

**SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN EXTERNA Y PROTECCIÓN
CATÓDICA EN UNA TUBERIA PROTOTIPO UTILIZADA PARA EL
TRANSPORTE DE CRUDO EN SISTEMAS SUBMARINOS APLICANDO LA
HERRAMIENTA COMSOL MULTIPHYSICS**

DAVID ALBERTO MONTILLA PARRA

DIRECTOR

Msc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

CODIRECTOR

PhD. Msc. CARLOS BORRAS PINILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA

BUCARAMANGA

2017

**SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN EXTERNA Y PROTECCIÓN
CATÓDICA EN UNA TUBERIA PROTOTIPO UTILIZADA PARA EL
TRANSPORTE DE CRUDO EN SISTEMAS SUBMARINOS APLICANDO LA
HERRAMIENTA COMSOL MULTIPHYSICS**

DAVID ALBERTO MONTILLA PARRA

*Trabajo de Grado (modalidad: proyecto de investigación) para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico*

DIRECTOR

Msc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

CODIRECTOR

PhD. Msc. CARLOS BORRAS PINILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

**“El único límite a nuestros logros de mañana
está en nuestras dudas de hoy”**

Franklín D. Roosevelt

*Este trabajo va dedicado a cada una de
esas personas que de una u otra forma
estuvieron presentes a lo largo del pregrado y
que me motivaron en los momentos difíciles.*

David Montilla

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco a mi familia por ser parte de esta meta alcanzada, por ser la motivación que lleva a cumplir los sueños.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero por su paciencia, su tiempo y dedicación para el desarrollo y culminación de este proyecto, por compartir sus conocimientos en pro de mejorar.

Al profesor Carlos Borrás Pinilla por ser guía en el desarrollo del proyecto y punto de referencia como profesional.

A Diana María Rozo Ortiz por ser la persona que me ha acompañado por este camino tortuoso, siendo la mano en la que me puedo sostener en las caídas.

A mis panas del alma que estuvieron y estarán presentes en los obstáculos que nos depara la vida como profesionales.

A la Universidad Industrial de Santander por enseñarme que las cosas en la vida no son fáciles y que se deben luchar hasta el final y no desfallecer en las caídas.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica, a su profesorado por ser guías y amigos de los cuales sé que puedo contar como profesional, por enseñarme cada día a ser un profesional íntegro.

A los RESUCITADOS A1, a pesar de que fue una temporada difícil se pasó bueno y se forjaron buenas amistades (de esas que trascienden).

En fin a cada una de esas personas que de alguna u otra forma han sido parte de mi formación profesional.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1 OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	16
2.1 PROTECCIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN	16
2.1.1 Recubrimientos.....	17
2.1.2 Sistemas de protección catódica	17
2.1.3 Efecto de la protección catódica y recubrimientos.....	20
2.2 SIMULACIÓN DEL LA CORROSIÓN	20
2.2.1 Modelado de sistemas electroquímicos.....	22
2.2.2 Modelado de sistemas de protección catódica.....	23
2.2.3 COMSOL Multiphysics	25
2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	27
2.3.1 Extrapolación de Tafel.....	27
2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	28
3 METODOLOGÍA.....	30
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
3.1.1 Pruebas electroquímicas.....	31
3.1.2 Simulaciones.....	32
3.1.3 Validación de resultados	36
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	37
4.1 Pruebas electroquímicas.....	37
4.1.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica	39
4.2 Simulación	43
4.2.1 Variación del tamaño del ánodo	43
4.2.2 Variación del tamaño del cátodo.....	44

4.2.3	Variación del número de cátodos, área cátodos y ánodos.....	45
4.2.4	Disminución del área del ánodo con el tiempo.....	46
4.3	VALIDACIÓN	47
5	ANALISIS DE RESULTADOS.....	49
6	CONCLUSIONES.....	51
7	RECOENDACIONES.....	53
	BIBLIOGRAFÍA.....	54
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
	ANEXOS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de transferencia de carga y masa entre un electrolito y un electrodo	23
Figura 2. Circuitos equivalentes de un sistema sin recubrimiento a) Randles, b) con recubrimiento	29
Figura 3. Metodología implementada para elaboración del proyecto.	30
Figura 4. Concentración de oxígeno disuelto en función de la distancia del electrodo.	34
Figura 5. Curvas potenciodinámicas para cada uno de los sistemas	37
Figura 6. Curvas potenciodinámicas para el sistema acero-recubrimiento anticorrosivo y acero-recubrimiento bituminoso, en lapsos de 6 horas, 288 horas (12 días) y 576 horas (24 días).....	38
Figura 7. Diagrama de Nyquist para la evaluación de los tres sistemas, solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6\text{h}$	40
Figura 8. Diagrama de Nyquist para la tubería de acero con recubrimiento anticorrosivo, solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6\text{h}$, 288h, 576h.....	41
Figura 9. Diagrama de Nyquist para la tubería con recubrimiento epóxico-bituminoso solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6\text{h}$, 288h, 576h.....	41
Figura 10. Circuitos equivalentes para los sistemas evaluados. a) circuito Randles sistema acero-electrolito, b) circuito equivalente para los sistemas con recubrimiento.	42
Figura 11. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación del área del ánodo a) área cátodo 5 mm, área ánodo 15 mm; b) área cátodo 5 mm, área ánodo 5 mm.....	44
Figura 12. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación del área del cátodo a) área de 9 mm; b) área de 2,5 mm c); d) área ánodo de 15 mm.....	45
Figura 13. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación del número de cátodos a) área de 4 mm; b) área de 2,5 mm; c) área ánodo de 25 mm.	46
Figura 14. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con pérdida de material a) estado inicial; b) ánodo a 10 días.	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros establecidos por medio de curvas de polarización para el desarrollo de las simulaciones.....	33
Tabla 2. Parámetros determinados por el análisis de la curva potenciodinámica.....	39
Tabla 3. Parámetros obtenidos por la simulación de los sistemas evaluados en el software Zview.	43
Tabla 4. Potenciales tomas en lo corrido de las pruebas de validación, PC= con protección catódica, SPC= sin protección catódica. Con electrodo de Ref de Ag/AgCl 0,5 M.....	48

LISTA DE ANEXOS

Anexo A: SERIE GALVANICA	57
Anexo B: ECUACIONES UTILIZADAS PARA LA SIMULACIÓN.....	58
Anexo C: COMPOSICION ANODOS GALVANICOS Y CARACTERISTICAS	61
Anexo D: GEOMETRÍA UTILIZADA PARA EL DESARROLLO DE LAS SIMULACIONES	62
Anexo E: DIAGRAMAS DE LOS RECUBRIMIENTOS	62
Anexo F: INSPECCIÓN VISUAL DE LAS TUBERIAS LUEGO DE LA VALIDACIÓN	66

RESUMEN

TITULO: SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN EXTERNA Y PROTECCIÓN CATÓDICA EN UNA TUBERIA PROTOTIPO UTILIZADA PARA EL TRANSPORTE DE CRUDO EN SISTEMAS SUBMARINOS APLICANDO LA HERRAMIENTA COMSOL MULTIPHYSIC*

AUTOR: Montilla Parra, David Alberto**

PALABRAS CALVE: *extrapolación de Tafel, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), protección catódica, simulación electroquímica, recubrimientos.*

CONTENIDO: En este trabajo se evaluó la corrosión externa y el efecto de la protección catódica en una tubería prototipo sumergida en un medio salino utilizando la herramienta COMSOL Multiphysics. Se realizaron pruebas electroquímicas de impedancia y curvas potenciodinámicas para determinar los parámetros requeridos por el software para modelar los sistemas de protección catódica de una tubería de acero API 5L X60 con ánodo de sacrificio de una aleación de aluminio (Al-Zn-In), se evaluó la influencia de la variación del área anódica y catódica para los sistemas de acero-recubrimiento-protección catódica, se realizó una evaluación electroquímica de los sistemas acero-recubrimiento por medio de impedancia para determinar el comportamiento de ellos en el tiempo, se determinó el deterioro del sistema acero-recubrimiento, cuando el recubrimiento presenta defectos y se sumerge en una solución que simula el agua marina por un lapso de 90 días con y sin sistemas de protección catódica. Se observó que una variación del tamaño del ánodo influye directamente en la distribución del potencial en el electrolito disminuyendo (área pequeña ánodo) o aumentando (área grande ánodo) el potencial de las zonas anódicas y catódicas, el uso de recubrimientos disminuye la velocidad de corrosión sin embargo, en zonas donde se presentan defectos y con una protección catódica deficiente se produce desligamiento del recubrimiento aumentando la velocidad de corrosión.

*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación.)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Msc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: PhD. Carlos Borrás Pinilla

ABSTRACT

TITLE: EXTERNAL CORROSION SIMULATION AND CATHODIC PROTECTION OF A PROTOTYPE PIPELINE USED OFFSHORE TO CRUDE OIL TRANSPORT USING COMSOL MULTIPHYSICS*

AUTHOR: Montilla Parra, David Alberto**

Keywords: *Tafel extrapolation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cathodic protection, electrochemical simulation, coatings.*

CONTENTS: In this paper external corrosion and cathodic protection effect in a prototype pipeline submerged in a saline medium using COMSOL Multiphysics were evaluated. Electrochemical impedance tests and potentiodynamic curves were performed to determine the parameters required by the software to model cathodic protection systems of a steel pipe API 5L X60 with sacrificial anode of aluminum alloy (Al-Zn-In), is assessed the influence of the variation of the anodic and cathodic area of a Steel-coating-cathodic protection systems, an electrochemical evaluation of steel-coating systems was performed using impedance to determine their behavior in time, the deterioration of the steel-coating system was determined, when a holidays coating was immersed in a solution simulating seawater for a period of 90 days with and without cathodic protection systems. It was observed that a variation of the size area of the anode directly influences the potential distribution in the electrolyte, decreasing (a small anode area) or increasing (a large anode area) potential of anodic and cathodic areas, the use of coatings decelerates corrosion rate, however, in areas where defects occur and deficient cathodic protection a disbound coating is produced, increasing the corrosion rate.

*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación.)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Msc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: PhD. Carlos Borrás Pinilla

INTRODUCCIÓN

La corrosión es considerada la principal causa de falla de la mayoría de los equipos fabricados por el hombre. Uno de los materiales más susceptibles a la corrosión es el acero. Dado su amplio uso como material estructural el control de corrosión es un reto constante. El acero tiene una producción anual que está cercana a los 1600 millones¹ de toneladas a nivel mundial y la cantidad que se corroe al año es alrededor de 300 millones de toneladas. Los gastos de corrosión en los Estados Unidos en el 2013 estuvieron superiores a los 3 trillones de dólares anuales. En Colombia, las pérdidas ascienden a más 26 mil millones de pesos (4% del PIB)².

En Colombia, el sector industrial Oil & Gas es considerado la principal fuente de ingresos económicos del país. Así mismo este sector industrial invierte grandes cantidades de dinero en el control y monitoreo de la corrosión de equipos y estructuras. Las zonas más afectadas por la corrosión a nivel nacional, son las zonas costeras.

En este trabajo se evaluó la corrosión externa de una tubería de acero (ASTM API 5L X 60) con recubrimiento y con un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio de una aleación de aluminio, utilizada para el transporte de hidrocarburos y sus derivados, en una solución compuesta de sal marina mediante técnicas electroquímicas. Además se realizó una simulación de los sistemas acero-recubrimiento con variación del área catódica (defectos) y anódica (ánodo de sacrificio) con el software COMSOL Multiphysics.

Este trabajo hace parte de una investigación conjunta entre la escuela de Ingeniería Metalúrgica y la escuela de Ingeniería Mecánica, a través de los grupos de investigación GIC y DicBot, respectivamente.

¹ Steel association: año 2013

² NACE Corrosion Cost Study: junio 2014

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una simulación de la corrosión externa y el efecto de la protección catódica en una tubería prototipo sumergida en un medio salino utilizando la herramienta COMSOL Multiphysics.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar la velocidad de corrosión externa por medio de pruebas electroquímicas, en una tubería prototipo para el transporte de hidrocarburos, con y sin recubrimiento, además de un sistema con protección catódica y recubrimiento dañado en un medio salino simulado utilizando sal marina.
- Determinar el posible circuito equivalente para el comportamiento de los recubrimientos sobre la tubería
- Implementar la herramienta COMSOL Multiphysics para el desarrollo de una simulación del fenómeno de corrosión en una tubería de tal forma que permita:
 - Evaluar el cambio en los perfiles de potenciales sobre la tubería a nivel externo y en el electrolito para determinar las zonas anódicas y catódicas del sistema.
 - Analizar el fenómeno de corrosión cuando es implementado un sistema de protección ya sea con recubrimientos y/o protección catódica con ánodos de sacrificio.

2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 PROTECCIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN

En el sector industrial Oil & Gas el control y mitigación de la corrosión en los equipos es de suma importancia para evitar posibles fallas. La NACE clasificó los tipos corrosión presentes en esta industria en cuatro (4) grupos: 1) Corrosión en presencia de CO_2 , 2) Corrosión en presencia de H_2S , 3) Corrosión por oxígeno, debido a la presencia de oxígeno localizado o la atmósfera que rodea y 4) Corrosión electroquímica, debido a la polarización por activación y concentración o resistencia óhmica [17].

Debido a que la corrosión es un fenómeno que se presenta en la mayoría de materiales, se debe considerar diferentes métodos para controlar y mitigar los daños causados en las estructuras y así evitar su posible falla en servicio. El principio básico de la corrosión es el deterioro de un material por medio de un ataque electroquímico, es decir; con un medio en el cual se facilite la transferencia de carga.

Existen diferentes sistemas que son usados para controlar el fenómeno de corrosión, un buen manejo de estos, permite obtener resultados adecuados, estos sistemas son:

- Selección del material apropiado
- Diseño adecuado
- Modificación del ambiente
- Inhibidores
- Protección Catódica
- Recubrimientos

Siendo la selección del material, los recubrimientos y la protección catódica los más usados en la industria Oil & Gas [17].

2.1.1 Recubrimientos. El uso de barreras orgánicas o metálicas entre un ambiente agresivo y la superficie de un material es considerado el método más usado para proteger la mayoría de materiales de ingeniería. En el mercado existen una amplia gama de recubrimientos usados dependiendo del medio corrosivo al que la estructura estará expuesta en servicio. Entre otras, pero básicamente se pueden clasificar en tres tipos: orgánicos, inorgánicos y metálicos.

Los sistemas de tuberías offshore son fabricados con una expectativa de vida de treinta (30) años, estos sistemas están protegidos contra la corrosión con recubrimientos especiales y protección catódica, entre los más usados están aquellos ***recubrimientos epóxico unidos por fusión (FBE) duales o multicapa***, FBE de tres capas poliolefina, epóxico líquidos y fenólicos, bituminosos, entre otros [21].

Se deben tener en cuenta ciertos parámetros al momento de seleccionar un recubrimiento adecuado, entre ellos debe ser buen aislante eléctrico, de fácil aplicación, no tóxico con el medio, entre otros [4].

2.1.2 Sistemas de protección catódica. La protección catódica es una de las técnicas más utilizadas a nivel industrial para prevenir la corrosión y proteger estructuras (tuberías, cascos de embarcaciones, pilares, etc.). El principio básico de la protección catódica es hacer pasar una corriente externa sobre el material, lo cual obliga a que el potencial del electrodo disminuya hacia una región inmune. Este flujo de corriente favorece la producción de reacciones de reducción sobre las de disolución anódica del metal, es decir la estructura trabaja como un cátodo [7].

Existen dos técnicas para aplicar un sistema de protección catódica, el primero es conectar el sistema a un metal más activo (zinc, magnesio, aluminio), generando así una celda galvánica, en la cual el metal más activo trabajará como ánodo produciendo un flujo de electrones hacia la estructura, mientras la estructura se convertirá en cátodo y será protegida. El segundo método es aplicando una corriente directa entre un ánodo inerte y la estructura. Así la estructura recibe un exceso de electrones y se protegerá.

2.1.2.1 Protección catódica por ánodos de sacrificio. El fundamento teórico de los sistemas de protección catódica con ánodos de sacrificio es utilizar un material más activo (Anexo A) de la serie galvánica, con el fin de reducir las reacciones de oxidación en la estructura, transfiriéndolas al metal de sacrificio, haciendo que la estructura funcione como cátodo y el metal de sacrificio como ánodo.

Los metales más usados como ánodos galvánicos para protección de tuberías o estructura de acero son: zinc, magnesio y aluminio, siendo las aleaciones de aluminio y de zinc las de mayor aplicación a nivel de estructuras marinas.

Los ánodos fabricados con aleaciones de aluminio poseen mejores propiedades eléctricas que las otras aleaciones. El aluminio presenta buena resistencia a la corrosión en medios con pH neutro. Como producto de corrosión se produce una capa delgada de óxido/hidróxido de aluminio, con una cantidad significativa de poros de tamaño menor a los de las moléculas de agua y de oxígeno, pasivando el metal y por ende disminuyendo su velocidad de corrosión [15].

Algunos criterios son recomendados por la **ASOCIACION NACIONAL DE INGENIEROS DE CORROSION (NACE)**, siglas en ingles), pero quizás el criterio más usado es *“Polarización a -0,85 V vs electrodo estándar Cu/CuSO₄, sin embargo es solo aplicado a estructuras de acero en ambientes naturales como suelos o agua de mar”* [7].

2.1.2.2 *Protección catódica en sistemas marinos.* El agua de mar es considerada uno de los electrolitos más agresivos para los metales, debido al alto contenido de iones cloruro. Hoy en día la explotación de hidrocarburos en costa afuera es de gran importancia para los países, es por esto que conocer la influencia del medio sobre los procesos de corrosión es importante para su control [8].

En los sistemas de protección catódica de estructuras sumergidas en agua de mar, existen una gran cantidad de factores que afectan el diseño y buen funcionamiento del sistema. Estos parámetros influyen en las reacciones electroquímicas principalmente en la reducción del oxígeno que tiene lugar en la superficie de la estructura [16] [22]. Estos factores han sido establecidos basados en la experiencia, y se ha determinado que algunos están correlacionados. Los parámetros principales que afectan los requerimientos de corriente para una protección catódica adecuada son [22]:

- Posición Geográfica
- Cantidad de oxígeno disuelto
- Depósitos calcáreos
- Temperatura
- Profundidad
- Velocidad de agua
- Microorganismos

2.1.3 Efecto de la protección catódica y recubrimientos. Para mitigar los problemas causados por la corrosión en las estructuras se usa una combinación de recubrimientos adecuados y sistemas de protección catódica. Cuando se aplican los recubrimientos no necesariamente se obtiene una capa homogénea, en algunas zonas pueden quedar imperfecciones que pueden estar ligadas no solamente a las condiciones de aplicación, sino también a defectos causados en la instalación o el transporte. Estos defectos pueden ser particularmente críticos para tuberías sumergidas. Es por esto que se usa la combinación que con un sistema de protección catódica que permita mantener un potencial de -0.850 V vs electrodo de referencia Cu/CuSO_4 ($-0,800$ vs electrodo de referencia Ag/AgCl) en las zonas afectadas.

Un problema que se debe controlar cuando actúa un sistema de protección catódica y recubrimientos es la sobreprotección. Un mayor flujo de corriente aumenta las migraciones de iones a través del recubrimiento e incrementa el pH del electrolito sobre la superficie de la tubería. Si el potencial de polarización es suficientemente negativo, el hidrógeno puede presentarse en forma de burbujas de gas sobre la superficie de la estructura, en presencia de defectos ese hidrógeno puede ingresar hacia el interior del recubrimiento en la interface recubrimiento- tubería y puede causar fallas de desprendimiento, esto se conoce como desprendimiento catódico [7].

2.2 SIMULACIÓN DEL LA CORROSIÓN

Hoy en día los avances en la tecnología y el desarrollo de software han sido de gran ayuda para comprender y controlar fenómenos físicos. En la mayoría de industrias son usados sistemas capaces de simular las condiciones requeridas

para cada uno de las operaciones. Estos softwares resuelven las ecuaciones matemáticas presentes en los fenómenos estudiados utilizando sistemas de aproximación a la solución en cada uno de los puntos establecidos para el análisis del problema, esto se conoce como discretización del sistema, es decir se realiza una división del sistema en donde cada punto de unión será evaluado y suministrara una solución aproximada [14]

Como la mayoría de fenómenos físicos están descritos por medio de ecuaciones matemáticas, unas más complejas que otras, existen diferente métodos de solución a estos problemas, entre ellos están:

- *Método de diferencias finitas:* es un método que permite dar una solución numérica aproximada de ecuaciones diferenciales parciales definidas en sistemas finitos sencillos.
- *Método de elementos finitos:* es un método que permite resolver ecuaciones diferenciales asociadas a un problema físico sobre una geometría complicada. Es el método más utilizado a nivel de ingeniería en la solución de problemas.
- *Método de elementos de contorno:* es un método numérico que permite resolver ecuaciones diferenciales parciales lineales que han sido formuladas en forma de una integral de frontera, utilizando valores de frontera dados y las usa para dar resolver una ecuación integral en la frontera, en lugar de tomarse todos los valores del espacio definido por ecuaciones diferenciales parciales.

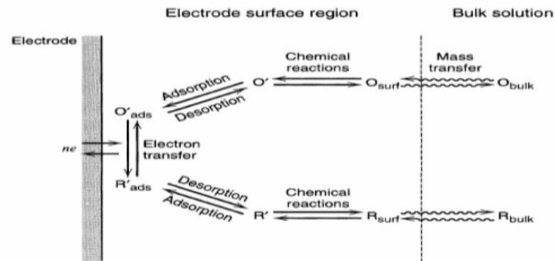
2.2.1 Modelado de sistemas electroquímicos. Los sistemas electroquímicos se pueden definir como procesos en donde existe una conversión de energía química y eléctrica entre un conductor iónico y un conductor electrónico. Los fenómenos electroquímicos son principalmente gobernados por una conservación de carga y corriente en un electrolito y un electrodo, combinado con una conservación de masa para cada especie disuelta en el electrolito. Además, si existe un fluido en movimiento, se adiciona la cantidad de momento y la masa total en la solución o la mezcla [1].

La mayoría de problemas electroquímicos están descritos matemáticamente por la ecuación de Laplace utilizando condiciones frontera determinadas por las curvas de polarización, lo que es una relación no lineal entre dos variables principales, el potencial electroquímico y la densidad de corriente.

La ecuación que gobierna la distribución de corriente y potencial para sólidos o soluciones con resistividad uniforme en cual los gradientes de concentración pueden ser omitidos es la ecuación de Laplace [23] (Anexo B).

El fenómeno de corrosión es un proceso electroquímico en donde se producen reacciones de óxido-reducción, es decir, que hay transferencia de carga entre la solución y el electrodo. Además, se presenta una transferencia de masa entre las diferentes regiones como se aprecia en la Figura 1, donde se producen reacciones netamente de transferencia de carga entre la solución y la fase más cercana al electrodo (doble capa), y existe una transferencia de carga entre la solución y el metal o electrodo.

Figura 1. Esquema de transferencia de carga y masa entre un electrolito y un electrodo

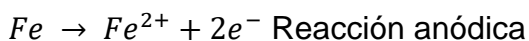


FUENTE: electrochemical methods, 2 ed 2001

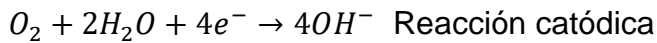
La transferencia de masa del seno de la solución a la interface electrodo/electrolito, determina la velocidad de producción de las reacciones anódicas y catódicas, que a su vez influye en la densidad de corriente. El transporte de especies se puede dar por migración, por difusión o por convección; la ecuación que determina este transporte de masa es la ecuación de Nernst-Planck para una solución ideal sujeta a continuidad de masa, las ecuaciones que definen el transporte de masa se muestran en el Anexo B.

2.2.2 Modelado de sistemas de protección catódica. Las reacciones electroquímicas que se presentan en el sistema cuando no es aplicada un sistema de protección son: la oxidación del hierro (reacción anódica) y la reducción de oxígeno (reacción catódica). Cuando se aplica un sistema de protección catódica con ánodos galvánicos, el metal más activo es el que sufre la corrosión mientras que la estructura es protegida, siendo las reacciones presentes la disolución del metal activo y la reducción de oxígeno sobre toda la estructura [1]

Sin protección



Con protección



La distribución de corriente en sistemas reales es un poco más complicada [23], y no es posible modelar solo por medio de Ley de Ohm, debido a que:

- La interface electrodo/electrolito existe una caída de potencial por efectos de las reacciones electroquímicas y las propiedades del electrolito.
- Existe una polarización por concentración en la interface donde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo, debido a la producción y consumo de especies químicas, creando así un gradiente de concentración en el electrolito.
- Existe un sobrepotencial en la interface electrodo/electrolito debido a la corriente de intercambio.

Las condiciones de contorno son factores de gran importancia que se deben considerar en los sistemas de protección catódica. Estos normalmente son obtenidos por pruebas de laboratorio o mediciones en mar abierto. La condición de contorno que se necesita para realizar una simulación numérica de protección catódica, es principalmente la relación entre corriente y potencial en la superficie del electrodo.

2.2.3 Comsol multiphysics. COMSOL Multiphysics es una herramienta que proporciona facilidad en el desarrollo de modelos de fenómenos físicos, siendo utilizado tanto para análisis, diseño y optimización de nuevos productos. Básicamente proporciona una idea muy aproximada del fenómeno que ocurre en la vida real. COMSOL Multiphysics tiene la habilidad de utilizar diferentes fenómenos físicos para desarrollar una simulación lo más acertada posible [8][9]. Además implementa elementos finitos y elementos de contorno para desarrollar y dar solución a las ecuaciones planteadas al momento de modelar el sistema.

En el campo de la electroquímica COMSOL Multiphysics es usado para modelar problemas de corrosión y electrodeposición, entre otros. Los módulos usados para realizar un estudio completo de los fenómenos químicos son:

- Módulo de ingeniería de reacciones químicas.
- Módulo de baterías y celdas de combustible.
- Módulo de electrodeposición.
- Módulo de corrosión.
- Módulo de electroquímica.

2.2.3.1 *Módulo de corrosión.* El módulo de corrosión está diseñado para modelar y simular fenómenos de corrosión y protección de estructuras metálicas colocadas en electrolitos acuosos, utilizando elementos de contorno para definir el comportamiento de la distribución de potencial en el electrolito y en la superficie del electrodo.

Para solucionar modelos en los que la ecuación de Laplace es utilizada para determinar la distribución de corriente y potencial, se puede usar una distribución de corriente primaria, secundaria o terciaria [8].

En electroquímica una distribución de potencial uniforme sobre la totalidad de la superficie es lo más adecuado, además se debería tener una distribución de densidad de corriente uniforme ya que la velocidad de reacción depende de este factor, la cinética de la reacción requiere de una fuerza motriz (sobrepotencial). Esta energía está determinada por la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución, esta diferencia es una propiedad local y está en función de la posición relativa de los electrodos, el perfil, la conductividad de la solución y de los electrodos, así como el potencial aplicado [6].

Una distribución de corriente no adecuada puede causar, una corriente reducida lo que forma productos no deseados, corrosión no uniforme de los electrodos o recubrimientos y rendimiento menor, además depósito no uniforme de metales debido a la formación de hidróxidos/óxidos debido a un incremento del pH.

Existen tres tipos de distribución de densidad de corriente:

- Distribución de corriente primaria, define el transporte de iones cargados en un electrolito de composición uniforme, así como; la conducción de corriente en el electrodo usando la ley de Ohm en combinación de balance de carga.
- Distribución de corriente secundaria, al igual que la primaria define el transporte de iones cargados por medio de Ley de Ohm y balance de carga, pero teniendo en cuenta los sobrepotenciales por activación.
- Distribución de corriente terciaria (Nernst-Planck), define la distribución de corriente y potencial en una celda electroquímica teniendo en cuenta el transporte individual de cada especie cargada en el electrolito.

La diferencia que existe entre la distribución de corriente primaria y secundaria se debe a que en la distribución de corriente primaria no se tienen en cuenta los sobrepotenciales de activación o polarización, es decir; la cinética de la reacción

electroquímica es tan rápida que se desprecia la influencia del voltaje en la celda [6]. Esto se puede escribir para la especie m como:

$$\varphi_l = \varphi_s - E_{eq,m} \quad (5)$$

Mientras para la distribución de corriente secundaria:

$$\eta_m = \varphi_s - \varphi_l - E_{eq,m} \quad (6)$$

Donde $E_{eq,m}$ = potencial de equilibrio (potencial de reducción),
 φ_l = potencial electrolito, φ_s = potencial electrodo

Las ecuaciones electroquímicas que usa COMSOL para definir la cinética del electrodo se pueden observar en el Anexo B [8].

2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

La determinación de la velocidad de corrosión de una estructura es fundamental para determinar factores como la vida útil, y así poder desarrollar un plan de mantenimiento adecuado. Existen diferentes técnicas para determinar la velocidad de corrosión, las cuales pueden o no ser influenciados por una corriente externa para determinar el comportamiento de la estructura o material frente al fenómeno de corrosión, entre los más usados están los cupones gravimétricos (pérdida de masa) y las pruebas electroquímicas (Curvas galvanostáticas o potenciodinámicas, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica) [4].

2.3.1 Extrapolación de Tafel

Esta técnica es usada para determinar la velocidad de corrosión cuando un sistema es completamente homogéneo en todo su volumen o la densidad de corriente es lo suficientemente baja que la concentración en la superficie no presenta un cambio apreciable en relación con el seno de la solución, la relación

entre la densidad de corriente y el sobrepotencial está determinada por medio de la ecuación de Butler-Volmer (Anexo B, ecuación 7) [13]. Esta ecuación solo es aplicable cuando la velocidad de la reacción es controlada por transferencia de carga. Existen dos regiones que determinan las zonas anódicas y catódicas de la ecuación de Butler-Volmer, estas regiones son conocidas como regiones de Tafel. Es decir, zonas donde la curva η vs i puede ser representada como una línea recta, de la cual la pendiente determina la zona anódica $\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \gg 1$ o la zona catódica $\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \ll 1$ (Anexo B, ecuación 9 y 10). La extrapolación de Tafel se usa para valores de sobrepotenciales lo suficientemente grandes, en las proximidades del potencial de corrosión (E_{corr}) es decir polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan de la linealidad. Sin embargo, para el valor del sobrepotencial, $\eta = 0$ (es decir $E_{\text{eq}}=E_{\text{corr}}$) se puede determinar el i_{corr} , esto se realiza extrapolando cualquiera de las rectas hasta el punto de E_{corr} .

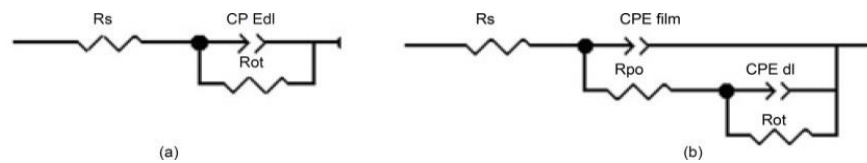
2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es una prueba no destructiva que permite el estudio de las reacciones químicas que ocurren en una celda, a través de la estimulación con señales eléctricas sinusoidales, de amplitud constante y frecuencia variable. La naturaleza de dicha celda produce una variación en el ángulo de fase entre la señal del voltaje y corriente, además de una variación en la magnitud de la corriente a medida que cambia la frecuencia de oscilación.

En aplicaciones en el campo de la corrosión, los diagramas de impedancia obtenidos suelen ser analizados como circuitos eléctricos, compuestos por elementos básicos como resistencias, capacitores o inductores. Utilizando los conceptos de circuitos eléctricos con corriente alterna, es posible determinar un

valor de impedancia (Z) en función de la resistencia, mientras que para circuitos de corriente directa es usada la Ley de Ohm [10].

Una representación adecuada de los sistemas electroquímicos puede observarse en la Figura 2, donde se muestra un circuito equivalente de un sistema simple y uno con un recubrimiento.

Figura 2. Circuitos equivalentes de un sistema sin recubrimiento a) Randles y b) Con recubrimiento

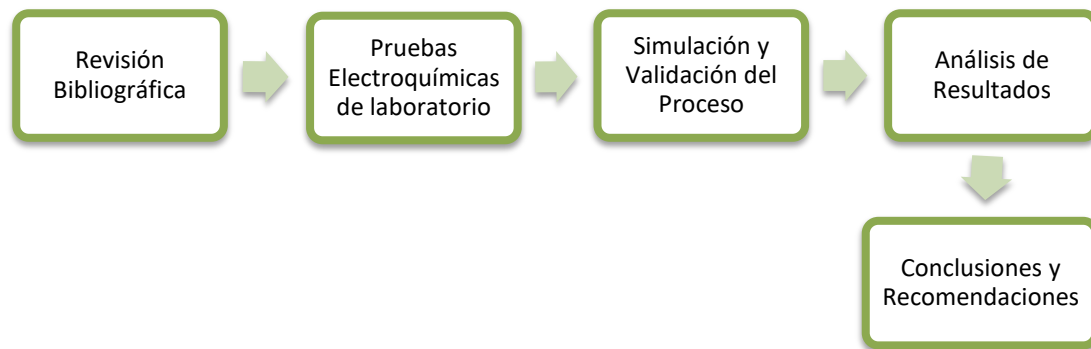


Fuente: Espectroscopia de impedancia Electroquímica, NOTAS, (Flores, Romero, & Llongueras)

3 METODOLOGÍA

La metodología utilizada para el desarrollo del presente trabajo de grado se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Metodología implementada para elaboración del trabajo de grado.



Con el fin de realizar una simulación de un sistema de protección catódica con ánodos de sacrificio en una tubería con recubrimientos dañados, sumergida en un electrolito que simula agua de mar, fue necesario ejecutar una serie de pruebas electroquímicas en el acero de la tubería y sobre los recubrimientos para poder determinar parámetros que sirvieron de datos de entrada para la elaboración de las simulaciones con COMSOL Multiphysics.

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las probetas fueron tomadas de una tubería API 5L X60 donada por el grupo de investigación GIMAT, de las cuales se cortaron quince (15) probetas de 195 mm^2 de área para la realización de las pruebas electroquímicas. Las probetas se embebieron en una resina epóxica y se conectaron a un alambre de cobre.

Además, se cortaron tramos de tubería con dimensiones de 100 *mm* de longitud, 115 *mm* de diámetro externo y 6 *mm* de espesor de pared, con el fin de ser utilizadas en la validación de los resultados obtenidos mediante simulación. Sobre ambos cortes fueron utilizados dos recubrimientos obtenidos de la empresa INVESA, estos recubrimientos (pintura epóxica anticorrosiva color gris y pintura epóxica-bituminosa color negro) [11] [12] se aplicaron en tres (3) capas, con el fin de asegurar una protección adecuada. Sobre los recubrimientos se hicieron defectos para así observar el comportamiento de la protección catódica aplicada.

El ánodo de sacrificio fue una aleación de Aluminio-Zinc-Indio (GALVALUM III) donado por la empresa INSERCOR S.A. Este ánodo posee buenas propiedades eléctricas y baja polarización (Anexo C). Se cortaron probetas en forma rectangular de área transversal 500 *mm*² y longitud 30 *mm*, esto con el fin de servir como ánodo de sacrificio para la validación de los resultados obtenidos por medio de las simulaciones.

La solución utilizada como electrolito se elaboró con sal marina con una concentración de 3,5 % o 35 g/L de sal. Se ajustó el pH entre 7.5 y 8.3 [22], utilizando una solución 1 N de Hidróxido de sodio según lo especificado por la norma ASTM D1141-03, las pruebas fueron llevadas a temperatura ambiente.

3.1.1 Pruebas electroquímicas:

Las pruebas electroquímicas llevadas a cabo fueron:

- Curva de polarización
- Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron con quince (15) probetas cortadas de la tubería de acero, además de 5 probetas cortadas del ánodo de sacrificio (Al- Zn- In) dispuestas de la siguiente forma:

- 5 probetas sin recubrimiento.

- 5 probetas con recubrimiento epóxico anticorrosivo.
- 5 probetas con recubrimiento epóxico-bituminoso.

Se realizaron en un equipo Gamry 3000, en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de Ag/AgCl como referencia, como contra electrodo un lámina de acero inoxidable y las probetas con recubrimiento como electrodo de trabajo. Las probetas se dejaron en solución por un lapso de veinticuatro (24) días, haciendo mediciones de potenciales en tiempos de 6, 288 y 576 horas, con el fin de asegurar una penetración adecuada del electrolito en las capas y así poder obtener datos adecuados.

Con ayuda del software Zview se evaluaron los circuitos equivalentes de cada sistema, con el fin de determinar los parámetros que presenta en cuanto a resistencia en cada uno de los tiempos evaluados y así poder identificar que recubrimiento sería más adecuado utilizar en la simulación del sistema.

3.1.2 Simulaciones:

Las simulaciones se realizaron por medio del software COMSOL Multiphysics con el módulo de corrosión, en estado estacionario y dependiente del tiempo. Se evaluaron sistemas en 2D (Anexo D) . En el agua de mar, se puede considerar que la composición varía muy poco en toda su extensión y la difusión de las especies que producen la conducción de corriente es despreciable comparada a la contribución por migración de estos iones en el campo eléctrico, es por esto que se puede trabajar con una distribución de corriente secundaria para resolver la distribución del potencial en el electrolito $\varphi_l [V]$, en todo el dominio, teniendo en cuenta una conductividad del electrolito de 5 [S/m] [22] [23]. Es decir, sólo se tiene en cuenta el transporte de carga en el electrolito por medio de una combinación de la ley de Ohm y el balance de carga. Además de los sobrepotenciales por activación de las regiones anódicas y catódicas, determinados por las ecuaciones cinéticas de Butler-Volmer o Tafel, pero sin tener en cuenta la dependencia de la transferencia de masa de cada una de las especies disueltas en el electrolito.

Para la realización de las simulaciones se necesitó hacer una serie de ensayos electroquímicos con el fin de determinar parámetros de entrada para cada uno de los sistemas simulados. Estos parámetros se obtuvieron de las curvas potenciodinámicas para el acero y el ánodo de sacrificio. La Tabla 1 muestra los parámetros utilizados para las simulaciones en COMSOL Multiphysics.

Tabla 1. Parámetros establecidos por medio de curvas de polarización para el desarrollo de las simulaciones

Parámetro	Valor	Descripción
Ecorr_Fe	-0,683 [V vs Ag/AgCl]	Potencial de corrosión del acero
Icorr_Fe	$2,3 \times 10^{-4}$ [A/m ²]	Densidad de corriente de corrosión del acero
B_Fe	-100,9 [mV]	Pendiente catódica de Tafel
Ecorr_Al	-1,289 [V vs Ag/AgCl]	Potencial de corrosión del aluminio
Icorr_Al	$2,50 \times 10^{-5}$ [A/m ²]	Densidad de corriente de corrosión del aluminio
B_Al	42.4 [mV]	Pendiente anódica de Tafel
Ilim_Al	$8,79 \times 10^{-3}$ [A/m ²]	Densidad de corriente límite anódica
Sigma	5 [S/m]	Conductividad del agua de mar

Cuando se realiza un estudio estacionario, en donde el ánodo de sacrificio no sufre ninguna transformación con el tiempo, se puede considerar que la reducción de oxígeno es la reacción catódica que se presenta sobre toda la estructura. Siendo entonces el oxígeno disuelto en la solución el que determina la densidad de corriente, es decir; la cantidad de oxígeno que llega a la interface

metal/electrolito, la cual está limitada por la velocidad con la que el oxígeno llega desde el seno de la solución a la interface. Sin embargo, la cantidad de oxígeno disuelto en el océano (agua de mar) depende de parámetros como la temperatura, la salinidad y la profundidad, que para este modelo no se han tenido en cuenta.

La ecuación para la corriente límite se desprende de la teoría de la capa de difusión de Nernst. Esta corriente límite i_{limO_2} , tiene dependencia de la concentración de oxígeno en el electrolito, del coeficiente de difusión o difusividad del oxígeno en la solución, del número de electrones transferidos y del espesor de la de la capa difusiva de Nernst [1] [14]. La Figura 4 muestra que la concentración de oxígeno en la solución es mayor en el seno que en la superficie del electrodo, siendo esto, lo que limita la transferencia de carga y a su vez la velocidad de corrosión.

La ecuación que determina esta corriente límite es:

$$i_{limO_2} = \frac{zFD C_0}{\delta_c} \quad (12)$$

Donde

$z = \#$ de electrones transferidos

$F =$ cte de Fraday (96485 C)

$D =$ coeficiente de difusión

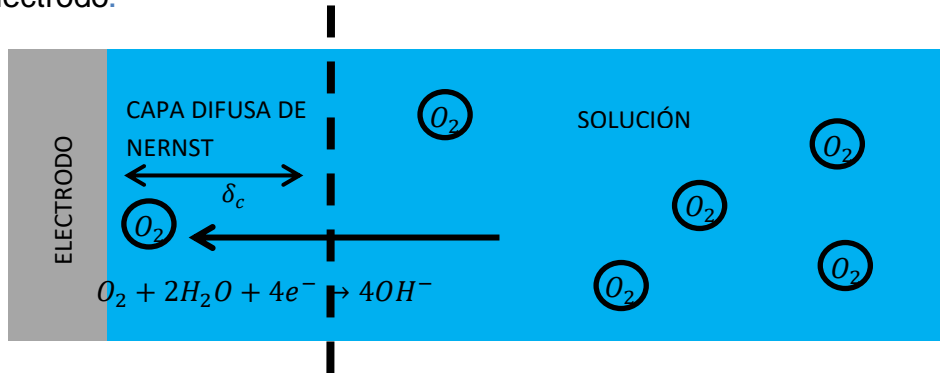
$C_0 =$ Concentracion

$\delta_c =$ espesor de la capa difusa (varía de 0.1 – 0.001 mm), dependiendo de la agitación.

La corriente local i_{loc} , que es la corriente con la que se evalúa cada punto sobre la malla establecida en el modelo, está definida como:

$$i_{loc_{cat}} = \frac{i_{limO_2} * i_{cat}}{i_{limO_2} + \|i_{cat}\|} = \frac{i_{limO_2}}{1 + \frac{i_{limO_2}}{i_{cat}}} \quad (13)$$

Figura 4. Concentración de oxígeno disuelto en función de la distancia del electrodo.



Fuente: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=diffusion_layer. Dr. Dmitri Kopeliovich

La expresión cinética que describe la reacción catódica es la ecuación de Tafel catódica:

$$i_{cat} = -i_{corr_Fe} 10^{\frac{\eta}{B_{Fe}}} \quad (7)$$

Para el ánodo de sacrificio, se puede utilizar o la ecuación de Butler-Volmer o la ecuación anódica de Tafel, siendo más conveniente usar la ecuación anódica de Tafel porque sólo depende de la densidad de corriente i_{corr_Al} y su pendiente anódica

$$i_{an} = i_{corr_Al} 10^{\frac{\eta}{B_{Al}}}, \quad \text{con } \eta = \varphi_s - \varphi_l - E_{corr_cat}^{an} \quad (8)$$

$$i_{an} = i_{corr_Al} \left[e^{\frac{\alpha_{an} F \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_{cat} F \eta}{RT}} \right] \quad (9)$$

En la simulación dependiente del tiempo, se establece una velocidad de disolución del ánodo de sacrificio, esta velocidad está definida como:

$$v = \frac{i_{an} M}{zF \rho} \quad (10)$$

Donde $M = \text{masa molar de la aleación}$ y $\rho = \text{densidad}$

En este caso, la velocidad de disolución depende de la densidad de corriente anódica. Sin embargo, esta densidad de corriente está limitada por la pérdida de material, es decir, el ánodo al consumirse pierde su capacidad de producir la corriente requerida para la protección del sistema. Esta i_{loc_an} está definida, al igual que la i_{loc_cat} (6), por la teoría de la capa difusa de Nernst; donde la densidad de corriente está dada por:

$$i_{an} = i_{corr_Al} 10^{\frac{\eta}{B_{Al}}} \quad (11)$$

Y la i_{lim_Al} es obtenida por medio de las curvas de polarización.

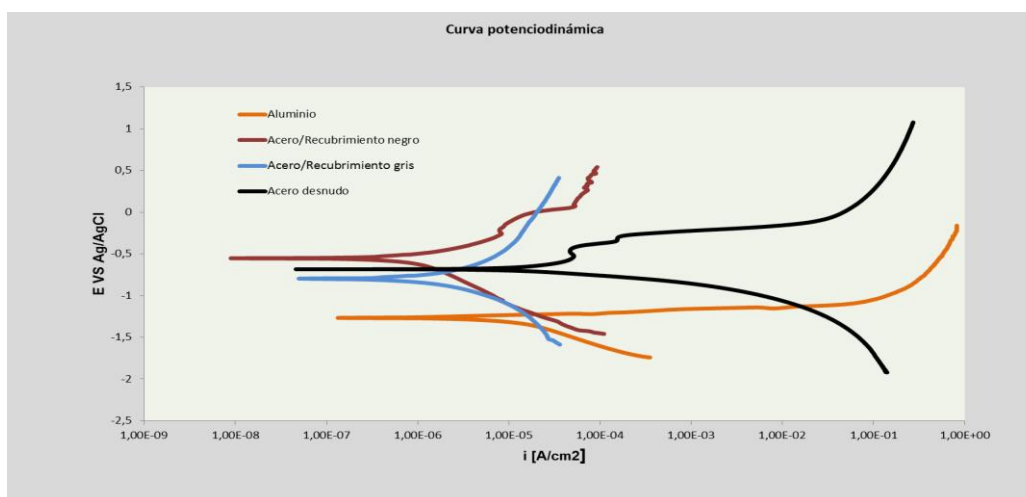
3.1.3 Validación de resultados. Para la validación de las simulaciones realizadas se usaron probetas del acero, como se explicó en la sección 3.1, dejándolas en solución por un lapso de 90 días. Se realizó una medición cada 15 días para evaluar si el sistema está en protección por medio del criterio establecido por NACE potencial de protección de -0.850 V vs $Cu/CuSO_4$ (-0,800 vs $Ag/AgCl$).

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Pruebas electroquímicas

La Figura 5 muestra las curvas potenciodinámicas de los sistemas utilizados para evaluación, el material base (API 5L X60) línea negra, posee un potencial de corrosión $-0,683$ [V] vs Ag/AgCl saturado, que es un valor aproximado a los establecidos en la literatura [19]. En valores de densidad de corriente entre 10^{-4} y 10^{-3} [$\frac{A}{cm^2}$] se observa una pequeña variación de potenciales, esto es debido a la formación de capas pasivas [20]. Esta capa es poco protectora y forma puntos de corrosión localizada dando como resultado los cambios de curvatura.

Figura 5. Curvas potenciodinámicas para cada uno de los sistemas estudiados.



La aleación de aluminio (Al-Zn-In) utilizada como ánodo de sacrificio también fue evaluada para determinar su potencial de corrosión, esta aleación presenta un potencial de $-1,267$ [V] vs Ag/AgCl saturado, al igual que el acero este valor es aproximado al encontrado en la literatura [15]. El ánodo de sacrificio debido a sus características eléctricas, muestra un comportamiento de poca variación en la

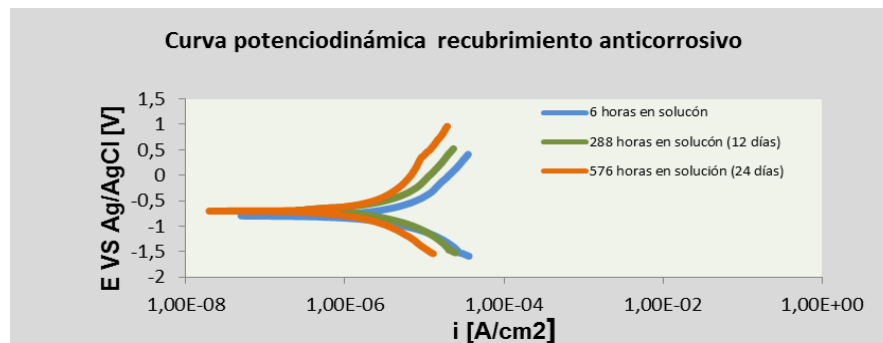
pendiente anódica, teniendo un significado apreciable en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}); si el valor de la pendiente de Tafel (anódica o catódica) es casi cero, la densidad de corriente es relativamente cero y la velocidad de corrosión es aproximadamente baja.

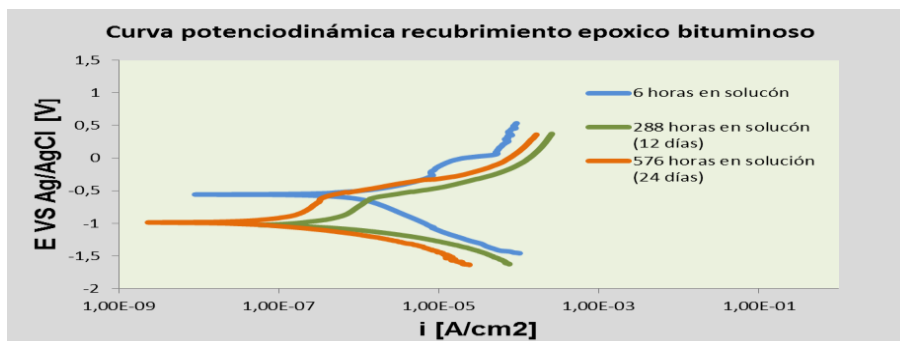
$$i_{corr} = \frac{1}{Rp} * \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)}$$

$$V_{Corr} = 0,129 * \frac{\text{peso equivalente}}{\text{densidad}} * i_{corr} = [mpy]$$

Los recubrimientos son utilizados como sistemas de protección del acero evitando que se produzca un transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito, es por esto que se muestra en la Figura 6 la curva potenciodinámica de ambos recubrimientos (anticorrosivo y bituminoso) por lapsos de 6 horas, 12 y 24 días de exposición en la solución, donde se observa una pequeña variación en el potencial de corrosión del recubrimiento anticorrosivo al transcurrir los días (-0,798 [V] vs Ag/AgCl). Al igual que disminuye relativamente poco la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}); mientras que para el recubrimiento bituminoso se aprecia un cambio del potencial inicial (6 horas) (-0,567 [V] vs Ag/AgCl) y transcurrido 24 días (-0,985 [V] vs Ag/AgCl).

Figura 6. Curvas potenciodinámicas para el sistema acero-recubrimiento anticorrosivo y acero-recubrimiento bituminoso, en lapsos de 6 horas, 288 y 576 horas.





La determinación de la velocidad de corrosión de cada uno de los sistemas se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros determinados por el análisis de la curva potenciodinámica

Material	β_a [V]	β_c [V]	i_{corr} [A/cm ²]	E_{corr}	B	R_{PL}	V_{corr} [mpy]
Aluminio	35,30E-3	58,40E-3	5,106E-6	-1,289[V]	9,553E-3	1,870 [Kohm]	2,225
Acero	298,3E-3	100,9E-3	104,5 E-6	-0,683[V]	0,03254	311,4[ohm]	24,49
Rec. Gris (i)	795,7E-3	656,9E-3	4,376E-6	-0,798[V]	0,1562	35,705[Kohm]	0,025
Rec. Gris (12 días)	734,4E-3	632,2E-3	5,656E-6	-0,787[V]	0,1539	27,210 [Kohm]	0,021
Rec. Gris (24 días)	765,6E-3	666,5E-3	5,836E-6	-0,775[V]	0,1547	26,507[Kohm]	0,019
Rec. Negro (i)	524,1E-3	151,9E-3	726,9E-6	-0,567 [V]	0,05113	5,517[Kohm]	1,034
Rec. Negro (12 días)	645,3E-3	104,5E-3	989,6E-6	-0,984 [V]	0,0391	3,953[Kohm]	1,012
Rec. Negro (24 días)	654,1E-3	101,7E-3	526,9E-7	-0,997 [V]	0,0382	7,253[Kohm]	0,094

4.1.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.1.1.1 Diagramas Nyquist:

A partir de los diagramas de Nyquist es posible determinar los valores para la resistencia de la solución (R_{sol}) que es ubicado a altas frecuencias, la resistencia a la polarización ($R_p=R-R_{sol}$) a bajas frecuencias, la capacitancia de la doble capa está determinada por el punto más alto de la curva para el acero desnudo, así

como la resistencia de poro (R_{poro}), resistencia a la transferencia de carga, capacitancias de los recubrimientos.

La técnica de impedancia electroquímica facilita el estudio del comportamiento de los recubrimientos, debido a la respuesta a las perturbaciones suministradas. En la Figura 7 se observa los diagramas de Nyquist a 6 horas en condiciones de temperatura ambiente, los cuales determinan el comportamiento de los recubrimientos y el acero. Se observa una gran variación entre los resultados obtenidos de los recubrimientos y el acero desnudo, esta gran diferencia se debe a la velocidad de las reacciones que se presenta en el proceso de corrosión; el recubrimiento anticorrosivo (gris) fue el de mejor rendimiento, esto se muestra en la tabla 2, donde se observa que la velocidad de corrosión es menor.

Las Figuras 8 y 9 muestran el comportamiento de la impedancia a medida que transcurre el tiempo (6h [inicial], 288h, 576h), al inicio de la prueba ambos recubrimientos presentan alta resistencia de poro, sin embargo a los 24 días (576h) los recubrimientos tienen una reducción de esta resistencia debido a la permeabilidad de cada material.

Figura 7. Diagrama de Nyquist para la evaluación de los tres sistemas, solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6\text{h}$.

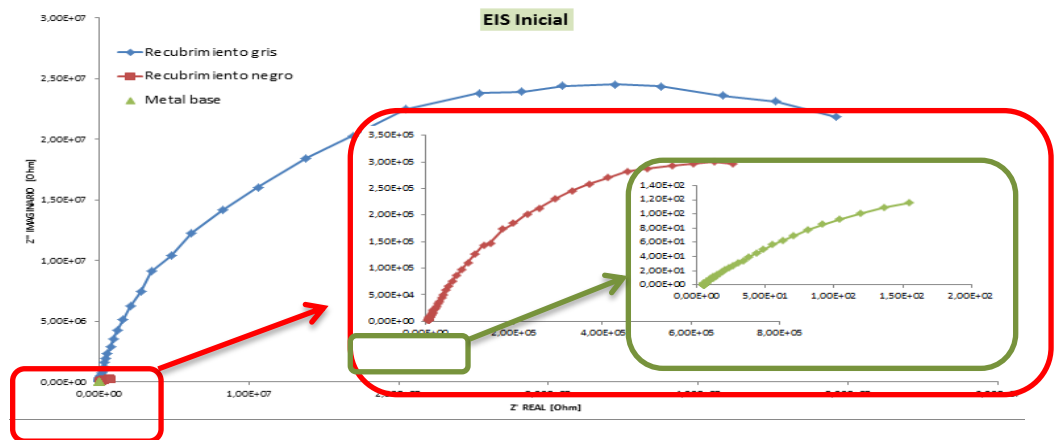


Figura 8. Diagrama de Nyquist para la tubería de acero con recubrimiento anticorrosivo, solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6, 288$ y 576h .

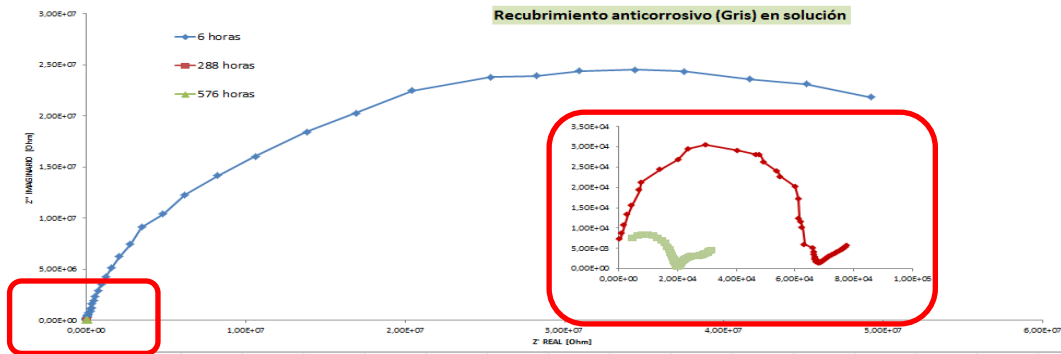
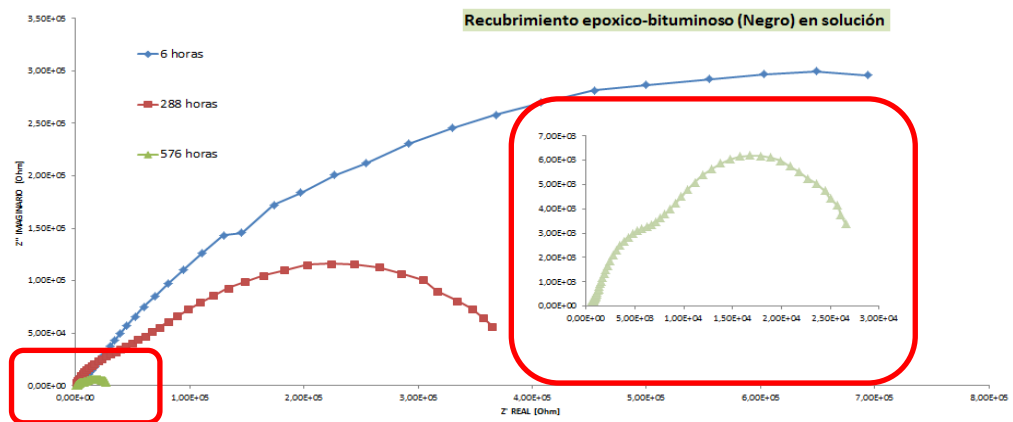


Figura 9. Diagrama de Nyquist para la tubería con recubrimiento epóxico-bituminoso solución con sal marina, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=6, 288$ y 576 horas.

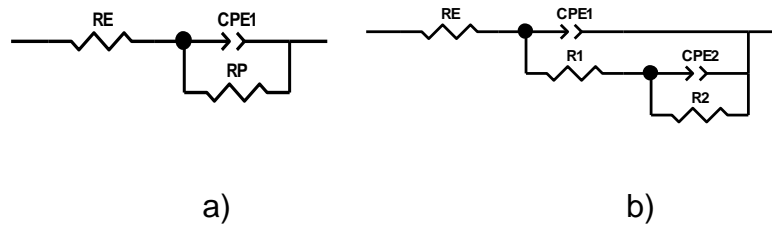


Los gráficos de Bode para el comportamiento de los recubrimientos sumergidos en solución por los lapsos de tiempo establecidos se puede observar en el Anexo E.

La Figura 10 muestra los circuitos equivalentes planteados para cada uno de los sistemas evaluados, el primer sistema (Figura 10 a) modela el sistema tubería de acero sin recubrimiento, este sistema se puede aproximar a un simple modelo de Randles donde está presente la resistencia que ofrece el electrolito y el efecto

que tiene la doble capa eléctrica en la interface del electrodo (circuito RC, C = *elemento de fase constante*) y electrolito; otro de los sistemas evaluados se muestra en la figura 10 b) sistema acero- recubrimiento -electrolito, el recubrimiento proporciona una barrera que limita el paso de corriente, es decir posee una resistencia, pero a su vez permite que una pequeña cantidad de carga quede almacenada en las porosidades presentes, es por esto que este recubrimiento se puede modelar como un sistema R1C(CPE1), además de tener en cuenta la componente de transferencia de carga R2C(CPE2) .

Figura 10. Circuitos equivalentes para los sistemas evaluados. a) circuito Randles sistema acero-electrolito, b) circuito equivalente para los sistemas con recubrimiento.



La Tabla 3 muestra los valores aproximados de cada elemento para desarrollar la simulación de los circuitos equivalentes donde RE (resistencia del electrolito), CPE1(seudocapacitancia de la doble capa o del recubrimiento), R1 o Rporo (resistencia de la transferencia de carga o resistencia de poro para recubrimientos), CPE2 (seudocapacitancia de la doble capa con recubrimiento), R2 (resistencia a la polarización o transferencia de carga con recubrimiento), los diagramas obtenidos por la simulación se muestran en el Anexo E.

Tabla 3. Parámetros obtenidos por la simulación de los sistemas evaluados en el software Zview.

MODELO	RE [Ω]	CPE1 [F]		R1 [Ω]	CPE2 [F]		R2 [Ω]
Sin Rec	4,602	0,00278	0,6437	212,7	----		-----
Rec1 in	289,8	2,207E-10	0,953	1,89E6	4,92E-10	0,734	5,55E7
Rec1 12	7,18E-6	4,634E-10	0,948	18773	1,377E-5	0,924	7369
Rec1 24	6.23E-10	3,49e-10	0,94125	20719	5,900E-5	0,38	234000
Rec2 in	0.030	3.303E-10	0,943	5,529E4	4,09E-7	0,662	7,55E5
Rec2 12	214,7	6.854E-8	0,85949	36711	5,765E-6	0,976	5,942E5
Rec2 24	317,4	1,62E-5	0,36357	1634	7,234E-5	0,687	3,658E4

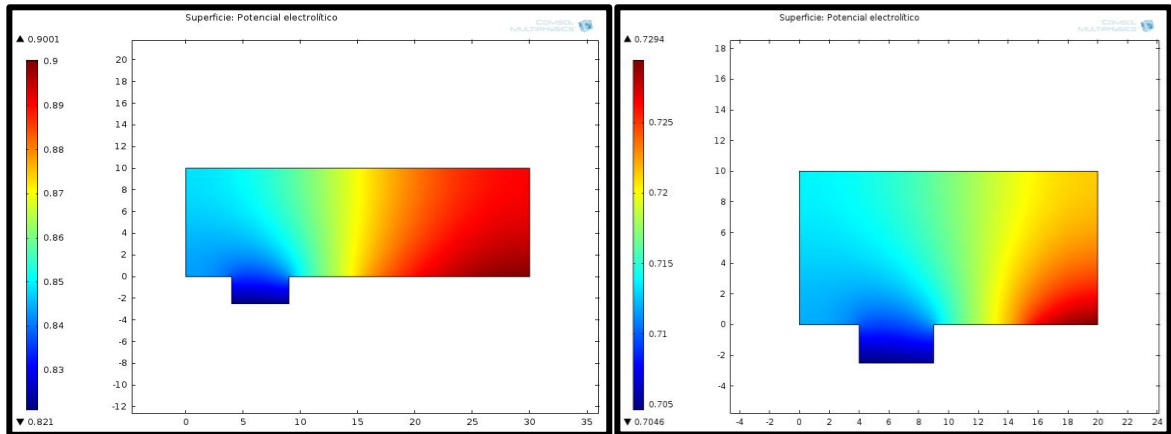
4.2 Simulación

4.2.1 Variación del tamaño del ánodo:

El tamaño del ánodo afecta la transferencia de carga, una variación del tamaño del ánodo con relación al cátodo afecta directamente la distribución de potenciales en el electrolito y en la superficie de la estructura y electrodo, si el tamaño del ánodo es mayor, el metal que actúa como ánodo pierde en menor cantidad los electrones y se deteriora lentamente, este comportamiento se puede observar en la Figura 11. Una longitud de la zona catódica de 5 mm y una longitud de la zona anódica de 15 mm (Figura 11 a), son capaces de mantener un control de la corrosión con un potencial de $E = -0,7914$ V vs Ag/AgCl, que según los parámetros establecidos por NACE ($E = -800$ mV vs Ag/AgCl) es un valor aceptado, la zonas de color rojo muestra las zonas anódicas, y la zona azul es la catódica. Para el caso de la figura 11 b) una reducción de 10 mm afecta considerablemente los potenciales de protección, disminuyendo el potencial en la zona catódica a valores de $-0,7046$ V

vs Ag/AgCl, este valor muestra que en esa zona existe un deterioro del acero debido a que no cumple con lo establecido por NACE.

Figura 11. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación del longitud de la zona anódica a) longitud cátodo 5 mm, longitud ánodo 15 mm; b) longitud cátodo 5 mm, longitud ánodo 5 mm.

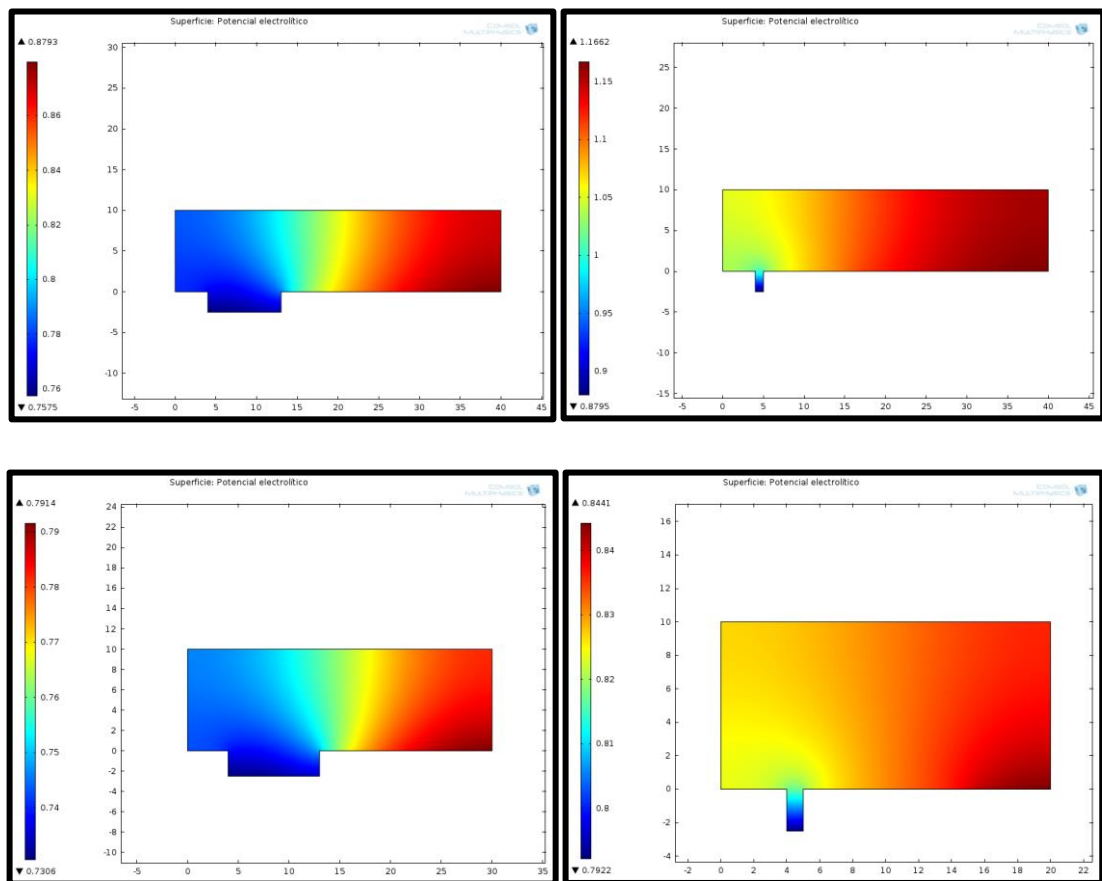


4.2.2 Variación del tamaño del cátodo:

Una variación en el tamaño del cátodo también afecta la distribución de potenciales en el electrolito, si el área del cátodo es lo suficientemente grande en comparación al ánodo, este no puede soportar las necesidades de corriente requeridas y traduce en un deterioro mayor del ánodo de sacrificio. La Figura 12 muestra la diferencia en distribución de potenciales si la longitud de la zona del cátodo es grande o pequeña en relación al ánodo, en la primera, una longitud de la zona catódica de 9 mm contra una longitud de la zona anódica de 15 mm ($E = -0,7575$ V vs Ag/AgCl) no alcanza suplir los requerimientos de potencial establecidos por NACE para protección y el sistema acero-recubrimiento presenta un desligamiento, con una longitud catódica pequeña (2,5 mm) como la figura 12 b), los requerimiento de corriente son suplidos ($-0,8795$ V) según el criterio establecido por NACE. La figura 12 c) y d) muestran el efecto con un tamaño de ánodo más pequeño, al reducir este tamaño no es posible cumplir con los requerimientos de corriente establecidos con una longitud de la zona de catódica

grande (-0,7306 V vs Ag/AgCl) y el sistema acero-recubrimiento puede presentar un desligamiento del recubrimiento, para el caso de una longitud de la zona catódica pequeña, se puede decir que es la longitud límite para producir una protección adecuada con un potencial de -0,7922 V vs Ag/AgCl.

Figura 12. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación de la longitud de la zona catódica a) longitud de 9 mm; b) longitud de 2,5 mm c); d) longitud ánodo de 15 mm.

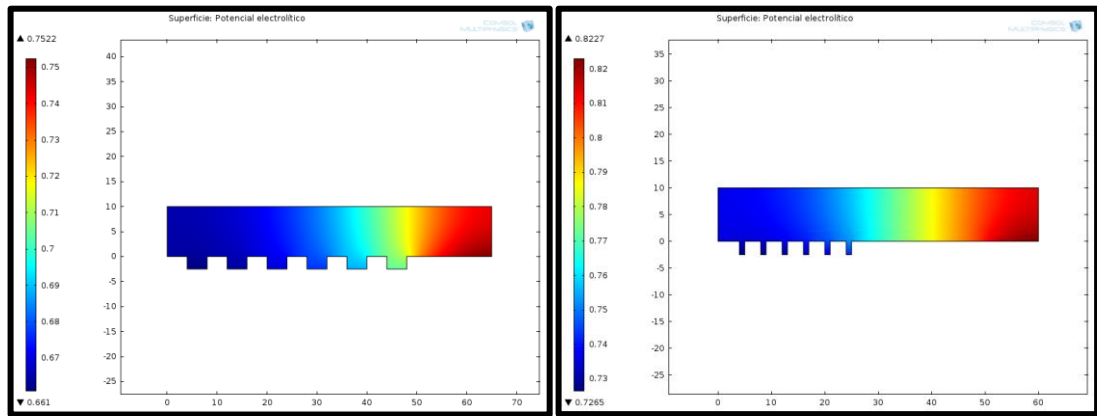


4.2.3 Variación del número de cátodos, área cátodos y ánodos:

Otro factor importante en la protección catódica es la cantidad de defectos que se deben proteger, ya que no es lo mismo tener un defecto que tener una serie de ellos, es por esto que la Figura 13 muestra la variación en potencial del electrolito con una variación en cantidad y tamaño de los defectos (zonas catódicas),

teniendo en cuenta la misma longitud de la zona anódica (15 mm) y el número de defectos, se observa una diferencia en la distribución de potenciales entre ambas Figuras 13 a) y 13 b), a pesar que los requerimientos de potencial no son alcanzados en algunas zonas, se puede notar que una longitud mayor disminuye casi 100 mV el potencial en la zona catódica y anódica, es apreciable que los defectos más cercanos al ánodo alcanzan a tener un potencial próximo al criterio establecido.

Figura 13. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con variación del número de cátodos a) longitud de 4 mm; b) longitud de 2,5 mm.



4.2.4 Disminución del área del ánodo con el tiempo:

El tiempo de exposición del sistema en el electrolito es importante para determinar la eficiencia, es por esto que se llevó una simulación del sistema evaluada en el tiempo, como se observa en la Figura 10 a) muestra el estado inicial del sistema y la Figura 10 b) el sistema después de 10 días, aunque se muestra una pérdida del ánodo de sacrificio, el potencial mostrado se mantiene aproximadamente igual.

La velocidad de disolución del aluminio esta planteada por $v = \frac{i_{loc}M}{nF\rho}$, donde M es la masa molar, ρ la densidad de la aleación, n número de electrones que participan en la reacción, para la reacción del aluminio se tiene que:

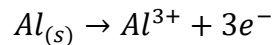
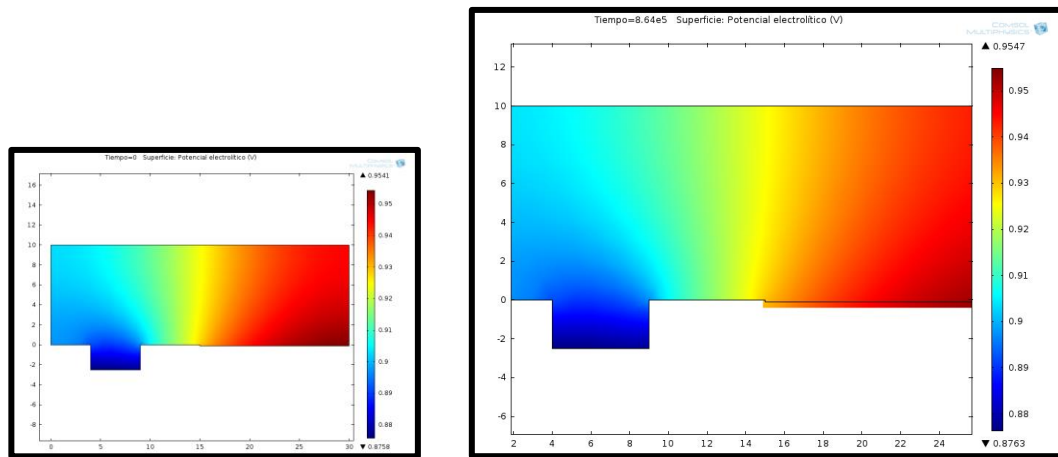


Figura 14. Simulación con COMSOL Multiphysics de los sistemas con pérdida de material a) estado inicial; b) ánodo a 10 días.



4.3 VALIDACIÓN

La Figura 16 en el Anexo F muestra una serie de fotografías tomadas en los ensayos de protección catódica del sistema, para los cuales se utilizaron tramos de tubería API 5L X60, recubiertas por ambos lados para evitar contacto entre la solución y la zona expuesta. Los resultados de la variación de los potenciales con el tiempo de inmersión se presentan en la Tabla 8.

Los resultados muestran que durante los primeros días los sistemas evaluados con protección catódica mantienen un potencial constante sobre toda la tubería, pero a medida que pasa el tiempo el sistema de protección diseñado no cubre los requerimientos de corriente y potencial y los sistemas muestran corrosión. Las tuberías que se utilizaron sin protección catódica a las 2 semanas de evaluación ya presentaban zonas de degradación.

Tabla 4. Potenciales tomas en lo corrido de las pruebas de validación, PC= con protección catódica, SPC= sin protección catódica. Con electrodo de Ref de Ag/AgCl 0,5 M

Sistema	inicial	15 días	30 días	45 días	60 días	75 días	90 días
T. sin R PC	-0,732	-0,731	-0,657	-0,638	-0,630	-0,634	-0,631
T.R1 d1,5 PC	-0,876	-0,853	-0,820	-0,795	-0,768	-0,760	-0,759
T.R2 d1,5 PC	-0,794	-0,812	-0,765	-0,743	-0,732	-0,723	-0,712
T.R1 d15 PC	-0,786	-0,734	-0,730	-0,715	-0,703	-0,698	-0,700
T.R2 d15 PC	-0,740	-0,735	-0,723	-0,695	-0,676	-0,664	-0,658
T. sin R SPC	-0,632	-0,621	-0,598	-0,601	-0,578	-0,570	-0,565
T.R1 d1,5 SPC	-0,840	-0,790	-0,734	-0,712	-0,700	-0,698	-0,685
T.R2 d1,5 SPC	-0,750	-0,734	-0,713	-0,679	-0,669	-0,662	-0,655
T.R1 d15 SPC	-0,763	-0,721	-0,698	-0,675	-0,632	-0,611	-0,590
T.R2 d15 SPC	-0,734	-0,730	-0,702	-0,694	-0,621	-0,600	-0,578

Las tuberías evaluadas sin protección catódica presentaron valores de potencial de corrosión en cada prueba más positiva, y de acuerdo con la inspección visual se traduce en una mayor velocidad de corrosión. La inspección visual posterior al ensayo, determinó el tipo de corrosión del ánodo galvánico. Presentando zonas de picaduras y un residuo de productos de corrosión debido a las reacciones que se presentan con los elementos en solución, la tubería por su parte presentó un desligamiento del recubrimiento anticorrosivo en las zonas de defectos probablemente debido al que el sistema de protección catódica no funcionó de manera adecuada

5 ANALISIS DE RESULTADOS

En el análisis de las pruebas electroquímicas se evaluó el comportamiento de los sistemas (tubería de acero sin recubrimiento, tubería de acero con recubrimiento anticorrosivo y tubería de acero con recubrimiento epóxico-bituminoso), estos sistemas muestran que la velocidad de corrosión varía dependiendo del tipo de recubrimiento utilizado y los días de exposición. Las curvas potenciodinámicas sirven para evaluar la velocidad de corrosión teniendo en cuenta parámetros de las pendientes de Tafel, potencial y corrientes de corrosión. El acero desnudo tiene una velocidad de corrosión elevada (24,49 mpy), debido a que la solución marina, por su cantidad de iones en especial Cl⁻, aumenta la velocidad de las reacciones y a su vez causan que el flujo de corriente sea mayor, por esto el acero se deteriora rápidamente.

Una forma de evitarlo es con el uso de recubrimientos, en este caso se evaluaron dos recubrimientos (anticorrosivo y epóxico-bituminoso). Se determinó que el recubrimiento anticorrosivo posee mejores características de protección que el epóxico. Sin embargo, si en el sistema acero-recubrimiento, el recubrimiento presenta algún tipo de defecto que la protección catódica no sea capaz de controlar, el recubrimiento tiende a desligarse más fácil, produciendo zonas catódicas entre la interface del recubrimiento-tubería de acero, llevando problemas de desprendimientos de las capas.

Con el análisis de los diagramas de Nyquist y Bode se evaluó el comportamiento de cada sistema a medida que pasa el tiempo, como se observó la resistencia a la polarización del acero desnudo es muy baja en comparación con los sistemas evaluados con recubrimiento. Una baja resistencia a la polarización significa una velocidad de corrosión alta. Los recubrimientos inicialmente tienen un comportamiento característico de resistencia de poro según la literatura (del orden de 10^7 - $10^8 \Omega$), sin embargo, a medida que las muestras se colocan en contacto

con la solución, pierden periódicamente esta resistencia debido a ser una capa permeable que permite el transporte de carga y almacenamiento, pero la velocidad de corrosión sigue siendo baja.

El análisis de los circuitos equivalentes muestra que el control se está llevando a cabo en los sistemas, para el recubrimiento anticorrosivo el control es netamente por transferencia de carga, para las probetas en solución por 12 y 24 días se muestra la presencia de dos dominios uno relacionado con la resistencia de poro y el otro con la transferencia de carga, aumentando la resistencia a la transferencia de carga con el tiempo debido al endurecimiento de las capas.

Con respecto a las simulaciones, el COMSOL es una herramienta bastante útil para mostrar el comportamiento de la distribución de potenciales en un electrolito del par galvánico acero-aluminio. Como se observó en las figuras una variación del tamaño del ánodo o del cátodo influye directamente en la distribución de corriente y potenciales en el electrolito, esto está relacionado con la cantidad de electrones que permite mover un área específica, que a su vez determina la velocidad de la reacción y su control, con la aplicación de una cierta cantidad de corriente al par metálico (Acero-Aluminio), de diferentes tamaños, la densidad de corriente es mucho mayor para el electrodo más pequeño que para el más grande. Por esto es que el electrodo anódico más pequeño se corroerá mucho más rápido, por lo que debe evitarse una relación área del cátodo grande/superficie de ánodo pequeña.

El software sirve tanto para evaluar un sistema estacionario como dependiente del tiempo, este factor es de gran importancia debido a que el rendimiento de la protección catódica se ve afectado por el tiempo de exposición en la solución. Sin un control de la pérdida de material con el tiempo el ánodo puede llegar a su capacidad límite y comenzar un proceso de corrosión sobre los puntos de la estructura que están sin protección.

6 CONCLUSIONES

Por medio de las curvas potenciodinámicas se determinó la velocidad de corrosión de cada uno de los sistemas evaluados, de los cuales el acero desnudo es el que posee mayor velocidad de corrosión (24,49 mpy) debido a la interacción directa con los iones Cl^- presentes en la solución, el recubrimiento anticorrosivo fue el que obtuvo la menor velocidad de corrosión con un valor de 0,025 mpy, es por esto que este recubrimiento fue utilizado como referencia para las simulaciones, debido a que puede ser usado sin problemas en estructuras sumergidas porque su resistencia de poro se mantiene elevada con el paso del tiempo.

Con los diagramas obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica es posible determinar el valor de resistencia a la polarización de cada sistema, además de valores de resistencia de poro para los sistemas con recubrimientos y a su vez poder determinar qué tipo de control influye en la cinética de las reacciones, ambos recubrimientos poseen una alta resistencia de poro inicialmente (**$1,89 \cdot 10^6 \text{ ohm}$ para Recubrimiento anticorrosivo, $5,529 \cdot 10^4 \text{ ohm}$ para recubrimiento epóxico-bituminoso**), sin embargo a medida que pasa el tiempo de exposición esta resistencia se ve afectada debido a la permeabilidad de cada recubrimiento.

Los posibles circuitos equivalentes evaluados mostraron que el control por transferencia de carga es el que predomina en todos los sistemas, exceptuando el recubrimiento epóxico-bituminoso en 12 y 24 días donde se observó la formación de un segundo domo por efectos de transferencia de masa.

La simulación con COMSOL Multiphysics fue una herramienta de gran ayuda para determinar las zonas que actúan como cátodos y ánodos, se evaluó la influencia del tamaño de las zonas anódicas y catódicas la cual mostro la variación de la distribución de potenciales en el electrolito y en la tubería de acero, un cambio en

estas zonas influye directa entre en la velocidad de producción de la reacciones lo cual permite que el material se proteja o se corra, un longitud de la zona anódica grande favorece la protección, sin embargo una longitud mayor puede causar problemas de sobrepotencial y daños de los recubrimientos, con una longitud mayor de los defectos sobre el recubrimiento la corriente requerida es mayor y el ánodo no puede satisfacer estas necesidades y se presentan corrosión en la zona afectada (produce desligamiento del recubrimiento), también se evaluó la influencia de la cantidad de defectos que pueden ser protegidos por medio de un sistema de protección catódica modificando las zonas anódicas y catódicas, al igual que la influencia del tiempo en la velocidad de deterioro del ánodo y su efecto en la distribución de potenciales.

Los ensayos experimentales de los sistemas planteados mostraron un comportamiento adecuado los primeros días de evaluación, obteniendo valores de potencial que están dentro del rango propuesto por NACE (-0,800 V vs Ag/AgCl) para sistemas de protección en medios marinos, sin embargo con el tiempo el potencial no fue suficiente para proteger los defectos sobre el recubrimiento de la tubería.

7 RECOENDACIONES

Trabajar con ánodos de sacrificio de mayor área y realizar un mejor diseño del sistema de protección catódica, para satisfacer requerimientos de corriente en cada uno de los sistemas.

En ambientes marinos existen una gran cantidad de parámetros que influyen en la densidad de corriente como son la temperatura, la profundidad, los depósitos calcáreos, la cantidad de oxígeno disuelto, la velocidad o movimiento de las masas oceánicas, la profundidad y la cantidad de material orgánico (peces, corales, microorganismos, etc.) los cuales no se han tenido en cuenta por la complejidad al momento de simular, al igual que la transferencia de masa de cada uno de los iones presentes en el agua de mar. Es por esto que se deben desarrollar simulaciones de los sistemas con el uso de una distribución de corriente terciaria en COMSOL Multiphysics.

BIBLIOGRAFÍA

- Adey, R. A., & Niku, a. S. (1992). Computer Modeling of Corrosion Using the. *Computer Modeling of Corrosion*, 248-264.
- ASM. (s.f.). Marine Corrosion. En *ASM METAL HANDBOOK* (pág. 2406).
- BARD, A. J., & R.FAUKNER, L. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*..
- Brett, C. M., & Brett, A. M. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford: Oxford University Press,.
- Chen, X., Li, X., Dua, C., & Cheng, Y. (2009). Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbanded coating. *Corrosion Science, ELSEVIER*, 2242-2245.
- COMSOL Multiphysics. (2013). (www.comsol.com/sla). Recuperado el 6 de ABRIL de 2016, de Corrosion Module User's Guide: www.comsol.com/support/download
- Dickinson, E. J., Ekström, H., & Fontes, E. (2014). COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochemistry Communications; ELSEVIER*, 71-74.
- J.GENESCÁ. (s.f.). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, técnica de extrapolación de Tafel o de intersección*. MEXICO D.C.
- L.C.Wrobel. (2002). *The Boundary Element Method, Vol 1 Applications in Thermo-Fluids and Acoustics*. Baffinss Lane, Chichester, England: WILEY.
- PEABODY, A. (2001). En A. PEABODY, *CONTROL OF PIPELINE CORROSION*. Houston, Texas: NACE International.
- Smith, C., Siewert, T., Mishra, B., Olson, D., & Lassigne, a. A. (2004). Coatings for Corrosion Protection:Offshore Oil and Gas Operation Facilities,Marine Pipeline and Ship Structures. En N. I. Technology.
- TAWNS, A., & OAKley, R. (2000). Cathodic Protection at a Simulated Depth of 2500 m . *CORROSION 2000*.
- Veronelli, L. A. (2012). *Empirical and Computer Aided Design of Cathodic Protection Systems*. MILANO: PROYECTO DE GRADO, Scuola di Ingegneria Industriale Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica.

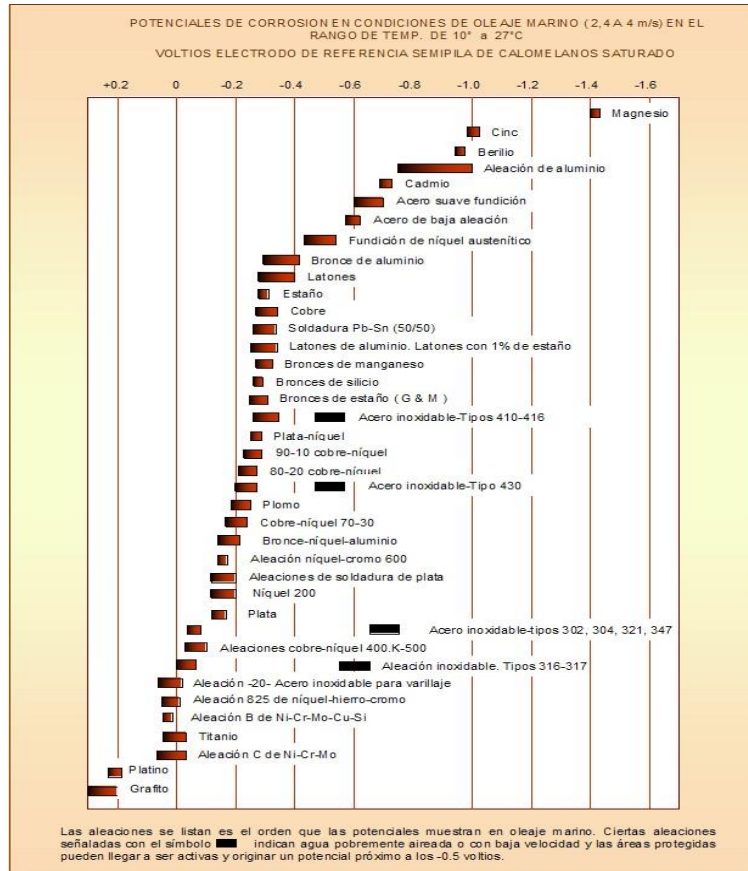
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adey, R. A., & Niku, a. S. (1992). Computer Modeling of Corrosion Using the. *Computer Modelng m Corroston*, 248-264.
- [2] API. (2005). *Specification for Line Pipe*. Washington, D.C.: American Petroleum Institute.
- [3] ASM. (s.f.). Marine Corrosion. En *ASM METAL HANBOOK* (pág. 2406).
- [4] BARD, A. J., & R.FAUKNER, L. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. En A. J. BARD, & L. R.FAUKNER, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (pág. 368). Texas: JOHN WILEY & SONS, INC.
- [6] Brett, C. M., & Brett, A. M. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford: Oxford University Press,.
- [7] Chen, X., Li, X., Dua, C., & Cheng, Y. (2009). Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbanded coating. *Corrosion Science, ELSEVIER*, 2242-2245.
- [8] COMSOL Multiphysics. (2013). (www.comsol.com/sla). Recuperado el 6 de ABRIL de 2016, de Corrosion Module User's Guide: www.comsol.com/support/download
- [9] Dickinson, E. J., Ekström, H., & Fontes, E. (2014). COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochemistry Communications; ELSEVIER*, 71-74.
- [10] Flores, J. M., Romero, R. D., & Llongueras, J. G. (s.f.). Espectroscopía de impedancia Electroquímica, NOTAS. En J. M. Flores, R. D. Romero, & J. G. Llongueras, *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, NOTAS*. MEXICO D.C.
- [11] INVESA. (s.f.). *Pitura epoxi-poliamida bituminosa, FICHA TECNICA*. Recuperado el 5 de MARZO de 2016, de SAPOLIN:
http://www.sapolin.com/v2_base/index.php?sub_cat=5215&filcla=157&idpn=1056&view_pr=1056
- [12] INVESA. (s.f.). *Producto Terminado Anticorrosivo, Epoxi-poliamida Colores Gris y Blanco, FICHA TECNICA*. Recuperado el 21 de abril de 2016, de SAPOLIN:
http://www.sapolin.com/v2_base/index.php?sub_cat=1643&filcla=157&idpn=193&view_pr=193

- [13] J.GENESCÁ. (s.f.). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, técnica de extrapolación de Tafel o de intersección*. MEXICO D.C.
- [14] L.C.Wrobel. (2002). *The Boundary Element Method, Vol 1 Applications in Thermo-Fluids and Acoustics*. Baffinss Lane, Chichester, England: WILEY.
- [15] López-Aguilar, D. L., Veleva, L., Bolio-López, G. I., & López-Sauri, D. A. (2013). Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar artificial: III. Aluminio. *Ciencia y Tecnología*, 19-29.
- [16] Menendez, C. M., Hanson, H. R., Kane, R. D., & Farquhar, a. G. (1999). Cathodic Protection Requirements for Deepwater Systems. *Designing Cathodic Protection Systems for Marine Structures and Vehicles, ASTM STP 1370*, 70-86.
- [17] PEABODY, A. (2001). En A. PEABODY, *CONTROL OF PIPELINE CORROSION*. Houston, Texas: NACE International.
- [18] Popool, A., Olorunniwo, O., & Ige, O. (s.f.). Corrosion Resistance Through the Application of. En INTECH, *Developments in Corrosion Protection* (pág. 241).
- [19] SANCHKZ, F. J., & RUIZ, R. L. (2002). Causas y consecuencias de la corrosión de una tubería de acero. *MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN Vol. 52.*, 77-83.
- [20] Sherif, E.-S. M., Almajid, A. A., Khalil, K. A., & Harri, J. (2013). Electrochemical Studies on the Corrosion Behavior of API X65 Pipeline Steel in Chloride Solutions. *International Journal of electrochemical science*, 9360-9370.
- [21] Smith, C., Siewert, T., Mishra, B., Olson, D., & Lassiegne, a. A. (2004). Coatings for Corrosion Protection:Offshore Oil and Gas Operation Facilities,Marine Pipeline and Ship Structures. En N. I. Technology.
- [22] TAWNS, A., & OAKley, R. (2000). Cathodic Protection at a Simulated Depth of 2500 m . *CORROSION 2000*.
- [23] Veronelli, L. A. (2012). *Empirical and Computer Aided Design of Cathodic Protection Systems*. MILANO: PROYECTO DE GRADO, Scuola di Ingegneria Industriale Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica.
- [24] Xu, L., & Cheng, Y. (2014). Experimental and numerical studies of effectiveness of cathodic. *Corrosion Science, ELSEVIER*, 162-171.

ANEXOS

Anexo A: SERIE GALVANICA



Anexo B: ECUACIONES UTILIZADAS PARA LA SIMULACIÓN

La ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \phi = \nabla^2 E = 0 \quad (1)$$

Esta ecuación se deriva de dos ecuaciones específicas

1. Ley de Ohm

$$i = \frac{\nabla E}{\rho} \quad (2)$$

DONDE ρ es la resistividad y ∇E es gradiente de potencial

2. Conservación de la carga, que es una ecuación de continuidad

$$\text{div}(i) + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

Donde $-\text{div}(i)$ es la divergencia de la densidad de corriente y

$-\frac{\partial q}{\partial t}$ velocidad de cambio de densidad de carga

En sistemas estacionarios $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$

La ecuación de Laplace escrita en coordenadas triangulares

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (4)$$

Transporte de masa

Transport

- Flux = diff. + conv. + migration

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u} - z_i m_i F c_i \nabla \phi_i$$

Concentration Diffusivity
Flow velocity
Charge Mobility

Faraday's constant
Ionic potential

- Current density

$$\mathbf{j} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j} = F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i + \mathbf{u} \sum_i z_i c_i - \nabla \phi_i \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)$$

sum of charges

- Electroneutrality
sum of charges = 0

$$\Rightarrow \quad \mathbf{j} = F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i - \nabla \phi_i \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)$$

- Perfectly mixed
primary and secondary

$$\Rightarrow \quad \mathbf{j} = - \underbrace{\left(F \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)}_{\kappa = \text{conductivity}} \nabla \phi_i$$

- Conservation of species
n-1 species, n:th through charge conservation

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u} - z_i m_i F c_i \nabla \phi_i) + R_i$$

Reaction rate

- Conservation of current

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot \left(F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i - \nabla \phi_i \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right) \right)$$

- Net current is not accumulated, produced or consumed in the bulk electrolyte

$$\nabla \cdot \left(F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i - \nabla \phi_i \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right) \right) = 0$$

- For primary and secondary cases

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla \phi_i) = 0$$

Las ecuaciones electroquímicas que usa COMSOL para definir la cinética del electrodo se pueden observar en el anexo 2 [14]

➤ Butler-Volmer

Es la ecuación general usada para determinar la densidad de corriente teniendo en cuenta los sobrepotenciales y los coeficientes de transferencia de carga anódicos y catódicos.

$$i_{loc} = i_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (7)$$

➤ Butler-Volmer lineal

Las reacciones de transferencia de carga se pueden expresar de la ecuación de Butler-Volmer lineal, es decir; cuando el sobrepotencial es relativamente pequeño.

$$i_{loc} = i_0 \left(\frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \right) \eta \quad (8)$$

➤ **Ecuaciones de Tafel anódicas y catódicas**

Cuando se asumen altos sobrepotenciales anódicos o catódicos para una corriente dada (baja cinética o baja i_0), uno de los términos de la ecuación de Butler-Volmer puede ser despreciado.

Siendo para la reacción de Tafel anódica:

$$i_{loc} = i_0 * 10^{\eta / \beta_a} \quad (9)$$

Para la reacción de Tafel catódica:

$$i_{loc} = -i_0 * 10^{\eta / \beta_c} \quad (10)$$

➤ **Cinética dependiente de la concentración**

La forma más completa de describir la cinética del electrodo es utilizando parámetros de concentración y velocidad de las reacciones es por esto que se utiliza la ecuación de Butler-Volmer aplicando estos parámetros

$$i_{loc} = k_0 F \left[c_r e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right)} - c_o e^{\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (11)$$

Donde $i_0 = k_0 F c_{ref}$, $c_r = C_r * c_{ref}$, $c_o = C_o * c_{ref}$

Anexo C: COMPOSICION ANODOS GALVANICOS Y CARACTERISTICAS

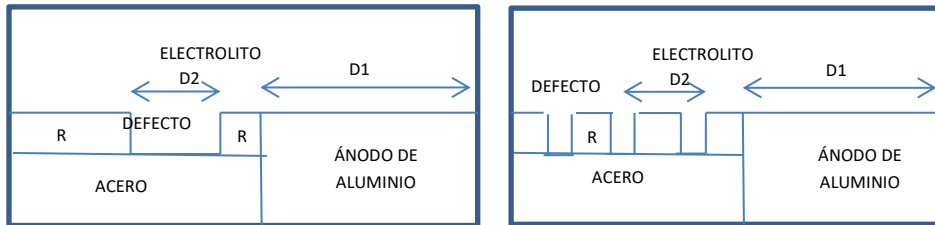
ANODO DE SACRIFICIO GALVALUM III

ELEMENTO	% EN PESO
Fe	0,12 max
Si	0,08-0,21
Cu	0,006 max
Zn	2,8-6,5
In	0,01-0,02
Ti	0,025 max
Ga	0,005-0,020
Otros	0,02
Al	Resto

Capacidad	2500 A/Hr por Kg (mínimo)
Potencial	-1.1 V más negativo vs ER Ag/AgCl

Propiedad	Ánodo de zinc	Ánodo de Magnesio	Ánodo de aluminio		
	MIL-A 18001-H	MIL-A 24412-A	Tipo A	Tipo B	Tipo C
Composición %	Cd = 0,025 - 0,15 Al = 0,10 - 0,50 Fe = 0,005 máx. Pb = 0,006 máx. Cu = 0,005 máx. Si = 0,125 máx.	Cu = 0,1 máx. Al = 5 - 7 Si = 0,3 máx. Fe = 0,003 máx. Mn = 0,15 mín. Ni = 0,003 máx. Zn = 2 - 4 Otros = 0,3 máx.	Si = 0,11 - 0,21 Fe = 0,10 máx. Zn = 0,3 - 0,5 Sn = --- Mg = --- Hg = 0,02 - 0,05 In = --- Cu = 0,006 máx. Otros = 0,02 máx.	Si = 0,10 máx. Fe = 0,13 máx. Zn = 3,5 - 5,0 Sn = --- Mg = 0,3 - 0,8 Hg = --- In = 0,02 - 0,05 Cu = 0,006 máx. Otros = 0,02 máx.	0,10 máx. Fe = 0,13 máx. Zn = 4 - 5 Sn = 0,08 - 0,16 Mg = --- Hg = --- In = --- Cu = 0,01 máx. Otros = 0,02 máx.
Rendimiento	0.95	0.5	0.95	0.9	0.5
Potencial de trabajo mV vs Ag / AgCl	-1050	-1550	-1050	-1100	-1100
Potencial vs acero protegido	-250	-700	-250	-350	-350
Capacidad eléctrica teórica A-h / kg (A-h / lb)	820 (368)	2210 (1100)	2830 (1290)	2700 (1231)	variable
Capacidad eléctrica real A-h / kg (A-h / lb)	780 (356)	1100 (503)	2689 (1226)	2430 (1110)	variable.
Consumo ánodo kg / A-año lb / A-año	11,00 23,8	8,00 17,5	3,00 6,8	10,00 21,9	5,50 12
Densidad kg / dm ³ lb / pulg. ³	7,3 0,258	1,77 0,063	2,75 0,098	2,81 0,10	2,81 0,10

Anexo D: GEOMETRÍA UTILIZADA PARA EL DESARROLLO DE LAS SIMULACIONES



D1 Longitud zona Anódica

D2 Longitud Zona Catódica

R Recubrimiento Anticorrosivo

Anexo E: DIAGRAMAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

DIAGRAMA DE BODE RECUBRIMIENTO ANTICORROSIIVO

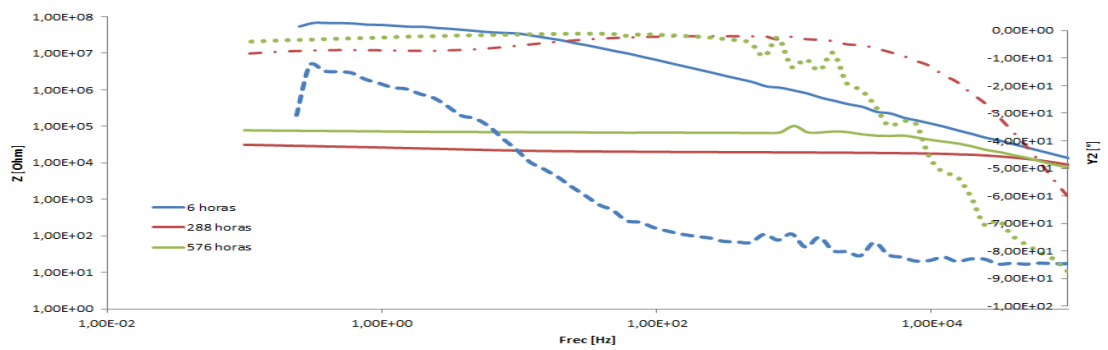
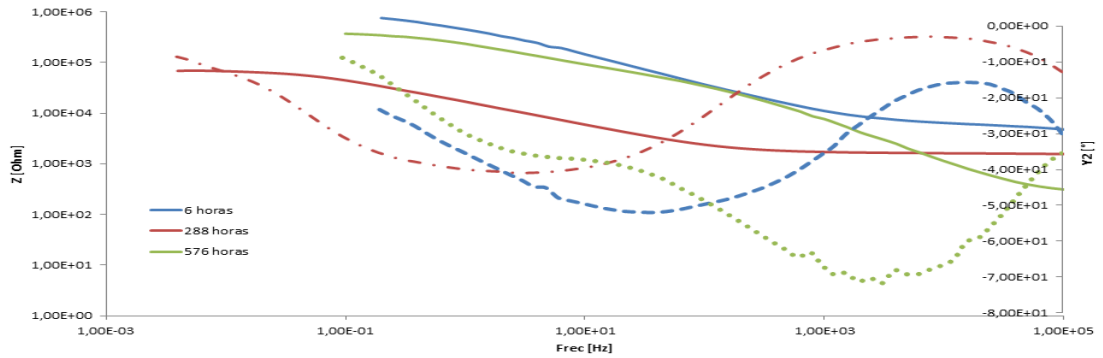
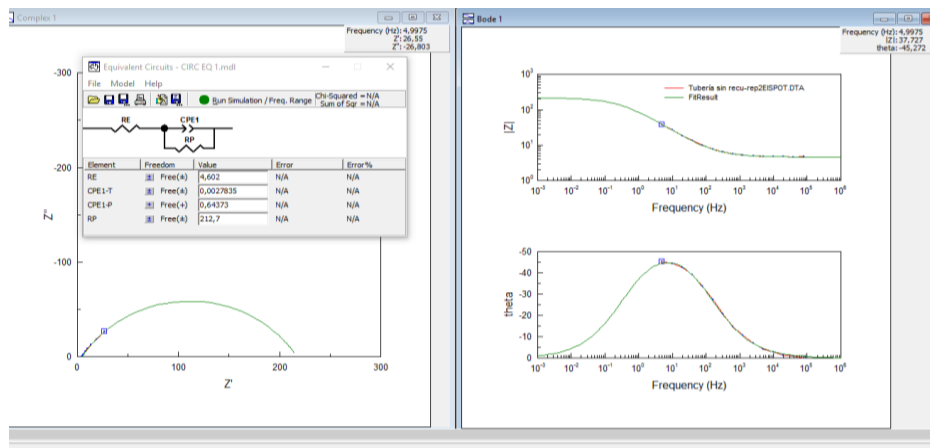


DIAGRAMA DE BODE RECUBRIMIENTO EPOXICO-BITUMINOSO

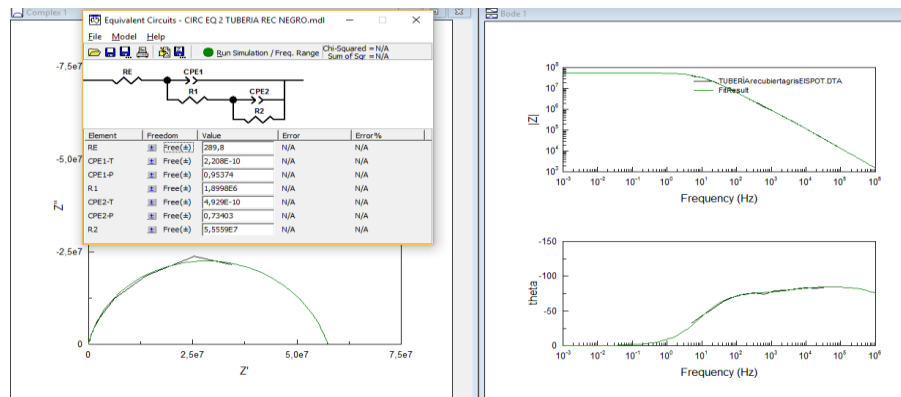


SIMULACIÓN CON EL SOFTWARE ZVIEW

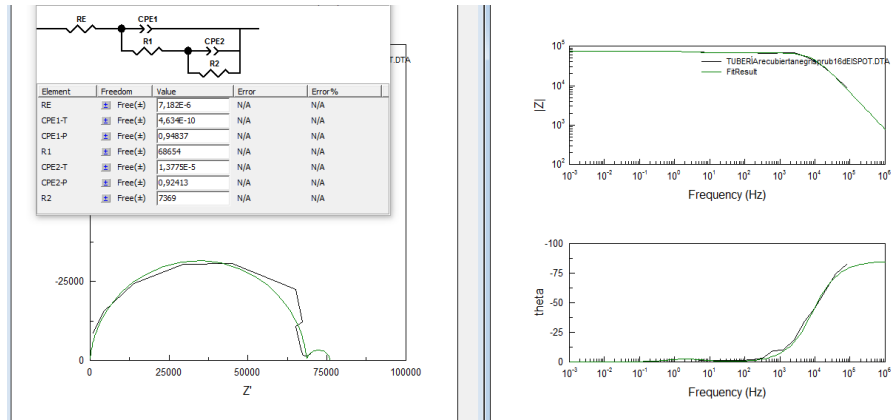
EIS Acero desnudo por Zview



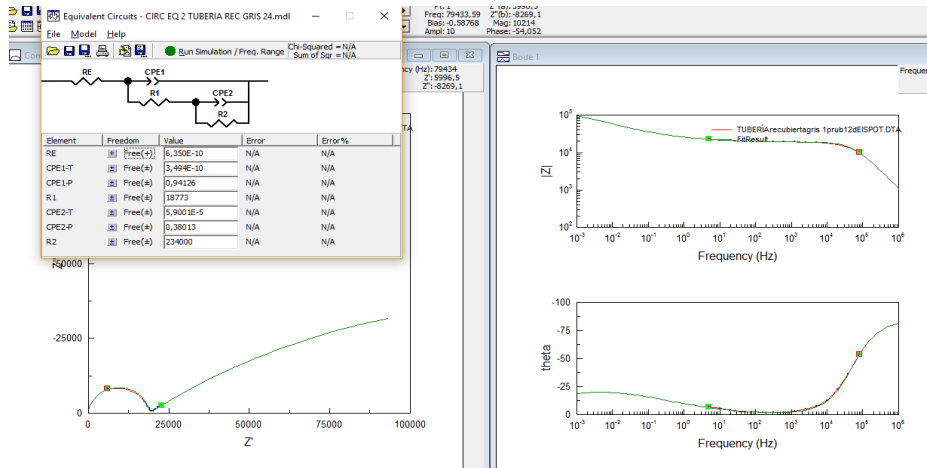
EIS Recubrimiento anticorrosivo inicial por Zview



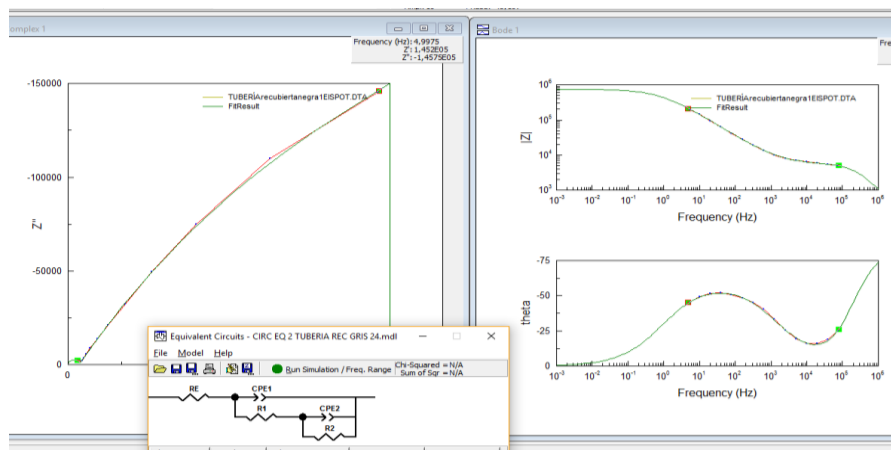
EIS Recubrimiento anticorrosivo 12 días por Zview



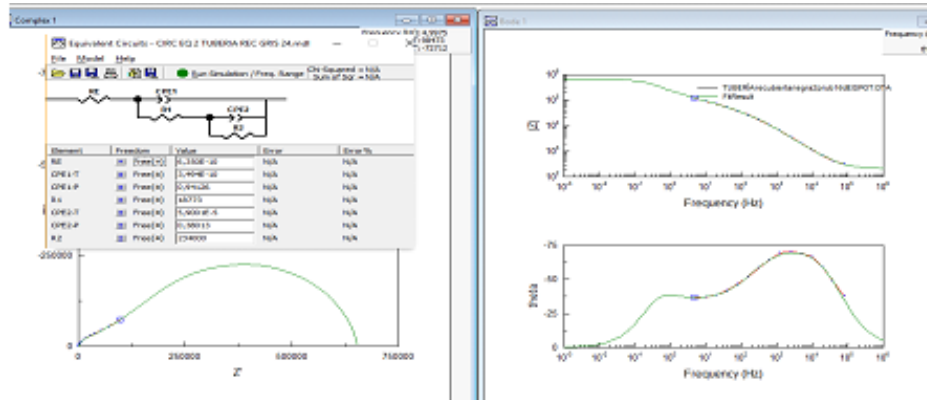
EIS Recubrimiento anticorrosivo 24 días por Zview



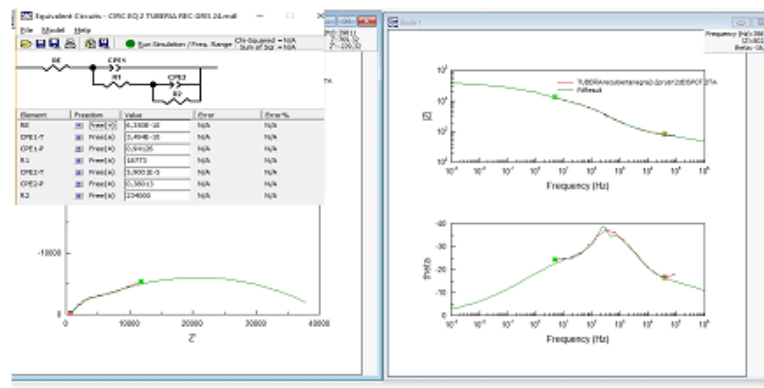
EIS Recubrimiento Epóxico-Bituminoso inicial por Zview



EIS Recubrimiento Epóxico-Bituminoso 12 días por Zview



EIS Recubrimiento Epóxico-Bituminoso 24 días por Zview



Anexo F: INSPECCIÓN VISUAL DE LAS TUBERIAS LUEGO DE LA VALIDACIÓN



a)



b)



c)



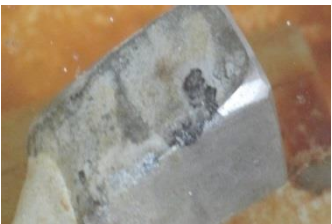
d)



e)



f)



g)



h)



i)