica con ánodos de sacrificio.

En el caso de los ánodos de zinc y magnesio, éstos vienen pre-empaquetados con un material de relleno (backfill). Este relleno evita el contacto directo del ánodo con el suelo eliminando la corrosión localizada del ánodo y la pasivación del ánodo causada por las reacciones con sales del suelo, además de lo anterior el material de relleno también proporciona un medio de baja resistividad alrededor del ánodo. El material más común de relleno está compuesto de yeso hidratado (75%), bentonita (20%) y sulfato de sodio (5%).

Protección catódica por corriente impresa

La protección catódica por corriente impresa puede usarse para requerimientos grandes de corriente y en electrolitos de cualquier resistividad, en este tipo de protección catódica la corriente es suministrada sobre la superficie del ducto a través de una fuente de poder, el ducto que se desea proteger es conectado al polo negativo de la fuente de poder, haciendo que dicho ducto se comporte como un cátodo, en tanto que el polo positivo es conectado al electrodo auxiliar o cama de ánodos, los componentes de este sistema son: ánodos, relleno anódico (backfill), una fuente de energía (rectificador), cableado y conexiones⁶.

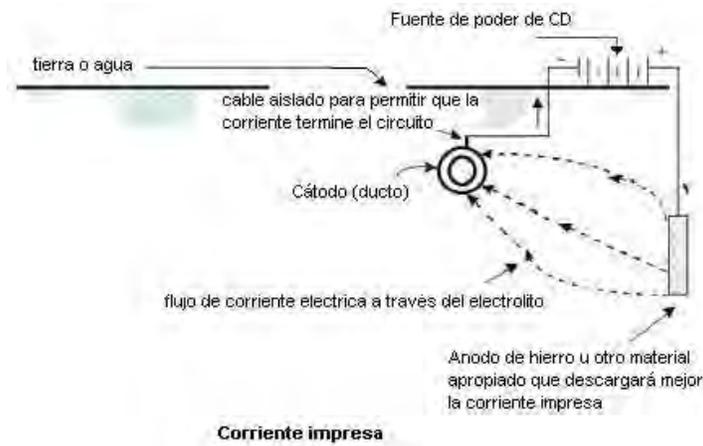


Figura 1.5. Protección catódica por corriente impresa.

Los ánodos usados en sistemas de corriente impresa son diferentes a los usados en sistemas de ánodos galvánicos y deben consumirse más lentamente porque este sistema se usa por lo general cuando los requerimientos de corriente son altos, algunos ánodos usados están hechos de: grafito, polímero conductor, aleaciones de hierro-silicio-cromo, etc. El carbón se usa como material de relleno (backfill) alrededor de los ánodos enterrados, su principal uso es el de aumentar la cantidad de corriente que el ánodo puede descargar al disminuir la resistividad del medio.

1.7 Criterios de protección catódica más comunes.

Los tres criterios de protección catódica más comunes que son usados en cañerías de acero son mencionados en el estándar NACE RP0169 (“Control de la Corrosión Externa en Sistemas de Cañerías Metálicas Sumergidas o Enterradas”)¹³, estos criterios se determinaron a partir de experimentos de laboratorio o se desarrollaron empíricamente evaluando datos de sistemas de protección catódica que operan adecuadamente.

De los tres criterios comunes de protección catódica, dos de ellos incluyen un potencial estructura-suelo igual o más negativo que -850 mV con respecto a un electrodo de cobre-sulfato de cobre, y el tercero consiste en un desplazamiento por polarización de 100 mV en dirección de los potenciales más electronegativos¹³. Los anteriores criterios no son más que sustitutos de un único y verdadero criterio, este criterio dice simplemente que para mitigar la corrosión en la estructura, ésta debe ser polarizada hasta alcanzar un potencial que sea igual al potencial a circuito abierto del sitio anódico más activo que existe sobre la estructura, este criterio único y verdadero no es práctico, porque los sitios anódicos en muchos casos son de tamaño microscópico.

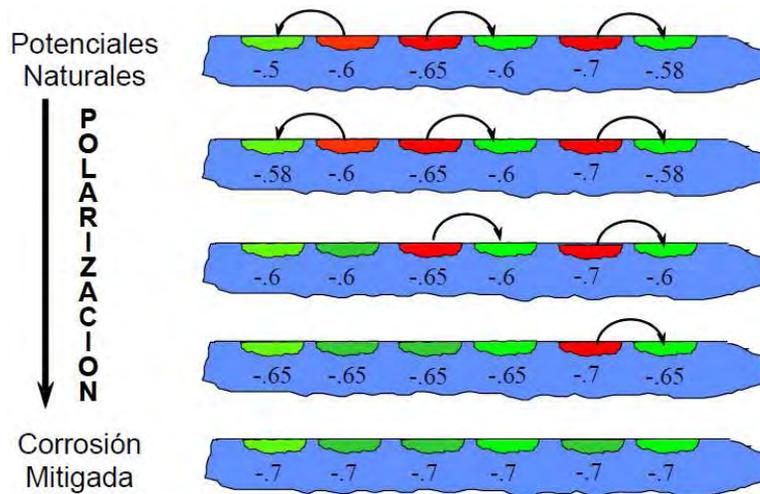


Figura 1.6. Protección catódica de una estructura.

El potencial que interesa a la hora de determinar si la protección catódica es adecuada, es el potencial polarizado en la interface estructura/electrolito. El potencial polarizado se define como el potencial a través de la interface estructura/electrolito que es la suma del potencial de corrosión y la polarización catódica, sin embargo, cuando el potencial es medido en campo, éste es la suma de este potencial polarizado más todas las caídas de potencial presentes en el circuito como las causadas por la resistividad de la tierra.

La polarización catódica además promueve cambios positivos en el ambiente que se encuentra en la superficie del ducto, como la reducción del oxígeno, el incremento del pH y la reducción de cloruros, lo cual disminuye la velocidad de corrosión. Estos cambios positivos en el ambiente se conocen como polarización ambiental⁶, esta polarización ambiental provoca que el potencial de corrosión del ducto se mueva en la dirección negativa, la polarización ambiental es benéfica y por eso cuando se aplican los criterios de protección catódica no es necesario dividir la polarización en dos valores, uno correspondiente a la polarización ambiental y otro correspondiente a la polarización catódica⁶.

1.7.1. Un potencial igual o más negativo que -850 mV (CSE).

Este criterio se toma con la corriente de protección catódica aplicada (E_{ON}), este potencial se mide contra un electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado en contacto con el electrolito, las caídas de voltaje distintas a las que ocurren en la interface estructura-electrolito deben considerarse para hacer una interpretación válida de esta medición. Este criterio está comprobado por ensayos de larga duración en el laboratorio usando cupones de prueba y es el más usado para determinar si un ducto enterrado se encuentra dentro de los parámetros establecidos de protección catódica, ya que no es necesario interrumpir la corriente eléctrica para aplicarlo, lo cual ahorra tiempo y dinero, el problema más fuerte sin embargo, es la

caída de potencial relacionada con la resistividad del electrolito, en este caso lo recomendable es colocar el electrodo de referencia lo más cerca del ducto o tener un estimado confiable de esta caída de potencial¹³.

Al usar este criterio debe tenerse cuidado de no sobreproteger catódicamente el ducto, ya que ésto puede resultar en daños al recubrimiento y se puede promover la fragilización por hidrógeno, el consenso general en la industria es que deben de evitarse potenciales polarizados más negativos que -1050 o -1100 mV (CSE)⁶. Potenciales más negativos que -850 mV (CSE) son requeridos en presencia de bacterias o temperaturas altas¹⁴. Típicamente un potencial mínimo de -950 mV (CSE) es usado en ductos calientes y en aquellos en los cuales se confirma o se sospecha que hay presencia de bacterias^{6, 14}.

En los últimos años se ha logrado encontrar que muchos ductos que cumplen con este criterio de protección catódica propuesto por la NACE RP0169, sufren de corrosión severa en algunos de sus tramos y eso ha reavivado el debate acerca de la veracidad de este criterio¹⁵, sin embargo es muy probable que el problema no esté en el criterio de protección catódica sino en los recubrimientos usados, ya que algunos impiden que la corriente de protección catódica llegue a aquellos lugares donde el recubrimiento se ha desprendido del ducto, este problema es común en las porciones de tubería más viejas¹⁵.

Fundamento del criterio:

Para cualquier metal, su nivel más alto de energía se da cuando es nuevo o está “brillante o reluciente”. Las mediciones de laboratorio de muestras de acero nuevo en muchos suelos diferentes, indican que el potencial de corrosión más activo (negativo) que puede encontrarse en estas piezas es de -800 mV con respecto a un electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado. Por lo tanto si se polariza una estructura de acero hasta los -800 mV, se satisface el verdadero criterio de alcanzar el potencial del sitio anódico más activo, en campo sin embargo se da un margen de seguridad de 50 mV para que la estructura quede bien protegida y por eso el potencial de protección usado es el de -850 mV⁶.

1.7.2 Un potencial polarizado igual o más negativo que -850 mV (CSE)

Este criterio está basado en eliminar la caídas de potencial indeseables, que impiden determinar el potencial de polarización verdadero que existe en la interface metal/electrolito, esta caída de potencial puede ser eliminada de dos formas: una es removiendo la resistencia del electrolito y la otra es interrumpiendo los suministros de corriente. Las caídas de potencial indeseables son causadas en la mayoría de los casos por la resistividad del electrolito, para evitar estas caídas indeseables el potencial es medido exactamente en la frontera que existe entre la estructura y el electrolito, entonces el electrolito deja de ser parte del circuito de medición y su resistencia se aproxima a cero¹³.

Si la protección catódica es interrumpida, entonces la corriente es cero y eso elimina la caída de potencial a través del electrolito. La polarización se disipará en el momento que la corriente es interrumpida, por tanto el potencial debe ser medido en ese mismo instante que la corriente es cortada, pero antes que la polarización empiece a disiparse, a este potencial se le llama potencial en OFF (E_{OFF}), cuando se restablece la corriente eléctrica se le llama potencial en ON (E_{ON}), la diferencia entre el potencial en ON y el potencial en OFF se le llama caída óhmica. Dos importantes limitaciones de este criterio son que la corriente eléctrica debe ser interrumpida y el tiempo que tarda en despolarizarse el ducto.

1.7.3 Un mínimo de polarización de 100 mV

Este criterio se basa en un mínimo de 100 mV de polarización catódica entre la superficie de la estructura y el electrodo de referencia, este criterio es comúnmente usado en estructuras desnudas o mal recubiertas donde la aplicación del criterio de -850 mV (CSE) es costosa o difícil debido al mayor requerimiento de corriente, este criterio además tiene la ventaja de minimizar la degradación de los recubrimientos y la fragilización por hidrógeno. A fin de satisfacer este criterio puede medirse la formación o la pérdida de la polarización^{13,6}.

Para evaluar una estructura que está catódicamente protegida, es necesario interrumpir la corriente eléctrica para medir el potencial polarizado de la estructura (E_{OFF}), con la corriente interrumpida se monitorea la disipación del potencial polarizado. Cuando ya no se verifica ningún desplazamiento de potencial en el tiempo, este es el potencial de corrosión despolarizado de la estructura ($E_{despolarizado}$), para que el criterio se cumpla, la diferencia entre estos dos valores de potencial debe ser por lo menos de 100 mV, el mayor problema de este método es la polarización ambiental, ya que ésta puede tardar horas o semanas en disiparse.

Para una estructura que no está catódicamente protegida se mide primero el potencial de corrosión ($E_{corrosión}$), una vez hecho esto se aplica la corriente de protección hasta que la estructura se polarice y entonces cuando ya no se verifica ningún desplazamiento de potencial en el tiempo, se interrumpe momentáneamente la corriente para poder medir el potencial polarizado (E_{OFF}), para que el criterio se cumpla, la diferencia de potencial entre estos dos valores de potencial debe ser por lo menos de 100 mV, una vez más la polarización ambiental es un problema para que el potencial se estabilice.

Fundamento del criterio:

Cuando una estructura es polarizada negativamente, la velocidad de corrosión disminuye y la velocidad de la reacción de reducción se incrementa, la diferencia entre la velocidad de corrosión y la velocidad de la reacción de reducción es igual a la corriente de protección catódica aplicada, ello puede ser deducido a partir de la ecuación (13), la cual es obtenida al sustituir las pendientes de Tafel en la ecuación (5)⁶:

$$i_{neto} = i_{corrosión} \left(\exp\left[\frac{2.3\eta}{b_a}\right] - \exp\left[-\frac{2.3\eta}{b_c}\right] \right) \quad (13)$$

Este proceso puede ser graficado en un diagrama E-log[i]. La pendiente de la reacción anódica es conocida como la pendiente anódica de Tafel y típicamente su valor es igual o mayor a 100 mV ($b_a > 100mV$). Con una pendiente igual a 100 mV se deduce que la velocidad de corrosión de la estructura decrece por un factor de 10 (un orden de magnitud) por cada 100 mV de polarización de la estructura en dirección negativa, un decremento de una orden de magnitud en la velocidad de corrosión es típicamente más que adecuado para mitigar la corrosión.

1.8 El criterio E log i.

Este criterio también se encontraba en la versión original del estándar RP0169⁸ y actualmente es raramente usado para evaluar sistemas de protección catódica, para usar este criterio es necesario construir una curva de polarización catódica de la estructura, los datos de esta curva son obtenidos aplicando corrientes cada vez mayores y midiendo el potencial polarizado de la estructura a cada valor de corriente, el rango de corrientes a utilizar en el ensayo debe extenderse al menos hasta un factor 10 veces mayor que el requerimiento de corriente estimado para la protección, además el potencial medido debe corregirse por el error de caída óhmica para obtener el potencial polarizado.

Los datos se vuelcan en papel semi-logarítmico y se dibuja una línea recta tangente a la porción de Tafel de la curva y se extiende hacia el eje de la ordenada. A partir de esta extensión de la línea de Tafel pueden hacerse varias interpretaciones. La más común es la que afirma que la corriente requerida para alcanzar una protección catódica completa está determinada por el punto en que la tangente se separa de la línea, el principal defecto de este criterio es que si el control de la reacción es mixto o por difusión, entonces la zona de Tafel será muy pequeña⁸ o incluso inexistente.

Fundamento del criterio.

En un acero enterrado en suelo neutro aireado se llevan a cabo principalmente dos reacciones: una de ellas es la oxidación del hierro y la otra es la reducción del oxígeno⁹, de acuerdo a la teoría del potencial mixto, la densidad de corriente neta vendría dada de la siguiente forma:

$$i_{neto} = i_{Fe,neto} + i_{O_2,neto} = (i_{Fe,anódico} - |i_{Fe,catódico}|) + (i_{O_2,anódico} - |i_{O_2,catódico}|)$$

Cuando se polariza catódicamente una estructura, lo que se hace es acercar el potencial de la estructura al potencial de equilibrio del hierro ($E_{estructura} \rightarrow E_{Fe, equilibrio}$), en teoría cuando la estructura alcanza el potencial de equilibrio del hierro, esto provoca que la corrosión del hierro se detenga ($i_{Fe, neto} = 0$)⁸. A potenciales cercanos al potencial de equilibrio del hierro se tiene que la gráfica E-log[i] se aproxima a una línea recta perfecta, lo cual es equivalente a la zona de Tafel, por tanto el que la estructura alcance la zona de Tafel implica que la velocidad de corrosión es cercana a cero ($i_{Fe, neto} \rightarrow 0$)⁸, todo lo anterior puede ser deducido fácilmente aplicando la teoría del potencial mixto junto con la ecuación de Butler-Volmer.

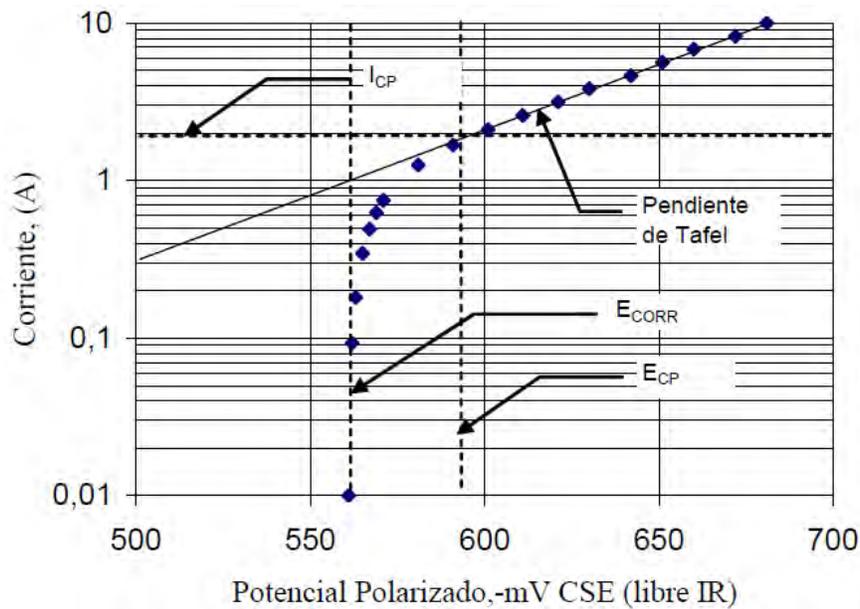


Figura 1.7. Uso del criterio E-log[i].

1.9 Suelos

En general el término suelo es aplicado a la capa superficial que cubre la tierra hecha de fino y dividido material rocoso modificado. La roca triturada y la roca no modificada que se encuentra en la cima de las montañas no se consideran suelos, y estrictamente hablando la tierra que ha sido removida de su posición original no se considera suelo, si es que ha perdido su estructura original (perfil de suelo)⁷.

Si se hiciera un hoyo vertical en la tierra lo suficientemente profundo, se encontraría que el suelo contiene una serie de niveles horizontales o simplemente horizontes, de espesor variable, que difieren en sus propiedades como puede ser color, textura y estructura. La suma de todos estos horizontes desde la superficie hasta el horizonte más bajo se le llama perfil del suelo⁷. La figura 1.8 representa el perfil de un suelo:

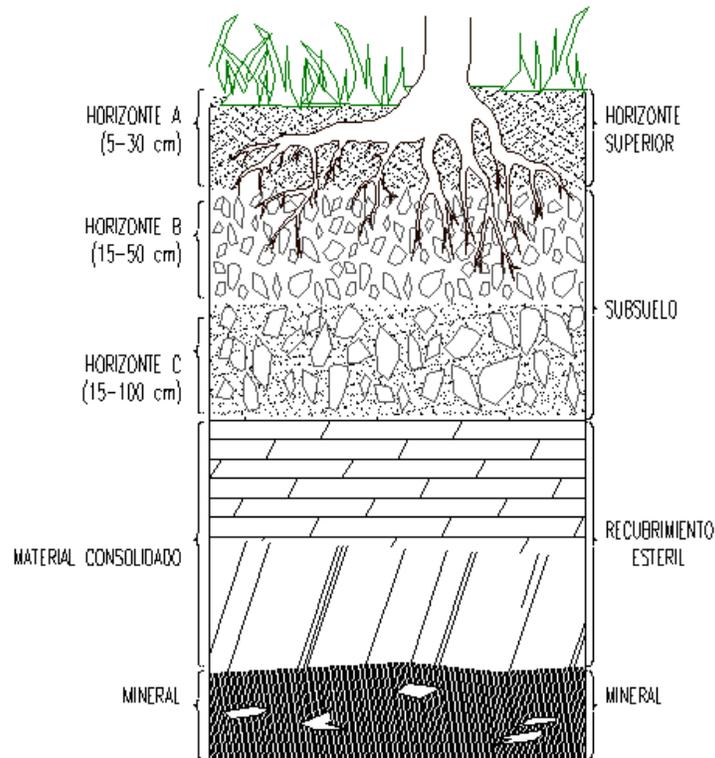


Figura 1.8. Perfil de un suelo.

El horizonte en el cual la vida es más activa y abundante se le llama horizonte A, el horizonte B se le conoce como el subsuelo y juntos el horizonte A y B se conocen como el suelo verdadero, el horizonte C se le conoce como el material base el cual puede estar parcialmente erosionado, a su vez estos horizontes pueden dividirse en sub horizontes. El horizonte A mide por lo general menos de un pie de profundidad y puede diferir en muchas formas del horizonte B.

Sólo algunas tuberías se encuentran enterradas en el horizonte A, mientras que la mayoría lo están en el B, más abajo del suelo verdadero (horizonte A y B), puede haber unas o mas capas de material no consolidado del cual el suelo verdadero es lentamente formado. El tamaño de partícula esta subdividido en dos grupos principales: (1) partículas que tienen un diámetro igual o mayor a 2 mm, en este grupo se incluyen la grava, el adoquín y las piedras mas grandes; y (2) un grupo de materiales con un tamaño de partícula más pequeño como los que se indican en la tabla 1.1⁷.

Clase	Diámetro (mm)
Grava y piedras	>2
Grava fina	1 a 2
Arena	0.05 a 1
Limo	0.002 a 0.05
Arcilla	<0.002

La textura de un horizonte se refiere a la relativa cantidad de arcilla, limo y varios grados de arena que componen la masa de un horizonte, en función de estas proporciones de arena, limo y arcilla, la textura se clasifica en varios grupos de manera arbitraria, algunos grupos son: la arcilla arenosa, la arcilla limosa, el limo arcilloso, el limo arcilloso arenoso, el fango arcilloso, el fango, el limo arenoso y la arena limosa.

1.9.1 Propiedades químicas

Una gran cantidad de elementos químicos existen en el suelo, pero la mayor parte de ellos están combinados en compuestos difícilmente solubles en agua que ejercen poca o ninguna influencia en el proceso de corrosión. Estos compuestos inertes son principalmente combinaciones de oxígeno con silicio, aluminio y hierro. El hierro en sus diferentes estados de oxidación es responsable del color de muchos suelos, y este color es un indicador del grado de aireación del suelo.

Por ejemplo en suelos bien aireados los compuestos de hierro están oxidados en un estado férrico (Fe^{3+}), estos suelos se distinguen por su color rojo, amarillo y café. En cambio en los suelos poco aireados, el color es predominantemente gris (algunas veces con manchas cafés y amarillas), indicando la presencia de formas reducidas del hierro (Fe^{2+}). La acumulación de materia orgánica en áreas húmedas favorece la formación de suelos de tonalidad oscura.

Los análisis químicos de suelo para estudios de corrosión, están usualmente limitados a determinar los constituyentes que son solubles en agua, estos constituyentes son: el sodio, el potasio, el calcio y el magnesio, también se incluyen aquellos que forman ácidos como el carbonato, el bicarbonato, el cloro, los sulfatos y los nitratos¹⁶. La naturaleza y la cantidad

de sales solubles junto con la cantidad de humedad del suelo, determinan en gran medida la habilidad del suelo para conducir la corriente eléctrica.

El desarrollo de la acidez en los suelos, es resultado del proceso natural de erosión bajo condiciones de humedad, en regiones donde la lluvia es moderada se tiene que ésta, en la mayoría de los casos no tiene fuerza suficiente para remover las sales solubles del suelo, en cambio en regiones de lluvia alta, ésta no solo remueve las sales solubles del suelo, sino que también remueve sustancias básicas que se encuentran presentes en los materiales del suelo, ésto resulta en un incremento de acidez con el tiempo y dá como resultado un suelo ácido¹⁶.

La acidez también depende en gran medida de la capacidad del suelo para drenar el agua, ya que los suelos que no permean bien el agua, difícilmente se acidificarán aun en condiciones de lluvia alta; suelos alcalinos debido a concentraciones altas de carbonato de calcio, se llaman suelos calcáreos, mientras que los suelos que contienen cantidades apreciables de sodio (o sodio más potasio), son llamados simplemente suelos alcalinos.

El pH es una medida del grado o intensidad de la concentración existente de iones hidrógeno, y no de la cantidad total de hidrógeno ionizable en el suelo, el cual es conocido como la acidez total del suelo, la relación entre el pH y la acidez total del suelo, no es constante y depende del tipo de suelo, en general puede decirse que los suelos ricos en materia orgánica, tienen una mayor cantidad de reservas de ácidos y bases que los suelos con poca materia orgánica, ésto provoca que los suelos con materia orgánica, hagan uso de estas reservas para prevenir el desarrollo de valores de pH extremadamente bajos.

1.9.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del suelo que son de importancia en la corrosión, son fundamentalmente aquellas que determinan la permeabilidad del suelo al oxígeno y al agua. La distribución en que aparecen los distintos tamaños de partículas, es obviamente un factor que afecta la aireación⁵ y el nivel de humedad. En suelos de textura gruesa como las arenas y la grava donde hay libre circulación de aire, la corrosión en suelo se aproxima a la corrosión atmosférica. Estos suelos de textura gruesa que están libres de arcilla y limo tienen poca plasticidad, baja capacidad de retención de agua, y no son muy afectados por los cambios en el contenido de humedad. Estas condiciones representadas por suelos arenosos de textura gruesa, son favorables para una buena aireación⁵ y un buen drenado del agua.

Los suelos arcillosos y limosos en general se caracterizan por su textura fina, su alta capacidad de retención del agua, y consecuentemente por sus pobres niveles de aireación⁵ y drenado del agua. Las partículas de arcilla son altamente plásticas y se vuelven pegajosas e impermeables cuando se saturan con agua. Dichos suelos tienden a encogerse y agrietarse cuando son secados, y a hincharse cuando son mojados de nuevo. Los suelos que contienen

cantidades apreciables de limo, poseen cierta plasticidad y se expanden y contraen considerablemente cuando son mojados o secados, pero en un grado mucho menor que los suelos arcillosos.

El contenido de agua presente en una muestra de suelo, se mide normalmente mediante técnicas gravimétricas que implican secar la muestra, hasta que toda la humedad se evapora y después de ello determinar la diferencia en peso, tal como se ilustra en la siguiente ecuación en la cual W_f y W_d , son el peso de la tierra húmeda y seca respectivamente¹⁷:

$$M_c = \frac{W_f - W_d}{W_d} \times 100 \quad (14)$$

La resistividad es otra propiedad del suelo, que depende de varios factores, la mayoría de estos factores pueden considerarse constantes en el tiempo, a excepción de la temperatura, la humedad y la composición química de las sales disueltas. En la medida que el porcentaje de humedad por peso se incrementa, la resistividad del suelo disminuye hasta un punto en el cual se hace casi independiente del grado de humedad.

Para temperaturas por debajo del punto de congelación del agua, la resistividad se incrementa debido a que el hielo es un medio de baja conductividad, a temperaturas elevadas el agua comienza a evaporarse, lo que obviamente incrementa la resistividad, la composición química de las sales disueltas y su concentración pueden variar naturalmente por efecto de las lluvias, todo lo anterior es muy importante, ya que en campo las porciones de tubería enterradas en suelos de baja resistividad tienden a comportarse como ánodos.

1.10 Corrosión en suelo

La respuesta del acero a la corrosión en suelo depende primariamente de la naturaleza del suelo y otros factores ambientales, como la disponibilidad de humedad y oxígeno. Estos factores pueden conducir a variaciones extremas en la velocidad de ataque. Por ejemplo en las peores condiciones, un contenedor enterrado puede ser perforado en menos de un año, mientras que las excavaciones arqueológicas en el desierto árido, han rescatado herramientas de hierro con cientos de años de antigüedad.

Debido a esta variabilidad en la velocidad de corrosión, la mayor parte de la información relacionada con estudios de pérdida de peso y cinética electroquímica, es virtualmente inútil para su uso en campo, sin embargo algunas reglas generales pueden ser formuladas, por ejemplo: los suelos con altos contenidos de humedad, alta conductividad eléctrica, alta acidez y gran cantidad de sales disueltas son los más corrosivos. La tabla 1.2 muestra la relación existente entre la resistividad y el grado de corrosividad⁶:

TABLA 1.2	
Resistividad del suelo vs. Grado de corrosividad	
Resistividad (Ω-cm)	Grado de corrosividad
0 – 500	Muy corrosivo
500 - 1000	Corrosivo
1000 - 2000	Moderadamente
2000 - 10000	Ligeramente
Arriba de 10000	Insignificante

También sucede que dos suelos teniendo la misma resistividad, pueden variar significativamente en sus características corrosivas dependiendo de los iones presentes, los principales constituyentes que aceleran la corrosión son los cloruros, los sulfatos y la acidez del suelo, en cambio el calcio y el magnesio tienden a crear en ambientes básicos algunos bicarbonatos y óxidos que forman una capa protectora que reduce la corrosión. La tabla 1.3 muestra la relación entre la composición química de un suelo y su corrosividad⁶:

Tabla 1.3	
Efecto de los cloruros, sulfatos y el pH	
Concentración (ppm)	Grado de corrosividad
Cloruros	
>5000	Severo
1500-5000	Considerable
500-1500	Corrosivo
<500	Valor umbral
Sulfatos	
>10000	Severo
1500-10000	Considerable
150-1500	Positivo
0-150	Insignificante
pH	
<5.5	Severo
5.5-6.5	Moderado
6.5-7.5	Neutral
>7.5	No agresivo

En los suelos bien aireados (grava y arena), debido al suministro constante de oxígeno, se tiene que la velocidad de corrosión es alta al principio, pero con el tiempo decrece ya que se forman iones férricos (Fe^{3+}), los cuales precipitan cerca de la superficie corroída previniendo la migración y difusión de iones ferrosos (Fe^{2+}), lo cual provoca que se reduzca la velocidad de corrosión con el tiempo⁵, en cambio en los suelos mal aireados (limo y arcilla), este mecanismo no se da y la velocidad de corrosión es casi constante con el tiempo⁵.

Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de corrosión es muy dependiente de la textura del suelo y que en general los suelos finos como la arcilla y el limo son los más corrosivos, mientras que los suelos gruesos como la arena y la grava son menos corrosivos, lo anterior tiene su explicación en la alta capacidad de retención de agua que tienen los suelos finos, lo cual permite disminuir la resistividad del suelo¹⁸.

La arcilla mojada no solo retiene bien el agua, sino que también al ser pegajosa se adhiere fuertemente a las superficies y de esa manera impide la llegada de oxígeno a la interface metal-electrolito, lo cual crea zonas anódicas causadas por la deficiencia de oxígeno, la arcilla en general favorece la corrosión por picaduras en el acero¹⁸. También se ha encontrado a lo largo de los años, que la velocidad de corrosión es más alta mientras más profundamente este enterrada una muestra, esto tampoco es una regla porque hay excepciones, pero es algo a tener en cuenta siempre que se entierre una muestra o un ducto⁷.

El efecto sobre la velocidad de corrosión que tiene el agregar pequeñas cantidades de elementos de aleación en el acero, es muy pequeño y en ocasiones despreciable, sin embargo parece haber un pequeño beneficio si se agrega 1% Cu + 2.5% Ni al acero, pero la mejora al reducir la velocidad de corrosión es tan pequeña que muchos objetan que realmente valga la pena gastar dinero en introducir estos aleantes en el acero¹⁹.

El más amplio y extenso estudio de corrosión en suelo de metales ferrosos y no ferrosos fue desarrollado por Melvin Romanoff de 1910 a 1955, mientras trabajaba para el desaparecido NBS (National Bureau of Standards) en Estados Unidos, conocido actualmente como NIST (National Institute of Standards and Testing)¹⁹. Uno de los resultados más interesantes de este proyecto, es que se encontró que la pérdida en masa debida a la corrosión y la longitud de la picadura más profunda encontrada en el tiempo t , pueden ambas ser representadas por la siguiente ecuación^{7, 9, 19}:

$$Z = at^m \quad (15)$$

Donde t es el tiempo de exposición y Z puede ser la pérdida en masa o la longitud de la picadura más profunda encontrada en el tiempo t , a y m son constantes que dependen de cada situación específica, esta ecuación es una generalización y no en todos los suelos da buenos resultados, más aún, para corroborar su aplicación se necesitan tiempos de entierro suficientemente largos que abarcan varios años. El principal problema de esta ecuación es que predice velocidades de corrosión infinitas a $t=0$, ésto puede deducirse al derivar la ecuación (15) con respecto al tiempo: $V = mat^{m-1}$. Este serio problema ha hecho que más investigadores se avoquen a la búsqueda de una expresión matemática más consistente con la realidad²⁰.

1.11 Aceros microaleados.

Los aceros microaleados son aquellos que tienen en su composición química pequeñas cantidades de elementos como el Nb, V y Ti, que se llaman elementos microaleantes (EMA). Estos elementos normalmente se tienen en el acero en porcentajes de 0.001 a 0.10 y en combinación con otros elementos como Mn, Si y Mo. Los elementos microaleantes y un tratamiento termomecánico adecuado son determinantes para obtener aceros con una excelente combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y soldabilidad²¹.

El uso industrial de los EMA para la fabricación de acero de alta resistencia comenzó en la década de 1960, dando lugar a una gran cantidad de investigaciones sobre ésta clase de aceros. En la década de 1950 se iniciaron estudios sobre el efecto del tamaño de grano en la resistencia a la cedencia y la temperatura de transición al impacto (TTI). Se encontró que al disminuir el tamaño de grano ferrítico, aumentaba el límite elástico y disminuía la temperatura de transición al impacto (TTI)²¹.

Inicialmente el afino de grano se realizó agregando al acero Mn o Al y posteriormente se usaron Nb, V y Ti en pequeñas cantidades. Los aceros microaleados se desarrollaron para mejorar la resistencia a la cedencia, la tenacidad, la ductilidad, la formabilidad y la soldabilidad. Su desarrollo ha combinado conocimientos metalúrgicos que permiten el control de la microestructura y las propiedades mecánicas, ya que los elementos se adicionan en pequeñas cantidades y se usan para formar carburos y nitruros, los cuales modifican las propiedades mecánicas finales²¹.

La tecnología de los aceros para tubería ha sido desarrollada desde 1959, cuando los aceros microaleados fueron introducidos en el área de líneas de tubería. Desde entonces el desarrollo de los aceros microaleados se ha visto influenciado por la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. El primer acero microaleado usado en líneas de tubería, tuvo una resistencia a la cedencia de 52 Ksi (363 Mpa, X-52). En la actualidad los niveles de resistencia predominante usados en líneas de tubería son de 60, 70 y 80 Ksi (420, 489 y 559 Mpa) (X-60, X-70 y X-80).



Figura 1.9. Tubería de acero API.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente capítulo especifica el procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación de los especímenes de acero API que fueron enterrados en los suelos de Zapoapita y Encinar, también se especifica el procedimiento experimental y las normas usadas a la hora de llevar a cabo distintos experimentos y ensayos como la determinación de pérdida en peso debida a la corrosión, la determinación de la resistividad del suelo, etc.

2.1. Composición de los aceros API X-52 y API X-65

Los especímenes usados en los experimentos fueron cortados y obtenidos de dos aceros distintos: un API X-52 y un API X-65, la composición química de estos dos aceros en porcentaje en peso es mostrada en la Tabla 2.1^{22,23}.

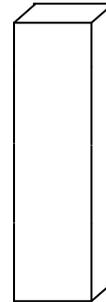
Tabla 2.1. Composición química en porcentaje en peso de los aceros API		
Elemento	API X-52	API X-65
C	0.0800	0.1100
Mn	1.0600	1.0500
Si	0.2600	0.2900
P	0.0190	0.0140
S	0.0030	0.0050
Al	0.0390	0.0350
Nb	0.0410	0.0320
Cu	0.0180	NA
Cr	0.0200	0.3100
Ni	0.0190	0.1500
V	0.0540	0.0550
Ti	0.0030	0.0100
Ca	0.0002	0.0074
B	0.0003	NA

El porcentaje de microaleación total es la suma de los porcentajes de Nb, V y Ti ($Nb + V + Ti$) encontrados en cada acero, para el acero API X-52 el porcentaje de microaleación total es igual a .098 %, mientras que para el acero API X-65 el porcentaje de microaleación total es igual a .097 %, como puede verse en los dos aceros el porcentaje de microaleación total no excede de .1 %, lo cual es característico de estos aceros microaleados.

2.2. Preparación de los especímenes.

Los especímenes usados durante los experimentos para ser enterrados en suelo, fueron seccionados a partir del metal base de los ductos con la ayuda de una cortadora de disco de diamante marca LECO CM 15. Los especímenes una vez seccionados fueron lijados sucesivamente con lijas del número 80, 120, 240, 320, 400, 500, 600 y 1000, en cada paso de lijado el sentido del mismo fue perpendicular al sentido del paso previo. Los especímenes de acero fueron seccionados y lijados hasta tener las siguientes dimensiones finales:

Alto (cm)	Ancho (cm)	Fondo (cm)
3.5	1	1



Cada espécimen fue cortado de tal forma, que la sección longitudinal del ducto (largo del ducto), estuviera alineada con el alto del espécimen, lo anterior con el objetivo de que una de las caras mayores con un área de 1 cm x 3.5 cm correspondiera al plano longitudinal del ducto, los planos longitudinal y transversal del ducto pueden verse en la figura 2.1:

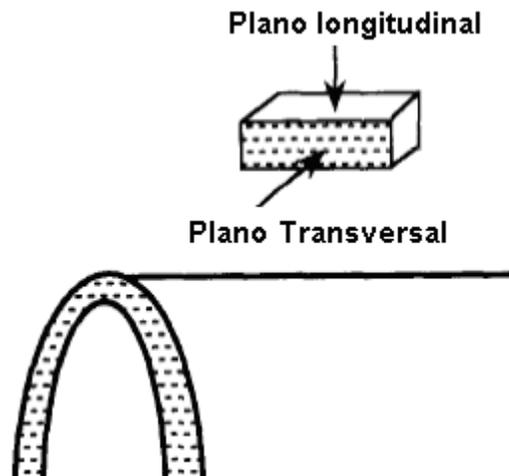


Figura 2.1. Orientación longitudinal y transversal del ducto.

Después de ser cortado y lijado, cada espécimen fue pulido a espejo en una de sus 6 caras, la cara elegida para ser pulida fue la cara mayor de 1 cm x 3.5 cm que correspondía al plano longitudinal del ducto, este plano fue elegido porque en campo, él es quien está en contacto con el suelo y por tanto sufre del fenómeno de corrosión en suelo. Para pulir las muestras se

usó alúmina (Al_2O_3) de 1 y $.5 \mu\text{m}$ añadida a un paño de pulido, para facilitar el pulido, lo anterior se hizo con la ayuda de una pulidora automática de marca Leco SS 1000.

Después del pulido, los especímenes tuvieron que ser limpiados para retirar los rastros de alúmina que pudieran haber quedado impregnados debido al pulido a espejo, para limpiar bien los especímenes fue necesario sumergir estos en acetona y darles un baño ultrasónico durante 5 minutos, lo anterior se hizo con la ayuda de un limpiador ultrasónico marca LECO UC-100.

Una vez limpios los especímenes fueron secados y posteriormente fueron pesados en una balanza analítica de la marca LECO-250, la cual puede medir diezmilésimas de gramo, se decidió tomar tres mediciones consecutivas que dieran el mismo valor en peso, lo anterior para tener lecturas confiables y precisas del peso del espécimen, ya que la misma exactitud de la balanza puede provocar que cualquier agente externo (humedad, sudor, etc.), aumente el peso del espécimen.

En todas las mediciones de peso se usaron guantes para evitar que las muestras se llenaran de sudor humano y de esa manera provocar un aumento indeseable del peso medido, una vez limpiadas y pesadas, las muestras eran guardadas y mantenidas en un desecador relleno en su base con gel de sílice de color azul, el cual evita el exceso de humedad dentro del desecador. La figura 2.2 muestra dos imágenes del mismo espécimen terminado, tomadas las dos desde diferentes perfiles, puede verse claramente que una de las caras está pulida a espejo.

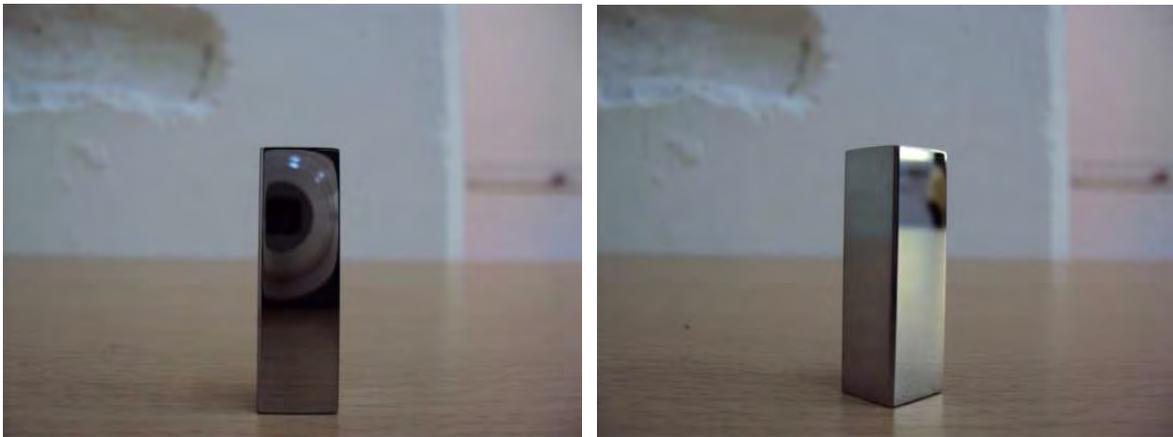


Figura 2.2. Especímenes terminados.

2.3. Entierro de los especímenes en el suelo.

Los especímenes de acero preparados de acuerdo al procedimiento anterior, fueron posteriormente enterrados en suelo para llevar a cabo los experimentos, la norma usada como referencia durante los experimentos fue la norma ASTM G 162-99²⁴, la cual está redactada específicamente para conducir y evaluar pruebas de corrosión en suelo llevadas a cabo en un laboratorio, esta norma da varias recomendaciones al llevar a cabo los ensayos de corrosión en suelo.

Sin embargo no todas las recomendaciones de esta norma pudieron ser acatadas debido a que se corrieron curvas de polarización durante los experimentos que se llevaron a cabo, mientras que esta norma es en general más aplicable a muestras que son simplemente enterradas en el suelo sin ningún ensayo extra a realizar más que la determinación final de la pérdida en peso, algunas de las recomendaciones más importantes que nosotros si tomamos en cuenta, fueron las siguientes²⁴:

- a) Las pruebas son conducidas a la temperatura ambiente del laboratorio a menos que el efecto de la temperatura en el proceso de corrosión esté siendo evaluado.
- b) Las muestras de suelo deben ser introducidas a no menos de 2 cm de la parte superior del contenedor, lo anterior para que la muestra de suelo no interactúe con el ambiente ubicado fuera del contenedor
- c) El contenedor del suelo debe estar hecho de un material que no es afectado por el ambiente del suelo, estos materiales pueden ser vidrio, plástico, alguna aleación o metal resistente a la corrosión.
- d) El tamaño del contenedor está determinado por el volumen del suelo requerido para la prueba. Se considera que un mínimo de 40 cm³ de tierra son requeridos por cada 1 cm² de área superficial del metal expuesto al suelo.
- e) Los especímenes de acero o de cualquier otro material usadas durante los experimentos no deben tocar por ningún motivo el contenedor. El mantener estos especímenes total o parcialmente enterrados es decisión del experimentador.
- f) Las muestras de suelo traídas de un poblado o región para llevar a cabo los experimentos, deben ser constantemente humedecidas con agua desionizada o destilada. El querer mantener estas muestras de suelo saturadas o no saturadas de agua es decisión del experimentador.

Las pruebas fueron conducidas a la temperatura ambiente del laboratorio, ya que no nos interesó evaluar el efecto de la temperatura en el proceso corrosivo, los contenedores usados en los experimentos fueron recipientes de plástico con una base cuadrada de 625 cm² y una altura entre 13 y 15 cm, estos contenedores no fueron totalmente llenos de tierra hasta alcanzar el tope del contenedor, tal como lo recomienda el inciso b).

Originalmente se planeó usar especímenes de acero con la forma de cubos perfectos de 1 cm^3 y soldarles alambre de cobre, estos especímenes serían totalmente enterrados en tierra y el alambre de cobre soldado serviría para conectar eléctricamente los especímenes con el potenciostato o las fuentes de corriente, sin embargo, a la hora de determinar la pérdida en peso debida a la corrosión, era necesario desoldar el alambre y no era fácil retirar la soldadura totalmente, lo cual añadía errores a la medición final de la pérdida en peso, fue por eso que se decidió usar especímenes más grandes y no enterrarlos totalmente en el suelo.

Especímenes de acero API como los que se muestran en la figura 2.2, fueron los que se usaron en todos los experimentos de corrosión en suelo, estos especímenes no fueron totalmente enterrados en la tierra y se permitió que una pequeña parte del espécimen sobresaliera de la superficie de la tierra, lo anterior se hizo para poder conectar eléctricamente los especímenes enterrados a un potenciostato y de esa manera obtener las curvas de polarización. Los especímenes usados tenían una altura de 3.5 cm y fueron enterrados hasta una profundidad de 2.2 cm.

Antes de ser enterrados los especímenes fueron pintados en algunas de sus partes con barniz de uñas comercial, una delgada línea pintada con el barniz fue usada para enterrar cada espécimen a una profundidad exacta 2.2 cm y de esa manera se logró que todos los especímenes tuvieran la misma cantidad de área superficial expuesta al suelo, se eligió el barniz de uñas debido a que es eléctricamente aislante y puede quitarse fácilmente con el uso de acetona, la figura 2.3 muestra dos imágenes del mismo espécimen retocado con el barniz de uñas, tomadas las dos desde diferentes perfiles.



Figura 2.3. Especímenes barnizados.

El área superficial expuesta al suelo por cada espécimen fue igual a 9.8 cm^2 ($1 + 4 \times 2.2$), de acuerdo a lo que marca la norma ASTM G 162-99, para esta cantidad de área expuesta se necesitan 392 cm^3 de suelo (40×9.8), los contenedores de plástico usados en los experimentos fueron llenados con 6250 cm^3 de tierra lo cual es más que suficiente para cumplir los requerimientos de la norma, también se cuidó que los especímenes no tocaran

por ningún motivo el contenedor y además se limpiaron bien los contenedores para quitar cualquier rastro de contaminación externa.

Para simular el proceso de corrosión que sucede en tuberías de acero API enterradas, se decidió traer y usar en todos los experimentos tierra de dos poblados ubicados en el estado de Veracruz, estos poblados son Zapoapita y Encinar y por ellos pasan ductos de PEMEX usados para el transporte de hidrocarburos, tal como lo marca la norma ASTM G 162-99, durante los experimentos sólo se usó agua destilada para mojar la tierra y volverla eléctricamente conductiva.

Se decidió no mantener el suelo saturado de agua porque consideramos que en campo donde se encuentran enterrados la mayoría de los ductos, el suelo está mojado pero no lo suficiente como para alcanzar un estado saturado, en todo caso un suelo totalmente saturado de agua representaría las condiciones del ducto después de una intensa lluvia, pero no sería representativo de las demás condiciones del año que pueden ser secas y calientes. El problema con el uso de suelos no saturados de agua es su mayor resistividad y por tanto la posibilidad de errores al tomar las mediciones de potencial y de velocidad de corrosión. Fue por lo anterior que se decidió colocar los electrodos de referencia usados durante los experimentos lo más cerca posible de los especímenes estudiados.

En general los electrodos de referencia fueron colocados a no más de 2 cm de distancia de los especímenes enterrados, para lograr lo anterior se cavó una pequeña zanja al lado de cada espécimen enterrado, esta pequeña zanja fue cavada con las dimensiones idóneas para contener en ella al electrodo de referencia usado. En la figura 2.4 puede verse un espécimen enterrado y la pequeña zanja que se encuentra al lado de él, puede verse también claramente que la distancia entre el espécimen y la zanja es menos de 1cm, ésta zanja fue cavada usando el propio electrodo de referencia para deformar la tierra mojada, el procedimiento seguido en todos los casos fue primero cavar la zanja y luego enterrar el espécimen junto a ella.



Figura 2.4. Distancia entre zanja y espécimen.

2.4. Control de la humedad de las muestras de suelo.

El procedimiento seguido en todos los casos para determinar el porcentaje de humedad de la tierra, fue primero determinar el peso inicial de una muestra de 500 ml usando para ello una balanza electrónica marca OHAUS modelo TS4KD y luego de ello proceder a secar la muestra a una temperatura de 120 °C, usando para ello una parrilla de calentamiento marca Thermolyne tipo 2200.

Cada 30 minutos las muestras eran retiradas de la parrilla de calentamiento y su peso era medido usando la balanza electrónica previamente descrita, cuando en dos mediciones consecutivas la muestras ya no presentaban ningún cambio en su peso, significaba que se había alcanzado el peso de la muestra totalmente seca y sin humedad. Una vez que los datos anteriores habían sido obtenidos, entonces era posible aplicar la ecuación (14) para obtener el porcentaje de humedad de la tierra.

Se hicieron un total de 13 experimentos diferentes, 12 de ellos se hicieron con un porcentaje de humedad inicial entre 20% y 25% (experimentos con tierra húmeda), mientras que el treceavo se hizo con un porcentaje de humedad inicial igual al 7% (Experimento con tierra seca). A un porcentaje de humedad entre 20% y 25%, la tierra usada adquirió una consistencia lodosa y altamente maleable, no se usaron porcentajes de humedad más altos porque el resultado era más una solución acuosa que tierra verdadera.

Para llevar un cierto control de los experimentos se decidió agregar 400 ml de agua cada séptimo día en el caso de los experimentos con tierra húmeda (1600 ml en 30 días), mientras que en el caso del experimento con tierra seca se decidió agregar 150 ml de agua cada séptimo día (600 ml en 30 días), se trató de simular una condición de lluvia constante y uniforme a la hora de agregar el agua a las muestras de tierra, fue por ello que ésta fue agregada uniformemente en todos los casos usando un rociador de agua.

2.5. Protección catódica de los especímenes de acero API.

Se usaron dos potenciales de protección catódica durante los experimentos, los cuales son:

- a) -850 mV vs electrodo saturado de Cu/CuSO₄ (CSE).
- b) -1100 mV vs electrodo saturado de Cu/CuSO₄ (CSE).

El primer potencial de protección catódica se eligió porque es el recomendado por la norma NACE RP0169 y además es el más usado en la industria, mientras que el segundo fue elegido porque se considera que a potenciales de protección catódica más negativos que -1100 mV (CSE), hay sobreprotección catódica y por tanto un gasto innecesario de corriente eléctrica que puede provocar daños en el recubrimiento de los ductos y posible fragilización por hidrógeno⁶.

La protección catódica fue aplicada a los especímenes con la ayuda de dos fuentes de corriente marca Kepco, cuyos modelos eran el ATE 36-15M y el ATE 25-10M, para conectar eléctricamente los especímenes enterrados con el potencióstato y las fuentes de corriente, fue necesario usar caimanes adecuados que pudieran sujetarse firmemente a cada espécimen, estos caimanes tuvieron la ventaja que la soldadura no tuvo, ya que podían ser retirados fácilmente y por tanto no afectaban las mediciones finales de pérdida en masa. La figura 2.5 muestra 2 imágenes de los caimanes de resorte usados, la segunda imagen muestra la forma en que los caimanes fueron sujetos a los especímenes.

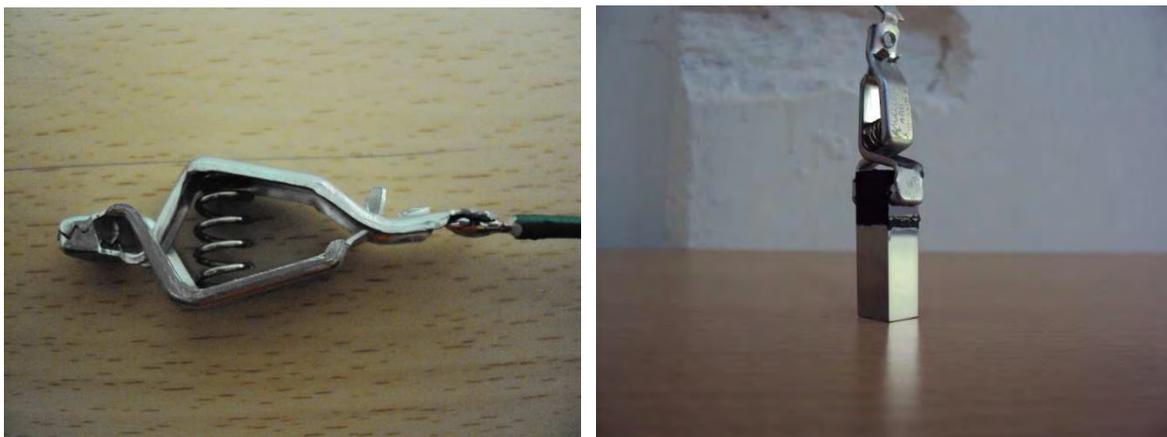


Figura 2.5. Caimanes de resorte usados en los especímenes.

Como ánodos para aplicar la protección catódica se usaron pequeños cilindros de acero con un diámetro de 7 mm y un largo de 8 cm, estos cilindros fueron enterrados parcialmente en la tierra para de esa manera poderlos conectar eléctricamente con el potencióstato y las fuentes de corriente. En los 13 experimentos llevados a cabo, el tiempo de entierro de cada espécimen fue de exactamente 30 días.

En la figura 2.6 pueden verse 2 imágenes del mismo espécimen enterrado en tierra húmeda y siendo protegido catódicamente con el potencial de protección de -850 mV (CSE), la imagen de la izquierda es una vista a lo lejos en la cual se ve el experimento y la fuente de corriente usada, mientras que la imagen de la derecha muestra un acercamiento en el cual puede verse claramente que el voltímetro marca un potencial polarizado de -852 mV (CSE), el cual se ajusta al criterio establecido por la NACE RP0169.



Figura 2.6. Especimen protegido catódicamente.

El voltímetro usado en todas la mediciones de potencial, fue un multímetro digital profesional con auto rango de la marca STEREN modelo MUL-285, el electrodo de referencia usado en todos los experimentos fue un electrodo saturado de Cobre/Sulfato de Cobre de la marca Huker & Rasor, diariamente el potencial polarizado de cada espécimen era medido y corregido en caso de que se alejara del valor deseado de potencial (-850 mV y -1100 mV vs. CSE). Las 2 tablas siguientes muestran un resumen de los 12 experimentos llevados a cabo en tierra húmeda, La Tabla 2.2 muestra los 6 experimentos hechos en tierra húmeda de Zapopaita, y la Tabla 2.3 muestra los 6 experimentos hechos en tierra húmeda de Encinar.

Tabla 2.2. Experimentos en tierra húmeda de Zapopaita						
	Off		- 850 mV (CSE)		- 1100 mV (CSE)	
	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65
Experimento 1	X					
Experimento 2		X				
Experimento 3			X			
Experimento 4				X		
Experimento 5					X	
Experimento 6						X

Tabla 2.3. Experimentos en tierra húmeda de Encinar						
	Off		- 850 mV (CSE)		- 1100 mV (CSE)	
	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65
Experimento 7	X					
Experimento 8		X				
Experimento 9			X			
Experimento 10				X		
Experimento 11					X	
Experimento 12						X

El treceavo experimento se hizo con un espécimen no protegido catódicamente de acero API X-65 enterrado en tierra seca de Encinar, no se hicieron experimentos con tierra seca de Zapoapita, porque está en estado seco tendía a formar grumos de tamaño grande, los cuales eran un problema, porque en cualquier experimento de corrosión en tierra, la tierra debe de poder compactarse adecuadamente para obtener resultados fiables (Norma ASTM G 162-99)²⁴. El anterior problema no se tuvo con la tierra de Encinar la cual en estado seco tendía a tener una textura arenosa y por tanto formaba partículas pequeñas, las cuales podían ser compactadas fácilmente y usadas en los experimentos con tierra seca.

2.6. Curvas de polarización de los especímenes de acero API.

En los 13 experimentos llevados a cabo se corrieron curvas de polarización. En cada experimento se corrieron un total de 13 curvas de polarización, lo cual implica que a la semana se corrían en promedio 3 curvas de polarización por experimento, ya que el tiempo total de cada experimento fue de un mes exacto. Debe decirse que las curvas de polarización son ensayos destructivos que aceleran la velocidad de corrosión y por tanto podían alterar las mediciones finales de pérdida en masa. Debido a lo anterior se decidió polarizar poco los especímenes con respecto al potencial de corrosión.

Nosotros tomamos la decisión de no polarizar los especímenes mas allá de 200 mV con respecto al potencial de corrosión, lo cual significa que $|\eta| \leq 200mV$. Una polarización de 200 mV es más que suficiente para poder aplicar el método de extrapolación de Tafel y también el método de la resistencia a la polarización lineal, los dos usados para determinar la velocidad de corrosión. También es una polarización más que suficiente para poder calcular las pendientes de Tafel anódicas y catódicas pertenecientes a cada curva de polarización en caso de ser necesario.

Las curvas de polarización fueron llevadas a cabo con la ayuda de un potenciostato automático de alta especificación de la marca Gill Ac (ACM Instruments) con número de serie AC 953, éste viene integrado con un software de fácil manejo, el cual puede ser cargado en cualquier computadora (Gill Ac serial no. 953 Sequencer). La figura 2.7 muestra el momento exacto en que se realiza una curva de polarización, pueden verse el contenedor de tierra, el potenciostato y la pantalla de la computadora mostrando la curva obtenida.

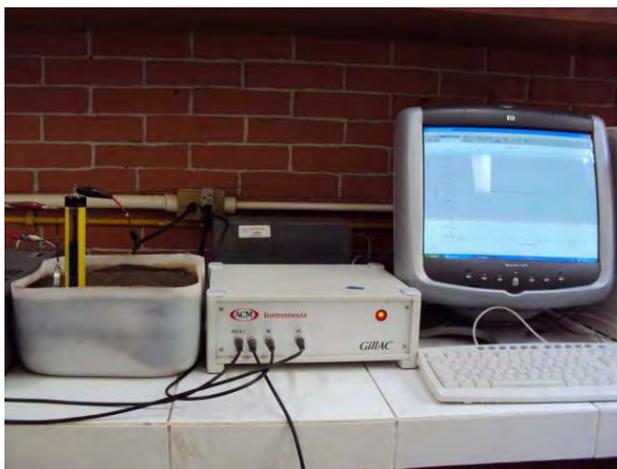


Figura 2.7. Realización de una curva de polarización

Los especímenes de acero API fueron usados como electrodos de trabajo, el electrodo de referencia usado en todos los casos fue el electrodo saturado de cobre-sulfato de cobre, mientras que los contra electrodos usados fueron los cilindros de acero inoxidable previamente descritos, el electrolito fue en todos los casos la tierra de Zapoapita o Encinar, el tiempo total requerido para realizar cada curva de polarización fue de 20 minutos, lo cual implica 10 minutos de polarización catódica y anódica respectivamente.

2.7. Medición de la pérdida y ganancia en masa de los especímenes.

En general hay dos maneras de medir la pérdida en masa debido a la corrosión, la primera es a través de técnicas electroquímicas, como el método de extrapolación de Tafel y la resistencia a la polarización lineal, y la segunda es removiendo totalmente los productos de corrosión de la muestra y luego de ello proceder a determinar el peso final de la muestra y compararlo con el peso inicial, para de esa manera determinar la pérdida en masa real debida a la corrosión en un tiempo dado.

El principal problema de todos los métodos para remover los productos de corrosión y determinar la pérdida en masa, es que de una u otra forma siempre se remueve parte del metal base que no sufrió corrosión y al pasar lo anterior sucede que equivocadamente se

calculan pérdidas de masa superiores al valor real, aún así y con esta desventaja a lo largo de los años, se han desarrollado métodos y técnicas confiables que reducen estos errores y están expuestos en la Norma ASTM G 1-90²⁵.

Una vez que los especímenes eran extraídos y el experimento finalizaba, se procedía a limpiarlos del exceso de tierra mediante un baño ultrasónico en alcohol que duraba 20 minutos, luego de ello los especímenes eran secados totalmente usando para ello aire caliente y se pesaban usando la balanza analítica descrita anteriormente. El peso obtenido de esta manera era una indicación de la ganancia en masa debida a la corrosión, este valor de ganancia en masa, fue tomado sólo como un valor provisional y de menor importancia que las mediciones de pérdida en masa realizadas posteriormente.

Según la norma ASTM G 1-90²⁵, hay tres formas de remover los productos de corrosión, las cuales son la mecánica, la química y electroquímica. En el laboratorio se prefirió usar el método químico de limpiado, porque es el más usado por los investigadores en corrosión, éste se combinó con un poco de acción mecánica para remover más rápidamente los productos de corrosión, usando para ello un cepillo de dientes de celdas blandas. Tal como recomienda la norma, la solución usada para limpiar los productos de corrosión fue ácido inhibido con la siguiente composición:

- a) 500 ml de ácido clorhídrico (HCl) con una densidad relativa de 1.19
- b) 10 gr. de trióxido de antimonio (Sb_2O_3)
- c) 25 gr. de cloruro de estaño ($SnCl_2$)

Para tener una idea de la cantidad de metal base no corroído que se removió en cada espécimen debido al uso del ácido inhibido, se decidió usar un espécimen de control no corroído igual al de la figura 2.2. El peso inicial de este espécimen fue medido y luego de ello se procedió a sumergirlo en el ácido inhibido durante un tiempo de 5 minutos, después de lo anterior el espécimen fue limpiado y secado para ser nuevamente pesado, con los datos anteriores fue posible tener un estimado de la pérdida de metal base no corroído. El procedimiento anterior es el recomendado por la norma ASTM G 1-90²⁵ para obtener estos estimados.

2.8. Medición del pH de las muestras de suelo.

El pH de los suelos de Zapopita y Encinar fue medido usando un medidor digital de pH de la marca Conductronic tipo pH 120, el procedimiento seguido fue primero preparar una mezcla adecuada de tierra y agua, esta mezcla fue preparada en una proporción 1:1, lo cual implica que por cada gramo de tierra se agregaba un ml de agua destilada. La tierra y el agua se mezclaban vigorosamente y después de lo anterior se procedía a dejar la mezcla sin ningún tipo de perturbación externa durante una hora.

El resultado de lo anterior era que la tierra se sedimentaba y sobre ella quedaba nadando una solución saturada enriquecida con los compuestos químicos presentes en la tierra (sobrenadante) , luego de lo anterior se procedía a medir el pH usando el medidor digital de pH. El medidor digital de pH tenía que calibrarse adecuadamente antes de ser usado y para ello se usaron dos soluciones buffer (soluciones reguladoras) de la marca J.T. Baker, con pH de 4.0 y 7.0 respectivamente.

El procedimiento de calibración implicaba sumergir la punta de medición del medidor digital en la solución con pH de 7.0, si el medidor reportaba un valor diferente de 7.0 entonces tenía que ajustarse al verdadero valor, el anterior procedimiento debía de ser repetido varias veces hasta que el medidor diera el verdadero valor de pH sin tener que ajustarse.

Después de lo anterior la punta de medición se limpiaba y se procedía a introducirla en la solución buffer con pH de 4.0, si el valor dado difería del valor real, entonces tenía que ajustarse el medidor digital, este procedimiento debía de ser repetido varias veces hasta que el medidor diera el verdadero valor de pH sin tener que ajustarse. En todos los casos después de cada medición de pH, la punta de medición era bien limpiada con agua destilada.

2.9. Medición de la resistividad de las muestras de suelo.

Para medir la resistividad de las muestras, se usó un medidor de resistividad de suelos de la marca NEL (Nilsson Electrical Laboratory) modelo 400, junto con una caja de suelos de la marca MCM (MC Miller Co.). Para medir la resistividad solamente era necesario llenar la caja de suelos con tierra bien compactada y conectar esta caja con el medidor de resistividad de acuerdo al diagrama de la figura 2.8.

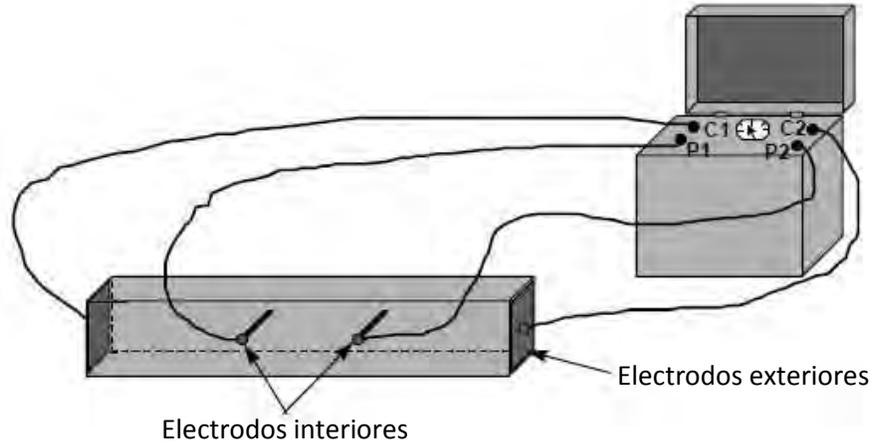


Figura 2.8. Diagrama para medir resistividad

Los electrodos exteriores están conectados a las terminales C1 y C2, estas terminales imprimen un potencial a los electrodos provocando un flujo de corriente eléctrica (I), los electrodos interiores a su vez están conectados a las terminales P1 y P2 que miden la caída de potencial (V) causada por el flujo de corriente. La resistividad se mide usando la siguiente ecuación²⁶.

$$\rho = VA/Ia \quad (16)$$

Donde se tiene que A es el área transversal de la caja de suelos y a es el espacio existente entre los electrodos interiores, para la caja de suelos usada se tiene que A = a y por tanto las lecturas de resistividad podían ser leídas directamente del medidor de resistividad de suelos²⁶. La figura 2.9 muestra la medición de resistividad de una muestra de suelo no saturada de agua, puede verse la conexión de los electrodos con las terminales del medidor.



Figura 2.9. Medición de la resistividad de una muestra

En cada uno de los dos suelos usados (Zapoapita y Encinar) se hicieron 3 mediciones distintas de resistividad, la primera medida fue hecha con el suelo totalmente saturado de agua, la segunda fue hecha con un porcentaje de humedad igual al 5 % y la tercera medida fue hecha con la tierra tal y como nos llegó al laboratorio, sin cambiar la humedad. En un principio tratamos de obtener la resistividad de la tierra con 0 % de humedad, sin embargo la resistividad fue tan alta que ni siquiera el medidor de resistividad de suelos pudo medirla, ya que éste no mide resistividades más altas que 1×10^6 Ohm-cm.

2.10. Observación de los especímenes en el MO y en el MEB.

El resultado de los experimentos fueron 13 especímenes corroídos, éstos fueron observados y analizados con la ayuda de un microscopio óptico (MO) y un microscopio electrónico de barrido (MEB), el microscopio óptico usado fue de la marca Olympus modelo PMG-3 con un analizador de imágenes integrado, a su vez el microscopio electrónico de barrido usado fue de la marca JEOL modelo JSM-6400 equipado con una analizador EDS (Espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X. En la figura 2.10 puede verse el microscopio electrónico de barrido usado.



Figura 2.10. Microscopio electrónico de barrido

También se hizo una caracterización de la microestructura de los aceros API X-52 y API X-65, para hacer lo anterior se hicieron dos cubos perfectos de 1 cm^3 , uno hecho de acero API X-52 y otro de acero API X-65. En cada cubo una de las 6 caras del mismo fue pulida a espejo y luego de ello se procedió a atacar esta cara con Nital al 3% durante un tiempo de 30 segundos, lo anterior para revelar la microestructura de cada acero y poderla ver ya sea usando el microscopio óptico (MO) o el microscopio electrónico de barrido (MEB).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1. Microestructura de los aceros API X-52 y API X-65.

Los aceros API usados durante los experimentos, se distinguen por su bajo contenido de carbón y por tanto son aceros hipoeutectoides²¹, los cuales muestran un arreglo típico de trazas de perlita en medio de una matriz de ferrita. Las figuras 3.1 y 3.2 fueron tomadas a una ampliación de 1000x usando el microscopio electrónico de barrido, la primera figura muestra la microestructura del acero API X-52 y la segunda muestra la microestructura del acero API X-65. En el caso del acero API X-52 pueden verse claramente las trazas de perlita, las cuales son de tonalidad más clara que la matriz compuesta de granos de ferrita.

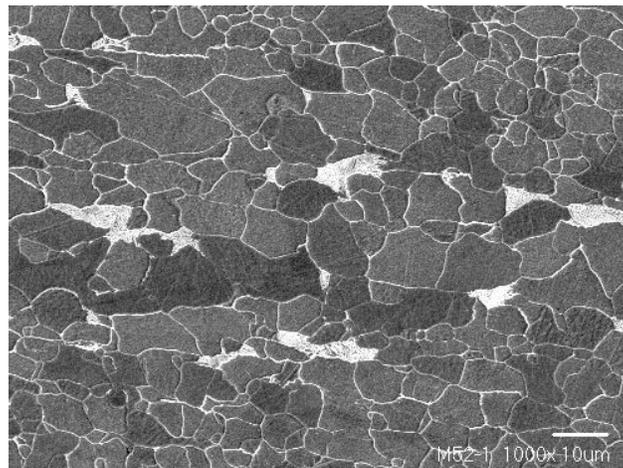


Figura 3.1. Microestructura del acero API X-52

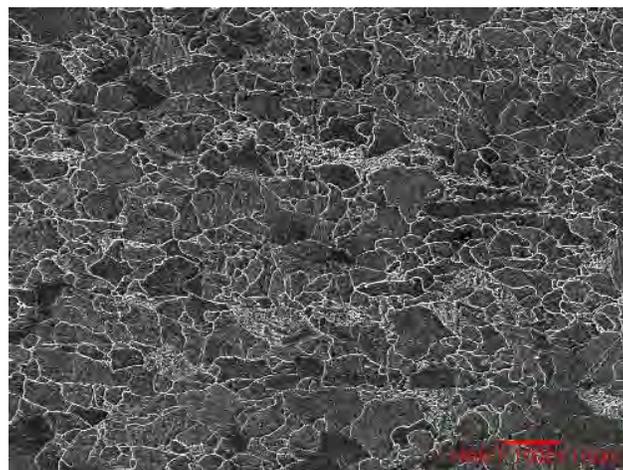


Figura 3.2. Microestructura del acero API X-65

Los elementos microaleados agregados al acero, tienen la función de mejorar las propiedades mecánicas de éstos a través del refinamiento de grano y la precipitación de carburos y nitruros de niobio, vanadio y titanio²¹. Sólo en el acero API X-65 se lograron obtener fotografías y análisis espectroscópicos de estos precipitados, en la figura 3.3 se muestra la imagen de un carbonitruro de niobio y titanio de forma triangular perteneciente al acero API X-65, la cual fue tomada a una amplificación de 5000x.

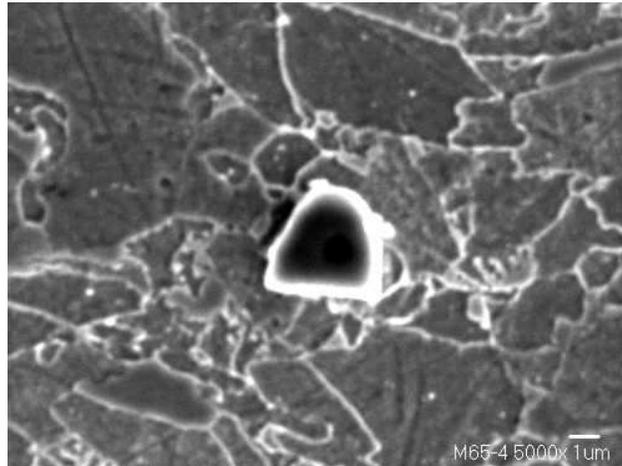


Figura 3.3. Carbonitruro de Niobio y Titanio

La composición química aproximada en porcentaje en peso del anterior carbonitruro, puede verse en la Tabla 3.1, la cual fue obtenida usando el analizador EDS del MEB. El porcentaje de Fe y Mn de la Tabla 3.1 probablemente no es parte de la composición química del carbonitruro, y más bien sea parte de la matriz de ferrita. Estos precipitados de Nb y Ti son producidos intencionalmente en la matriz de ferrita y son deseables²¹.

Tabla 3.1. Composición de un Carbonitruro de Niobio y Titanio	
Elemento	% Peso
Carbono	2.62
Nitrógeno	10.38
Titanio	30.51
Manganeso	0.60
Fierro	39.87
Niobio	13.47
Suma:	97.45

En el caso del acero API X-52 no se observaron precipitados de Nb, V y Ti, y en cambio se encontraron impurezas de azufre, oxígeno, calcio y aluminio que no se consideran en general deseables para las propiedades mecánicas del acero²¹. Estas impurezas se encontraron con mayor frecuencia en los límites de grano y una de ellas se muestra en la figura 3.4, la cual fue tomada a una amplificación de 6500x usando el MEB.

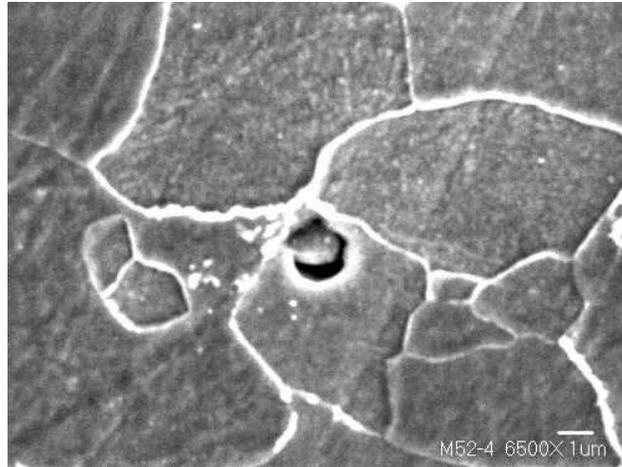


Figura 3.4. Impureza en el acero API X-52

La Tabla 3.2 muestra la composición química aproximada en porcentaje en peso de la impureza mostrada en la Figura 3.4, puede verse que los principales componentes químicos son el oxígeno, el azufre, el aluminio y el calcio. El porcentaje de Fe de la Tabla 3.2 es probable que no sea parte de la composición de la impureza, y más bien sea parte de la matriz de ferrita. Debe mencionarse que también se encontraron algunas impurezas como las de la Figura 3.4 en el acero API X-65, pero en mucha menor cantidad.

Tabla 3.2. Composición química de una impureza	
Elemento	% Peso
Oxígeno	28.72
Magnesio	1.26
Aluminio	13.55
Azufre	9.15
Calcio	23.38
Titanio	0.78
Fierro	17.32
Suma:	94.14

3.2. Composición aproximada de las tierras de Zapoapita y Encinar.

Se obtuvieron estimados de la composición química de las tierras de Zapoapita y Encinar, usando para ello el analizador EDS que viene integrado al MEB. La Tabla 3.3 muestra la composición química en porcentaje en peso de las tierras de Zapoapita y Encinar, lamentablemente el analizador EDS no puede detectar la presencia de hidrógeno y ello limita mucho la capacidad para predecir los compuestos presentes²⁷.

Tabla 3.3. Composición química de las tierras de Zapoapita y Encinar		
Elemento	Zapoapita	Encinar
Oxígeno	93.67	92.77
Silicio	2.56	3.06
Potasio	0.06	0.16
Titanio	0.20	0.17
Hierro	2.58	2.02
Calcio	0.09	0.58
Aluminio	0.84	1.23
Magnesio	0.001	0.001
Suma:	99.999	99.999

De la Tabla 3.3 puede deducirse que la tierra de Encinar tiene una mayor cantidad de potasio, calcio y aluminio que la tierra de Zapoapita. Lo anterior puede deberse a una mayor cantidad de materia orgánica presente en la tierra de Zapoapita, lo que provoca que se presenten mayores concentraciones de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, en detrimento de otros elementos⁷. En la Figura 3.5 puede verse lo que parecen ser rastros de materia orgánica contaminando el suelo, esta imagen fue tomada a una amplificación de 250x, usando la tierra de Zapoapita.

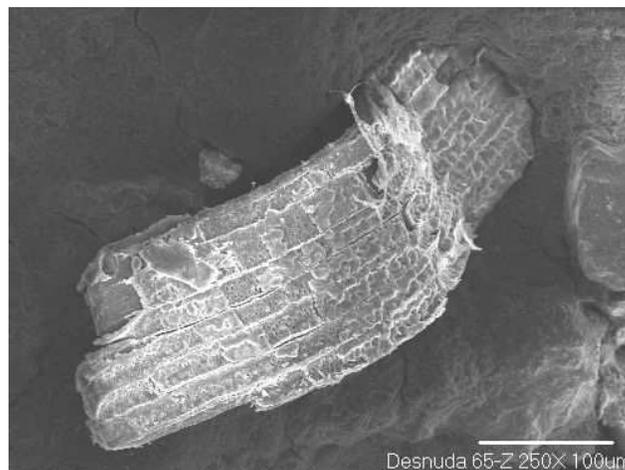


Figura 3.5. Rastros de materia orgánica en tierra de Zapoapita

En la tierra de Encinar no se localizaron rastros de la posible existencia de materia orgánica, y en cambio se encontraron una gran cantidad de pequeños cristales de cuarzo y otros minerales distribuidos uniformemente en toda la tierra. La Tabla 3.4 muestra la composición química aproximada de lo que parece ser un pequeño cristal de cuarzo encontrado en la tierra de Encinar, este pequeño cristal se muestra en la figura 3.6, la cual fue tomada a una amplificación de 2000x.

Tabla 3.4. Composición química de un posible cristal de cuarzo	
Elemento	% Peso
Oxígeno	93.47
Silicio	3.30
Calcio	0.67
Fierro	1.18
Potasio	0.06
Aluminio	1.31
Suma:	100.00

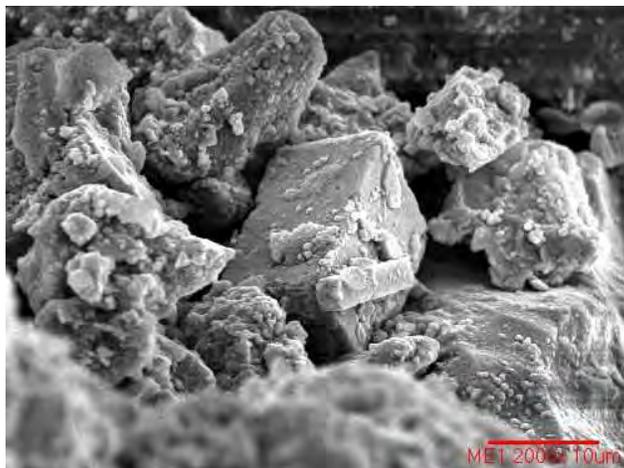


Figura 3.6. Posible cristal de cuarzo en tierra de Encinar

3.3. Resistividad y pH de las muestras de suelo.

La resistividad de las muestras de suelo fue medida a tres diferentes contenidos de humedad (5% en peso, saturado de agua y tal como nos llegó al laboratorio), la Tabla 3.5 es un resumen de los datos obtenidos al medir la resistividad en las tierras de Zapoapita y Encinar, en esta tabla las resistividades están dadas en unidades de Ohm-cm.

Tabla 3.5. Variación de la resistividad con la humedad		
	Encinar	Zapoapita
5% de Humedad	340000	850000
Humedad no alterada	160000	22000
Saturado de Agua	3650	9400

El término de humedad no alterada usado en la Tabla 3.5, se refiere a la situación en que la tierra se midió tal como nos fue dada, sin agregarle o quitarle humedad, el problema con esta medición es que en el trayecto que sigue la tierra del poblado al laboratorio, se pierde

humedad y eso provoca cambios en la resistividad. De la Tabla 3.5 puede verse que la tierra de Zapoapita con 5% de Humedad se acerca casi al límite de 1×10^6 Ohm-cm que podía medir el medidor de resistividad de suelos.

Lo anterior explica porque no pudimos medir la resistividad de la tierra con 0% de humedad, la cual puede tener resistividades tan altas como 100×10^6 Ohm-cm. Puede verse de la Tabla 3.5 que la tierra de Zapoapita tiene una mayor resistividad que la tierra de Encinar cuando estas dos se encuentran saturadas de agua o en su defecto con un porcentaje de humedad igual al 5%.

Lo anterior tiene una posible explicación en la Tabla 3.3, en la cual puede verse que la tierra de Encinar tiene una mayor concentración de calcio y potasio que la tierra de Zapoapita, estos átomos de calcio y potasio pueden formar sales que son solubles en agua y de esta forma ante iguales cantidades de humedad, es posible que la mayor cantidad de sales disueltas pueda bajar el valor de la resistividad del suelo^{7,28}.

Una contradicción a todo el razonamiento anterior, son los datos de resistividad correspondientes a la tierra con una humedad no alterada, en este caso la tierra de Encinar tiene una mayor resistividad que la tierra de Zapoapita. La única manera de explicar lo anterior es mediante diferencias en el contenido de humedad, y de hecho en las dos muestras de tierra que nos llegaron al laboratorio procedentes de los dos poblados, podía notarse que la tierra de Zapoapita se encontraba mas húmeda que la tierra de Encinar.

Lo importante en todo caso sería averiguar porque una tierra tenía más humedad que la otra y ver cómo puede relacionarse ello con el proceso de corrosión, durante posteriores experimentos en el laboratorio con estas dos tierras encontramos que la tierra de Zapoapita tendía a retener mayor cantidad de agua que la tierra de Encinar, en gran medida lo anterior podría deberse a una textura más fina de la tierra de Zapoapita, ya que la tierra de Zapoapita tenía una consistencia arcillosa al tacto, mientras que la tierra de Encinar tenía una consistencia arenosa^{7,28}.

El procedimiento experimental para medir el pH implicaba mezclar la tierra con agua destilada y luego de ello dejar sedimentar bien la mezcla, para de esa manera medir el pH en el sobrenadante; sin embargo decidimos también tomar mediciones del pH usando la mezcla de tierra y agua sin sedimentar para de esa manera tener dos valores de referencia. La Tabla 3.6 muestra los resultados experimentales obtenidos y en ella se pueden ver los valores de pH obtenidos para cada muestra de tierra.

De la Tabla 3.6 puede verse que la tierra de Zapoapita es más ácida que la tierra de Encinar, la explicación a lo anterior puede ser la mayor cantidad de materia orgánica presente en el suelo de Zapoapita. De acuerdo a la información de la Tabla 1.3 y la Tabla 3.6 se deduce que el grado de corrosividad del suelo de Zapoapita es severo, mientras que el grado de corrosividad del suelo de Encinar está entre moderado y neutral⁶.

Tabla 3.6. Acidez de las muestras de suelo		
	Zapoapita	Encinar
Sedimentado	5.0	6.0
Revuelto	5.4	6.9

3.4. Curvas de polarización obtenidas experimentalmente.

En todas las curvas de polarización obtenidas, se aplicó el método de la resistencia a la polarización lineal para determinar la velocidad de corrosión instantánea, los valores obtenidos son solo estimados de los valores reales, ya que como se mencionó anteriormente, el método de la resistencia a la polarización lineal fue deducido originalmente para procesos electroquímicos controlados por activación y en general la tendencia observada en las curvas de polarización tomadas fue el control mixto^{10, 11}.

Sin embargo, con todo y sus limitaciones, el método de la resistencia a la polarización lineal puede ofrecer un buen estimado de las velocidades de corrosión instantáneas. La imagen 3.7 muestra una de las curvas de polarización obtenidas para el acero API X-52 enterrado en tierra de Encinar y protegido catódicamente con un potencial de -850 mV (CSE), esta curva de polarización fue tomada el día 30 de Octubre del 2009, puede verse que el potencial de corrosión a circuito abierto es de -700 mV (CSE) y que la velocidad de corrosión calculada usando el método de extrapolación de Tafel fue de $1.93E-03 \text{ mA/cm}^2$.

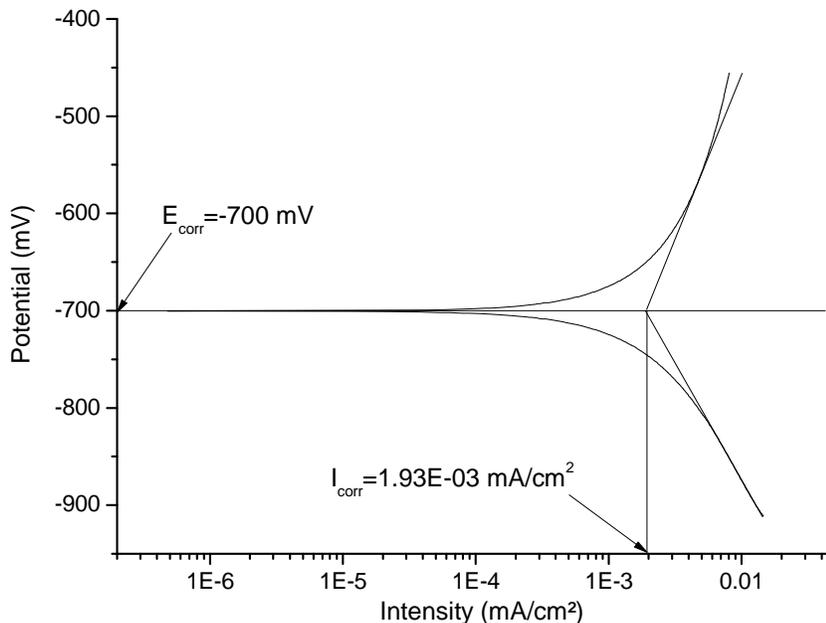


Figura 3.7. Curva de polarización normal

La resistencia a la polarización lineal correspondiente a la curva anterior, fue de 24891.90 Ohm.cm², mientras que las pendientes de Tafel anódica y catódica correspondientes, tuvieron un valor de 312.48 mV y 219.47 mV respectivamente, si usamos la ecuación (8) y los datos anteriores, entonces obtendremos una velocidad de corrosión igual a 2.25E-03 mA/cm². Este último valor es cercano al valor obtenido por el método de extrapolación de Tafel, y se concluye que el método de la resistencia a la polarización lineal, puede dar un buen estimado de la velocidad de corrosión en lugar de la técnica de extrapolación de Tafel^{10, 11, 12}.

La curva de polarización mostrada en la figura 3.8, fue también obtenida del acero API X-52 enterrado en tierra de Encinar y protegido catódicamente con un potencial de -850 mV (CSE), pero en este caso la curva de polarización fue tomada el día 28 de Octubre del 2009, puede verse claramente que en esta curva de polarización no es posible aplicar el método de extrapolación de Tafel para determinar la velocidad de corrosión, en este caso, la única salida para obtener un estimado de la velocidad de corrosión, es usar el método de la resistencia a la polarización lineal.

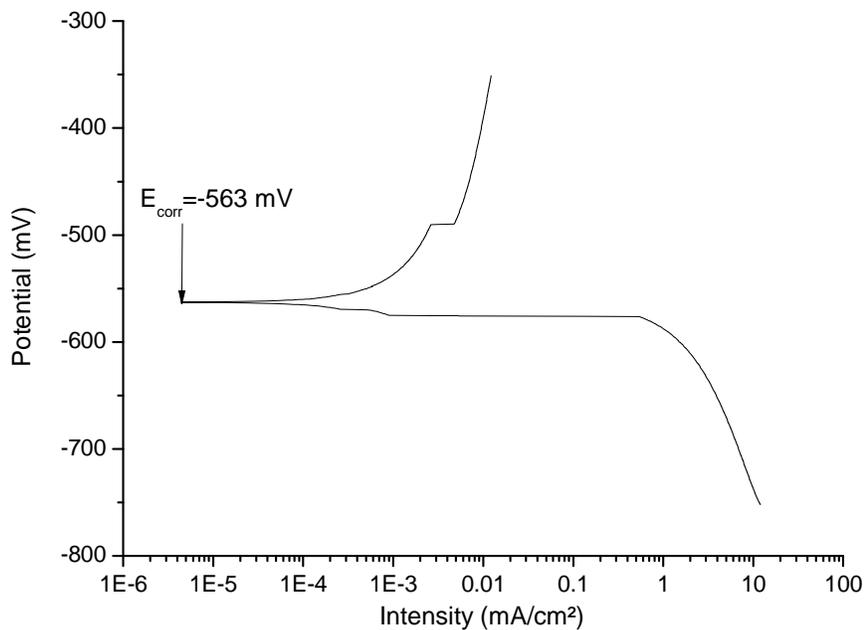


Figura 3.8. Curva de polarización anómala.

Las curvas de polarización como las mostradas en la Figura 3.8, fueron más una anomalía que una regla, y en general las curvas de polarización obtenidas tuvieron una forma bien hecha como la de la Figura 3.7. Se puede ver que la parte catódica de la curva de polarización de la figura 3.8, tiende a tomar valores de $\log|i|$ grandes en comparación con los valores observados en la curva de polarización de la figura 3.7, en este caso el potencial de corrosión natural fue de -563 mV (CSE).

La resistencia a la polarización correspondiente a la curva de polarización de la Figura 3.8, fue de 18420.321 Ohm.cm², si consideramos como una suposición que las pendientes de Tafel anódica y catódica tienen un valor cercano o igual a 312.48 mV y 219.47 mV respectivamente, entonces es posible usar la ecuación (8) para determinar otra vez un estimado de la velocidad de corrosión, en este caso el valor obtenido es de 3.04E-03 mA/cm².

Este último valor es comparable a los dos obtenidos anteriormente e indica que aún en el caso de estas curvas anómalas es posible aplicar el método de la resistencia a la polarización lineal para tener estimados de la velocidad de corrosión. Tomando en cuenta los 13 experimentos hechos y mencionados anteriormente, se hicieron un total de 169 curvas de polarización diferentes, de estas 169 curvas de polarización, se tuvo que 32 de ellas fueron curvas de polarización anómalas como la de la Figura 3.8.

Lo anterior implica que en el 19% de las curvas de polarización obtenidas, fue imposible aplicar el método de extrapolación de Tafel para determinar la velocidad de corrosión instantánea, el método de la resistencia a la polarización lineal fue el usado para determinar la velocidad de corrosión en todas estas curvas de polarización anómalas y también se usó en todas las curvas de polarización normales, lo anterior para tener uniformidad en el método usado y de esa manera poder comparar los datos obtenidos.

Para determinar los valores de b_a , b_c y R_p , se usó en todos los casos el método matemático de regresión lineal, el cual da la pendiente de la línea recta que más se ajusta a un conjunto de datos. Para calcular b_a y b_c , se consideró en todos los casos que la región de Tafel iniciaba cuando el valor absoluto del sobrepotencial era igual a 100 mV¹⁰ y terminaba cuando el valor absoluto del sobrepotencial alcanzaba los 150 mV ($100mV \leq |\eta| \leq 150mV$).

En el caso de las curvas de polarización anómalas, se trató de determinar en lo más posible los valores de b_a y b_c , en algunos casos con cierto éxito y en otros se prefirió usar estimados de estos valores, los cuales fueron obtenidos de las curvas de polarización normales. Para calcular R_p se consideró en todos los casos, que la zona donde la derivada dE/di era una constante, se encontraba ubicada a valores absolutos de sobrepotencial que no excedían de 10 mV ($0mV \leq |\eta| \leq 10mV$)^{10, 11}.

3.5. Experimentos con acero API X-52 en tierra húmeda de Zapoapita.

La Tabla 3.7 muestra la variación del potencial de corrosión con respecto al tiempo para los 3 experimentos hechos con acero API X-52 que fueron enterrados en tierra de Zapoapita, los valores de potencial están dados en mV y con respecto al electrodo saturado de Cu/CuSO₄, al fondo de la Tabla 3.7, se pueden ver en negrita los valores promedio del potencial de corrosión obtenidos para cada uno de los tres experimentos.

En la siguiente página la Figura 3.9 muestra la gráfica correspondiente a la Tabla 3.7, se puede observar que en cada experimento los potenciales de corrosión se van volviendo más positivos a lo largo que el experimento progresa, llama la atención el hecho de que el espécimen que presentó los potenciales de corrosión más positivos, fue el que se protegió catódicamente a -1100 mV (CSE), lo anterior puede verse claramente si se comparan los potenciales de corrosión promedio obtenidos para cada experimento.

Por ejemplo el potencial de corrosión promedio para el espécimen sin protección catódica aplicada, fue de -672 mV (CSE), mientras que el valor correspondiente para el espécimen protegido catódicamente a -1100 mV (CSE), fue de -446 mV (CSE), la razón por la cual los potenciales de corrosión son más positivos en el espécimen protegido catódicamente a -1100 mV (CSE), que en aquel que no se protegió catódicamente, se debe a cambios en la cantidad de humedad presente en el suelo^{5,7}.

Tabla 3.7. E_{Corrosión} vs. Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Zapoapita			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	-756	-736	-696
5	-745	-729	-544
7	-735	-739	-479
9	-727	-750	-380
12	-730	-771	-351
14	-747	-785	-379
16	-750	-776	-442
19	-550	-684	-413
21	-651	-706	-404
23	-647	-718	-390
26	-392	-444	-405
28	-632	-555	-425
30	-673	-593	-397
	-672	-695	-446

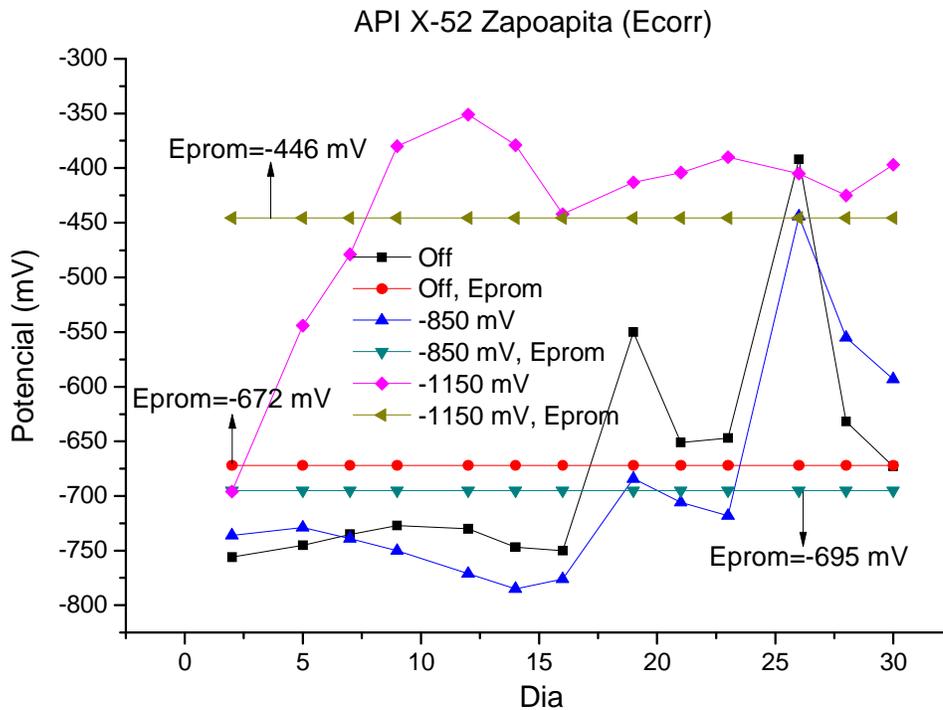


Figura 3.9. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.7.

Parece que la sobreprotección catódica a potenciales más negativos que -1100 mV (CSE), provoca que se seque la tierra que se encuentra junto al espécimen, durante los experimentos se trató en los más posible de mantener los especímenes sobreprotegidos catódicamente a un potencial exacto de -1100 mV (CSE), sin embargo en la realidad, el potencial aplicado estuvo entre -1100 mV (CSE) y -1120 mV (CSE) debido al comportamiento aleatorio del experimento.

En el caso de los especímenes protegidos catódicamente con el potencial de -850 mV (CSE), el potencial aplicado en realidad estuvo entre -850 mV (CSE) y -870 mV (CSE) durante el experimento. La Tabla 3.8 muestra los valores de velocidad de corrosión contra el tiempo para los tres experimentos de acero API X-52 hechos en tierra de Zapoapita, mientras que la Figura 3.10 muestra la correspondiente gráfica.

Todos los valores de velocidad de corrosión presentes en la Tabla 3.8, fueron calculados usando el método de la resistencia a la polarización lineal, aquellos valores que aparecen subrayados proceden de curvas de polarización anormales en las cuales no era factible aplicar el método de extrapolación de Tafel. Puede verse que en los 3 experimentos la velocidad de corrosión va disminuyendo conforme transcurre el tiempo, también puede verse que las velocidades de corrosión menores correspondieron al espécimen protegido catódicamente a -1100 mV (CSE), mientras que las mayores al espécimen que no fue protegido catódicamente.

Tabla 3.8. $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Zapopita			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	1.20E-02	<u>1.27E-02</u>	7.71E-03
5	7.90E-03	<u>1.22E-02</u>	6.14E-03
7	<u>1.07E-02</u>	6.88E-03	3.12E-03
9	<u>9.66E-03</u>	<u>6.88E-03</u>	8.00E-04
12	<u>7.66E-03</u>	3.23E-03	<u>3.18E-04</u>
14	5.98E-03	2.27E-03	9.43E-04
16	5.64E-03	3.26E-03	1.37E-03
19	5.36E-03	8.02E-03	<u>2.14E-04</u>
21	4.37E-03	8.32E-03	9.89E-05
23	4.67E-03	6.94E-03	6.75E-05
26	<u>2.85E-03</u>	3.24E-03	<u>4.20E-04</u>
28	3.85E-03	3.41E-03	1.13E-04
30	6.95E-03	4.10E-03	6.47E-05
	6.86E-03	6.52E-03	1.84E-03

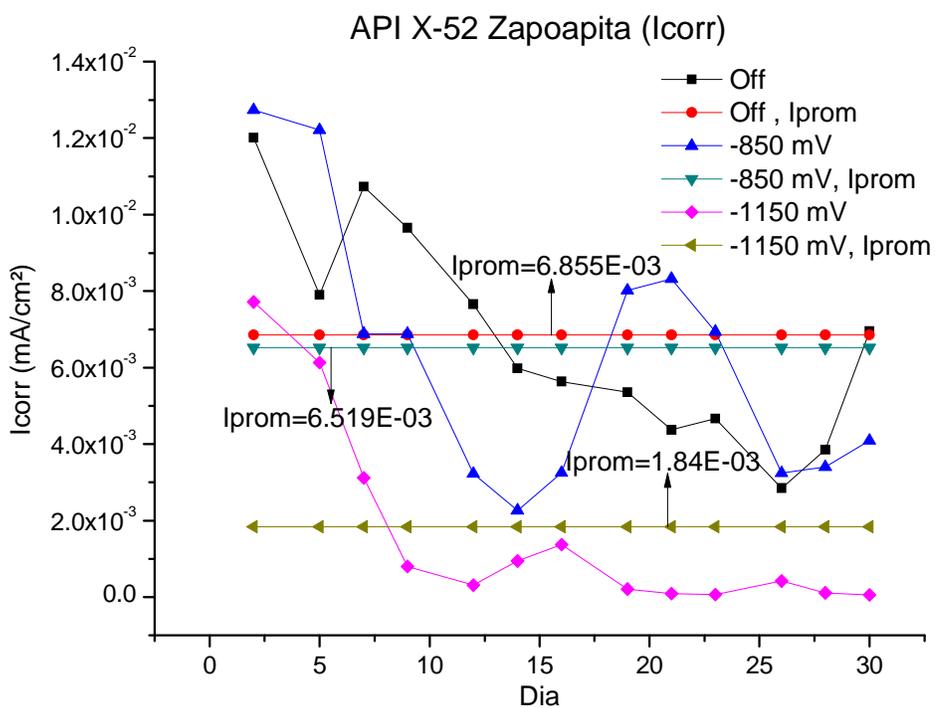


Figura 3.10. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.8.

3.6. Experimentos con Acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar.

La Tabla 3.9 muestra la variación del potencial de corrosión contra el tiempo para los 3 especímenes de acero API X-52 enterrados en tierra de Encinar, mientras que la Figura 3.11 muestra la correspondiente gráfica. Una vez más se observa que los potenciales de corrosión en los tres especímenes se vuelven más positivos con el tiempo, debido a que la tierra pierde humedad y se seca^{5,7}.

Puede verse que el potencial de corrosión promedio del espécimen protegido catódicamente a -1100 mV (CSE) fue el más positivo de los tres, con un valor de -381 mV (CSE). El potencial de corrosión promedio para el espécimen protegido a -850 mV (CSE) fue de -647 mV (CSE), mientras que el de la muestra no protegida fue de -705 mV (CSE), lo cual implica que la pérdida de humedad en la tierra debido a la protección catódica afectó los potenciales de corrosión medidos entre estos dos especímenes.

La Tabla 3.10 muestra la variación de las velocidades de corrosión contra el tiempo para los 3 especímenes de acero API X-52 enterrados en tierra de Encinar, mientras que la Figura 3.12 muestra la gráfica correspondiente. Todos los valores de velocidad de corrosión en la Tabla 3.10 fueron obtenidos usando el método de la resistencia a la polarización lineal y una vez más los valores subrayados corresponden a curvas de polarización anómalas en las cuales no fue posible aplicar el método de extrapolación de Tafel.

Tabla 3.9. E_{Corrosión} vs. Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	-769	-729	-591
5	-741	-682	-365
7	-730	-697	-296
9	-720	-660	-333
12	-720	-670	-343
14	-723	-701	-363
16	-710	-697	-346
19	-638	-568	-325
21	-689	-625	-386
23	-692	-683	-383
26	-650	-446	-356
28	-677	-563	-406
30	-682	-700	-423
	-705	-647	-381

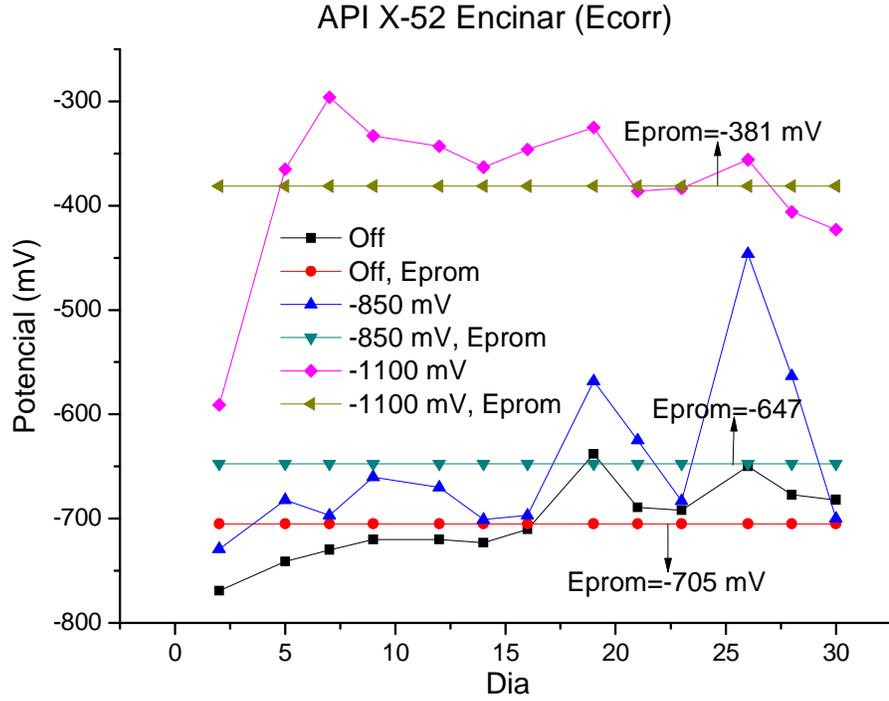


Figura 3.11. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.9.

Tabla 3.10. $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	7.28E-03	9.38E-03	4.40E-03
5	8.89E-03	7.37E-03	<u>4.35E-04</u>
7	8.16E-03	7.05E-03	<u>1.62E-04</u>
9	<u>7.30E-03</u>	<u>6.64E-03</u>	<u>2.23E-04</u>
12	<u>7.03E-03</u>	5.76E-03	2.39E-04
14	6.44E-03	5.47E-03	2.99E-04
16	6.56E-03	5.15E-03	2.60E-04
19	3.42E-03	4.29E-03	7.75E-05
21	4.20E-03	3.97E-03	3.48E-04
23	4.14E-03	2.56E-03	2.70E-04
26	3.22E-03	1.73E-03	<u>8.54E-05</u>
28	3.74E-03	<u>3.11E-03</u>	<u>1.89E-04</u>
30	4.13E-03	2.25E-03	4.23E-04
	5.82E-03	5.15E-03	6.60E-04

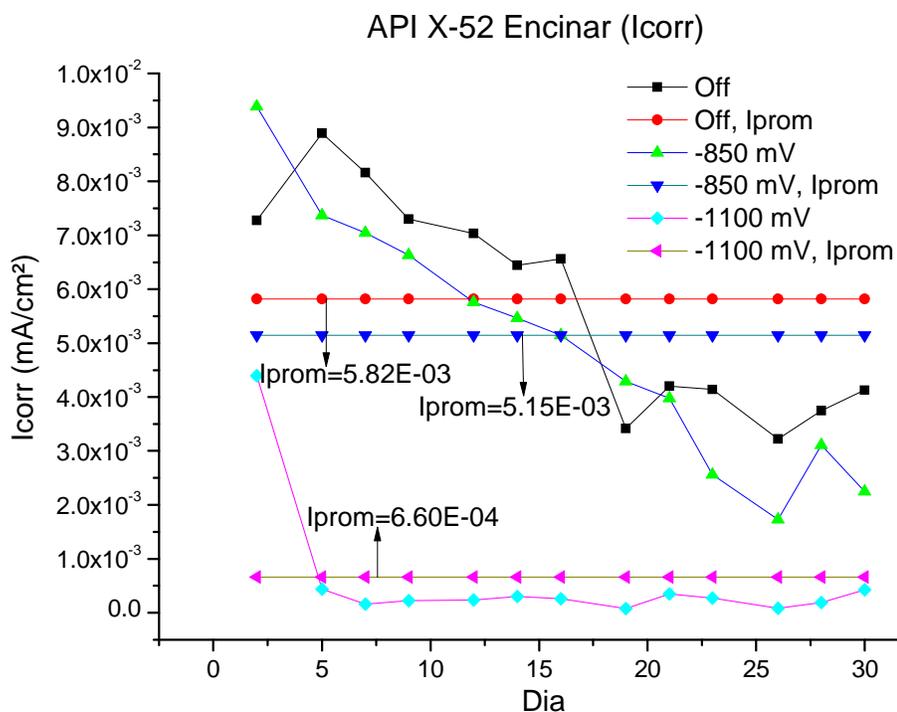


Figura 3.12. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.10.

Puede verse de la Tabla 3.10 y la Figura 3.12, que las velocidades de corrosión fueron más bajas en el espécimen protegido a -1100 mV (CSE) que en los otros dos especímenes, esto se debe probablemente al efecto combinado de un aumento del pH en la interface metal-electrolito y una mayor resistividad de la tierra^{7, 28}, consecuencia de la pérdida de humedad debida a la sobreprotección catódica.

3.7. Experimentos con acero API X-65 en tierra húmeda de Zapoapita.

La Tabla 3.11 muestra la variación del potencial de corrosión contra el tiempo para los 3 especímenes de acero API X-65 enterrados en tierra de Zapoapita, mientras que la Figura 3.13 muestra la correspondiente gráfica, de nuevo se observa que los potenciales de corrosión en los tres especímenes se vuelven más positivos con el tiempo, puede verse que el potencial de corrosión promedio del espécimen protegido catódicamente a -1100 mV (CSE) fue el más positivo de los tres, con un valor de -449 mV (CSE).

La Tabla 3.12 muestra la variación de la velocidad de corrosión contra el tiempo para los 3 especímenes de acero API X-65 enterrados en tierra de Zapoapita, mientras que la Figura 3.14 muestra la gráfica correspondiente, aquí puede verse como disminuye la velocidad de

corrosión con respecto al tiempo en cada uno de los tres especímenes y esta disminución es más acentuada en el espécimen sobreprotegido catódicamente.

Tabla 3.11. $E_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Zapoapita			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	-763	-757	-766
5	-707	-713	-555
7	-706	-641	-435
9	-637	-627	-372
12	-632	-511	-369
14	-514	-455	-428
16	-396	-399	-411
19	-605	-591	-351
21	-657	-566	-393
23	-532	-449	-382
26	-424	-506	-461
28	-543	-569	-403
30	-456	-531	-396
	-588	-567	-449

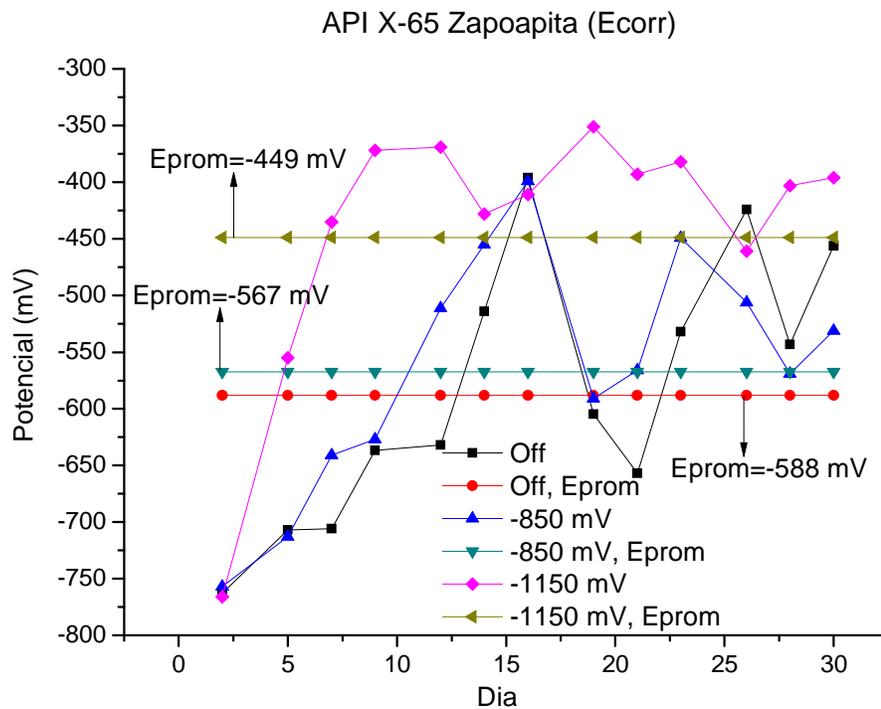


Figura 3.13. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.11.

Tabla 3.12. $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Zapopita			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	5.75E-03	9.61E-03	4.56E-03
5	<u>9.52E-03</u>	1.00E-02	5.80E-03
7	4.77E-03	3.97E-03	2.04E-03
9	3.98E-03	3.22E-03	5.37E-04
12	<u>3.08E-03</u>	1.56E-03	1.47E-04
14	1.96E-03	7.98E-04	4.76E-04
16	8.44E-04	4.08E-05	2.52E-04
19	6.80E-03	5.39E-03	6.06E-05
21	9.08E-03	3.73E-03	5.12E-05
23	4.11E-03	1.56E-03	3.79E-05
26	1.75E-03	1.34E-03	8.58E-05
28	3.58E-03	1.51E-03	3.59E-05
30	1.56E-03	7.21E-04	2.49E-05
	4.45E-03	3.59E-03	1.21E-03

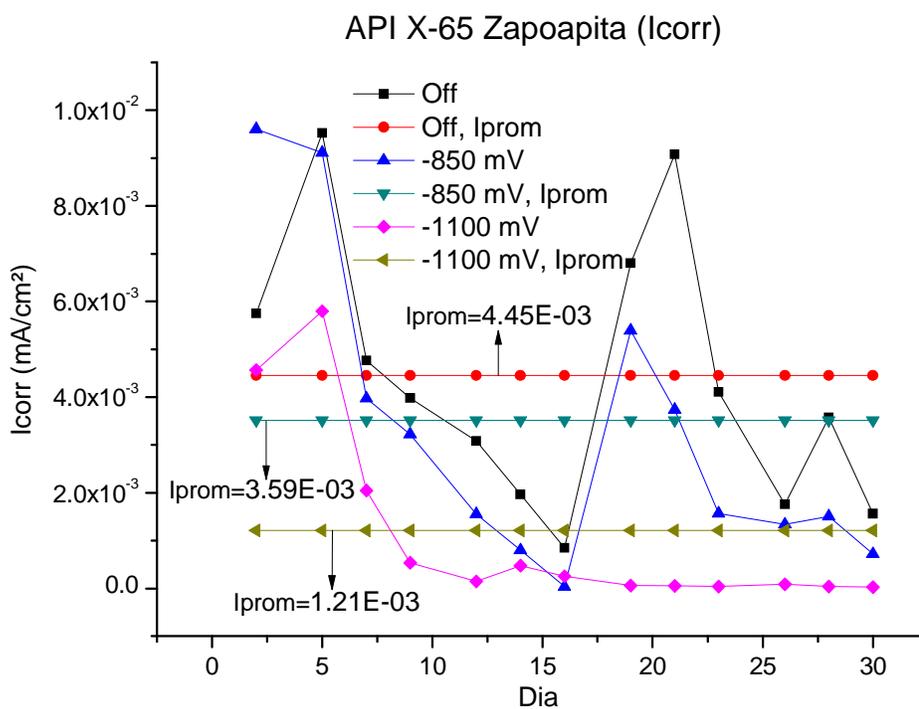


Figura 3.14. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.12.

3.8. Experimentos con acero API X-65 en tierra húmeda de Encinar.

La Tabla 3.13, muestra la evolución del potencial de corrosión contra el tiempo para los tres especímenes de acero API X-65 enterrados en tierra húmeda de Encinar, mientras que la Figura 3.15 muestra la gráfica correspondiente. Puede verse que el patrón se vuelve a repetir y que el potencial de corrosión promedio más positivo correspondió al acero sobreprotegido catódicamente, con un valor de -456 mV (CSE).

La Tabla 3.14 muestra la evolución de las velocidades de corrosión contra el tiempo para los tres especímenes de acero API X-65 enterrados en tierra húmeda de Encinar, mientras que la Figura 3.16 muestra la gráfica correspondiente. La velocidad de corrosión promedio más pequeña correspondió al espécimen sobreprotegido catódicamente, con un valor de $5.22E-04$ mA/cm², mientras que la velocidad de corrosión promedio más alta correspondió al espécimen no protegido catódicamente, con un valor de $6.4E-03$ mA/cm².

Puede verse que la velocidad de corrosión promedio para el espécimen no protegido catódicamente, fue diez veces mayor que la del espécimen sobreprotegido catódicamente, lo anterior es un buen ejemplo de los beneficios de la polarización ambiental provocados en este caso por un aumento en el pH de la interface metal-electrolito y la disminución de humedad causada²⁸ por la sobreprotección catódica.

Tabla 3.13. E_{Corrosión} vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Encinar			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	-748	-753	-535
5	-737	-747	-516
7	-708	-678	-302
9	-748	-608	-375
12	-678	-581	-413
14	-632	-440	-424
16	-587	-299	-435
19	-616	-368	-432
21	-633	-389	-456
23	-565	-336	-565
26	-501	-384	-397
28	-532	-394	-496
30	-468	-348	-581
	-635	-496	-456

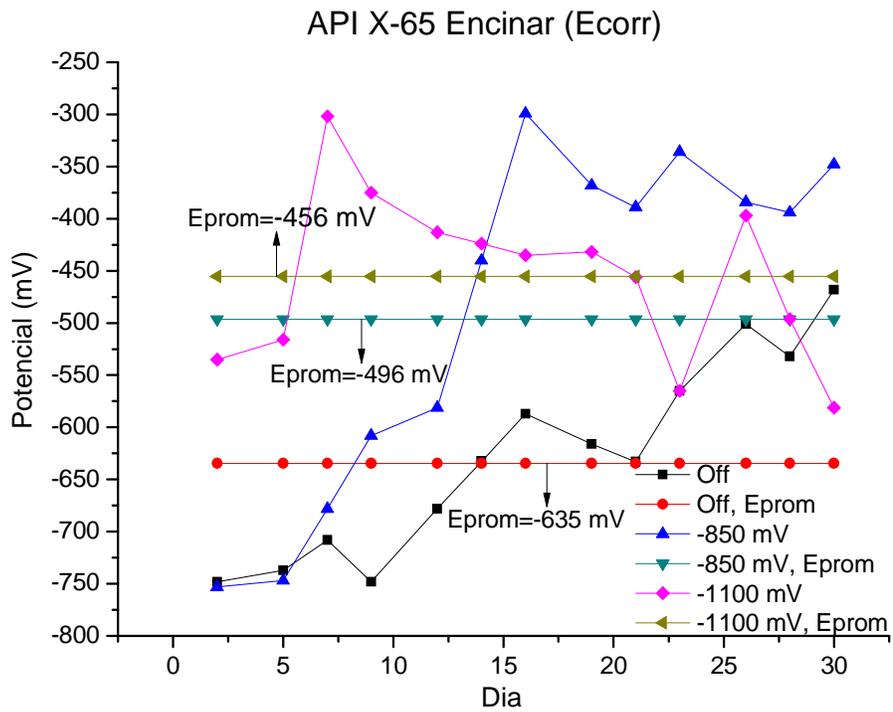


Figura 3.15. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.13.

Tabla 3.14. $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Encinar			
Día	Off	- 850 mV	- 1100 mV
2	7.71E-03	<u>1.26E-02</u>	1.88E-03
5	8.45E-03	6.50E-03	<u>2.49E-03</u>
7	8.88E-03	6.79E-03	4.48E-05
9	8.57E-03	<u>6.49E-03</u>	1.36E-04
12	8.60E-03	5.64E-03	1.87E-04
14	7.23E-03	2.90E-03	1.28E-04
16	5.87E-03	1.72E-04	6.80E-05
19	5.78E-03	2.01E-04	1.47E-04
21	5.53E-03	2.24E-04	<u>2.82E-04</u>
23	4.73E-03	1.39E-04	<u>1.83E-04</u>
26	3.26E-03	<u>1.88E-04</u>	<u>8.39E-05</u>
28	3.42E-03	1.78E-04	<u>3.51E-04</u>
30	<u>3.77E-03</u>	<u>1.13E-04</u>	<u>1.14E-04</u>
	6.40E-03	3.55E-03	5.22E-04

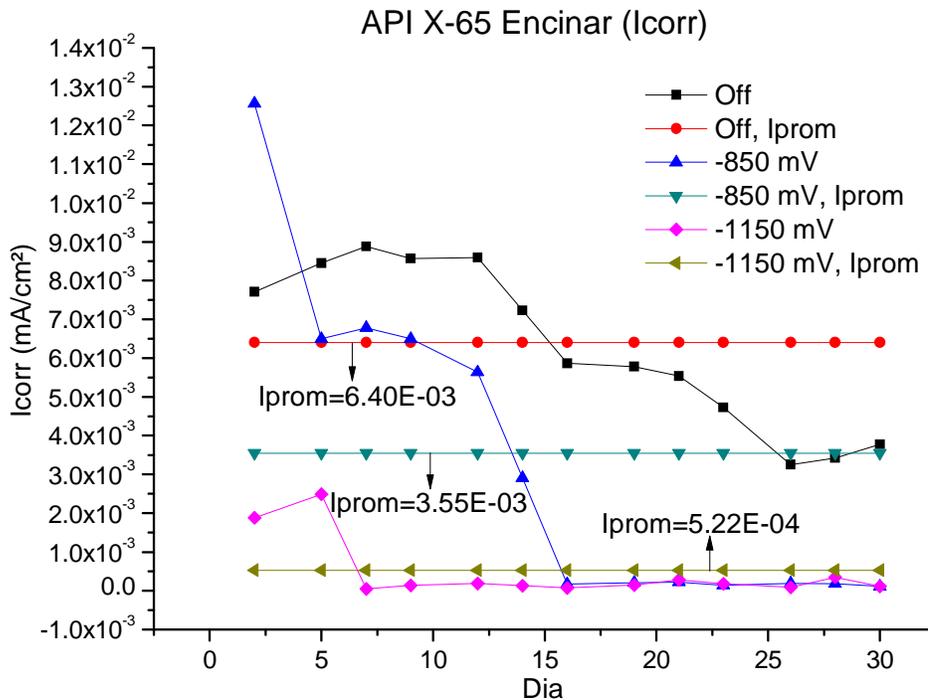


Figura 3.16. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.14.

3.9. Experimento con acero API X-65 en tierra seca de Encinar.

La Tabla 3.15, muestra la evolución del potencial de corrosión y la velocidad de corrosión contra el tiempo para el acero API X-65 enterrado en tierra seca de Encinar, más abajo la Figura 3.17 muestra la gráfica correspondiente. Es de notarse que la velocidad de corrosión promedio en este caso fue $1.26\text{E-}06 \text{ mA/cm}^2$, mientras que la velocidad de corrosión promedio del acero API X-65 enterrado en tierra húmeda de Encinar fue de $6.4\text{E-}03 \text{ mA/cm}^2$, lo cual implica que en tierra húmeda el acero API X-65, se corroyó en promedio más de mil veces más rápido que en tierra seca.

El potencial de corrosión promedio del acero API X-65 en tierra seca de Encinar fue de -281 mV (CSE) , mientras que el potencial de corrosión promedio del mismo acero enterrado en tierra húmeda de Encinar fue de -635 mV (CSE) , lo cual implica una diferencia de 354 mV entre los dos potenciales de corrosión promedio. Durante este experimento llevado a cabo en tierra seca de Encinar, no fue detectada ninguna curva de polarización anómala, lo cual podría significar que estas últimas son más frecuentes cuando la tierra está húmeda, sin embargo esto último no puede ser concluido, porque sólo se hizo un sólo experimento en tierra seca en comparación de los doce experimentos hechos con tierra húmeda.

Tabla 3.15. $E_{\text{Corrosión}}$ e $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra seca de Encinar		
Día	$E_{\text{Corrosión}}$	$I_{\text{Corrosión}}$
2	-292	1.92E-06
5	-297	4.55E-06
7	-314	3.01E-06
9	-295	8.64E-07
12	-295	9.41E-07
14	-373	1.72E-06
16	-295	6.10E-07
19	-295	5.57E-07
21	-278	3.84E-07
23	-248	3.89E-07
26	-252	3.82E-07
28	-182	2.55E-07
30	-218	3.40E-07
	-281	1.26E-06

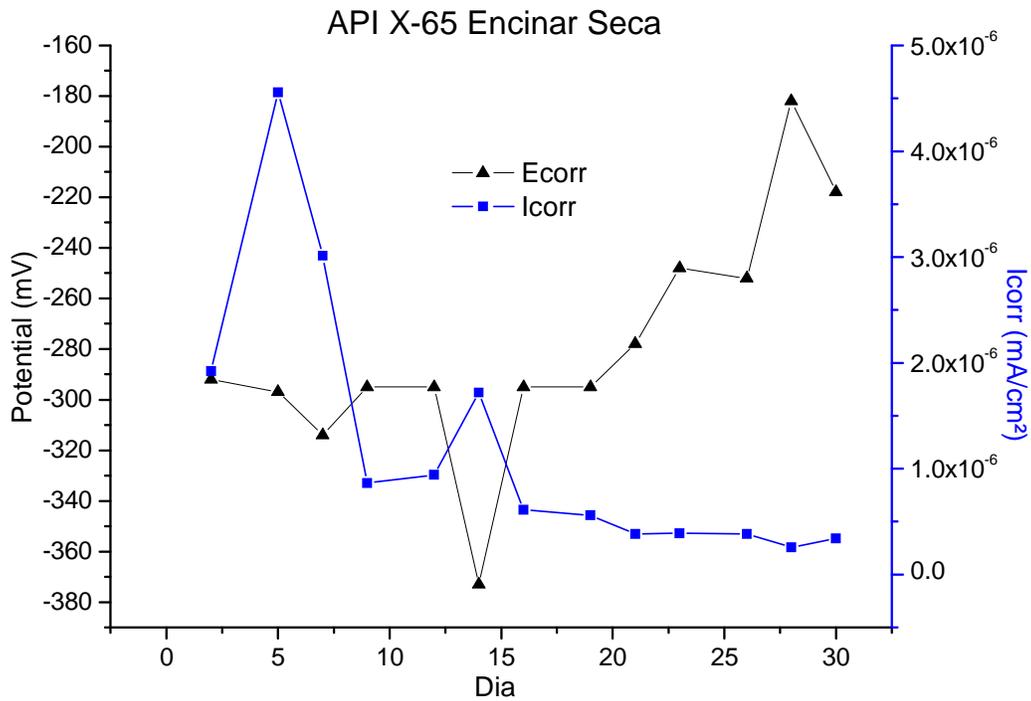


Figura 3.17. Gráfica correspondiente a la Tabla 3.15.

3.10. Relación entre la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión.

La Figura 3.18 mostrada abajo, contiene una gráfica que muestra como varía la velocidad de corrosión con respecto al potencial de corrosión, esta gráfica fue hecha juntando la información correspondiente a los 5 experimentos en los cuales no se hizo uso de la protección catódica, como se mencionó anteriormente 4 de estos 5 experimentos se hicieron en tierra húmeda y el quinto se hizo en tierra seca.

Así pues la gráfica 3.18 se hizo con un total de 65 pares de datos (65 potenciales de corrosión y 65 velocidades de corrosión), puede verse claramente como hay una relación inversa en la cual los potenciales de corrosión más positivos van acompañados de menores velocidades de corrosión, esto último contradice al diagrama de Pourbaix para el acero en agua cuando el pH es neutro, lo anterior se explica porque estos diagramas están basados en un medio acuoso sin variación en la resistividad, mientras que en la tierra se tiene que la humedad y la resistividad varían ampliamente.

Una tierra seca promueve una mayor llegada de oxígeno a la interface metal-electrolito y por lo mismo potenciales de corrosión más positivos^{5, 7}, el oxígeno es un elemento corrosivo y en teoría la velocidad de corrosión en la interface metal-electrolito debería aumentar, sin embargo al mismo tiempo la resistividad eléctrica aumenta considerablemente debido a la ausencia de humedad, y parece ser que esta alta resistividad eléctrica, es suficiente para bajar la velocidad de corrosión²⁸, aún en un ambiente corrosivo saturado de oxígeno.

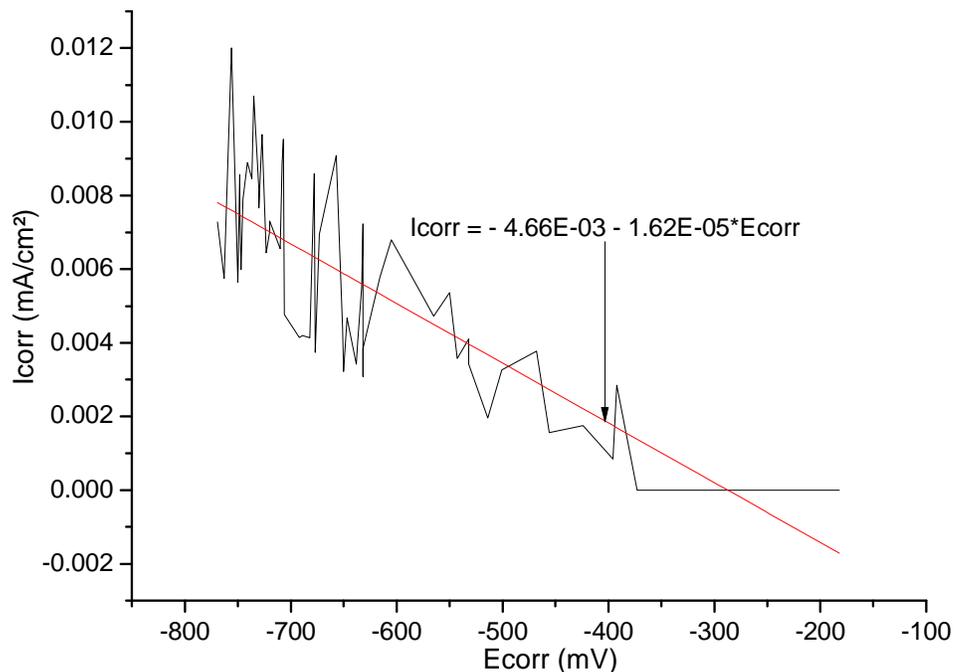


Figura 3.18. Ecorr vs. Icorr General.

Más aún, en muchas ocasiones ni siquiera es necesaria la presencia de oxígeno para que se lleve a cabo la corrosión²⁸, debido a la presencia de bacterias sulfato-reductoras, tuberías de acero con potenciales de corrosión muy negativos, son candidatas perfectas para este tipo de corrosión debido a la fuerte ausencia de oxígeno. En la Figura 3.18 también puede verse una línea recta perfecta con la formula siguiente:

$$I_{Corrosión} = -4.66 \times 10^{-3} - 1.62 \times 10^{-5} E_{Corrosión} \quad (17)$$

La ecuación (17) fue obtenida aplicando el método matemático de regresión lineal a los 65 pares de datos graficados en la Figura 3.18, $I_{Corrosión}$ está en unidades de mA/cm², mientras que $E_{Corrosión}$ está en unidades de mV, se determinó el coeficiente de correlación lineal correspondiente a la Figura 3.18 y se obtuvo un valor de -.87, este último valor está lejos del valor ideal de -1, sin embargo no es despreciable y muestra la relación inversa previamente descrita entre las dos variables graficadas.

Más interesante aún es despejar $E_{Corrosión}$ de la ecuación (17) cuando se tiene que $I_{Corrosión} = 0$, el resultado obtenido fue de -288 mV (CSE), podría entonces decirse que potenciales de corrosión igual o más positivos que -288 mV (CSE), van acompañados de velocidades de corrosión extremadamente bajas aún en el caso de que no se aplicara protección catódica alguna, esto último es una posible explicación de por qué se han logrado desenterrar herramientas de acero en el desierto que tienen siglos de antigüedad y están casi intactas¹⁹.

Puede verse de la Tabla 3.15 que el potencial de corrosión promedio para el espécimen enterrado en tierra seca de Encinar fue de -281 mV, lo cual implica que aún en ausencia de protección catódica, la velocidad de corrosión fue extremadamente baja, lo anterior fue de hecho lo que se vio y como se verá en la siguiente sección, este espécimen se corroyó aún menos que los especímenes que fueron protegidos catódicamente pero enterrados en tierra húmeda de baja resistividad.

También debe recordarse que en general el fenómeno de corrosión puede dividirse en corrosión localizada y corrosión uniforme⁶, en la corrosión localizada las celdas de corrosión son macroscópicas, mientras que en la uniforme las celdas de corrosión son microscópicas, la ecuación (17) indica que la corrosión uniforme es despreciable a potenciales de corrosión cercanos a -288 mV (CSE), mas no nos dice nada acerca de la corrosión localizada.

Un excelente ejemplo sería un ducto largo que pasa por un terreno en el cual no hay uniformidad en el porcentaje de humedad presente en la tierra, en algunas regiones el potencial de corrosión podría ser muy positivo debido a la falta de humedad, mientras que en otras sería muy negativo debido al exceso de humedad, en este caso se formarían innumerables celdas macroscópicas de corrosión² y la ecuación (17) es inoperante totalmente porque no estamos ante una situación de corrosión uniforme, otro ejemplo muy común de corrosión no uniforme es la corrosión por picaduras.

Según los resultados experimentales obtenidos, la sobreprotección catódica tiende a provocar que la tierra alrededor de los especímenes se seque y que por tanto los potenciales de corrosión medidos se vuelvan más positivos, debe tenerse cuidado de no generalizar la anterior conclusión a los ductos enterrados en campo, ya que en muchas ocasiones la protección catódica provoca que los potenciales de corrosión de los ductos se vuelvan más negativos debido a la polarización ambiental⁶.

En todo caso, debe tenerse en cuenta que los especímenes usados estuvieron desnudos y no fueron totalmente enterrados en la tierra, mientras que los oleoductos están en la mayoría de los casos protegidos por un recubrimiento y enterrados totalmente en la tierra, estos dos factores (entierro y recubrimiento) influyen definitivamente en el potencial de corrosión medido, porque mientras más profundamente esté enterrado un ducto será más difícil que se pierda humedad debido a la sobreprotección catódica.

Por otro lado un buen recubrimiento alrededor de la tubería, provocará que la demanda de corriente eléctrica necesaria para proteger catódicamente un ducto, se vea reducida considerablemente⁶, y esta demanda reducida de corriente eléctrica provocará que sea más difícil que la sobreprotección catódica seque la tierra alrededor del ducto, de una u otra forma la idea sería que el recubrimiento protector y un entierro profundo haría más difícil que la sobreprotección catódica redujera los niveles de humedad.

Así pues, un ducto bien recubierto y enterrado varios metros bajo tierra, presentaría probablemente potenciales de corrosión más negativos debido a la polarización ambiental, ya que en este caso la variación del porcentaje de humedad alrededor del ducto sería casi nula, mientras que el oxígeno sería consumido por la sobreprotección catódica y a su vez el pH en la interface del ducto aumentaría⁶.

Lo interesante aquí en todo caso sería un ducto mal recubierto y cerca de la superficie, ya que en este caso sería posible la formación de un mecanismo acelerado de corrosión, ya que la sobreprotección catódica provocaría que alguna regiones sin recubrimiento perdieran humedad y el potencial de corrosión se volviera más positivo, mientras que otras regiones bien recubiertas podrían incluso presentar potenciales de corrosión más negativos debido a la polarización ambiental⁶.

Así pues, el resultado sería la formación de innumerables celdas de corrosión en todo el ducto, donde los cátodos serían las regiones en contacto con la tierra seca y los ánodos las regiones en contacto con la tierra húmeda². Por último y volviendo al espécimen que fue enterrado en tierra seca, es de decirse que no fue ni siquiera necesario el uso de la protección catódica para obtener velocidades de corrosión bajísimas, así pues en suelos muy secos y resistivos el criterio de -850 mV (CSE), podría ser exagerado y en todo caso sería preferible usar potenciales de protección menos negativos, lo anterior teniendo en cuenta que el suelo sea neutro o alcalino, y la presencia de sulfatos y cloruros sea mínima.

3.11. Pérdida y ganancia en peso de los aceros API X-52 y API X-65.

La Tabla 3.16, muestra las velocidades de corrosión ideales y reales para los 12 experimentos hechos en tierra húmeda; los valores ideales de velocidad de corrosión fueron obtenidos haciendo uso de la ecuación (11) y los datos de velocidad de corrosión promedio mostrados en las Tablas 3.8, 3.10, 3.12, y 3.14; la densidad del hierro (7.874 gr/cm^3) y su correspondiente peso equivalente (27.92 gr/mol e^-), fueron sustituidos en la ecuación (11)¹².

Tabla 3.16. Velocidad de corrosión ideal y real en mm/año			
	Ideal	Real	%
X-52 Zapoapita, Off	0.07945	0.10639	100.00
X-52 Zapoapita, -850 mV	No aplica	0.02737	25.73
X-52 Zapoapita, -1100 mV	No aplica	0.00335	3.15
X-52 Encinar, Off	0.06742	0.09046	100.00
X-52 Encinar, -850 mV	No aplica	0.00811	8.96
X-52 Encinar, -1100 mV	No aplica	0.00268	2.96
X-65 Zapoapita, Off	0.05161	0.08966	100.00
X-65 Zapoapita, -850 mV	No aplica	0.01875	20.91
X-65 Zapoapita, -1100 mV	No aplica	0.00650	7.25
X-65 Encinar, Off	0.07418	0.10145	100.00
X-65 Encinar, -850 mV	No aplica	0.00876	8.64
X-65 Encinar, -1100 mV	No aplica	0.00300	2.95

Las velocidades de corrosión reales, fueron obtenidas haciendo uso del método de limpiado químico descrito en la sección 2.8 y luego se aplicaron las ecuaciones (10) y (11) para dar los resultados en $\text{mm/año}^{1, 12}$; los datos de velocidad de corrosión correspondientes al espécimen enterrado en tierra seca de Encinar no aparecen en la Tabla 3.16, porque éste no se corroyó lo suficiente como para que la balanza analítica usada detectara algún cambio en el peso.

Usando la tercera columna de la Tabla 3.16, puede verse que tanto se corroyó un espécimen protegido catódicamente con respecto a uno que no se protegió catódicamente, por ejemplo puede verse de la Tabla 3.16, que el espécimen de acero API X-52 en tierra de Zapoapita y protegido a -850 mV (CSE), se corroyó una cuarta parte (25.73%), en comparación del espécimen de acero API X-52 en tierra de Zapoapita que no fue protegido catódicamente.

Analizando la tercera columna de la Tabla 3.16, puede verse que la protección catódica fue más eficiente en los especímenes enterrados en tierra de Encinar que en aquellos enterrados en tierra de Zapoapita; por ejemplo el espécimen de acero API X-65 en tierra de Encinar y protegido a -850 mV (CSE), se corroyó un 8.64% en comparación del espécimen equivalente que no fue protegido catódicamente; mientras que el espécimen de acero API X-

65 en tierra de Zapoapita y protegido a -850 mV (CSE), se corroyó un 20.91% con respecto al espécimen equivalente que no fue protegido catódicamente.

Es muy probable que esta menor eficiencia de la protección catódica en tierra de Zapoapita, se deba a la mayor acidez de ésta con respecto a la tierra de Encinar; puede verse que en todos los casos la menor velocidad de corrosión se presentó en las muestras sobreprotegidas catódicamente, y en segundo lugar le siguieron los especímenes protegidos a -850 mV (CSE), lo cual no es extraño porque el acero no es un metal anfótero y por tanto los niveles de pH alto no lo corroen más rápido de lo habitual⁷.

Aun así, los anteriores resultados no implican que la sobreprotección catódica sea buena, porque a fin de cuentas el acero sufre fragilización por hidrógeno y es menos capaz de soportar esfuerzos altos. Como se mencionó en la sección 2.8, se hizo un estimado de la cantidad de metal base que es removida del acero debido al lavado químico, para ello se usó un espécimen de acero API X-52 como el de la Figura 2.2 y se procedió a sumergirlo en ácido clorhídrico inhibido durante 5 minutos.

Para obtener el estimado, se usó un tiempo de 5 minutos porque los especímenes corroídos necesitaban a lo mucho estar sumergidos este tiempo en el ácido inhibido para ser totalmente limpiados de los productos de corrosión, el resultado obtenido fue una pérdida estimada en peso de .0004 gr debido al lavado químico, este valor es muy pequeño y no introduce en realidad errores graves en las mediciones de pérdida en peso.

La Tabla 3.17 mostrada en la siguiente página, muestra la ganancia en peso sufrida por los 12 especímenes de acero API enterrados en tierra húmeda, esta ganancia en peso fue determinada siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.8. La segunda columna de la Tabla 3.17, muestra que tanto peso ganó un espécimen protegido catódicamente con respecto a un espécimen equivalente que no fue protegido catódicamente.

Por ejemplo el espécimen de acero API X-52 en tierra de Zapoapita y protegido a -850 mV (CSE), ganó en peso un 35.42% en comparación con el espécimen equivalente que no fue protegido catódicamente, analizando la Tabla 3.17 puede verse que los especímenes sobreprotegidos catódicamente, ganaron más peso que los especímenes equivalentes protegidos a -850 mV (CSE).

Lo anterior es contradictorio, ya que los especímenes sobreprotegidos catódicamente se corroyeron menos que los especímenes protegidos a -850 mV (CSE), tal como se ve en la Tabla 3.16; sin embargo parece que la sobreprotección tiende a crear una capa densa de minerales y silicatos alrededor de los especímenes de acero, esta capa es la responsable de la buena ganancia en peso que presentaron los especímenes sobreprotegidos y solo un pequeño porcentaje de ella está compuesta de productos de corrosión (herrumbre).

Tabla 3.17. Ganancia en peso de los especímenes corroídos		
	ΔW (gr)	%
X-52 Zapoapita, Off	0.1134	100
X-52 Zapoapita, -850 mV	0.0402	35.42
X-52 Zapoapita, -1100 mV	0.1040	91.64
X-52 Encinar, Off	0.2287	100
X-52 Encinar, -850 mV	0.0363	15.87
X-52 Encinar, -1100 mV	0.1480	64.68
X-65 Zapoapita, Off	0.0706	100
X-65 Zapoapita, -850 mV	0.0632	89.49
X-65 Zapoapita, -1100 mV	0.0793	112.22
X-65 Encinar, Off	0.2795	100
X-65 Encinar, -850 mV	0.0709	25.37
X-65 Encinar, -1100 mV	0.0880	31.49

3.12. Análisis de la costra de corrosión.

Con el analizador EDS que viene integrado en el MEB, se hizo un análisis de los elementos presentes en las costras de corrosión que se formaron sobre los especímenes de acero corroídos durante un mes, lamentablemente el analizador EDS sólo identifica elementos puros y no compuestos, y ello limita mucho el alcance del análisis hecho. La Figura 3.19 muestra una fotografía de tres especímenes de acero después de un mes de entierro en la tierra, el de la izquierda no fue protegido catódicamente y puede verse que la costra de corrosión está más extendida que en los otros dos especímenes.



Figura 3.19. Especímenes corroídos después de un mes

Las Tablas 3.18, 3.19 y 3.20, muestran el porcentaje en peso aproximado de los diferentes elementos encontrados en las costras de corrosión, cada tabla tiene la información correspondiente a 4 especímenes diferentes y en total las tres tablas muestran el porcentaje en peso aproximado de los 12 especímenes enterrados en tierra húmeda, la sexta columna de cada tabla muestra el porcentaje en peso promedio obtenido al promediar los valores de la segunda, tercera, cuarta y quinta columnas.

En cada tabla, los elementos están ordenados de mayor a menor porcentaje en peso, usando para ello los datos promedio de la sexta columna, así pues en la Tabla 3.18, se tiene que el elemento metálico con mayor porcentaje promedio, fue el hierro con un valor de 23.51% y nos indica que en el caso de los especímenes no protegidos catódicamente, la costra de corrosión estuvo formada principalmente de herrumbre, el elemento que le siguió al hierro fue el silicio, con un porcentaje promedio de 13.44%, esto último indica que la herrumbre formada estuvo mezclada con cristales de cuarzo^{29, 30}.

Tabla 3.18. Costra de especímenes no protegidos catódicamente					
	Zapoapita		Encinar		
Elemento	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65	Promedio
Oxígeno	35.13	37.32	35.52	50.49	39.61
Hierro	33.97	24.90	28.76	6.44	23.51
Silicio	15.50	11.57	15.50	11.18	13.44
Aluminio	5.93	4.62	6.76	5.07	5.60
Calcio	2.17	1.38	2.28	7.55	3.35
Sodio	0.86			1.42	1.14
Magnesio	0.55	0.21	0.82	0.51	0.52
Potasio	0.35	0.39	0.57	0.47	0.45
Total	94.46	80.39	90.21	83.14	87.62

Tabla 3.19. Costra de especímenes protegidos a -850 mV (CSE)					
	Zapoapita		Encinar		
Elemento	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65	Promedio
Oxígeno	51.04	52.96	41.42	51.12	49.14
Silicio	17.16	11.59	4.72	13.29	11.69
Calcio	1.47	12.51	29.05	3.38	11.60
Hierro	13.91	4.02	19.47	8.33	11.43
Aluminio	8.25	4.01	2.28	5.82	5.09
Sodio		0.77	0.58	1.38	0.91
Magnesio	0.57	1.02	0.20	0.19	0.50
Potasio	0.50	0.60	0.24	0.64	0.50
Total	92.90	87.48	97.96	84.15	90.85

Tabla 3.20. Costra de especímenes protegidos a -1100 mV (CSE)					
	Zapoapita		Encinar		
Elemento	API X-52	API X-65	API X-52	API X-65	Promedio
Oxígeno	52.91	54.02	54.87	54.44	54.06
Silicio	5.59	15.15	16.00	12.49	12.31
Calcio	23.80	3.04	11.15	4.73	10.68
Aluminio	2.24	5.85	7.02	5.01	5.03
Hierro	2.62	5.52	4.15	3.48	3.94
Sodio	1.00	0.76		1.87	1.21
Magnesio	0.22	0.33	1.31	0.59	0.61
Potasio	0.29	0.40	0.65	0.51	0.46
Total	88.67	85.08	95.15	83.12	88.31

Usando la sexta columna de las Tablas 3.19 y 3.20, puede verse como varía la composición química de la costra de corrosión cuando se aplica la protección catódica, por ejemplo de la Tabla 3.19, puede verse como la costra de corrosión de los especímenes protegidos a -850 mV (CSE), está formada principalmente de silicio (11.69%), calcio (11.6%) y hierro (11.43%), estos tres elementos están casi en el mismo porcentaje.

Lo anterior indica una situación en la cual la herrumbre está mezclada con cristales de cuarzo y a su vez con un tercer compuesto poseedor de calcio (probablemente carbonato de calcio)²⁸, de la Tabla 3.20 puede verse como la costra formada sobre el espécimen es más que nada silicio (12.31%) y calcio (10.68%), en este caso el hierro ya ni siquiera figura, así pues en este caso la costra está formada probablemente de carbonato de calcio y cristales de cuarzo, en gran medida esto último confirma los datos de las Tablas 3.16 y 3.17.

No es de extrañar la posible presencia de carbonato de calcio en las costras de corrosión formadas, ya que este compuesto tiende a precipitar cuando el pH es alto, esto último es de hecho la situación que se presenta en la interface metal-electrolito cuando se protege catódicamente un ducto o un espécimen de acero, además este compuesto es un constituyente común y abundante en la mayoría de los suelos, acumulaciones de CaCO₃ y Mg(OH)₂ en la costra de corrosión son conocidas como depósitos calcáreos y es conocido su efecto benéfico para reducir la velocidad de corrosión²⁸.

Estos depósitos calcáreos son más comunes en la corrosión de estructuras marinas³¹, pero su existencia también es posible en la corrosión de estructuras enterradas en suelo, puede verse de la Tabla 3.18 que el porcentaje promedio de calcio fue de 3.35%, mientras que el porcentaje promedio de calcio encontrado en los especímenes protegidos a -850 mV (CSE) y -1100 mV (CSE) fue de 11.6% y 10.68% respectivamente, es de notar que según estos datos los especímenes protegidos catódicamente presentaron entre 3 y 4 veces más calcio que los no protegidos catódicamente, lo anterior indica la posible presencia de depósitos calcáreos formados por el aumento del pH^{28, 31}.

La figura 3.20, muestra lo que parece ser una pequeña partícula de carbonato de calcio encontrada en la costra de corrosión del espécimen de acero API X-52 enterrado en tierra de Zapopita y protegido a -1100 mV (CSE), a su vez la Tabla 3.21, muestra la composición de la partícula obtenida mediante el analizador EDS, puede verse que los tres componentes principales en porcentaje en peso son oxígeno (58.14%), calcio (30.38%) y carbono (6.57%), lo cual coincide con los componentes del CaCO_3 .

Tabla 3.21. Composición química de una posible partícula de CaCO_3	
Elemento	% Peso
Oxígeno	58.15
Calcio	30.38
Carbono	6.57
Silicio	1.60
Magnesio	1.41
Sodio	1.22
Aluminio	0.94
Suma:	100.27

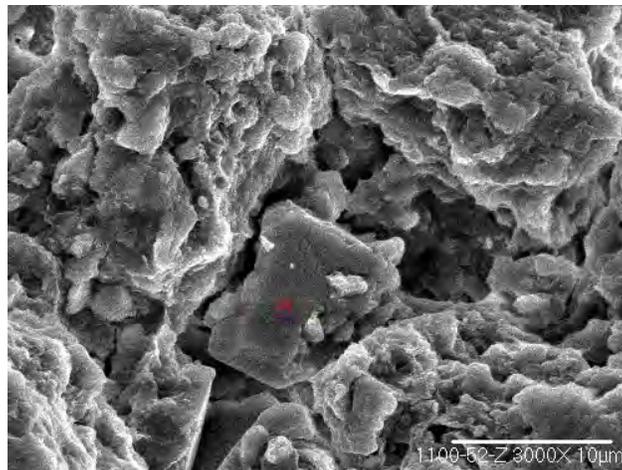


Figura 3.20. Partícula de CaCO_3 en una costra de corrosión.

Otra razón por la cual el carbonato de calcio es común en las costras de corrosión de los aceros, se debe a que la siderita (FeCO_3) tiende a aceptar iones Ca^{2+} , en lugar de los iones Fe^{2+} en su estructura cristalina, por lo general los productos de corrosión en el acero son óxidos e hidróxidos de hierro, sin embargo dependiendo de la concentración de carbonatos, también es posible observar siderita en la costra de corrosión y por tanto combinaciones aleatorias de siderita y calcita (CaCO_3), ya que los dos compuestos son 100% solubles²⁷.

La costra de corrosión de un acero enterrado en tierra que no recibe protección catódica, puede dividirse en dos zonas distintas, la primera zona está en contacto directo con el metal base no corroído (M) y se le conoce como la capa de productos densos de corrosión (DPL)^{29,30}, mientras que la segunda zona se le conoce por el nombre de medio transformado (TM),

4. CONCLUSIONES

- a) La tierra de Zapoapita presentó una mayor resistividad que la de Encinar cuando las dos tierras estaban saturadas de agua o con un 5% de humedad, lo anterior fue debido a una mayor concentración de sales de calcio y potasio en la tierra de Encinar.
- b) La tierra que se trajo sin cambios de los dos poblados, mostraba que la tierra de Encinar era más resistiva que la de Zapoapita, lo anterior fue debido a una mayor capacidad de retención de agua de la tierra de Zapoapita causada por su consistencia arcillosa.
- c) La tierra de Zapoapita presentó un menor pH que la tierra de Encinar, ocasionado por una mayor cantidad de materia orgánica presente en la misma.
- d) Es posible aplicar el método de la resistencia a la polarización lineal, en lugar del método de extrapolación de Tafel, para obtener buenos estimados de la velocidad de corrosión.
- e) La tierra seca vuelve más positivos los potenciales de corrosión medidos debido a un aumento de oxígeno atmosférico en la interface metal-electrolito.
- f) La tierra seca baja considerablemente la velocidad de corrosión, debido a una mayor resistividad de la misma, lo anterior aún en presencia de más oxígeno corrosivo.
- g) Existe una relación inversa entre el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión, potenciales más positivos inducen velocidades de corrosión bajas.
- h) Potenciales de corrosión cercanos o más positivos que -288 mV (CSE), indican velocidades de corrosión uniforme muy bajas, aún en ausencia de protección catódica.
- i) La sobreprotección catódica tiende a secar la tierra que se encuentra junto a los especímenes, lo que provoca que los potenciales de corrosión se vuelvan más positivos y que la velocidad de corrosión disminuya.
- j) Esto último debe ser tomado con cuidado, porque los recubrimientos protectores, la profundidad de entierro e incluso el clima de la región, pueden provocar que el anterior inciso no sea necesariamente cierto para ductos enterrados en campo.
- k) En el caso de ductos sobreprotegidos y mal recubiertos que se encuentran cerca de la superficie, la sobreprotección podría conducir a diferencias de humedad en la tierra que rodea al ducto y por tanto a la formación de celdas de corrosión no deseadas.
- l) La protección catódica fue más eficiente en reducir la velocidad de corrosión en la tierra de Encinar que en la tierra de Zapoapita, debido a la mayor acidez y cantidad de materia orgánica presente en la tierra de Zapoapita.
- m) Los especímenes protegidos catódicamente, presentaron una gran cantidad de calcio en su costra de corrosión en comparación con los especímenes no protegidos catódicamente, lo anterior fue causado por la formación de depósitos calcáreos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Pérez, N. (2004), *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer academic publishers, Boston.
- 2) Ahmad, Z. (2006), *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier science and technology books, Ámsterdam.
- 3) Genesca, J. & Ávila, J. (1989), *Mas allá de la herrumbre vol. II*, Fondo de cultura económica, México, D.F.
- 4) Genesca, J. & Ávila, J. (1987), *Mas allá de la herrumbre vol. I*, Fondo de cultura económica, México, D.F.
- 5) Levlin, E. (1996), 'Aeration cell corrosion of carbon steel in soil: In situ monitoring cell current and potential', *Corrosion science*, Vol. 38, No. 12, pp. 2083-2090.
- 6) Peabody, A.W. (2001), *Peabody's control of pipeline corrosion*, segunda edición, NACE International, Houston.
- 7) Romanoff, M. (1989), *Underground corrosion*, NACE International, Houston.
- 8) López-Baltazar, E. & Genesca, J. (2009), 'Laboratory corrosion investigation of some CP criteria', NACE 2009 (conference & expo), paper No. 09551.
- 9) Li, S. et al. (2007), 'Kinetic study of corrosion of steel in soil environments using electrical resistance sensor technique', *Materials chemistry and physics*, Vol. 103, pp. 9-13.
- 10) Thompson, N.G. & Payer, J.H. (1998), *DC electrochemical test methods*, NACE International, Houston, Texas.
- 11) Norma: ASTM G 59-97. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.
- 12) Norma: ASTM G 102-89. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.
- 13) Norma: NACE RP0169-2002. Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems.

- 14) Kim J.-G. & Kim, Y.-W. (2001), 'Cathodic protection criteria of thermally insulated pipeline buried in soil', *Corrosion science*, Vol. 43, No. 11, pp. 2011-2021.
- 15) Norsworthy, R. (2009), 'NACE criteria and effective corrosion control of external corrosion on pipelines', NACE 2009 (conference & expo), paper No. 09546.
- 16) Ferreira, C.A.M. et al. (2007), 'Evaluation of the corrosivity of the soil through its chemical composition', *Science of the total environment*, Vol. 388, pp. 250-255.
- 17) Jiang, J. et al. (2009), 'Modeling influence of gas/liquid/solid three-phase boundary zone on cathodic process of soil corrosion', *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 13, pp. 3623-3629
- 18) Oguzie, E.E. et al. (2004), 'Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil textures by corrosion product count technique', *Materials chemistry and physics*, Vol. 84, pp. 1-6.
- 19) ASM International (1987), 'ASM handbook vol. 13 (corrosion)', novena edición, ASM International, USA.
- 20) Alamilla, J.L., Espinosa-Medina, M.A. & Sosa, E. (2009), 'Modeling steel corrosion damage in soil environment', *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 11, pp. 2628-2638.
- 21) Béjar, L., Hernández, C.A., Mancilla, J.E. & Hernández, B. (2001), 'Estudio comparativo micrográfico de precipitados en aceros microaleados Al Nb', *Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001*, pp. 125-132.
- 22) Contreras, A. et al. (2004), 'Mechanical and microstructural effects on the stress corrosion cracking of weld beads of X-52 and X-70 pipeline steels', *Revista mexicana de física*, Vol. 50, pp. 49–53.
- 23) Bott, A.H. et al. (1988), 'Pulsed-plasma-nitrided API 5L X-65 steel: hydrogen permeability and microstructural aspects', *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 31, No. 24, pp. 3469-3474.
- 24) Norma: ASTM G 162-99. Standard practice for conducting and evaluating laboratory corrosion tests in soils.
- 25) Norma: ASTM G 1-90. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.

- 26) Norma: ASTM G 57-95a. Standard test method for field measurement of soil resistivity using Wenner four-electrode method.
- 27) Stephen, N.S. (2003), 'Corrosion product analysis in oil and gas pipelines', *Materials Performance Magazine*, Vol. 42, No. 8, pp. 44-47.
- 28) Ismail, A.I.M. & El-Shamy A.M. (2009), 'Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel', *Applied Clay Science*, Vol. 42, pp. 356-362.
- 29) Neff, D. et al. (2005), 'Corrosion of iron archeological artifacts in soil: Characterization of the corrosion system', *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 2, pp. 515-535.
- 30) Neff, D. et al. (2006), 'Corrosion of iron archeological artifacts soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations', *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 10, pp. 2947-2970.
- 31) Elbeik, S., Tseung, A.C.C. & Mackay, A.L. (1986), 'The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water', *Corrosion Science*, Vol. 26, No. 9, pp. 669-680.
- 32) Réguer, S. et al. (2007), 'Buried iron archaeological artifacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases', *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 6, pp. 2726-2744.

INDICE DE FIGURAS

Número de Figura	Descripción de la Figura	Página
Figura 1.1	Proceso de corrosión	1
Figura 1.2	Ejemplo de celda de concentración de oxígeno	4
Figura 1.3	Método de extrapolación de Tafel	9
Figura 1.4	Protección catódica con ánodos de sacrificio	12
Figura 1.5	Protección catódica por corriente impresa	13
Figura 1.6	Protección catódica de una estructura	14
Figura 1.7	Uso del criterio E-log[i]	18
Figura 1.8	Perfil de un suelo	19
Figura 1.9	Tubería de acero API	25
Figura 2.1	Orientación longitudinal y transversal del ducto	27
Figura 2.2	Especímenes terminados	28
Figura 2.3	Especímenes barnizados	30
Figura 2.4	Distancia entre zanja y espécimen	31
Figura 2.5	Caimanes de resorte usados en los especímenes	33
Figura 2.6	Especímen protegido catódicamente	34
Figura 2.7	Realización de una curva de polarización	36
Figura 2.8	Diagrama para medir resistividad	39
Figura 2.9	Medición de la resistividad de una muestra	39
Figura 2.10	Microscopio electrónico de barrido	40
Figura 3.1	Microestructura del acero API X-52	41
Figura 3.2	Microestructura del acero API X-65	41
Figura 3.3	Carbonitruro de Niobio y Titanio	42
Figura 3.4	Impureza en el Acero API X-52	43
Figura 3.5	Rastros de materia orgánica en tierra de Zapoapita	44
Figura 3.6	Posible cristal de cuarzo en tierra de Encinar	45
Figura 3.7	Curva de polarización normal	47
Figura 3.8	Curva de polarización anómala	48
Figura 3.9	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.7	51
Figura 3.10	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.8	52
Figura 3.11	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.9	54
Figura 3.12	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.10	55
Figura 3.13	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.11	56
Figura 3.14	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.12	57
Figura 3.15	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.13	59
Figura 3.16	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.14	60
Figura 3.17	Gráfica correspondiente a la Tabla 3.15	61

Número de figura	Descripción de la Figura	Página
Figura 3.18	Ecorr vs. Icorr General	62
Figura 3.19	Especímenes corroídos después de un mes	67
Figura 3.20	Partícula de CaCO_3 en una costra de corrosión	70
Figura 3.21	Diagrama de una costra de corrosión en suelo	71

INDICE DE TABLAS

Número de Tabla	Descripción de la Tabla	Página
Tabla 1.1	Clasificación de las partículas de suelo	20
Tabla 1.2	Resistividad del suelo vs. Grado de corrosividad	23
Tabla 1.3	Efecto de los cloruros, sulfatos y el pH	23
Tabla 2.1	Composición química en porcentaje en peso de los aceros API	26
Tabla 2.2	Experimentos en tierra húmeda de Zapoapita	34
Tabla 2.3	Experimentos en tierra húmeda de Encinar	35
Tabla 3.1	Composición de un carbonitruro de Niobio y Titanio	42
Tabla 3.2	Composición química de una impureza	43
Tabla 3.3	Composición química de las tierras de Zapoapita y Encinar	44
Tabla 3.4	Composición química de un posible cristal de cuarzo	45
Tabla 3.5	Variación de la resistividad con la humedad	45
Tabla 3.6	Acidez de las muestras de suelo	47
Tabla 3.7	$E_{\text{Corrosión}}$ vs Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Zapoapita	50
Tabla 3.8	$I_{\text{Corrosión}}$ vs Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Zapoapita	52
Tabla 3.9	$E_{\text{Corrosión}}$ vs Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar	53
Tabla 3.10	$I_{\text{Corrosión}}$ vs Tiempo para acero API X-52 en tierra húmeda de Encinar	54
Tabla 3.11	$E_{\text{Corrosión}}$ vs Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Zapoapita	56
Tabla 3.12	$I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda Zapoapita	57
Tabla 3.13	$E_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para API X-65 en tierra húmeda de Encinar	58
Tabla 3.14	$I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra húmeda de Encinar	59
Tabla 3.15	$E_{\text{Corrosión}}$ e $I_{\text{Corrosión}}$ vs. Tiempo para acero API X-65 en tierra seca de Encinar	61
Tabla 3.16	Velocidad de corrosión ideal y real en mm/año	65
Tabla 3.17	Ganancia en peso de los especímenes corroídos	67
Tabla 3.18	Costra de especímenes no protegidos catódicamente	68
Tabla 3.19	Costra de especímenes protegidos a -850 mV (CSE)	68
Tabla 3.20	Costra de especímenes protegidos a -1100 mV (CSE)	69
Tabla 3.21	Composición química de una posible partícula de CaCO_3	70