

TESIS DOCTORAL

2016



**AVANCES EN LA MEDIDA DE LA PROTECCIÓN
CATÓDICA DE ESTRUCTURAS METÁLICAS
ENTERRADAS MEDIANTE MÉTODOS DE
DESCONEXIÓN CÍCLICA**

VICTORIANO ANTONIO OJEDA GIL

Máster Universitario en Ingeniería de la Edificación

**INGENIERÍA DE CONSTRUCCIÓN Y FABRICACIÓN
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES**

Dr. JOSÉ MARÍA BASTIDAS RULL

(Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC)

Dr. JUAN JOSÉ BENITO MUÑOZ

(ETS Ingenieros Industriales, UNED)

Le dedico esta Tesis Doctoral a mi mujer, **Esther María Gestoso Vázquez**, con la que contraje matrimonio el 24 de Septiembre de 1999.

Por su comprensión hacia mí, por haberme cuidado estos 16 años de matrimonio, por perdonar el desastre que soy, por ser luz en mi vida. No me cabe la menor duda de que Dios la puso en mi camino como una ayuda en mi vida para sobrellevar la vida misma que es el don más maravilloso que todos tenemos.

Por compartir con ella cuatro maravillosos hijos. **Pablo, Ignacio, Rodrigo y Cayetano** con los que pasamos penas y alegrías cotidianas y que nos unen en el esfuerzo de educarles para el mañana.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a los directores de esta Tesis Doctoral por su profesionalidad y dedicación a la misma. Especialmente, al Profesor de Investigación del CENIM, Dr. D. José María Bastidas Rull, porque sin él finalizar este trabajo no habría sido posible. Se ha involucrado como Director más allá de lo que profesionalmente cabría esperar. Pocos días han sido aquellos en los que no me haya levantado a las 7 de la mañana, a la hora de marchar para el trabajo, y ver en el móvil que ya había revisado lo del día anterior. Gracias Profesor Bastidas por su gran rigor científico.

Al Catedrático del Departamento de Construcción y Fabricación de la ETS de Ingenieros Industriales de la UNED, Dr. D. Juan José Benito Muñoz, por haber recibido mi petición de elaborar esta Tesis en su Departamento, así como su tutela y Codirección de la misma. A él acudí en la confianza de haberle conocido con anterioridad como alumno de Fundamentos de Elementos Finitos en la Escuela de la Edificación.

A mi supervisor en el trabajo Craig K. Meier, vicepresidente de la empresa Corrosion Control Inc. e ingeniero de corrosión norteamericano, a quien le tengo un profundo respeto como gran profesional en el campo de la protección catódica, con el que llevo trabajando estrechamente más de 10 años. Gracias a él, los modelos experimentales utilizados y los resultados obtenidos están tomados de instalaciones reales de la industria.

Al Dr. Miguel Ángel Guillén del Instituto Español de Corrosión y Protección que me inició en estos asuntos y a quien respeto profundamente. Me alegro de que cuando le llamo ya no me hable tanto de corrosión sino de sus nietos. Me alegro querido amigo, hay cosas más importantes que la corrosión y veo que así ya lo percibes.

Por último, se quiere agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la financiación de los Proyectos Números DPI2011-26480 y MAT2015-71761-R.

RESUMEN

En el primer caso experimental, fueron objeto de investigación cinco casos reales de estructuras de acero revestidas y protegidas catódicamente. Dichas estructuras estaban enterradas en suelos de resistividad $4300 \Omega \text{ cm}$ de media. Los estudios se realizaron siguiendo el procedimiento CIS (close interval survey). Este procedimiento se basa en obtener medidas de potencial a lo largo de la estructura de acero muy próximas unas de otras. Para eliminar la caída óhmica (IR_{Ω}) se incorporó la técnica de interrupción cíclica de las fuentes de alimentación, IOP (instant-off potential). Cuando hubo varias fuentes de alimentación que afectaban a una determinada estructura, se emplearon interruptores sincronizables mediante tecnología GPS (global positioning system). En este primer caso experimental de medidas de campo, se discuten, analizan y proponen diversos problemas que surgieron en la interpretación de las medidas de campo, así como su solución y la posibilidad de utilizar procedimientos alternativos.

En el segundo caso experimental de medidas de campo, se han evaluado sistemas de protección catódica aplicada a la base de tres tanques de acero al carbono para almacenamiento de combustible apoyados sobre losas de hormigón armado en un terreno de resistividad entre $20\text{--}30 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ durante un período de 9 años, habiéndose registrado las medidas de potencial más significativas en los años 2006 y 2015. Se calcularon los sistemas de protección catódica requerida y se midió la caída óhmica (IR) mediante la técnica IOP. La polarización alcanzada por la base de los tanques protegida aportó gran información a la vez de comparar ambos criterios, el criterio del potencial polarizado de la estructura ($0,85 \text{ V vs. CSE}$) y el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de 100 mV). También se analizó la influencia de la resistividad del terreno, como parámetro evaluador de la corrosividad del medio con respecto a la estructura de acero protegida.

ABSTRACT

This PhD Thesis Memory discusses five field assessments of the cathodic protection (CP) of coated steel pipelines buried in soils of an average resistivity of 4300 Ω cm, performed using the close interval survey (CIS) technique and incorporating the instant-off potential (IOP) method to measure any voltage drop. Multiple current sources were identified in the surveys and simultaneous interruption of all the current sources was achieved by use of synchronised switches. The results presented here highlight the importance of incorporating the IOP method when performing CIS in order to quantify the voltage drop factor and thus improve the interpretation of potential measurements. Unexpected field situations encountered when performing the CIS technique are discussed and the practicality of using corrosion coupons is analysed.

The cathodic protection (CP) of on-grade coated steel storage tanks deployed on reinforced concrete slabs in soils of 20–30 k Ω cm resistivity was evaluated for two different time periods nine years apart. The required CP current was calculated and the ohmic drop was measured using the instant-off potential (IOP) method. The resulting polarisation shift is a useful indicator of the level of protection afforded and whether the potential criterion or the polarisation shift criterion is fulfilled. It was also noted that the greater the ground resistivity, the less corrosive the environment for an on-grade steel structure.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 APROXIMACIÓN A LA TÉCNICA DE PROTECCIÓN CATÓDICA	3
1.2 ESTUDIO ECONÓMICO DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA	4
1.3 SUPERFICIE INTERNA DE RECIPIENTES METÁLICOS	8
1.4 ESTRUCTURAS METÁLICAS EN CONTACTO CON AGUA DE MAR	9
1.5 ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	10
1.6 ESTRUCTURAS DE ACERO ENTERRADAS	11
2 FUNDAMENTOS BÁSICOS DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN CATÓDICA	13
2.1 PROTECCIÓN CATÓDICA, PARÁMETROS QUE AFECTAN A LA POLARIZACIÓN	15
2.1.1 Polarización	18
2.1.2 Polarización de resistencia	20
2.1.3 Polarización de activación	20
2.1.4 Polarización de concentración	22
2.1.5 Textura del terreno	24
2.1.6 Influencia del pH	24
2.1.7 Influencia de la temperatura	25
2.1.8 Disponibilidad de oxígeno	27
2.1.9 Flujo de electrólito	28
2.1.10 Actividad microbiológica	30
2.1.11 Resistividad del terreno	31
2.1.12 Revestimiento protector	34
2.1.13 Densidad de corriente de protección	34
2.1.14 Área superficial de la estructura	36
2.1.15 Efecto del tiempo	38
2.2 INTERFERENCIAS EN PROTECCIÓN CATÓDICA	39
2.2.1 Detección de la corriente de dispersión	52
2.2.2 Efecto de la corriente de dispersión en el punto de captación de la corriente	53
2.2.3 Efecto de la corriente de dispersión a lo largo de la estructura	53
2.2.4 Efecto de la corriente de dispersión en el punto de descarga de la corriente	53
2.2.5 Mitigación de una interferencia en protección catódica	55
2.3 UTILIZACIÓN DE PROBETAS TESTIGO	65
2.3.1 Control de la protección catódica mediante el uso de una probeta testigo	66

2.3.2 Armaduras de acero embebidas en hormigón	69
2.4 CRITERIOS PARA VERIFICAR LA EFICIENCIA DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ALUMINIO Y DEL COBRE	70
2.4.1 Estructura de aluminio	70
2.4.2 Estructura de cobre	70
3 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	71
3.1 MOTIVACIÓN	73
3.2 OBJETIVOS CONCRETOS	76
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	79
4.1 CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO	81
4.2 TÉCNICAS PARA VERIFICAR LA EFICIENCIA DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO	87
4.2.1 Técnica de la inversión de la polaridad	87
4.2.2 Técnica de la curva de polarización	89
4.2.3 Técnica de la curva de despolarización	93
4.2.4 Técnica de la dirección de la corriente	79
4.2.5 Técnica de la interrupción de la corriente, potencial-off (IOP: “instant-off potential”)	95
4.2.6 Técnica de la instalación del electrodo de referencia próximo a la estructura de acero	104
4.2.7 Técnica de la instalación del electrodo de referencia a distancia remota de la estructura de acero	106
4.3 MEDIDA DEL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO	107
4.3.1 Medida del gradiente de potencial perpendicular y horizontalmente a una estructura de acero	108
4.3.2 Medida del gradiente de potencial paralelo a una estructura de acero	110
4.3.3 Técnica CIS (“close interval survey”)	110
4.4 PROTECCIÓN CATÓDICA EXTERNA DE TUBERÍAS DE ACERO ENTERRADAS	112
4.4.1 Foso con una tubería de acero enterrada que contenía juntas aislantes	113
4.4.2 Vía de circulación de vehículos atravesada por una tubería de acero enterrada	113
4.4.3 Desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería de acero enterrada	114
4.4.4 Existencia de corrientes vagabundas y corrosión de una tubería de acero enterrada	114

4.4.5 Tuberías de acero enterradas con y sin protección catódica	115
4.5 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE	116
5 RESULTADOS EXPERIMENTALES	121
5.1 RESULTADOS PREVIOS	123
5.2 CASOS ESTUDIADOS DE TUBERÍAS ENTERRADAS PROTEGIDAS EXTERNAMENTE, UTILIZANDO MEDIDAS DE CAMPO	126
5.2.1 Foso con una tubería de acero enterrada que contenía juntas aislantes	126
5.2.2 Vía de circulación de vehículos atravesada por una tubería de acero enterrada	127
5.2.3 Desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería de acero enterrada	129
5.2.4 Existencia de corrientes vagabundas y corrosión de una tubería de acero enterrada	130
5.2.5 Tuberías de acero enterradas con y sin protección catódica	132
5.3 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE	134
5.3.1 Resultados experimentales de medidas de campo	134
6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	143
6.1 ESTUDIO PREVIO DE CAMPO DE TUBERÍAS DE ACERO ENTERRADAS	147
6.1.1 Utilización de la técnica del potencial-off, IOP (“instant-off potential”)	148
6.1.2 Medidas de campo en tuberías de conducción enterradas	155
6.1.3 Tubería enterrada que contenía juntas aislantes	156
6.1.4 Vía de circulación atravesada por una tubería	157
6.1.5 Cálculo del sistema de ánodos de sacrificio de magnesio	159
6.1.6 Tubería enterrada con desconexión parcial de las fuentes de alimentación	161
6.1.7 Existencia de corrientes vagabundas	162
6.1.8 Tubería enterrada con y sin protección catódica	150
6.2 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE	168
6.2.1 Diseño del sistema de protección catódica	168
6.2.2 Cálculo de la capacidad de la fuente de alimentación	169
7 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	179
7.1 CONCLUSIONES	181

7.1.1 Tuberías de conducción enterradas	181
7.1.2 Base de tanques de acero	183
7.2 SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	185
7.2.1 Interferencia de corriente alterna	185
7.2.2 Utilización de probetas testigo	186
7.2.3 Métodos numéricos en sistemas de protección catódica	187
8 BIBLIOGRAFÍA	189

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 APROXIMACIÓN A LA TÉCNICA DE PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica (PC) tiene como fundamento situar el potencial electroquímico de una estructura por debajo de su potencial normal de reducción, en condiciones en las que la velocidad de corrosión es aceptablemente baja [1–4]. Esto se consigue mediante la aportación de una determinada cantidad de corriente de protección (i_{cp}), mediante ánodos de sacrificio en beneficio del metal que se desea proteger, o bien mediante corriente impresa, en la que la i_{cp} proviene de una fuente externa de corriente continua.

La incapacidad de los ensayos de laboratorio a pequeña escala para reproducir la caída óhmica (IR) contenida en una medida de potencial realizada en ensayos de campo hace que las medidas de laboratorio no puedan ser utilizadas para realizar una correcta evaluación de la efectividad de un sistema de PC. Por ejemplo, mediante el criterio ampliamente utilizado del potencial polarizado (-0.850 V vs. CSE). La mayor efectividad de este criterio respecto a la resistividad del terreno (ρ_s) se puede atribuir, cualitativamente, a que los terrenos con baja resistividad producen poca IR en las medidas de potencial, los de alta resistividad producen mucha IR. En un caso estudiado en la presente Memoria se produce una IR de aproximadamente 2 V ocasionado por la alta resistividad. Se podría indicar que la situación conduce a error, terrenos de alta ρ_s (la poca humedad dificulta la movilidad de cargas eléctricas) presentan menos corrosividad pero, también, la corriente de protección está dificultada por la alta resistencia que ofrece el terreno. En medidas de potencial realizadas en campo en condiciones de elevada humedad, por ejemplo cuando llueve, la resistencia de los lechos de ánodos disminuye y se especula sobre una limitación de la técnica que induce a aplicar una mayor cantidad de i_{cp} a la estructura, con la consiguiente elevación del coste económico del sistema de PC.

1.2 ESTUDIO ECONÓMICO DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA

A continuación se hace un estudio comparativo del coste económico de la instalación de un sistema de PC de una tubería que transporta combustible. La tubería es de acero al carbono, Schedule 40, tiene una longitud de 12 km, un diámetro de 300 mm, y está protegida con un recubrimiento epoxi de 9 mm de espesor.

Tabla 1. Instalación de una tubería.

Partida	Tiempo, Días	Recursos	Coste, Euros
Diseño	5	Ingeniería	9.850
Movimiento Tierras	45	4 Cuadrillas	92.500
Instalación	60	Personal Soldadura	276.890
Equipo Técnico	120	2 Ingenieros	23.789
Puesta en Marcha	7	Control Calidad	15.890
Total	237	–	418.419

Tabla 2. Instalación del sistema de protección catódica (PC) de una tubería.

Partida	Tiempo, Días	Recursos	Coste, Euros
Movimiento Tierras	3	2 Cuadrillas	1.850
Instalación Ánodos	2	2 Cuadrillas y Coste Ánodos	2.500
Rectificador	3	2 Técnicos y Coste Rectificador	6.890
Puesta en Marcha	2	1 Ingeniero y Pruebas	1.890
Total	10	–	13.130

Como se puede observar en las Tablas 1 y 2, el coste de la instalación de la tubería es superior en unas 30 veces la instalación del sistema de PC. Adicionalmente, el sistema de PC garantiza una vida en servicio de la tubería de 20 años. En el supuesto de no existir protección catódica la duración se desconoce, depende de la agresividad del terreno. Así, la técnica de PC es relativamente económica comparada con los efectos devastadores que la corrosión ejerce sobre las estructuras de acero enterradas.

En las obras de Platón, 427-347 aC, se encuentra la primera descripción escrita sobre un proceso de corrosión. Platón define el óxido como el componente terrenal que resulta de separarlo del metal. En referencia a la PC, en las proximidades de Bagdad en el año 1936 se encontraron jarras de arcilla que contenían en su interior hierro corroído. Asimismo, se encontraron muestras similares en la parte opuesta del río Tigris. Se cree que estos hallazgos, datados entre los años 27 aC hasta 395 dC, podrían indicar que los habitantes de aquellos lugares conocían las técnicas electroquímicas y que las utilizaban en trabajos de joyería.

Los fundamentos científicos de la protección catódica (PC) fueron propuestos por Sir Humphry Davy en el año 1824, al estudiar los recubrimientos de cobre en los barcos de la marina de guerra inglesa. Años más tarde su alumno Michael Faraday analizó la corrosión de muestras de hierro fundido en contacto con de agua de mar, concluyó que el hierro sufría mayor corrosión en las zonas cercanas a la superficie que en las zonas más profundas, con menor disponibilidad de oxígeno [2].

En el año 1834 se descubrió la relación existente entre la pérdida de peso de un metal y la corriente de protección (i_{cp}). Esta relación ha sido fundamental en el desarrollo de los criterios de protección. En el año 1902, K. Cohen consiguió, por primera vez, proteger catódicamente, mediante corriente impresa. El primer rectificador de corriente impresa se construyó en el año 1906 por H. Gepper y lo patentó el año 1908 [1].

Desde entonces, la PC se ha utilizado en innumerables aplicaciones en infraestructuras marinas, estructuras subterráneas, tanque de almacenamiento de agua, tuberías para transporte de gas, plataformas de extracción de petróleo, industria química y, en general, en instalaciones expuestas a un ambiente agresivo.

Existen cuatro grandes áreas de aplicación de la PC, la presente Memoria de Tesis Doctoral se ha centrado en el área de estructuras enterradas, fundamentalmente, y se ha abordado la PC de estructuras de acero (tanques aéreos) en contacto con hormigón. Las otras tres áreas son las siguientes: (1) estructuras metálicas en contacto con agua de mar, (2) armaduras embebidas en hormigón, y (3) superficie interna de recipientes metálicos. Como ya se ha indicado, los métodos de PC existentes son dos, ánodos de sacrificio y corriente impresa. No cabe duda de que cada sector presenta unas peculiaridades que no tienen los otros, pero entre ellos tienen mucho en común y los conceptos permanecen invariables.

La PC es un método electroquímico que utiliza el mismo principio electroquímico que la corrosión, transformando en un gran cátodo a una estructura metálica. Para tal fin, se ha necesario la utilización de fuentes de energía externa mediante el empleo de ánodos de sacrificio o de corriente impresa, que difunden la corriente de protección (i_{cp}) suministrada por un lecho de ánodos de sacrificio o bien mediante un rectificador/transformador (R/T) de corriente. Los ánodos de dispersión de corriente, habitualmente, están constituidos de material inerte. Sin embargo, los ánodos de sacrificio suelen ser de magnesio o zinc. Estos últimos son más activos que la estructura de acero que se protege y, por tanto, se consumen a favor de la estructura.

Una estructura de acero se encuentra protegida si la velocidad de corrosión es inferior a 0,01 mm/año ($<10 \mu\text{m/año}$) [3]. Asimismo, se admite que una armadura de acero embebida en hormigón está pasiva si su velocidad de corrosión es $<1,16 \mu\text{m/año}$ [3], lo que equivale a

una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), medida mediante técnicas electroquímicas, de $<0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, suponiendo corrosión uniforme sobre toda la superficie de la armadura de acero.

La caída óhmica (IR) es el primer obstáculo en la medida del potencial de una estructura metálica. Se han desarrollado diferentes técnicas para eliminar la caída óhmica, dichas técnicas se describen en el Capítulo 2, “Fundamentos Básicos”. En estructuras enterradas, la técnica más eficiente es la desconexión cíclica de las fuentes de corriente. Dichas fuentes se interrumpen al unísono y se vuelven a conectar para realizar la medida del potencial antes de que la estructura comience el proceso de despolarización. El procedimiento se realiza mediante intervalos cortos de interrupción de la corriente, en torno a 3 s, volviéndose a conectar después. Los valores de potencial medidos con las fuentes conectadas se les llama potencial-on (PON), y los que se registran con las fuentes desconectadas se les llama potencial-off (IOP). En la actualidad, están en vigor las normas UNE-EN 13509–2003 [5] sobre técnicas de medida de la protección catódica y UNE-EN 12954–2003 [6] sobre protección catódica de tuberías enterradas y sumergidas.

La contribución de la presente investigación consiste, básicamente, en que se interpreta de forma original la determinación y clasificación de los problemas que surgen cuando se hace una aplicación combinada de ambas técnicas, potencial-on y potencial-off.

Estas técnicas se han llevado a cabo mediante la utilización de dispositivos relativamente modernos que hacen uso de un GPS para la sincronización de las fuentes. Esto hace que no sea necesaria la utilización, por ejemplo, de un osciloscopio para realizar la medida del potencial.

Se han realizados medidas de campo en los cinco casos reales siguientes, (1) la existencia de juntas aislantes en una tubería enterrada en un foso; (2) una tubería protegida que contenía un tubo pasante que atravesaba una vía de circulación de vehículos; (3) desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería de acero enterrada; (4) detección de la interferencia ocasionada por la presencia de corrientes vagabundas y su posterior solución; y (5) comportamiento de tuberías de acero enterradas con y sin protección utilizando medidas del gradiente de potencial.

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento en servicio de la protección de la base de tanques aéreos de almacenamiento colocados sobre losas de hormigón frente al tiempo, analizando los valores de potencial con respecto a criterios diferentes y analizando la influencia de la resistividad del terreno, que en determinadas condiciones contribuyen a un ahorro energético por disminuir la intensidad de corriente de protección (i_{cp}). Se han analizado dos criterios definidos por NACE que no consideran la resistividad del terreno (ρ_S) y, también, la norma ISO 15589–2011 [7], que tiene en cuenta la ρ_S .

1.3 SUPERFICIE INTERNA DE RECIPIENTES METÁLICOS

En los últimos años han cambiado radicalmente las exigencias en la protección contra la corrosión de los depósitos de agua caliente sanitaria (ACS) y en otros casos de almacenamiento de agua. Hasta hace poco tiempo, la corrosión de los acumuladores de ACS era un problema que simplemente provocaba deficiencias en el suministro de agua caliente y originaba los costes correspondientes de reparación y/o sustitución.

La presencia de sedimentos o suciedad, óxidos en los depósitos de ACS, facilita el desarrollo de procesos de corrosión microbiológica, por ejemplo, la *Legionella*. Así, en la

actualidad, aunque no sea el principal objetivo el antes mencionado, es fundamental evitar la corrosión de los depósitos para evitar problemas sanitarios.

1.4 ESTRUCTURAS METÁLICAS EN CONTACTO CON AGUA DE MAR

Corrosión galvánica es la que tiene lugar cuando dos metales diferentes están en contacto y rodeados de un medio conductor de la corriente llamado electrólito, que en el caso de una embarcación suele ser el agua de mar, que permite conducir la corriente. Dichos metales, se encuentran unidos eléctricamente entre sí, apareciendo zonas de distinto potencial eléctrico, ánodos y cátodos, que provocan corrosión. Este fenómeno es el resultado de la diferencia de potencial existente entre dos metales cuando están unidos e inmersos en un electrólito, formando lo que se denomina una pila de corrosión, un par galvánico.

Si se compara el zinc (el ánodo) y la hélice de bronce (el cátodo), el zinc posee un fuerte potencial eléctrico, mientras que el bronce es mucho menor. Cuando el agua los pone en contacto, la corriente eléctrica activa el ánodo que, al sulfatarse, protege la hélice. En este caso, se ha hablado de un barco y eligiendo como sistema de protección el ánodo de sacrificio. También se instalan sistemas de protección por corriente impresa en barcos, aunque no es la forma habitual. Es una ventaja instalar un sistema de PC, pues como se verá más adelante, el movimiento en el electrólito es un factor despolarizante y, por tanto, se puede regular y establecer diferentes zonas controladas mediante potenciómetros.

1.5 ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

El principal problema de las armaduras de acero embebidas en hormigón es la corrosión, influyendo negativamente en la durabilidad de una construcción y siendo causa de costosas reparaciones para mantener la funcionalidad y seguridad de dichas estructuras. Las armaduras de acero embebidas en hormigón están protegidas por la formación de una capa protectora de óxido que las recubre permanentemente, manteniéndolas inalteradas por tiempo indefinido.

La corrosión se inicia cuando penetran en el hormigón los agentes contaminantes que rompen la capa protectora. El desencadenamiento de la corrosión puede ser bien la carbonatación del hormigón o bien la penetración de cloruros procedentes de las sales del deshielo o del spray marino que tiende a destruir la capa protectora pasivante.

La pasividad que posee el acero puede ser alterada por varias razones, entre las que cabe destacar: (a) dosificación inadecuada de los componentes que forman parte del hormigón, (b) fabricación incorrecta, (c) presencia de sustancias despasivantes, principalmente cloruros, superando un determinado umbral crítico (0,4%), necesario para romper localmente las capas pasivas. Por ejemplo, la carbonatación en la que reacción del dióxido de carbono de la atmósfera con las sustancias alcalinas de la solución de los poros y los componentes hidratados del hormigón produce un descenso del pH del hormigón por debajo de un valor crítico, no bien definido, que muchos sitúan en 9,5. Durante cualquiera de los procesos de corrosión de la armadura, el óxido formado presenta mayor volumen (4–5 veces) que el acero original, por lo que se produce la rotura de la capa de hormigón que rodea a la misma por pérdida de adherencia, pudiendo llegar a disminuir la resistencia del conjunto hasta su completa destrucción. Sin embargo, la reducción del pH debido a la carbonatación del hormigón o a la superación de un umbral crítico de cloruros no es causa suficiente para que la

corrosión se desarrolle a velocidades apreciables. Si bien los factores desencadenantes proporcionan las condiciones termodinámicas necesarias, la cinética del ataque depende de otros factores. Sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad resulta imposible la corrosión electroquímica y sin una cantidad mínima ésta no se puede desarrollar a velocidades apreciables.

El uso más común es en los tableros de los puentes. Hay otras aplicaciones derivadas de métodos electroquímicos para la disminución de la corrosión de armaduras ya en un proceso iniciado de deterioro, como son la reactivación alcalina, extracción de cloruros, uso de inhibidores de corrosión, aunque la más importante es la protección catódica (PC).

1.6 ESTRUCTURAS DE ACERO ENTERRADAS

La protección catódica (PC) es una técnica para reducir la velocidad de corrosión haciendo que la superficie del metal sea el cátodo de una celda electroquímica. Como se ha indicado anteriormente, existen dos sistemas fundamentales, mediante ánodos de sacrificio o bien mediante corriente impresa. Las zonas anódicas y catódicas están presentes sobre la superficie de cada tubería o estructura independientemente del sector en que se trabaje. En las zonas anódicas, la corriente fluye de la estructura de acero hacia el electrólito que la rodea (suelo o agua) y se corroe la estructura metálica. En la zona catódica, fluye la corriente del electrólito a la superficie de la tubería y se reduce la velocidad de corrosión.

En vista de lo anterior, resulta evidente que la velocidad de corrosión se podría reducir si cada trozo de metal expuesto en la superficie de una tubería pudiera recoger corriente desde el electrólito. Esto es exactamente lo que hace la protección catódica (PC), la corriente continua es forzada sobre toda la superficie de la estructura metálica. La corriente continua

modifica el potencial de la tubería en la zona activa (negativa), resultando en una reducción de la velocidad de corrosión del metal. Cuando la cantidad de corriente que fluye se ajusta correctamente, domina la descarga de corriente de corrosión de las zonas anódicas de la estructura, y se produce un flujo neto en la superficie de la estructura metálica en estos puntos. Toda la superficie será un cátodo y la velocidad de corrosión se reduce.

Una actividad importante del ingeniero de protección catódica es determinar la cantidad de corriente necesaria para reducir la velocidad de corrosión a un nivel aceptable. Las áreas originalmente catódicas recogen corriente de las zonas anódicas. Bajo protección catódica, estas mismas zonas catódicas (que se corroe a una tasa insignificante) recogen más corriente del sistema de protección catódica.

Para que un sistema de protección catódica (PC) funcione, la corriente debe ser descargada desde una conexión a tierra (lecho de ánodos). En el proceso de descarga en curso, los ánodos en el lecho de tierra se consumen por la corrosión. Es aconsejable utilizar materiales para el lecho de ánodos que se consuman a una velocidad mucho menor (kg/año) que los metales que conforman las tuberías. Esto asegura que los ánodos tengan una vida razonablemente larga.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS BÁSICOS DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN CATÓDICA

2.1 PROTECCIÓN CATÓDICA, PARÁMETROS QUE AFECTAN A LA POLARIZACIÓN

Los principales métodos para detener o mitigar la corrosión de estructuras metálicas enterradas son la utilización de revestimientos protectores y la protección catódica (PC). Con la utilización de un revestimiento protector (barrera física) se consigue reducir la superficie de la estructura expuesta al medio [1]. La protección catódica (PC) tiene como fundamento situar el potencial electroquímico de una estructura por debajo de su potencial normal de reducción, en condiciones en las que la velocidad de corrosión es aceptablemente baja [2–4]. Esto se consigue aportando una determinada cantidad de corriente a la estructura, denominada densidad de corriente de protección (i_{cp}), (a) mediante ánodos de sacrificio (SACP), los metales más activos actúan de ánodos, ‘sacrificándose’ en beneficio del metal que se desea proteger y que actúa de cátodo; o (b) mediante corriente impresa (ICCP), en la que la corriente de protección proviene de una fuente externa de corriente continua, en la que el polo negativo se conecta al metal a proteger y el polo positivo a un ánodo auxiliar inerte (electrodo dispersor de la corriente), cerrándose el circuito a través del electrolito.

Utilizando ánodos de ‘sacrificio’ (SACP) la corriente se origina debido a la diferencia de potencial existente entre la estructura metálica a proteger y el metal que actúa de ánodo de sacrificio (disolviéndose) en beneficio del metal que se desea proteger y que, como se ha dicho, actúa de cátodo. La Tabla 3 incluye la serie galvánica. En la práctica, la mayoría de los ánodos de sacrificio son aleaciones de magnesio, de cinc o de aluminio. El zinc y el aluminio se pueden utilizar en aplicaciones marinas, en presencia de iones cloruro su rendimiento es óptimo. Los ánodos de magnesio presentan el inconveniente de que su eficiencia no supera el 50%. Estos últimos se utilizan en aplicaciones en las que la resistividad del medio es alta o bien en agua dulce [8,9].

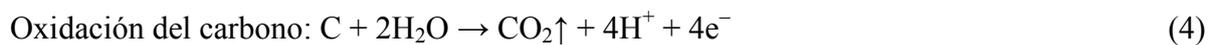
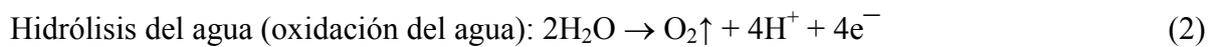
Tabla 3. Serie galvánica con el potencial del metal, respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) (de potencial cero), sumergido en agua destilada [8,9].

Reacción	Potencial de reducción normal de hidrógeno (ENH), V	
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,925	↑
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,870	Activo
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,714	
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,363	
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1,700	
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,662	
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,052	
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,744	
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	-0,522	
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,440	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,403	
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0,340	
$Ti^+ + e^- \rightarrow Ti$	-0,340	
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,277	
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250	
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,136	
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0,000	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,337	
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,799	
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	+0,987	
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,788	
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1,200	Noble
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,680	↓

La utilización de corriente impresa (ICCP) se basa en la conexión de la estructura metálica a proteger a una fuente de corriente continua (rectificador/transformador, R/T) que suministra la densidad de corriente de protección (i_{cp}). La reacción anódica de disolución del hierro está dada por:



El material anódico está en contacto con un medio acuoso, en el que las reacciones fundamentales son:



el pH del medio disminuye, debido a la producción de iones hidrógeno (H^+) y, también, mediante las reacciones secundarias siguientes:



Existen dos tipos de ánodos utilizados con corriente impresa (ICCP), según su comportamiento, ánodos grandes y ánodos dimensionalmente estables. Los primeros son de grafito o de hierro, su tamaño se reduce a medida que se disuelven. Los segundos son los fabricados con mezcla de óxidos de metal (MMO) titanio, platino y ánodos poliméricos, no cambian de dimensión a medida que se disuelven.

2.1.1 Polarización

La variación del potencial por el paso de una densidad de corriente (i) (A/m^2) se conoce como polarización. Una curva de polarización es la representación del potencial (E) (V) frente al logaritmo de la densidad de corriente ($\log(i)$). La diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila de corrosión. La densidad corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}), se define como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema. La Figura 1 muestra una curva de polarización obtenida utilizando acero al carbono en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N, a temperatura de 30 °C [10]. La Figura 1 incluye, también, el diagrama de Evans (línea discontinua sombreada) obtenido a partir de los resultados experimentales de la curva de polarización.

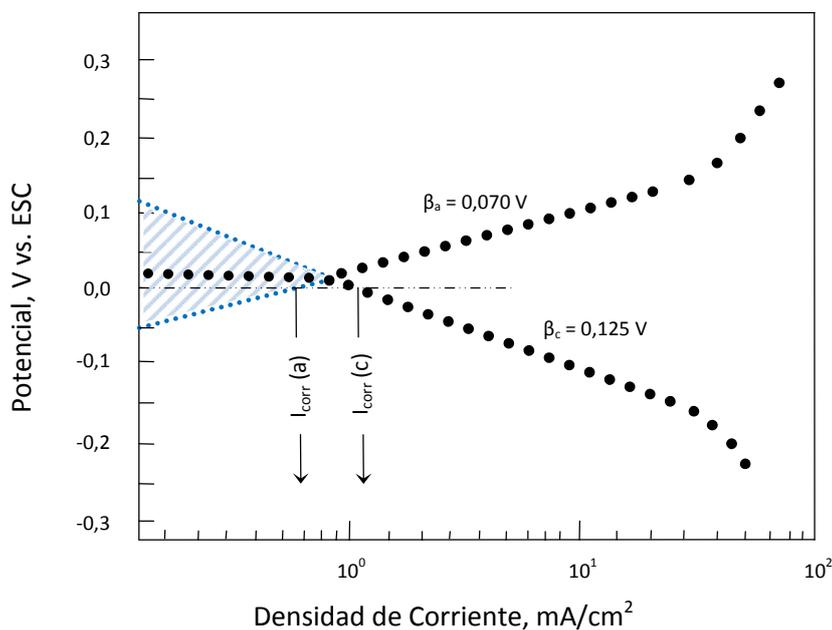


Figura 1. Curva de polarización del acero al carbono en ácido sulfúrico 1,0 N a 30 °C y diagrama de Evans (línea discontinua sombreada) [10].

El diagrama de Evans de la Figura 2 muestra el concepto de polarización de la pila de corrosión. Los potenciales en circuito abierto ($E_{c,oc}$) y ($E_{a,oc}$) son los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente. En el potencial en circuito abierto el único flujo de corriente es la corriente de intercambio (i_0). La i_0 es la cantidad de cargas que llegan o abandonan la superficie del electrodo, cuando éste alcanza el equilibrio dinámico. La i_0 depende de la reacción electroquímica, de la superficie del electrodo y del electrolito [10,11]. Cuanto mayor es el valor de i_0 más fácilmente se desarrolla la reacción electroquímica. El valor del $-\log(i_0)$ de la reacción de evolución de hidrógeno del acero en ácido clorhídrico (HCl) 0,01 N es 6,29 A/cm² y en hidróxido de sodio (NaOH) 0,01 N es 6,62 A/cm² [12].

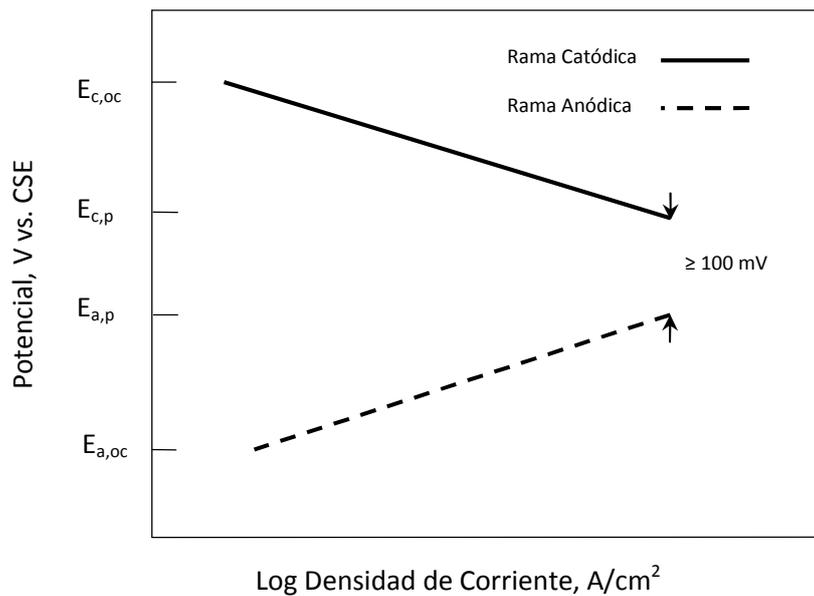


Figura 2. Diagrama de Evans concepto de polarización de una pila de corrosión. $E_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; E_{corr} es el potencial de corrosión; i_0 ($I_{corr,cp}$) es la densidad de corriente de intercambio; e i_{corr} (I_{corr}) es la densidad de corrosión.

2.1.2 Polarización de resistencia

La polarización de resistencia (η_{RE}) (V), también conocida como polarización óhmica (IR “drop in soil”), se origina en cualquier caída óhmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo, por la formación de capas de precipitados sobre la superficie del electrodo que dificultan en mayor o menor medida el paso de la corriente.

2.1.3 Polarización de activación

La polarización de activación (η_{AC}) (V) se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad determinada y es el resultado de la barrera de energía en la interfase estructura/electrólito. El fenómeno plantea una relación $E-i$ no lineal, de tipo semilogarítmico, $E-\log(i)$, descrito por John Tafel en 1906 como:

$$\eta_{AC} = \pm\beta\log(i) \quad (8)$$

donde β es la pendiente de Tafel (V), $+\beta$ es la pendiente anódica y $-\beta$ es la pendiente catódica, e i es la densidad de corriente (A/m^2). La β es positiva cuando el sentido de la corriente es del electrodo al electrólito y, contrariamente, la β es negativa cuando el sentido de la corriente es del electrólito al electrodo. La Figura 3 muestra la rama catódica de una curva de polarización controlada por activación (η_{AC}). Se observa que se define una i_0 de $1,0 \times 10^{-6} A/cm^2$ y una β de -120 mV (corriente del electrólito al electrodo). El valor de la pendiente de Tafel depende de la reacción electroquímica, de la superficie del electrodo y del electrólito. En la Tabla 4 se incluyen varios ejemplos del valor de la pendiente β [13], y en la Tabla 5 se incluyen varios ejemplos del valor de la corriente de intercambio (i_0) [12].

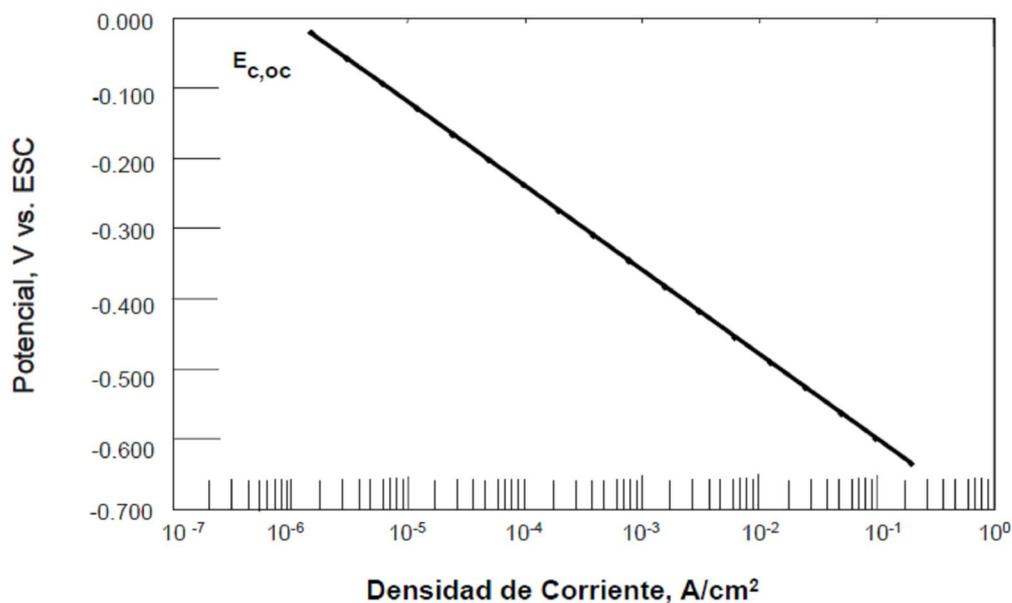


Figura 3. Curva de polarización catódica con control de activación (η_{AC}).

Tabla 4. Constante de Tafel (pendiente catódica) en la evolución de hidrógeno, a la temperatura de 20 °C [13].

Metal	Electrólito	β , mV
Níquel	0,01 N HCl	-910
Níquel	0,001 N NaOH	-103
Cobre	0,01 N HCl	-122
Cobre	0,02 N NaOH	-114
Hierro	0,01 N HCl	-118
Hierro	0,01 N NaOH	-117

Tabla 5. Densidad de corriente de intercambio (i_0) en la reacción de evolución de hidrógeno [12].

Metal	i_0 , A/cm ²	$\log(i_0)$, A/cm ²
Platino	8×10^{-4}	-3,1
Níquel	$6,3 \times 10^{-6}$	-5,2
Titanio	6×10^{-9}	-8,2
Plomo	1×10^{-12}	-12,0
Mercurio	5×10^{-13}	-12,3

2.1.4 Polarización de concentración

La polarización de concentración (η_{CO}) (V) es la variación del potencial de un electrodo debido a cambios de concentración en la inmediata vecindad del electrodo, motivados por el flujo de la corriente. La variación del potencial, así originada, se deduce de la ecuación de Nernst [11]:

$$\eta_{CO} = 2,3 \left(\frac{RT}{zF} \right) \log \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (9)$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), z es el número de electrones que intervienen en la reacción, F es la constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$), C_i y C_0 son, respectivamente, las concentraciones efectivas de las especies que participan en la reacción en la inmediata vecindad del electrodo y del electrolito. La Figura 4 muestra la influencia de la densidad de corriente límite de difusión (i_L) ($i_L = 3,1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) sobre la η_{CO} .

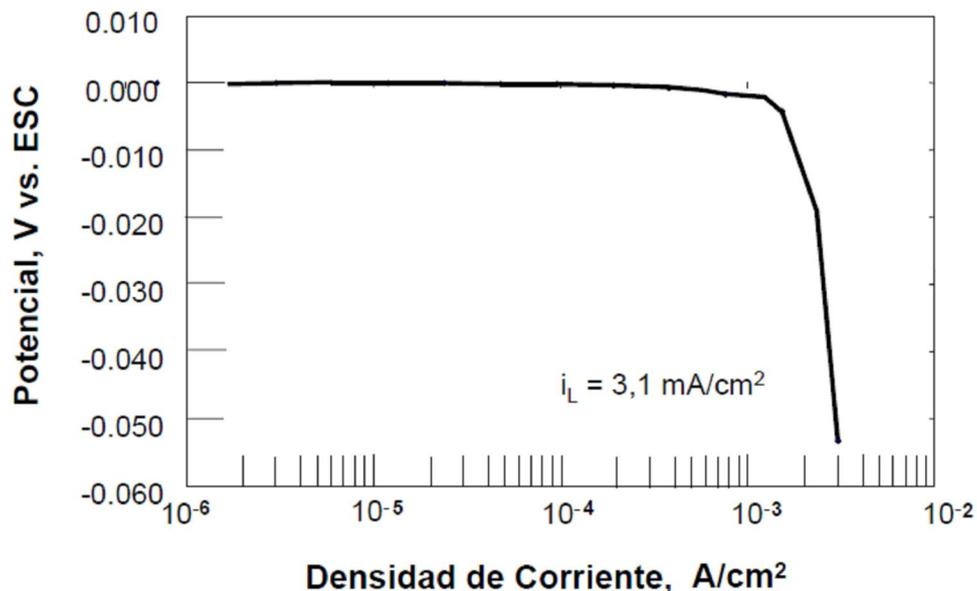


Figura 4. Curva de polarización catódica con control de concentración (η_{CO}), la intensidad límite de difusión (i_L) es $3,1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

Tiene interés analizar la situación en la que η_{AC} y η_{CO} actúan de forma combinada, la polarización total (η_{total}) es la suma de η_{AC} y η_{CO} ($\eta_{total}=\eta_{AC}+\eta_{CO}$). Si se aplica una densidad de corriente de protección (i_{cp}) a una estructura y suponiendo la existencia una sola reacción catódica, al principio la velocidad de reacción es relativamente lenta, los reactivos son abundantes y los productos de reacción se mueven con facilidad. Por tanto, la reacción catódica está controlada por activación (η_{AC}). Sin embargo, con el aumento de la densidad de corriente de protección (i_{cp}) aplicada, la velocidad de reacción continúa aumentando hasta que la disponibilidad de reactivos disminuye y los productos de reacción comienzan a precipitar. En esta situación, la polarización de concentración (η_{CO}) controla el proceso, y la corriente se aproxima a la i_L de difusión. La Figura 5 muestra el efecto combinado que se acaba de indicar η_{AC} y η_{CO} ($i_L=3,1\times 10^{-3}$ A/cm²).

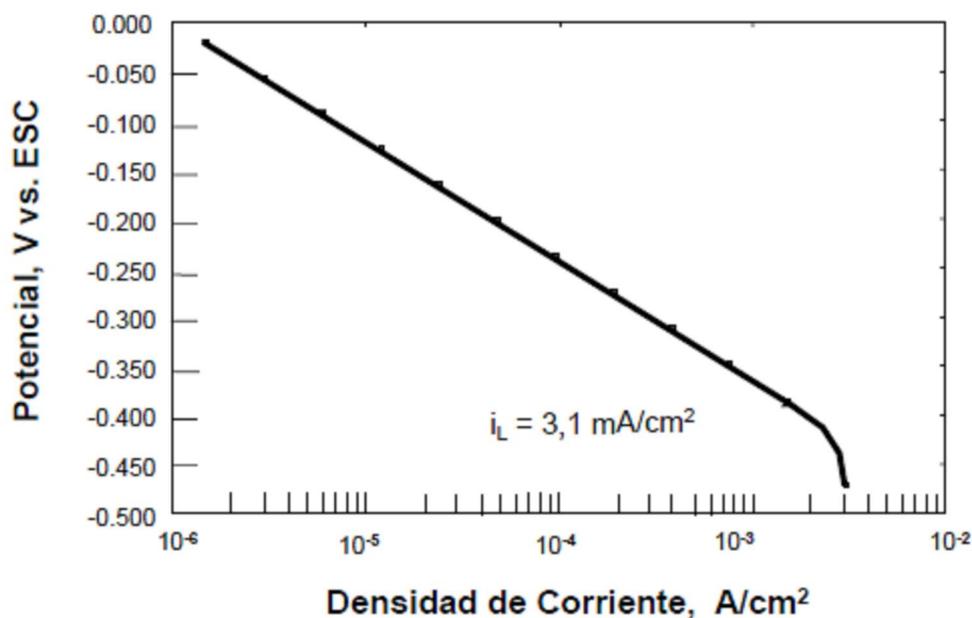


Figura 5. Curva de polarización catódica mostrando el efecto combinado de polarización de activación (η_{AC}) y de polarización de concentración (η_{CO}), la intensidad límite de difusión (i_L) es $3,1\times 10^{-3}$ A/cm².

2.1.5 Textura del terreno

La textura del terreno (tamaño de partícula) influye en la facilidad con la que los líquidos y gases penetran en dicho terreno. Las diferencias en la textura del terreno pueden generar pilas de aireación diferencial, en las que las zonas deficientes en oxígeno se comportan como ánodos.

2.1.6 Influencia del pH

La Figura 6 muestra el efecto del pH en la protección catódica (PC). Se observa un aplanamiento de la pendiente de la curva de polarización a medida que desciende el pH, lo que implica la necesidad de aumentar la densidad de corriente de protección (i_{cp}). Este aplanamiento de la pendiente se debe al aumento de la concentración de iones hidrógeno (H^+) ($H^+ + e^- \rightarrow H$). Los iones H^+ son reactivos catódicos. Por tanto, un descenso del pH aumenta la densidad de corriente y el resultado es un cambio a potenciales más nobles. El pH del terreno rara vez es neutro, esto se debe a la hidrólisis de sales, por ejemplo, carbonato de sodio (Na_2CO_3) o sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$). El sulfato de amonio, utilizado como fertilizante, tiende a disminuir el pH del terreno. El hormigón, con un pH próximo a 13, pasiva el acero de refuerzo y reduce la densidad de corriente de protección (i_{cp}) necesaria.

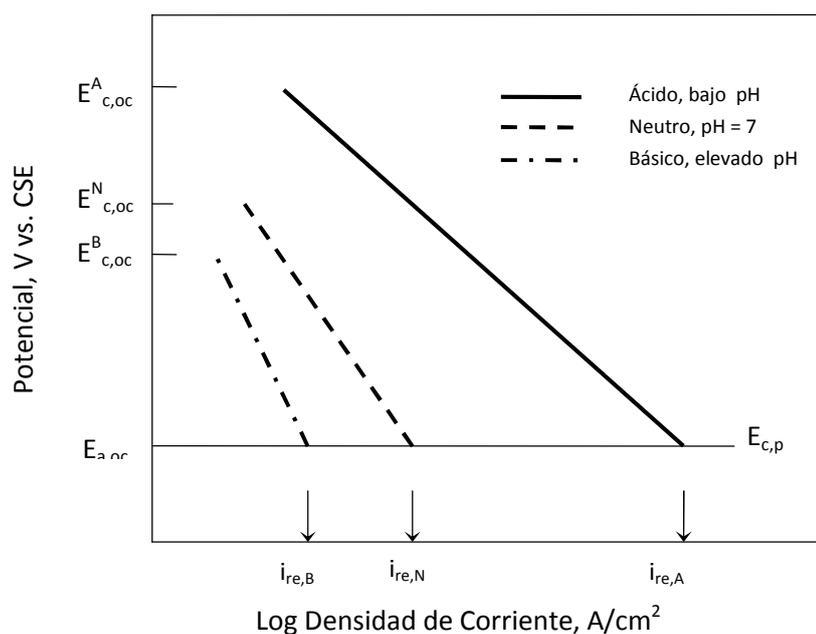


Figura 6. Diagrama de Evans mostrando el efecto del pH en la densidad de corriente. $E_{c,oc}^A$ es el potencial catódico en circuito abierto en medio ácido; $E_{c,oc}^N$ es el potencial catódico en circuito abierto en medio neutro; $E_{c,oc}^B$ es el potencial catódico en circuito abierto en medio básico; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; $E_{c,p}$ es el potencial de protección total; i_{reB} es la densidad de corriente en medio básico; i_{reN} es la densidad de corriente en medio neutro; e i_{reA} es la densidad de corriente en medio ácido.

2.1.7 Influencia de la temperatura

Un aumento de la temperatura tiene un efecto despolarizante, debido al aumento de la difusión de especies reducibles en las zonas catódicas, una disminución de la η_{CO} y un aumento de la densidad de corriente de protección (i_{cp}) requerida. El aumento de la temperatura acelera, también, la ionización lo que causa aumento de la conductividad del electrólito.

Debido a que el aumento de la temperatura añade energía al sistema, la barrera de energía de activación ($e^{-G/RT}$, donde G es la energía de activación, R la constante de los gases,

y T la temperatura absoluta) debe ser superada para que las reacciones tengan lugar. La velocidad de reacción impone el control de la reacción por activación (disminuye la pendiente de la curva de polarización). Estos parámetros conducen a una despolarización de la estructura y un aumento de la densidad de corriente de protección (i_{cp}) requerida, ver Figura 7. Contrariamente, en algunos casos, por ejemplo, en situaciones en que la concentración de oxígeno en el electrolito es masiva (es el factor controlante), a medida que la temperatura aumenta, la solubilidad del oxígeno en el agua disminuye y puede resultar en una disminución en la densidad de corriente de protección (i_{cp}) requerida.

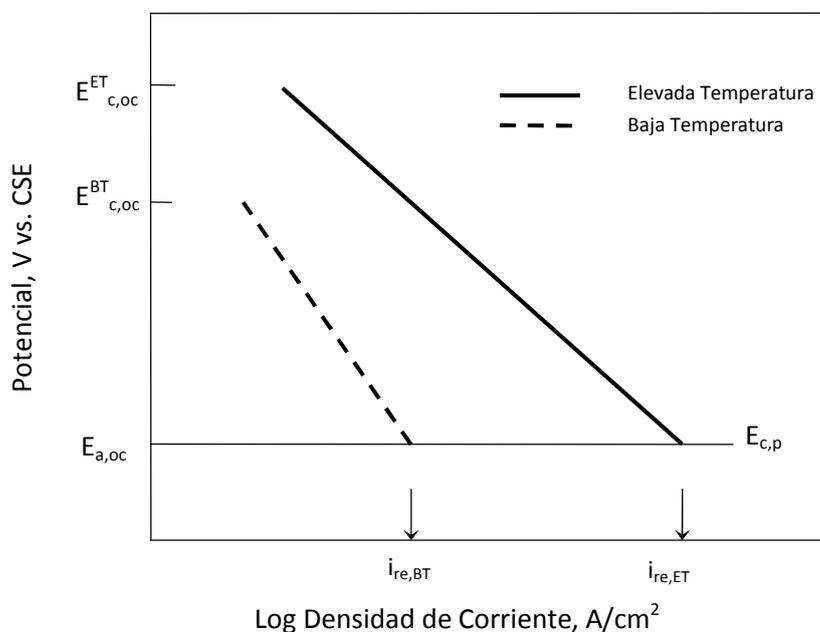


Figura 7. Diagrama de Evans mostrando el efecto de la temperatura en la densidad de corriente. $E_{c,oc}^{HT}$ es el potencial catódico en circuito abierto a elevada temperatura; $E_{c,oc}^{LT}$ es el potencial catódico en circuito abierto a baja temperatura; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; $E_{c,p}$ es el potencial de protección total; $i_{re,LT}$ es la densidad de corriente a baja temperatura; e $i_{re,HT}$ es la densidad de corriente a elevada temperatura.

2.1.8 Disponibilidad de oxígeno

El oxígeno junto con otros agentes oxidantes, son reactivos catódicos que originan un mayor requerimiento de densidad de corriente de protección (i_{cp}), como resultado aplanan la pendiente de la curva de polarización catódica. El oxígeno, por ejemplo, participa en la reacción de reducción catódica:



Con ello se reduce la polarización. Así, las estructuras enterradas en suelos bien aireados, como arena y grava, requieren mayor densidad de corriente de protección (i_{cp}) que las enterradas en suelos desaireados como la arcilla. Así mismo, la solubilidad del oxígeno en agua fría es mayor que en agua caliente, los medios de agua fría en contacto con el aire requieren mayor densidad de corriente de protección (i_{cp}) que los de agua caliente. La Figura 8 muestra una comparativa de las condiciones de funcionamiento de una estructura con protección catódica antes y después de añadir oxígeno al electrolito.

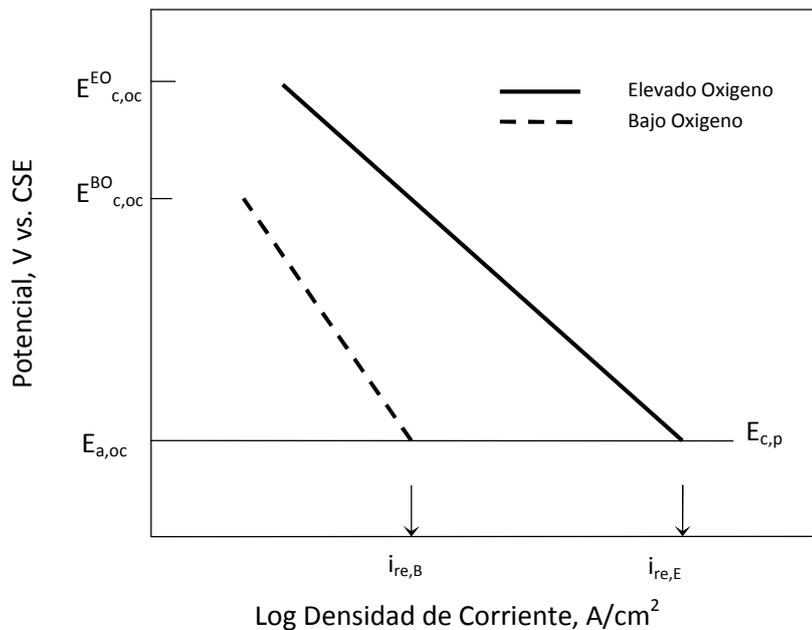


Figura 8. Diagrama de Evans mostrando el efecto del oxígeno en la densidad de corriente. $E_{c,oc}^{EO}$ es el potencial catódico en circuito abierto con elevado oxígeno; $E_{c,oc}^{BO}$ es el potencial catódico en circuito abierto con bajo oxígeno; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; $E_{c,p}$ es el potencial de protección total; $i_{re,LO}$ es la densidad de corriente con bajo oxígeno; e $i_{re,HO}$ es la densidad de corriente a elevado oxígeno.

2.1.9 Flujo de electrólito

Un aumento del flujo de electrólito origina un mayor requerimiento de densidad de corriente de protección (i_{cp}). Esto se debe, principalmente, a la mayor disponibilidad de especies reducibles en la superficie de la estructura, ver Figura 9. Esta situación es típica en estructuras como las hélices de un buque, muelles y estructuras mar afuera expuestas al flujo del agua o a las mareas, y en el interior de superficies de las cajas de condensadores. La necesidad de corriente de protección (i_{cp}) no es función lineal de la velocidad del flujo. Si el flujo es laminar, contrariamente a un régimen turbulento, los requisitos son menores, ver Figura 10. Por ejemplo, un buque en marcha requiere mayor densidad de corriente protección

(i_{cp}) que en reposo. De forma similar, la popa de un buque requiere mayor corriente de protección (i_{cp}) que la proa.

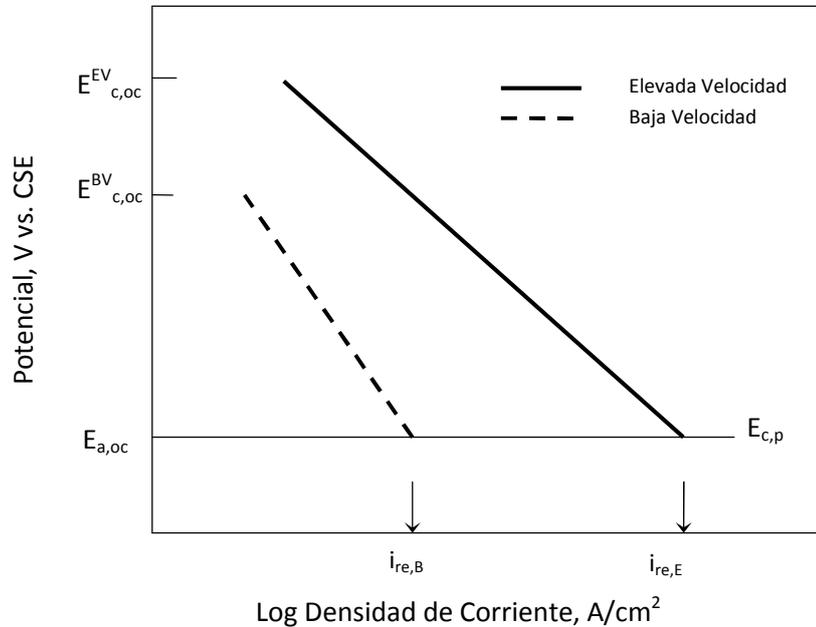


Figura 9. Diagrama de Evans mostrando el efecto del movimiento de electrolito en la densidad de corriente. $E_{c,oc}^{HV}$ es el potencial catódico en circuito abierto a elevada velocidad; $E_{c,oc}^{LV}$ es el potencial catódico en circuito abierto a baja velocidad; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; $E_{c,p}$ es el potencial de protección total; i_{reLV} es la densidad de corriente a baja velocidad; e i_{reHV} es la densidad de corriente a elevada velocidad.

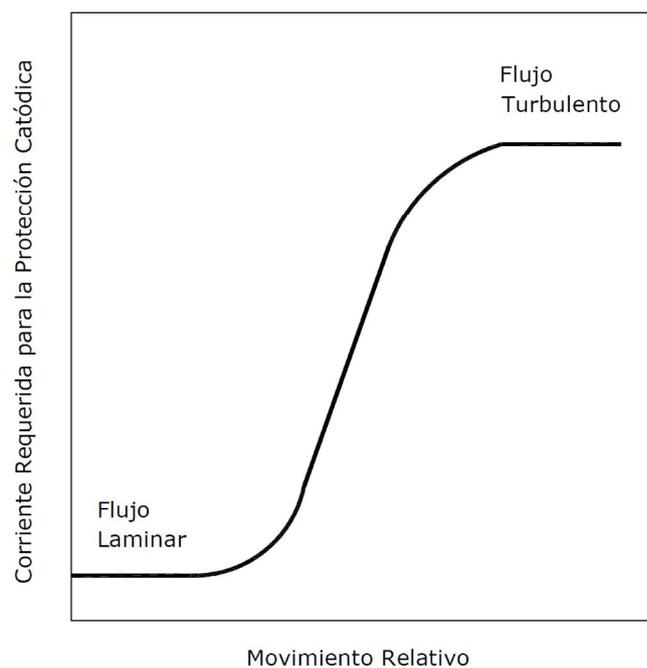


Figura 10. Efecto del flujo laminar y turbulento en la densidad de corriente.

2.1.10 Actividad microbiológica

La actividad microbiológica aumenta la corrosión de un metal de varias formas, la corrosión por las bacterias de los subproductos, la formación de pilas de aireación diferencial y la despolarización. En el caso de las bacterias sulfato reductoras (BSR), se han propuesto tres teorías para la despolarización: la eliminación de un producto de la reacción de hidrógeno, la producción de sulfuro de hierro (FeS), y las reacciones que implican fósforo [14–18]. La despolarización consiste en la extracción de hidrógeno a partir del cátodo, lo que aumenta la reacción anódica. La formación de sulfuro de hierro (FeS) elimina los iones hierro que, también, despolarizan el ánodo, ver Tabla 6. Los criterios habituales de protección catódica no se aplican cuando hay actividad microbiológica. Debido a la influencia de la despolarización ocasionada por las bacterias, el acero debe ser polarizado, como mínimo, a $-0,950$ mV vs. CSE (cobre-sulfato de cobre, Cu-CuSO₄). La arcilla y el limo denso promueven condiciones anaeróbicas que favorecen el desarrollo de ciertos microorganismos.

Tabla 6. Reacción asociadas a las bacterias sulfato reductoras (BSR).

Proceso	Reacción
Ionización del agua	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$
Corrosión	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (ánodo)
Formación hidrógeno atómico	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ (se adsorbe, cátodo)
Extracción de oxígeno	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (despolarización)
Proceso secundario	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}\downarrow$ (ánodo)
Proceso secundario	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ (ánodo)

2.1.11 Resistividad del terreno

En general, cuanta más alta es la resistividad del terreno (ρ_s), menor es la corrosividad de dicho terreno frente al acero al carbono. Si la ρ_s es $<0,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ se considera al terreno de muy elevada corrosividad frente al acero al carbono; si $0,9 < \rho_s < 5 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ severamente corrosivo; si $5 < \rho_s < 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ moderadamente corrosivo; si $10 < \rho_s < 20 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ ligeramente corrosivo; y si ρ_s es $>20 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ muy poco corrosivo [19].

Un procedimiento habitual de realizar medidas de resistividad (ρ) es utilizando el ‘método de las cuatro picas’, se clavan cuatro picas en el terreno, en línea recta y distanciadas unas de otras dos metros (2 m), se conectan al equipo medidor, que transforma la corriente continua en alterna para evitar procesos de polarización, y se hace pasar corriente entre las picas número 1 y número 4 y se mide la tensión entre las dos del centro (picas 2 y 3). El cociente entre la tensión medida y la corriente de paso es el valor de la resistividad (ρ), $\Omega \text{ cm}$.

Si la resistividad del terreno (ρ_s) ($\Omega \text{ cm}$) es uniforme y la resistencia de la estructura no es despreciable, la mayor densidad de corriente se produce en el punto más próximo de la estructura al ánodo. Contrariamente, la menor densidad de corriente se produce en el punto

más remoto de la estructura al ánodo. Sin embargo, la resistividad del terreno (ρ_S) es rara vez uniforme y cuando hay variaciones extremas de resistividad a lo largo de la estructura, la distribución de la corriente se ve afectada. La Figura 11 muestra un ejemplo en el que la resistividad de un embalse (ρ_{SW}) es mucho menor que la resistividad del terreno (ρ_S). Una cantidad desproporcionada de densidad corriente de protección (I_{SW}) sigue el camino del embalse, esto da lugar a una densidad de corriente mayor en la superficie de la estructura expuesta al embalse y una densidad de corriente menor en la superficie de la estructura restante. En estos casos extremos, en los que $\rho_S \gg \rho_{SW}$, se produce una mejor distribución de la densidad de corriente de protección (i_{cp}) mediante la instalación de un lecho de ánodos en el terreno de resistividad (ρ_S) más elevada.

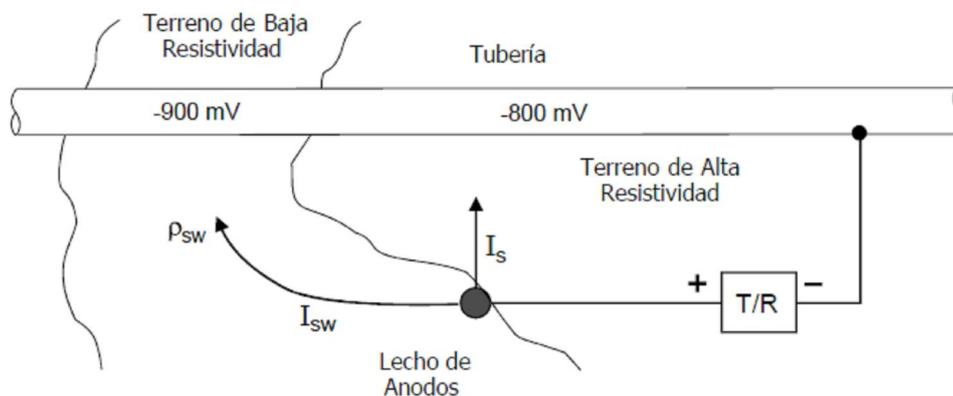


Figura 11. Influencia de la resistividad del terreno en definir el camino de la corriente.

Una variación similar de la ρ_S se produce debido a la estratificación del terreno y a la humedad. Por ejemplo, el encamisado del pozo esquematizado en la Figura 12, que atraviesa estratos de diferente resistividad, recibe una densidad de corriente de protección que no está distribuida de forma uniforme. La mayor densidad de corriente no se produce en la superficie

expuesta al medio de más baja resistividad, que en este caso es agua salada, debido a que la resistencia de la ruta de acceso es, también, función de la longitud del camino y de la superficie de la sección transversal. La proximidad relativa del ánodo al agua dulce y al barro, cada uno con similares resistividades, significa que las densidades de corriente son similares, diferenciándose en que los estratos de arcilla están más lejos del ánodo. La densidad de corriente sobre la estructura expuesta al terreno arenoso por encima del nivel freático puede que no sea elevada, a pesar de la proximidad del ánodo, debido a que el terreno arenoso tiene un contenido bajo de humedad y la resistividad es relativamente alta. Además, el terreno arenoso está razonablemente bien aireado, y su nivel de polarización es menor que para una densidad de corriente similar en la arcilla o en capas de agua dulce.

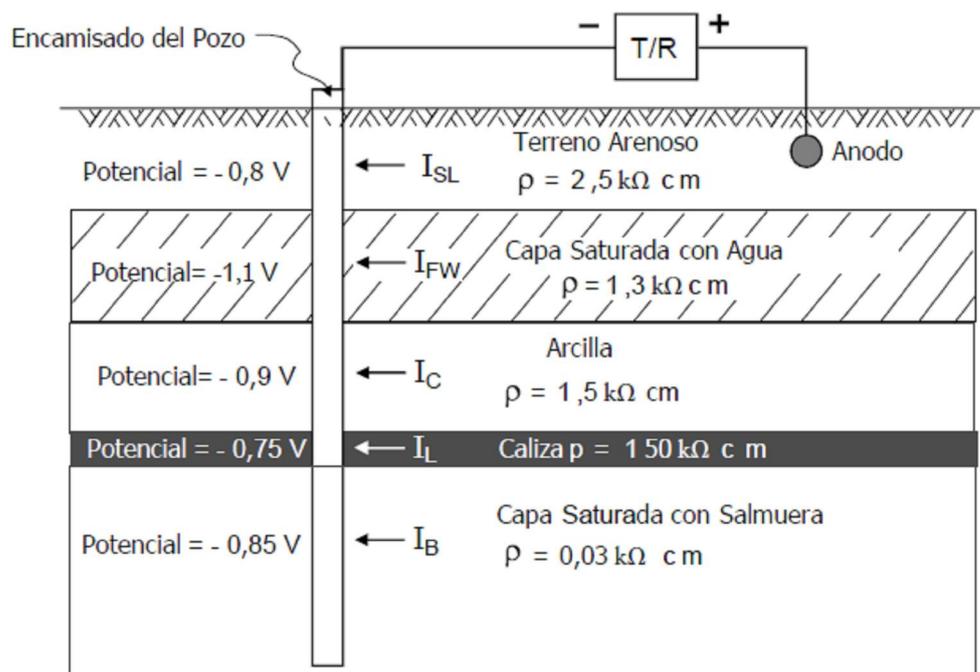


Figura 12. Distribución de la corriente en el encamisado de un pozo con diferentes resistividades.

La densidad de corriente en la capa de salmuera es tan grande como en el terreno arenoso con bajo contenido de humedad, debido a que la ruta de acceso de la corriente a través de la capa de piedra caliza es corta y la sección transversal es grande que resulta en una ruta de resistencia relativamente baja. El potencial de polarización es mayor en la capa de agua salada que en el terreno arenoso seco, debido a que el medio de la salmuera está relativamente desaireado. Cuando la densidad de corriente sobre la estructura en un electrólito de alta resistividad no es suficiente para una protección completa, la distribución de la corriente se puede mejorar mediante la instalación, adicional, de un lecho de ánodos de sacrificio. La colocación de los ánodos es, también, un factor crítico en la mejora de la distribución de la densidad de corriente de protección.

2.1.12 Revestimiento protector

Los primeros intentos para controlar la corrosión de estructuras metálicas se basan en la utilización de un revestimiento protector que aísla al metal del terreno circundante. Además, un revestimiento es efectivo si es un aislante eléctrico eficaz. Así, la mayoría de los sistemas de protección catódica en gasoductos utilizan revestimientos protectores. Un revestimiento, seleccionado y aplicado correctamente, proporciona la protección necesaria a la estructura a la que se aplica [20]. Por otra parte, la selección del mejor sistema de revestimiento y su correcta aplicación son parámetros importantes [21].

2.1.13 Densidad de corriente de protección

Cuando la cantidad de corriente de protección que fluye se ajusta adecuadamente, domina la descarga de corriente de corrosión de las zonas anódicas de la estructura, y se produce un flujo neto en esos puntos de la superficie de la estructura. Toda la superficie de la estructura actúa como cátodo y se reduce la velocidad de corrosión, ver Figura 13.

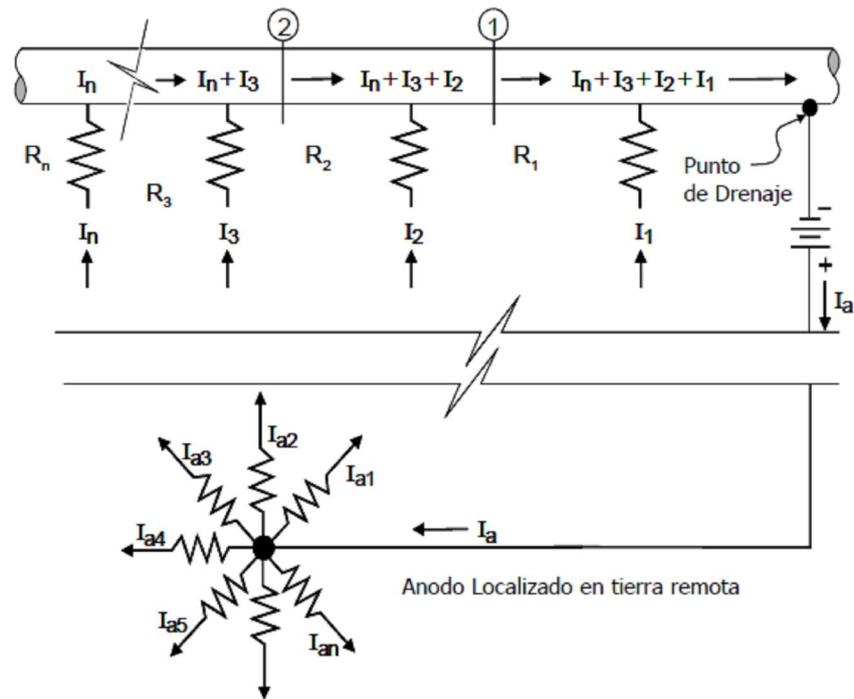


Figura 13. Distribución uniforme de la densidad de corriente de protección en un sistema de protección catódica.

Las reacciones más frecuentes en terrenos y aguas naturales son la reducción del oxígeno (Ecuación (10)) y el desprendimiento de hidrógeno (Ecuación (11)). En medios neutros o alcalinos, las reacciones son:

Reducción del oxígeno: Ecuación (10) ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$)

Reducción del agua: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (11)

Esta reacción, Ecuación (11), bajo determinadas condiciones, también, se puede producir en medio ácido, cuando la densidad de corriente es muy elevada.

En medios ácidos, las reacciones son:

Reducción del oxígeno: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (12)

Reducción del iones hidrógeno (H^+): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (13)

Esta reacción, Ecuación (13), tiene gran importancia en la corrosión de estructuras metálicas enterradas, debido a la acción de los microorganismos existentes en el suelo.

Dado que el potencial en condiciones de equilibrio de la reducción del oxígeno es más positivo (+1,228 V) que el potencial en condiciones de equilibrio de desprendimiento de hidrógeno (0,000 V), la reducción del oxígeno está favorecida termodinámicamente. Sin embargo, la i_0 se debe considerar. En condiciones de bajo pH, la i_0 de la evolución de hidrógeno es mucho mayor que la i_0 de la reducción del oxígeno, y esta situación cambia cuando el pH aumenta. Por tanto, el pH determina la reacción dominante debido a la cinética involucrada. Para un pH bajo en un medio aireado, la reacción de desprendimiento de hidrógeno predomina. Sin embargo, para un pH más alto, neutro o alcalino, en un medio aireado, la reducción del oxígeno es la reacción catódica dominante, hasta la i_L de difusión.

El aire suministra el oxígeno (20%) del proceso de reducción. Dado que la solubilidad del oxígeno en agua es relativamente baja y el oxígeno disuelto debe difundir a la superficie de la estructura, la i_L de la reducción del oxígeno se alcanza a valores relativamente bajos de densidad de corriente. Sin embargo, con los potenciales cada vez más negativos, la electrólisis del agua hace que la producción de hidrógeno gas sea posible, Ecuación (11). Esta reacción, al menos a nivel de laboratorio, es la reacción que controla la protección catódica de una estructura de acero y puede explicar el límite aparente de polarización de un potencial de aproximadamente $-1,150$ V vs. CSE, observado en estudios de campo.

2.1.14 Área superficial de la estructura

En un sistema en funcionamiento con una determinada densidad de corriente de protección (i_{cp}), el aumento de la superficie de la estructura tiene el efecto de reducir la densidad de corriente de protección (i_{cp}) sobre la estructura. En los parámetros considerados hasta ahora, se ha supuesto que la superficie de la estructura era constante y se ha representado la curva de polarización. Para estudiar la influencia de un cambio en la superficie de la estructura metálica sobre la polarización, es útil sustituir la densidad de

corriente (i) por la corriente total (I) en la ecuación de Tafel, Ecuación (8), para una β catódica:

$$\eta_{AC} = -\beta \log\left(\frac{I}{Ai_0}\right) \quad (14)$$

donde A es el área de la superficie de la estructura metálica; i_0 es la densidad de corriente de intercambio. Tomando logaritmos en el numerador y en el denominador, por separado, y multiplicando por β , se obtiene, $\eta_{AC} = -\beta \log(I) + \beta \log(Ai_0)$ y como el término de la derecha es constante ($k = \beta \log(Ai_0)$), para un caso determinado se obtiene:

$$\eta_{AC} = -\beta \log(I) + k \quad (15)$$

Se deduce que si la superficie de la estructura metálica es constante, la curva de polarización es idéntica a la de la Ecuación (8) en términos de densidad de corriente, con la curva desplazada en la dirección anódica (positiva) en una cuantía definida por el valor de la constante k . Sin embargo, si la superficie es mayor, el valor de k también aumenta. Por tanto, la curva de polarización cambia hacia arriba, dado que β e i_0 permanecen constantes. No obstante, puesto que la superficie ha aumentado, la corriente de intercambio total (I_0) también aumenta. Así, la curva de polarización cambia hacia arriba y hacia la derecha en un valor constante, ver Figura 14, lo que supone que la densidad de corriente de protección (i_{cp}) requerida es mayor.

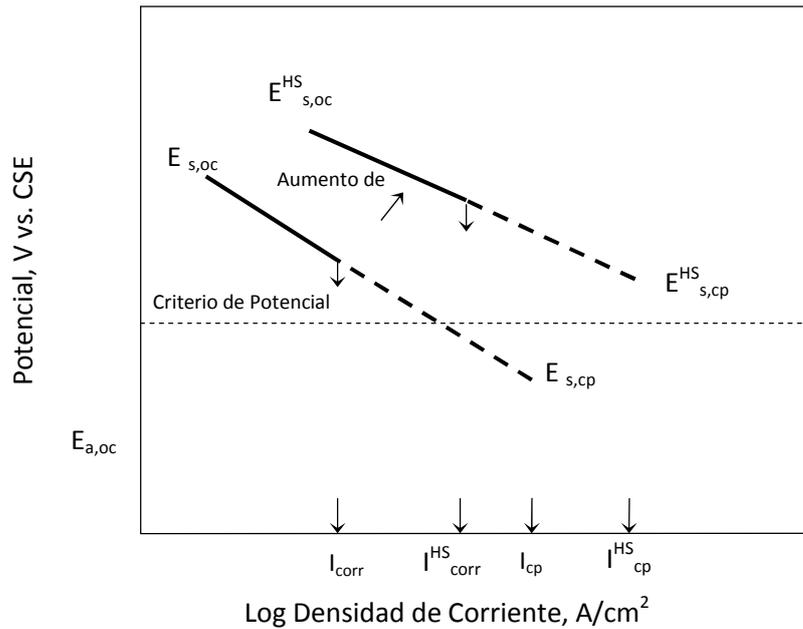


Figura 14. Diagrama de Evans mostrando la influencia de la superficie de la estructura en la densidad de corriente. $E_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto; $E_{s,oc}^{HS}$ es el potencial catódico en circuito abierto de una superficie mayor; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; $E_{c,p}$ es el potencial de protección total; i_{corr} es la densidad de corrosión; I_{corr} es la densidad de corrosión de una superficie mayor; I_{cp} es la densidad de corriente de protección; e i'_{corr} es la densidad de corriente de una superficie mayor.

2.1.15 Efecto del tiempo

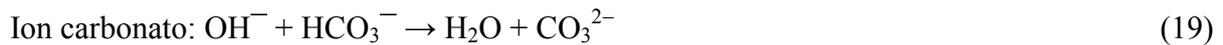
Un cambio en la interfase estructura/terreno relacionado con el tiempo, es la formación de capas calcáreas sobre la estructura. El carbonato de calcio (CaCO_3) y el hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) pueden precipitar sobre la superficie del acero, en terrenos en los que la protección catódica aumenta el pH. Los depósitos calcáreos aumentan la η_{CO} (polarización de concentración), al restringir el acceso de oxígeno a la superficie. Dicha restricción se debe, principalmente, a una disminución de la difusión a través de los depósitos calcáreos. Esto reduce la densidad de corriente para mantener la polarización adecuada. El diseño de un sistema de protección catódica en agua de mar, por lo general, debe tener en

cuenta la formación de éstos depósitos y suministrar la densidad de corriente de protección (i_{cp}) requerida.

El dióxido de carbono (CO_2) se disuelve en el agua de mar produciendo ácido carbónico (H_2CO_3), que se disocia en iones bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}):



El CO_2 actúa de forma natural amortiguando el cambio de pH en agua de mar. La adición de iones hidroxilo (OH^-) (debido a las reacciones catódicas) tiene como resultado la precipitación de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Hay factores, como la temperatura, que pueden influir en la precipitación de los depósitos calcáreos. El aumento de la temperatura aumenta la cantidad de precipitados.

2.2 INTERFERENCIAS EN PROTECCIÓN CATÓDICA

El término interferencia indica cualquier alteración de la densidad de corriente de protección (i_{cp}) motivada por una corriente de dispersión (I_s) [22–39]. Muchos sistemas eléctricos utilizan el terreno como medio conductor, bien para la transmisión principal de la energía eléctrica de protección o bien como tierra eléctrica. Otros sistemas, como los tranvías electrificados, antenas de comunicación, etcétera, pueden no estar adecuadamente aislados de la tierra. Así, cualquier sistema eléctrico en contacto con el terreno es una posible fuente de corriente de dispersión, que contamina el suelo eléctricamente, son las denominadas

corrientes erráticas, parásitas o vagabundas que con frecuencia producen problemas de corrosión en estructuras metálicas enterradas.

Un vez que se ha producido la fuga de corriente eléctrica y se canaliza, la zona por donde penetra es catódica, ésta tiende a retornar a la fuente de partida circulando por los senderos que le ofrecen menor resistencia de paso que la del propio terreno. Así, es previsible que sigan las tuberías metálicas enterradas, etc. que se encuentran próximas a los focos de emisión de las citadas corrientes.

El origen de las corrientes vagabundas es muy variado y va desde la simple rotura del cable conductor de la electricidad o fallo en su aislamiento, a un insuficiente dimensionamiento del circuito de retorno de la corriente. El resultado es siempre el mismo, la existencia de más de una toma de tierra en el circuito eléctrico, lo que provoca una derivación de corriente a través del medio en que se encuentra el conductor. Se origina un campo eléctrico con un gradiente de potencial que depende, entre otros factores, de la distancia al punto de salida de la corriente, de la resistividad del medio e intensidad de la corriente de fuga [40].

La Figura 15 muestra que la corriente que entra en el terreno, Punto A, tiene infinitos caminos para llegar al Punto B. La cantidad de corriente que viaja por un camino determinado es inversamente proporcional a la resistencia de dicho camino. Esto, sólo es posible en terrenos en los que los Puntos A y B están muy distanciados y la estructura no presenta resistencia lineal. Sin embargo, si la resistencia del terreno varía o la estructura tiene una resistencia lineal, los caminos tienen diferente resistencia. Así, un camino esta formado por la resistencia del terreno ($R_{i,e}$) y la resistencia de la estructura ($R_{i,p}$), ver Figura 16. La resistencia total (R_{total}) del camino es:

$$R_{total} = R_{i,e} + R_{i,p} \quad (22)$$

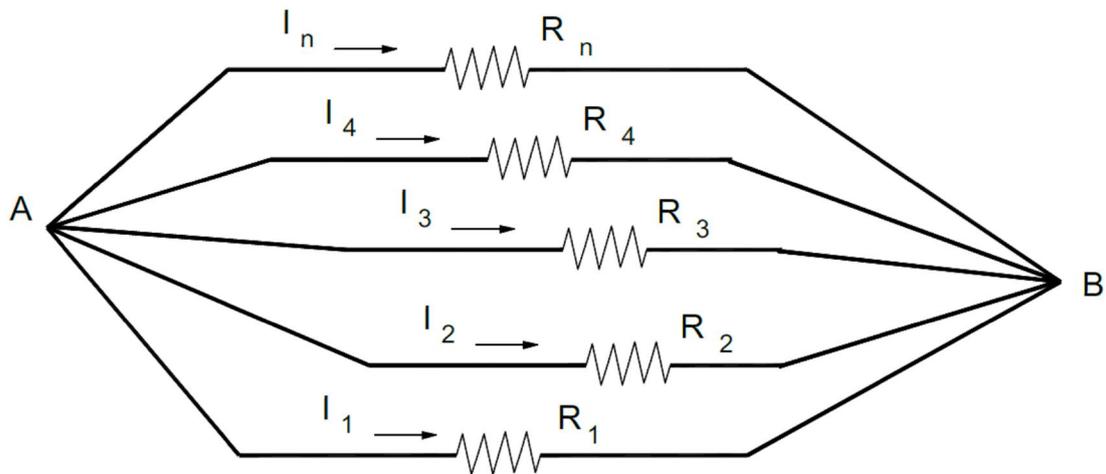


Figura 15. Circuito eléctrico equivalente (CEE) en paralelo mostrando los posibles caminos de la corriente.

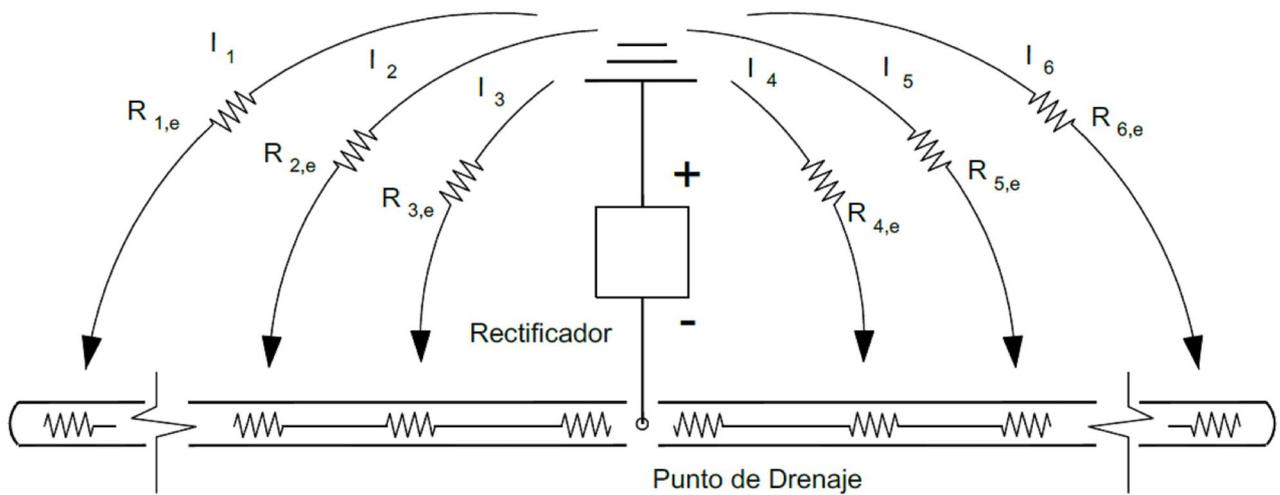


Figura 16. Posibles caminos de la corriente en una estructura con protección catódica.

Como la longitud de cada camino es diferente, la resistencia total de cada camino aumenta con la distancia al punto de descarga (drenaje). La cantidad de corriente (I_i) de cada camino es:

$$I_i = \left(\frac{R_{r,n}}{R_i} \right) I_t \quad (23)$$

donde

$$\frac{1}{R_{r,n}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \quad (24)$$

y

$$I_t = I_1 + I_2 + \dots + I_n \quad (25)$$

Si el terreno está estratificado y la resistividad de cada sección transversal es diferente, incluso caminos de igual longitud no tienen la misma resistencia, ver Figuras 17 y 18. En la geología del terreno estratificado, tanto vertical como horizontalmente, es habitual que la corriente en terrenos de baja resistividad (ρ_{baja}) sea mayor que en terrenos de resistividad alta (ρ_{alta}) o moderada (ρ_{moderada}). La estratificación se puede presentar, también, en terrenos con idéntica resistividad, pero con un contenido diferente de humedad. En los terrenos estratificados verticalmente, la resistencia del camino no es función solamente de la resistividad del terreno (ρ_s) sino que depende de la sección (A) transversal del terreno al camino que sigue la corriente:

$$R_{i,e} = \rho_s \frac{L}{A} \quad (26)$$

donde, como se ha indicado, $R_{i,e}$ es la resistencia del terreno (Ω), ρ_s es la resistividad del terreno ($\Omega \text{ m}$), L es la longitud del camino (m), y A es la sección transversal del terreno al camino (m^2).

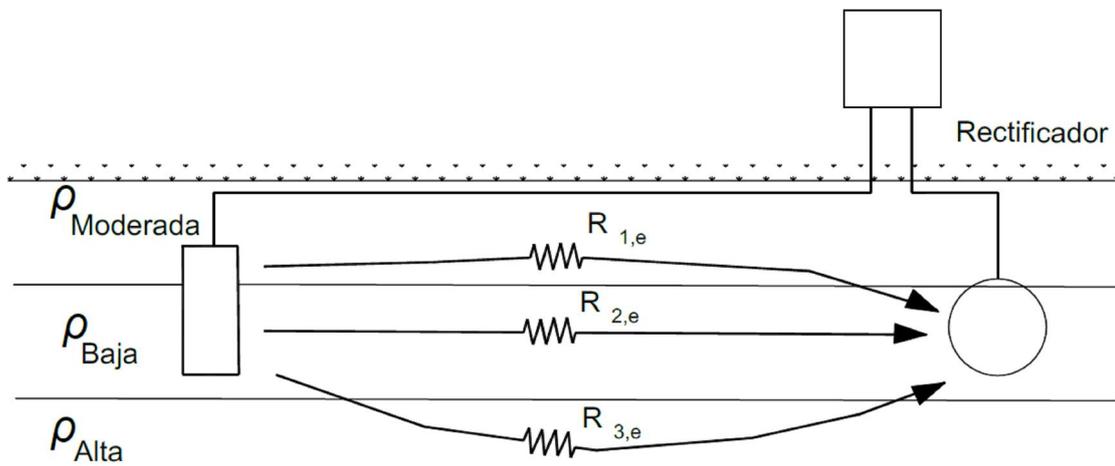


Figura 17. Posibles caminos paralelos en una estratificación vertical del terreno, con distintas resistividades, ρ_{baja} , $\rho_{moderada}$ y ρ_{alta} .

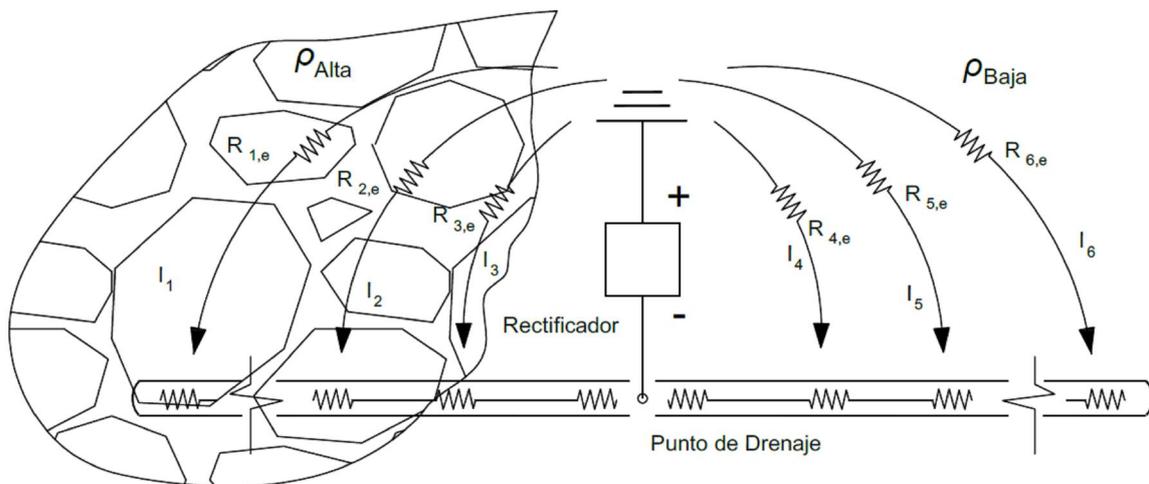


Figura 18. Posibles caminos paralelos en una estratificación horizontal del terreno.

Desde una fuente puntual de corriente, como un lecho de ánodos, el área de la sección transversal del terreno aumenta exponencialmente con la distancia a la fuente y, por tanto, la resistencia de cada camino no es lineal con la distancia a la fuente. La resistividad del terreno (ρ_s) suele ser del orden de 10^3 – $10^6 \Omega \text{ cm}$, mientras que la resistividad de un metal (ρ_m) es del orden de 10^{-5} – $10^{-6} \Omega \text{ cm}$. La relación entre ambas es: $(\rho_m/\rho_s)=(10^{-5}/10^3)=10^{-8}$, o bien es: $(\rho_m/\rho_s)=(10^{-6}/10^6)=10^{-12}$. Así, en un terreno de resistividad alta ($10^6 \Omega \text{ cm}$), una estructura metálica en dicho terreno con una sección transversal de superficie 10^{-2} m^2 es equivalente en resistencia a una sección transversal del terreno dada por la Ecuación (23). Así, una estructura metálica que tenga $0,01 \text{ m}^2$ de sección transversal es lo mismo que 10^{10} m^2 de sección transversal del terreno, si la resistividad de éste es $10^6 \Omega \text{ cm}$. Esto significa que cuando hay una estructura metálica presente, ésta se convierte en un camino muy atractivo para la corriente, lo que ocasiona una corriente de dispersión (I_s), ver Figura 19. La corriente de dispersión (I_s) llega a la estructura vecina y, si no hay camino para regresar, la corriente puede abandonar dicha estructura vecina en lugares remotos al punto de captación.

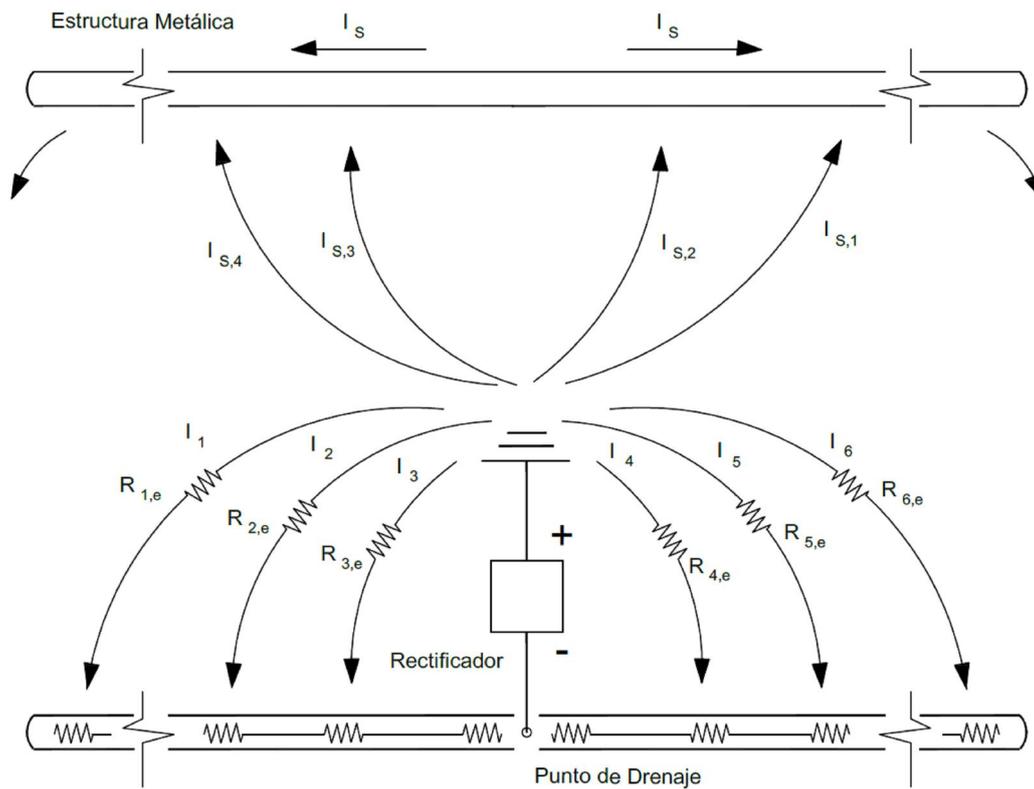


Figura 19. Caminos paralelos por los que puede circular la corriente de dispersión (I_s) en una estructura enterrada y protegida catódicamente.

La corriente suministrada por un ánodo, colocado verticalmente en el terreno, produce una caída óhmica (IR) en el terreno formando superficies equipotenciales perpendiculares a los caminos de la corriente. La proyección de cada superficie equipotencial sobre el terreno produce un perfil de caída de potencial ($V_{a,x}$) respecto a la distancia al ánodo, como muestra la Figura 20.

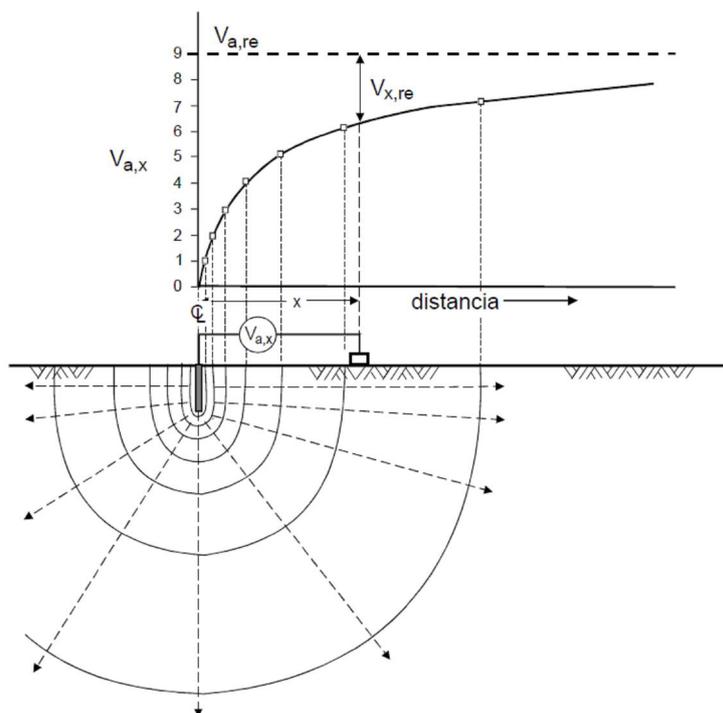


Figura 20. Variación del potencial frente a la distancia de un ánodo colocado verticalmente.

El aumento de potencial en el terreno, con respecto a tierra remota ($V_{x,re}$), se puede calcular mediante la expresión siguiente [41]:

$$V_{x,re} = \left(\frac{I\rho_s}{2\pi L} \right) \ln \left(\frac{L + \sqrt{L^2 + x^2}}{x} \right) \quad (27)$$

donde $V_{x,re}$ es el aumento de potencial en el terreno, con respecto a tierra remota, a una distancia (x) del ánodo, I es la corriente suministrada por el ánodo, ρ_s es la resistividad del terreno, y L es la longitud del ánodo. Por ejemplo, un ánodo de longitud 10 m, en un terreno con resistividad (ρ_s) de $3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$, una salida de corriente de 10 A y a 100 m de distancia, el aumento de potencial ($V_{x,re}$) es de 0,480 V. Este potencial es la fuerza electromotriz (FEM) que produce la corriente de dispersión en la estructura. Una caída óhmica (IR) similar tiene lugar en el terreno cerca de la tubería desnuda. La Figura 21 muestra el gradiente de potencial alrededor de una tubería protegida. La protección catódica (PC) se puede modelar mediante el

circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 22, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables, $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota.

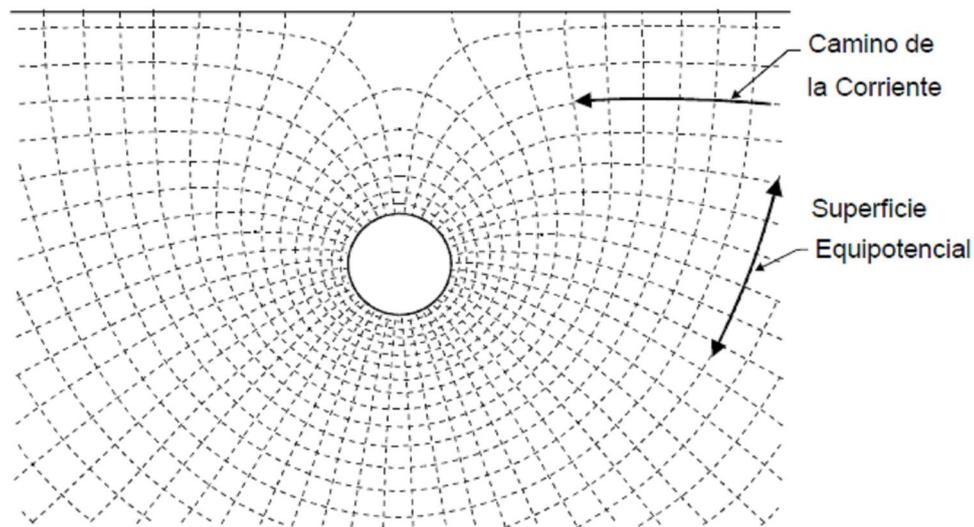


Figura 21. Gradiente del potencial de protección alrededor de una estructura protegida.

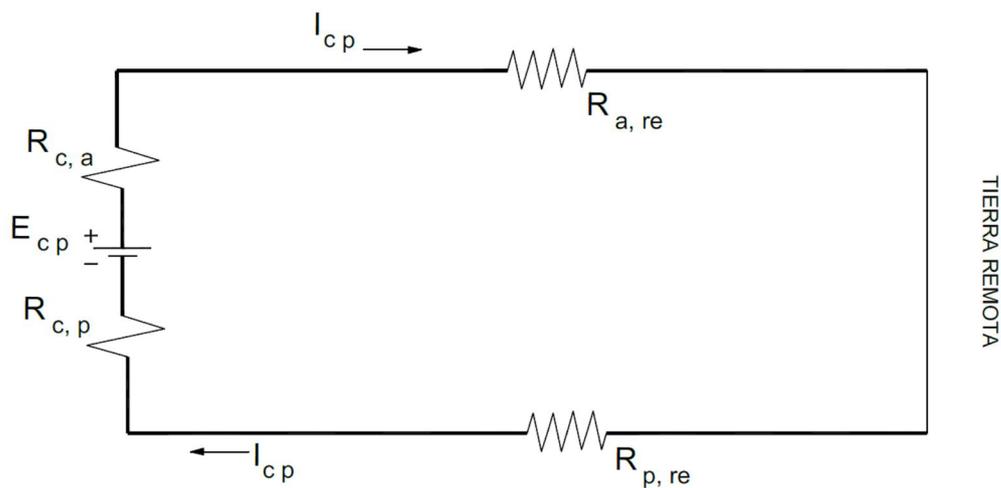


Figura 22. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar la protección catódica. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; y $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota.

Si la estructura metálica está enterrada, como indica la Figura 19, el gradiente de potencial anódico interfiere de tal manera que existe un camino paralelo por el que puede circular la corriente, ver el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 23, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables, $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota, $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota en el Punto A de captación, $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota, y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga (drenaje). La presencia de una estructura interferente ha introducido un camino paralelo, entre el modelo en el que la caída de potencial entre el Punto A y tierra remota, que se aplica a la estructura interferente. Esto reduce la resistencia global del ánodo a tierra remota y disminuye la densidad de corriente de protección, en el valor de la corriente de dispersión (I_s), ver Figura 23.

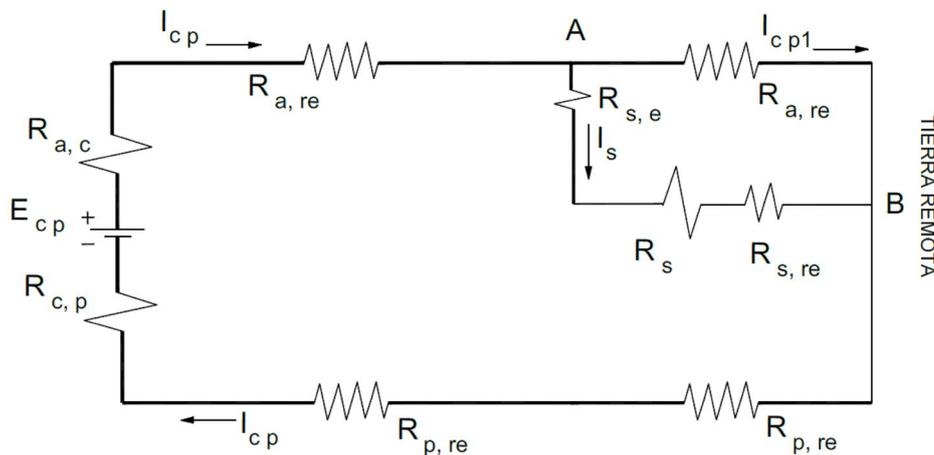


Figura 23. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar una interferencia en protección catódica. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota en el Punto A de captación; $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota; y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga (drenaje). I_{cp} es la corriente de protección; I'_{cp} es la corriente; e I_s es la corriente de dispersión.

Si la estructura interferente cruza, también, a la estructura como se indica en la Figura 24, la resistencia de la estructura interferente disminuye debido a la proximidad de ambas en el cruce. Esto se convierte en una mayor corriente de dispersión, porque la FEM entre los Puntos A y B es mayor, ver el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 25, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables, $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota, $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación, $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota, y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga (drenaje). Una estructura interferente está sujeta, también, a corrientes vagabundas, incluso si ella solamente interfiere con el gradiente de potencial, ver Figura 26, y el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 27, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables, $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota, $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación, $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota, y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga. En esta situación, la estructura adquiere corriente de dispersión desde tierra remota, Punto A, y la transporta hasta el punto de cruce, en el que la descarga a la estructura interferente. Esto significa que cualquier estructura protegida mediante corriente impresa puede causar interferencias en el cruce con esta estructura metálica. La magnitud de la corriente de dispersión es directamente proporcional a la resistencia al voltaje entre el punto de captación y el punto de descarga e inversamente proporcional a la resistencia del camino que recorre.

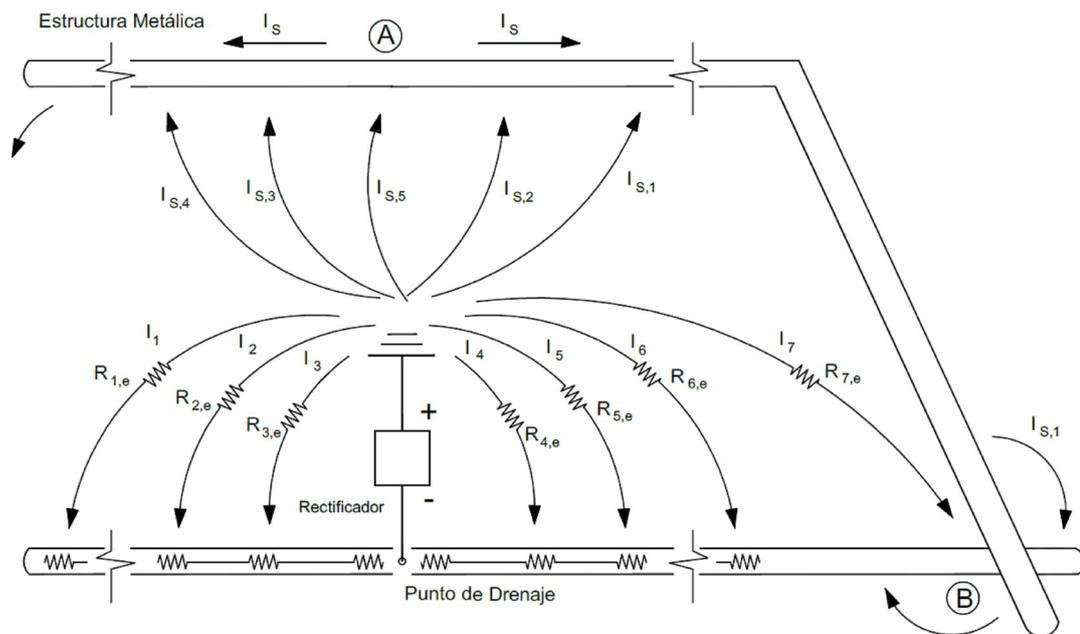


Figura 24. Estructura metálica afectada por la corriente de dispersión por interceptar potenciales anódicos y catódicos.

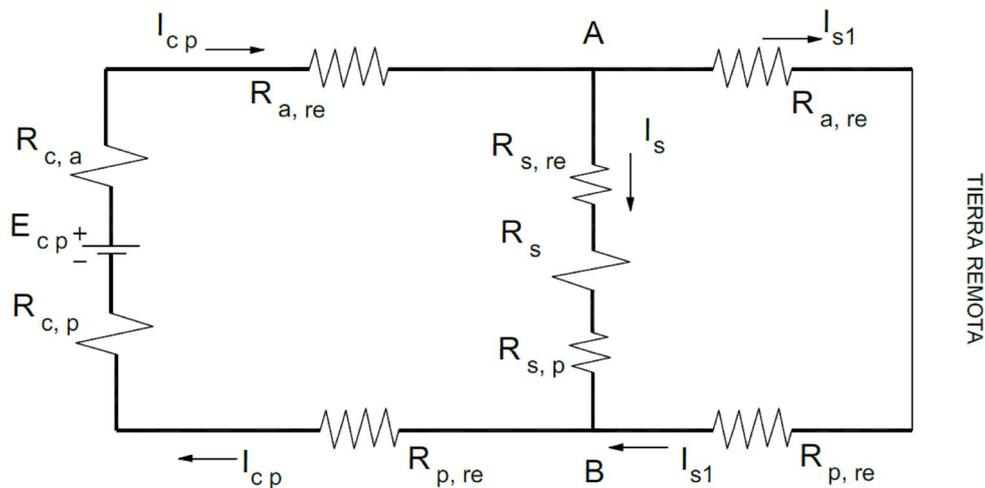


Figura 25. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar una estructura afectada por la corriente de dispersión al interceptar potenciales anódicos y catódicos. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación; $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota; y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga (drenaje).

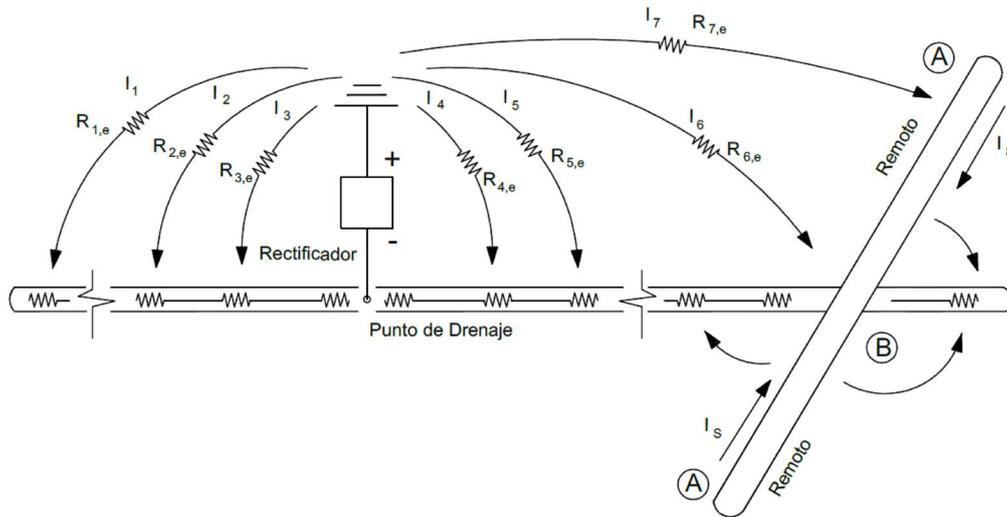


Figura 26. Estructura metálica afectada por la corriente de dispersión por interceptar potenciales catódicos.

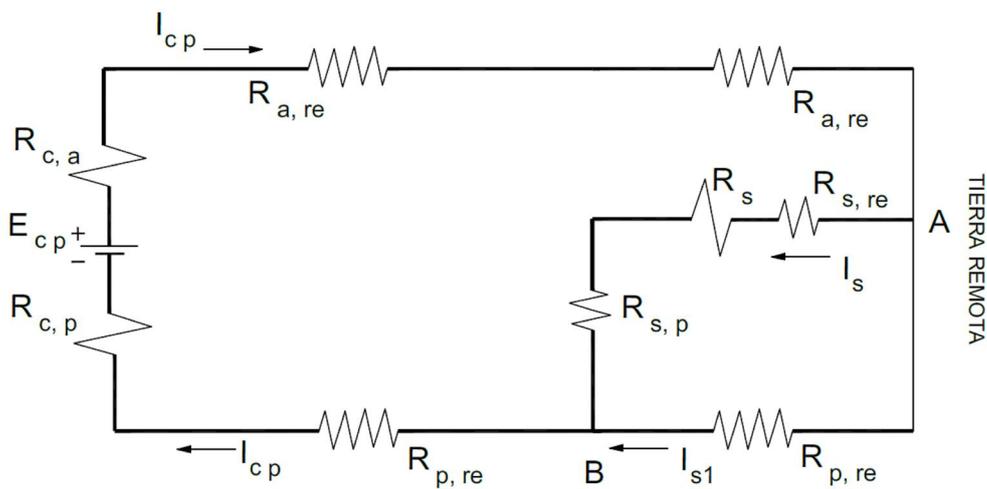


Figura 27. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar una estructura metálica afectada por corriente de dispersión al interceptar potenciales catódicos. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación; $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota; y R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga (drenaje).

2.2.1 Detección de la corriente de dispersión

Si el potencial del rectificador/transformador (R/T) se desconecta cíclicamente y se llevan a cabo medidas de potencial en la estructura interferente, de izquierda a derecha aparece un perfil de potencial respecto a la distancia, como el que se muestra en la Figura 28. El Punto A representa la localización de la estructura en un lugar opuesto a la localización del lecho de ánodos, y el Punto B es el punto de cruce de las tuberías. Si la corriente está en el periodo potencial-on hay un aumento electronegativo ($-\Delta E$) en el punto donde se capta la corriente y un incremento positivo ($+\Delta E$) en el punto en que se descarga la corriente.

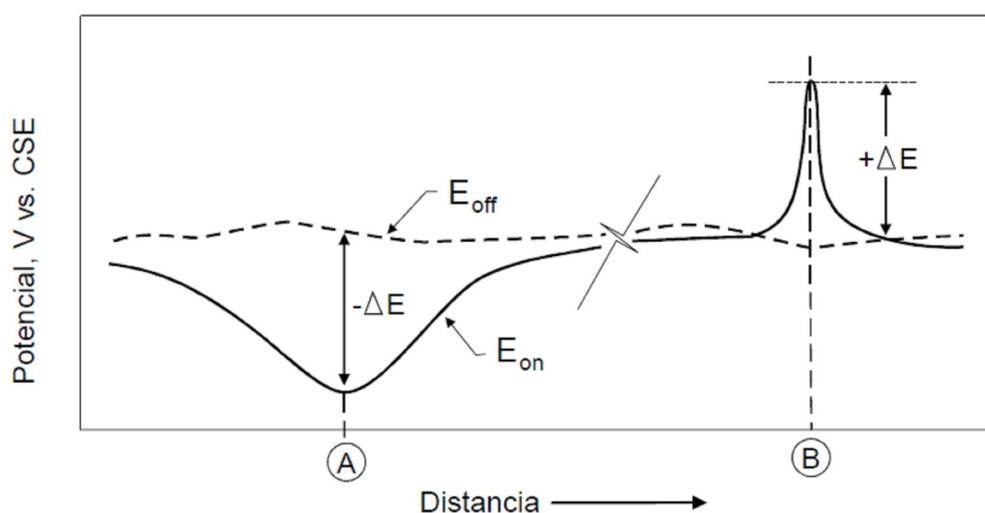


Figura 28. Perfil de potencial de una estructura que intercepta gradientes anódicos y catódicos de voltaje con una fuente de interrupción de corriente.

Los cambios de corriente se detectan midiendo la caída óhmica (IR) en el terreno adyacente a la estructura y a lo largo de la estructura con la fuente de corriente de dispersión en el potencial-off cíclicamente. Por tanto, hay un cambio en la caída de potencial en el terreno ($V_{e,g}$) en los Puntos A y B, debido a la corriente de dispersión (I_s), ver Figura 27. En el Punto A el $\Delta V_{e,g}$ es positivo, ya que la corriente va hacia la estructura, y en el Punto B el $\Delta V_{e,g}$ es negativo, indicando que la corriente sale de ella, ver Figura 28.

2.2.2 Efecto de la corriente de dispersión en el punto de captación de la corriente

En el punto de captación de corriente el $\Delta V_{e,g}$ negativo resulta en una polarización catódica. Así, si la estructura es de acero tiene un efecto beneficioso porque la estructura recibe sobreprotección catódica. Si la estructura está revestida y, además, tiene su propio sistema de protección catódica (PC), este potencial adicional puede ocasionar la formación de ampollas en el revestimiento, originado un aumento de presión debido a un proceso osmótico [42].

Si la estructura interferente es de un metal anfótero (aluminio, zinc o plomo), el elevado pH que se desarrolla en la interfase estructura/terreno puede provocar corrosión. El aluminio es especialmente sensible a la acción del pH. Se utiliza, frecuentemente, en los sistemas enterrados de riego, distribución de gas en zonas rurales, tuberías de distribución de conductores, y como revestimiento en los cables en sistemas de comunicación. Se recomienda el criterio del potencial polarizado en el que el valor sea de $-0,950$ V vs. CSE o inferior para minimizar la formación de hidrógeno.

2.2.3 Efecto de la corriente de dispersión a lo largo de la estructura

En general, la corriente de dispersión en una estructura metálica no causa problemas en los puntos de captación y descarga (drenaje), a menos que estos sean bastante considerables o que la estructura no tenga continuidad eléctrica.

2.2.4 Efecto de la corriente de dispersión en el punto de descarga de la corriente

Se debe tener especial precaución al identificar el punto de descarga de la corriente, porque es el lugar en el que hay mayor probabilidad de que la corriente produzca deterioro en la estructura metálica. Si la corriente se transfiere desde la estructura metálica al terreno, se debe hacer mediante una reacción química de oxidación que convierte la corriente electrónica

en corriente iónica. Por ejemplo, en el acero la reacción de oxidación es la Ecuación (1). La corriente de dispersión puede no producir daño si la estructura recibe protección catódica, como en la Figura 29, donde I_{cp} es la corriente de protección catódica e I_s es la corriente de dispersión.

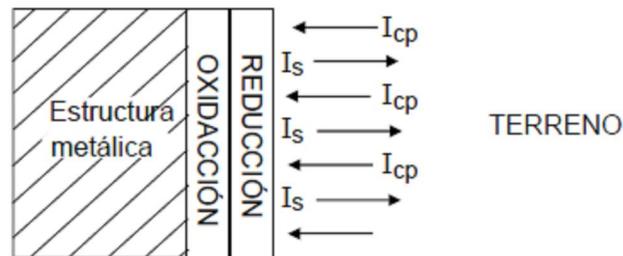


Figura 29. Descarga de corriente de un metal con protección catódica (I_{cp}) a tierra (I_s) en un proceso de oxidación.

La corriente de protección catódica (I_{cp}) se transfiere a través de la interfase estructura/terreno mediante una reacción de reducción que produce iones hidroxilo (OH^-) en las dos reacciones, Ecuaciones (10) y (11). En presencia de una concentración elevada de iones OH^- , la posible reacción de oxidación es la indicada en la Ecuación (10) ($4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$).

Esta última reacción, Ecuación (10), no ocasiona consumo de electrones y, por tanto, no produce corrosión. Lo que justifica que el potencial polarizado en la interfase estructura/terreno no sea más electropositivo que el del criterio del potencial polarizado ($-0,850 \text{ V vs. CSE}$), no se produce corrosión. Si el metal está pasivo o es un metal relativamente inerte, como la mayoría de materiales anódicos (por ejemplo, mezcla de óxidos de metal, MMO) utilizados en corriente impresa (ICCP), no toda la corriente de dispersión (I_s) se tiene que transferir mediante la reacción de corrosión. Si la corriente de dispersión polariza

la superficie del material metálico electropositivamente a la línea (b) de oxígeno en el diagrama de Pourbaix, ver Figura 30 [9]. Es probable la hidrólisis del agua, Ecuación (2). Esta reacción ocasiona un pH ácido, debido a la generación de iones hidrógeno (H^+).

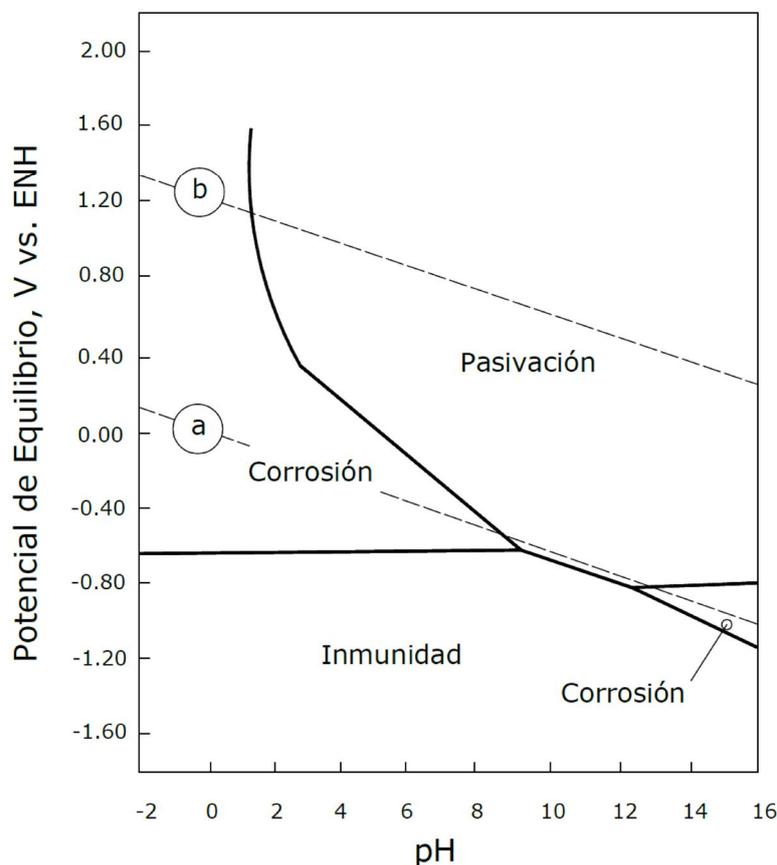


Figura 30. Diagrama de Pourbaix (E de equilibrio vs. pH) con las condiciones termodinámicas de corrosión, inmunidad y pasivación del hierro [9].

2.2.5 Mitigación de una interferencia en protección catódica

Existen varios métodos para mitigar el efecto perjudicial de la corriente de dispersión (I_s) en un sistema de protección catódica (PC), entre ellos cabe destacar los siguientes: (1) eliminar la fuente o reducir la salida de corriente; (2) aislar eléctricamente la estructura metálica de la fuente interferente; (3) enterrar apantallando metálicamente el punto de toma de corriente de dispersión en la estructura; (4) instalar protección catódica (PC) adicional en

los puntos en los que hay interferencia con los puntos de descarga de la corriente; (5) instalar un sistema de corriente impresa (ICCP) en la estructura afectada en el punto de descarga de la corriente de dispersión; (6) unir eléctricamente las estructuras interferida e interferente; y (7) aplicar un revestimiento protector. A continuación se describen estos siete métodos.

(1) Eliminar la fuente o reducir la salida de corriente. Si la interferencia la origina, principalmente, la proximidad de la estructura interferida al lecho de ánodos de la estructura interferente, puede que no sea necesario eliminar la fuente de corriente, sino solamente reducir la salida de corriente o reubicar el lecho de ánodos. La Ecuación (27) se puede utilizar para determinar la influencia de un lecho de ánodos en una estructura vecina. Nótese, que el aumento de potencial a una distancia (x) del lecho de ánodos es un porcentaje del total incluyendo la caída óhmica (IR) con respecto a tierra remota ($V_{gb, re}$), $(V_{x, re}/V_{gb, re}) \times 100$. Solo es función de la geometría del lecho de ánodos (de su longitud, L) ya que la corriente de salida y la resistividad del terreno (ρ_s) son constantes.

(2) Aislar eléctricamente la estructura metálica de la fuente interferente. La instalación de un elemento aislante como agente reductor de la corriente de dispersión (I_s) es una forma de aumentar la resistencia longitudinal (R_s) de la estructura interferida, mediante la disminución de la corriente de dispersión (I_s), ver Figura 19. Esto rara vez es adecuado como método único. La corriente de dispersión se reduce, y una menor cantidad de corriente pasa por los elementos aislantes, creando diversos puntos de interferencia. En consecuencia, es necesaria una mayor protección catódica en cada junta aislante para compensar el valor residual de la corriente de dispersión.

(3) Enterrar apantallando metálicamente el punto de toma de corriente de dispersión en la estructura. El objetivo de enterrar un conductor metálico es el de interceptar la corriente de dispersión (I_s) y así ofrecer una alternativa de menor resistencia al paso de la corriente I_s . Al conectar dicha pantalla, que puede ser un cable desnudo, tubería, etc. al terminal negativo

del rectificador/transformador (R/T), como se muestra en la Figura 31 y modelado por el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 32, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables, $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota, $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación, $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota, R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga, $R_{sh,e}$ es la resistencia a tierra del cable apantallado, y R_{sh} es la resistencia longitudinal del cable de apantallamiento.

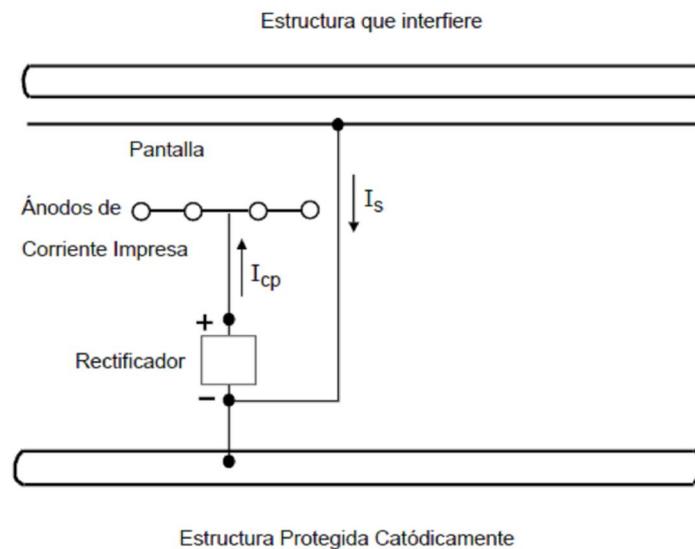


Figura 31. Utilización de un cable enterrado para mitigar la corriente de dispersión.

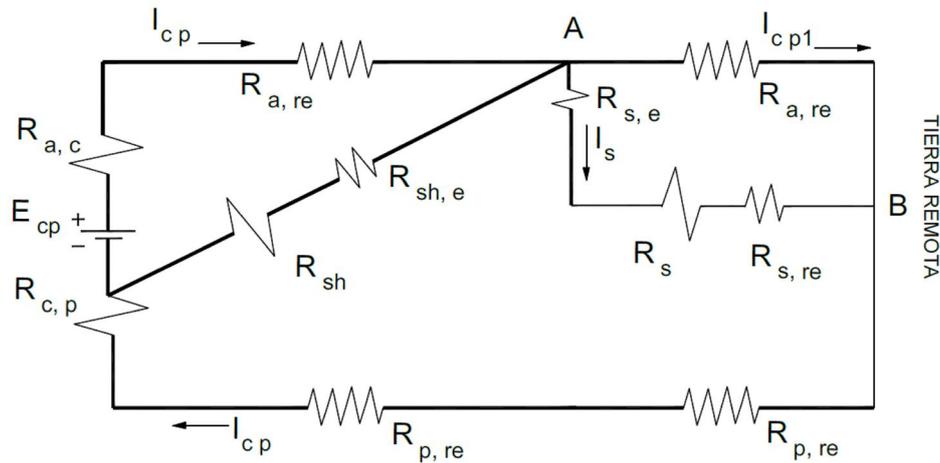


Figura 32. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar la pantalla de mitigación de la corriente de dispersión mediante la conexión al negativo del rectificador/transformador (R/T) en un ejemplo de aplicación de protección catódica. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación; $R_{s,re}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota; R_s es la resistencia longitudinal entre los puntos de entrada y de descarga; $R_{sh,e}$ es la resistencia a tierra del cable apantallado; y R_{sh} es la resistencia longitudinal del cable de apantallamiento.

(4) Instalar protección catódica (PC) adicional en los puntos en los que hay interferencia con los puntos de descarga de la corriente. Si el punto de descarga de la corriente de dispersión está muy localizado, como es el caso del cruce con la estructura que genera la interferencia, y el total de la corriente de dispersión es menor de 1 A, la colocación de un lecho de ánodos de sacrificio, como el mostrado en la Figura 33, es una alternativa. Si la estructura interferida se protege mediante un revestimiento en el punto de cruce, la resistencia del camino ($R_{a,p}$) en los ánodos galvánicos es menor que $R_{s1,p}$, como se ha modelado en el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 34, donde $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las

resistencias de los cables, $R_{a, re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota, $R_{p, re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota, $R_{a, p}$ es la resistencia de los ánodos a la estructura que genera la corriente de dispersión, E_g es la fuerza electromotriz (FEM) del ánodo de sacrificio, $R_{s, e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación, y $R_{s, p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota. $I_{cp, g}$ es la corriente anódica. Aunque puede existir todavía una corriente residual de dispersión (I_s''), la corriente total de protección ($\sum I_{cp}$) es mayor, lo que evita el problema causado por la interferencia.

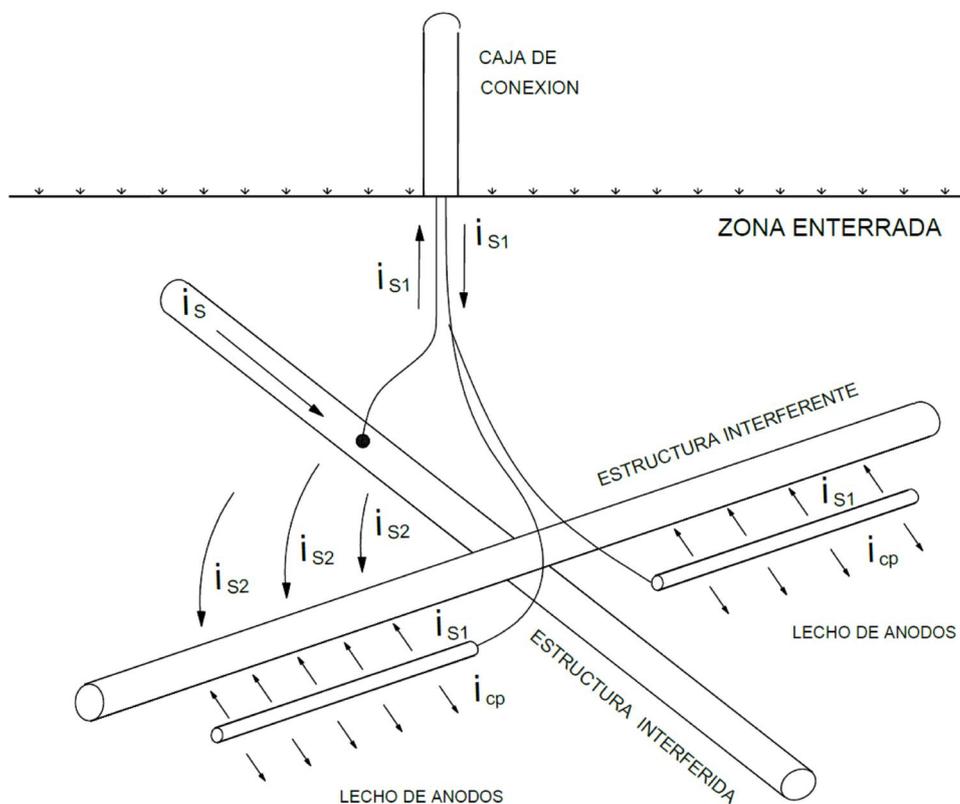


Figura 33. Mitigación de la corriente de dispersión con la instalación de un lecho de ánodos de sacrificio.

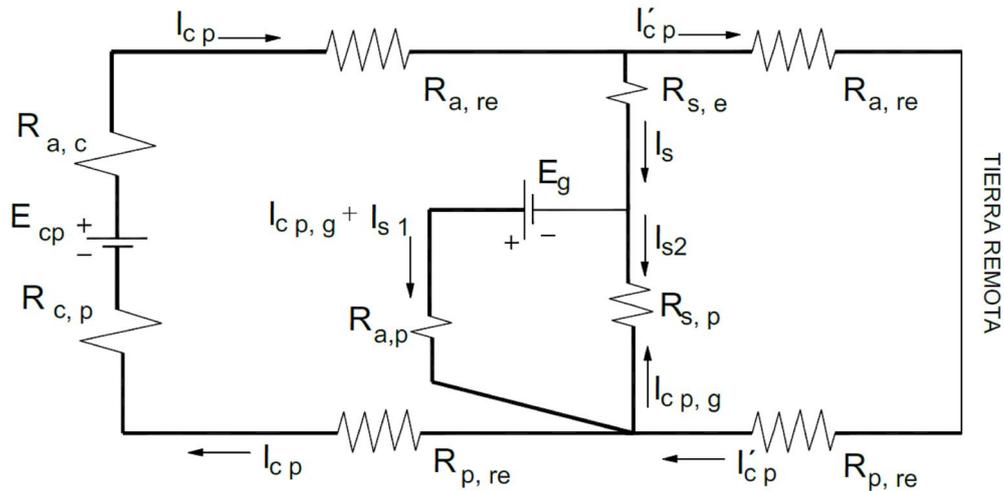


Figura 34. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar la mitigación de corriente de dispersión con ánodos de sacrificio. $R_{a,c}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; $R_{a,p}$ es la resistencia de los ánodos a la estructura que genera la corriente de dispersión; E_g es la fuerza electromotriz (FEM) del ánodo de sacrificio; $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación; y $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota.

Se debería indicar que la situación ideal es la que contiene los ánodos de sacrificio distribuidos a lo largo de la estructura interferente, para minimizar la resistencia $R_{a,p}$ y para que la corriente de dispersión (I_s) sea un alto porcentaje de la corriente total de dispersión ($I_{s,t}$). Al diseñar el sistema de protección catódica (PC), la vida de los ánodos de sacrificio debe tener en cuenta el consumo adicional por la componente de corriente de dispersión (I_s). Este método presenta varias ventajas: (a) la estructura interferida puede mantener la independencia de la protección catódica (PC); (b) la corriente de los ánodos de sacrificio eleva el nivel de protección en los puntos de cruce; y (c) los requerimientos de mantenimiento son bajos, comparados con la unión directa. La desventaja del método es que

es relativamente caro, comparado con la unión directa, y la capacidad de eliminación de las interferencias es limitada.

(5) Instalar un sistema de corriente impresa (ICCP) en la estructura afectada en el punto de descarga de la corriente de dispersión. La situación de la corriente de dispersión mostrada en la Figura 19 resulta típica en el perfil del potencial a lo largo de la estructura interferida, en el que la corriente de dispersión descargada ($+\Delta E$) tiene lugar de un modo original, como se muestra en la Figura 35. Aunque la variación a potencial positivo puede ser pequeña, la magnitud de la descarga puede ser grande. En estas condiciones, la instalación de un sistema de corriente impresa en los Puntos A y B puede ser un método efectivo de compensación de la corriente de dispersión.

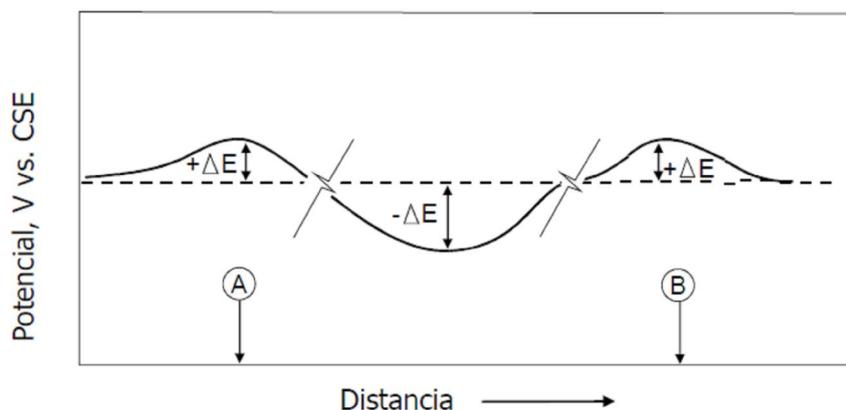


Figura 35. Perfil típico de potencial de una estructura que contiene corriente de dispersión de entrada y salida.

(6) Unir eléctricamente las estructuras interferida e interferente. Este es el método más habitual de mitigar una interferencia. Generalmente, se unen mediante una resistencia entre ambas en la estación de control, que coincide con el punto de máxima descarga de corriente de dispersión en el punto de cruce, ver Figura 36. La resistencia de unión no elimina por completo la corriente de dispersión en el punto de descarga del cruce, permaneciendo una corriente residual de dispersión (I_s''). Se debería indicar que existen factores como es el caso

en que dos tuberías se cruzan, una con revestimiento protector y otra sin revestir, que hacen impredecible conocer el camino que sigue la corriente. Por ejemplo, la Figura 36 muestra una tubería protegida y otra sin proteger, entre ambas se producen interferencias. El modelo de circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar el sistema de la Figura 36 es el de la Figura 37. Este circuito es similar al indicado en la Figura 34, excepto en la resistencia (R_b) que reemplaza la resistencia de los ánodos ($R_{a,p}$) en el circuito. En general, la resistencia de unión se determina mediante el control del potencial en la estructura interferida, ajustándola hasta que esta vuelve al valor del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), o bien a su potencial nativo, si ésta no estuviese protegida.

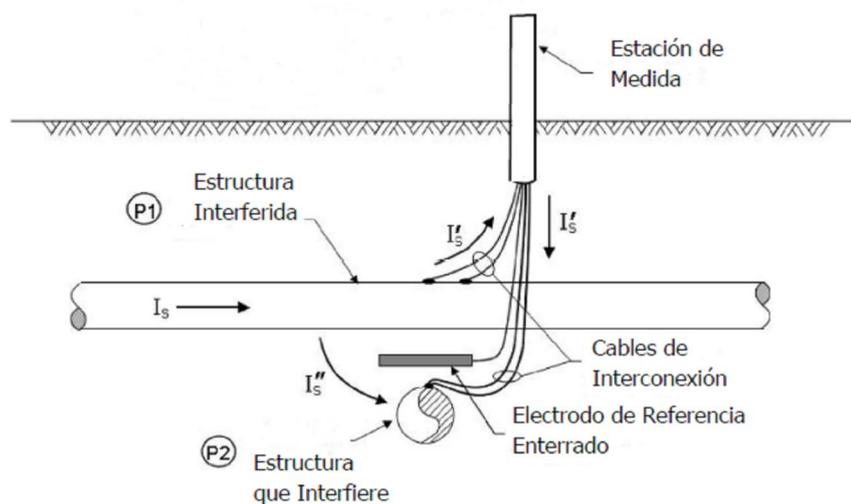


Figura 36. Mitigación de la corriente de dispersión mediante una unión con una resistencia entre las dos estructuras, una protegida y la otra sin proteger.

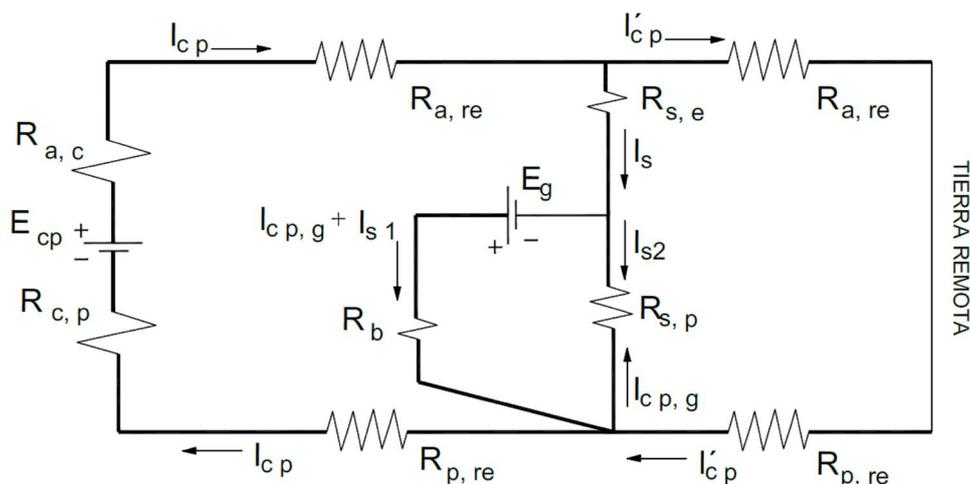


Figura 37. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar la mitigación de corriente de dispersión con ánodos de sacrificio. $R_{c,a}$ y $R_{c,p}$ son las resistencias de los cables; $R_{a,re}$ es la resistencia del ánodo a tierra remota; $R_{p,re}$ es la resistencia de la estructura a tierra remota; R_b es la resistencia de unión entre las dos estructuras; E_g es la fuerza electromotriz (FEM) del ánodo de sacrificio; $R_{s,e}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra en el Punto A de captación; y $R_{s,p}$ es la resistencia de la estructura interferente a tierra remota.

Las ventajas principales de la unión mediante una resistencia, sobre los métodos de eliminación, son: (a) la instalación es relativamente económica; (b) es fácil de ajustar si las magnitudes de corriente de dispersión cambian; y (c) presenta una capacidad alta de corriente. Las desventajas más importantes son: (1) la resistencia de unión es vulnerable a la corriente alterna transitoria que puede quemar la resistencia; (2) el conectar dos estructuras mediante una resistencia puede originar variaciones en el nivel de protección catódica (PC) en las diferentes estructuras; (3) el estudio de medida del potencial libre de caída óhmica (IR) requiere la desconexión sincronizada de los sistemas de protección catódica de las dos estructuras; y (4) la resistencia de unión es un componente crítico y requiere inspección periódica.

(7) Aplicar un revestimiento protector. La aplicación de un revestimiento protector permite aumentar la resistencia por la que circula la corriente de dispersión y disminuir dicha corriente. Como método único, un revestimiento protector solo se aplica en los puntos de toma de corriente. Si el punto de descarga de la tubería está revestido hay riesgo de corrosión, debido a la alta densidad de corriente en un fallo del revestimiento. Hay dos regiones críticas, una en la estructura interferida y otra en la estructura interferente en las proximidades del punto de descarga de la corriente de dispersión, ver Figura 38.

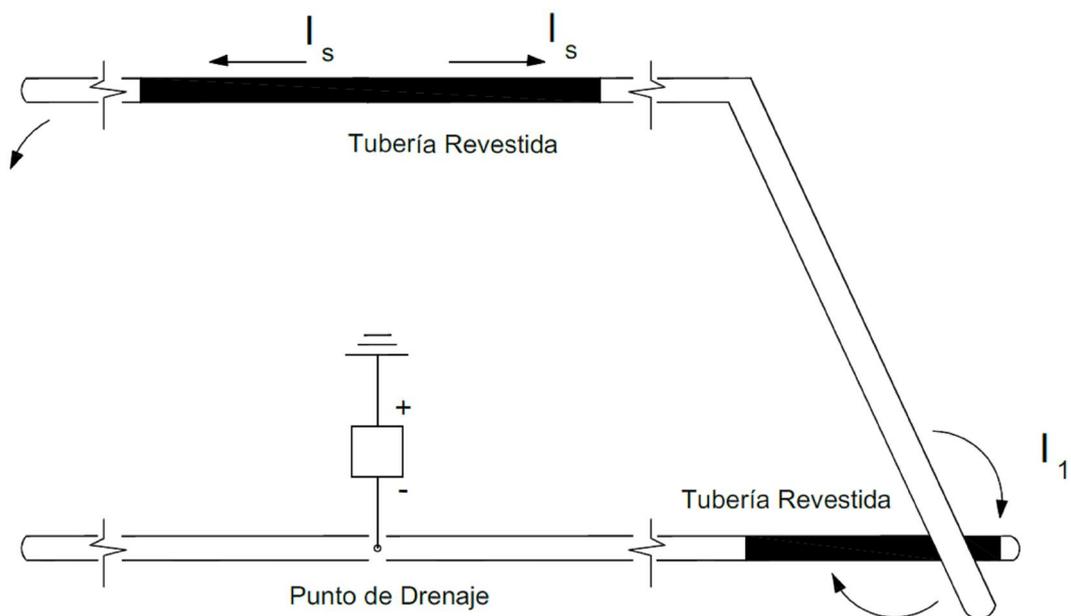


Figura 38. Revestimiento aislante para mitigar la corriente interferente.

2.3 UTILIZACIÓN DE PROBETAS TESTIGO

Una probeta testigo (cupón) se utiliza en los sistemas de protección catódica (PC) para simular una pequeña porción de la superficie de la estructura. Por ejemplo, una estructura con un revestimiento aislante que presenta un defecto. Una probeta testigo se debe fabricar de un material similar al de la estructura. En general, tiene una superficie de 10–100 cm² y se instala en condiciones similares a las de un defecto del recubrimiento aislante. El tamaño de la probeta testigo debe ser similar al defecto mayor que se pueda prever en la estructura objeto de estudio. Una probeta testigo demasiado grande puede estar sujeta, también, a errores similares a los que se producen en la estructura. La probeta testigo se coloca cerca de la estructura con conexión eléctrica hasta una estación de medida para su control, ver Figura 39.

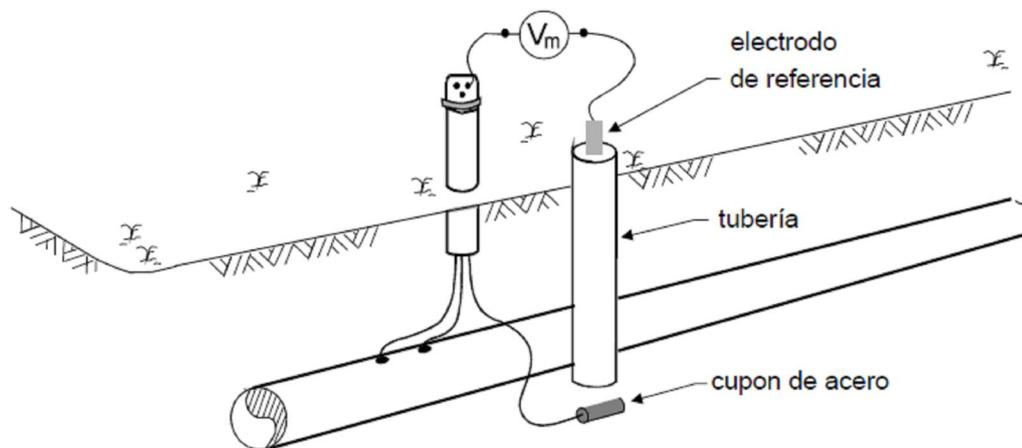


Figura 39. Utilización de una probeta testigo (cupón) simulando un defecto en una estructura.

En general, una probeta testigo se utiliza cuando concurre alguna de las situaciones siguientes [43]: (1) cuando hay que sincronizar múltiples rectificadores/transformadores (R/T) o cuando se utiliza un método de interrupción no sincronizado de los R/T; (2) cuando existen otros sistemas de protección en la zona y no se conoce la localización de los R/T, ni tampoco se pueden interrumpir; (3) cuando hay conexión eléctrica directa de los ánodos de sacrificio que no se puede interrumpir; (4) cuando existen corrientes telúricas (“long-line”); (5) cuando hay corriente de dispersión; (6) cuando en las estructuras se utilizan técnicas de polarización y despolarización; (7) cuando hay zonas agresivas en medios no corrosivos; (8) cuando hay cambios bruscos desde que se interrumpe el R/T que dificultan la lectura del potencial-off; y (9) cuando la existencia de múltiples estructuras en la misma dirección producen interferencias.

2.3.1 Control de la protección catódica mediante el uso de una probeta testigo

La metodología para el uso de una probeta testigo (cupón) es una alternativa al método del potencial-off, IOP (“instant-off potential”), para la evaluación de la efectividad de un sistema de protección catódica. Mediante la desconexión de la probeta testigo de la estructura y, por tanto, del sistema de protección catódica (PC), se mide el potencial de la probeta testigo con respecto a un electrodo de referencia, situado próximo a dicha probeta testigo o bien en un tubo de acceso [43].

El potencial-off de la probeta testigo no es idéntico al potencial convencional IOP medido en la superficie del terreno. El potencial IOP se ve afectado por varias variables: (a) el número y distribución de defectos en la estructura; (b) la variación en la conductancia específica (conductividad, κ , $S\ m^{-1}$) del revestimiento protector o bien conductancia (G) (S); (c) la posibilidad de amplias zonas expuestas al electrólito, especialmente en estructuras sin revestimiento aislante; (d) las diferentes condiciones del terreno; (e) la densidad de corriente

de protección (i_{CP}) a lo largo de la estructura; (f) corrientes telúricas (long-line) y corrientes locales que establecen zonas de diferente potencial; (g) la interferencia con otros sistemas de protección; y (h) la existencia de pares galvánicos.

Debido a la existencia de estas variables, cuando se mide un potencial del sistema estructura/electrólito, cada medida es una media ponderada de todas las zonas expuestas al electrolito. Es conocido que el potencial de una estructura es la suma del E_{CORR} y de la polarización debida a la protección catódica (PC). Cuando se coloca una probeta testigo próxima a la estructura y el electrolito circundante es el mismo, la probeta testigo recibe el mismo nivel de protección y tiene el mismo nivel de polarización que la estructura adyacente, que tiene la misma resistencia a tierra remota. Esto permite que las medidas de protección catódica (PC) que se hacen con la probeta testigo se correspondan con el estado de dicha estructura.

El uso más frecuente de probetas testigo es en tuberías enterradas. No obstante, también se utilizan en tanques enterrados, bases de tanques aéreos, armaduras de acero embebidas en hormigón y superficies interiores de tanques de almacenamiento de agua (inclusive los tanques aéreos).

La Figura 40 muestra dos tipos diferentes de probetas testigo, dos cables con diferente forma, la Figura 40a muestra una probeta testigo cilíndrica. La Figura 40b muestra una probeta testigo que contiene un electrodo de referencia integral con una extensión para terrenos secos. Se utilizan probetas testigo con un electrodo estacionario permanentemente enterrado cerca de la probeta, y probetas duales de idéntica geometría y superficie para utilizar tanto con corriente de protección catódica (i_{CP}) como para medir un potencial previo a la aplicación del sistema de protección catódica (potencial nativo).

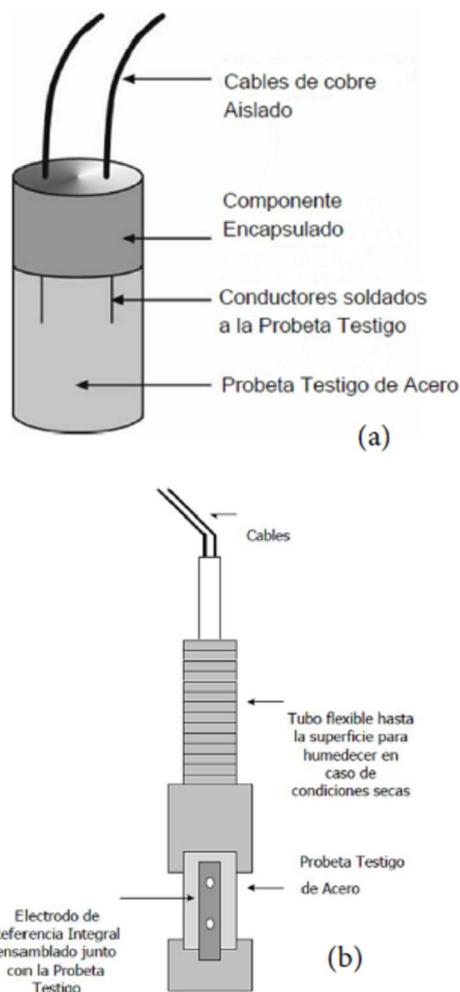


Figura 40. Diseño de un sistema de probetas testigo (cupones).

Una probeta testigo debe cumplir los requisitos siguientes: los distintos elementos que la componen no pueden ser metálicos, el diámetro del tubo de acceso (ver Figura 40b) tiene que ser lo suficientemente amplio como para permitir la entrada del electrodo de referencia, disponer de puntos de medida accesibles para cables, y disponer de un interruptor que permita realizar la desconexión de la probeta testigo de la estructura de forma rápida.

Una probeta testigo se debe instalar lo más próximo posible a la estructura metálica y en el mismo tipo de electrólito. Para facilitar las medidas, la probeta testigo (cupón) se debe colocar en la estructura mediante una estación de control. La probeta testigo se debe instalar

en el lugar en el que se realizan las medidas de potencial, de IOP (instant-off potential), del grado de polarización y de la densidad de corriente de protección (i_{CP}).

El diámetro de la tubería se debe tener en cuenta. Por ejemplo, la colocación de una probeta testigo en una tubería de 100 cm, aproximadamente, de diámetro con un revestimiento de hormigón puede ser entre las 3 y las 4 horas o las 8 y las 9 horas, tomando como referencia la posición de las agujas del reloj. Esto es necesario para permanecer a la distancia recomendada desde la tubería. Para una tubería de 10 cm, aproximadamente, de diámetro, la distancia a la base o la posición de las 6 horas (tomando como referencia las agujas del reloj) se puede conseguir fácilmente [43].

2.3.2 Armaduras de acero embebidas en hormigón

Recientemente, en armaduras de acero embebidas en hormigón se ha propuesto la técnica de verificación de la pasividad (TVP) a nivel de laboratorio, consiste en confinar la corriente de protección catódica (i_{CP}), utilizando un anillo de guarda, a una sección similar a la de la estructura de acero. El fundamento de la técnica TVP se basa en la formación de una fuerte macro pila entre el metal y el ánodo de sacrificio (o el material anódico de la estructura, en un sistema de corriente impresa, ICCP) que es más activa que el proceso de corrosión en el metal [44–47]. La técnica TVP mide la actividad de la macro pila en el caso de ánodos de sacrificio (ASCP), Ecuación (2). En el caso de corriente impresa (ICCP) la electrólisis del agua en el medio (anolito) (oxidación del agua), es la reacción que suministra los electrones para que se corra el metal catódico [44,48]. En la práctica, la técnica TVP se aplica mediante la medición de la impedancia, en el intervalo de baja frecuencia entre 100–0,01 Hz (para evitar la dispersión de datos generados por los cables, cuando se mide a elevada frecuencia) y se utiliza la corriente modulada (anillo de guarda) a la misma porción de la superficie metálica.

2.4 CRITERIOS PARA VERIFICAR LA EFICIENCIA DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ALUMINIO Y DEL COBRE

La Norma NACE SP 0169–2013 establece dos criterios para el aluminio y para el cobre [20]. (1) Criterio de que se aporten pruebas con evidencia de que se ha controlado la corrosión con efectividad en otras tuberías de idénticas características; y (2) un cambio en la polarización catódica (un mínimo polarización de $\pm 0,100$ V) producido por la aplicación de una corriente de protección catódica.

2.4.1 Estructura de aluminio

El criterio para verificar la correcta protección catódica (PC) de una estructura de aluminio es el del cambio en la polarización catódica (un mínimo de polarización de $\pm 0,100$ V) entre la estructura y un electrodo de referencia en contacto con el electrolito [20]. La medida del potencial polarizado no debe exceder de $-1,200$ V vs. CSE a fin de evitar una acumulación de álcali en la superficie que podría aumentar la corrosión. Así mismo, si el pH del medio está por encima de 8, la situación se debe evaluar antes de aplicar la protección catódica.

2.4.2 Estructura de cobre

El criterio para la protección catódica de una estructura de cobre, además de que se puedan aportar datos de tuberías idénticas en las que se haya controlado la corrosión con efectividad, es el del cambio en la polarización catódica (un mínimo de polarización de $\pm 0,100$ V) entre la estructura y el electrodo de referencia en contacto con el electrolito [20].

Capítulo 3

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 MOTIVACIÓN

La protección catódica (PC) de una estructura de acero tiene como fundamento situar el potencial electroquímico de la estructura por debajo de su potencial normal de reducción. Es decir, que la reacción, Ecuación (1): $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, tenga lugar en sentido de derecha a izquierda (reducción). Con ello se consigue que el proceso de corrosión deje de estar favorecido termodinámicamente y el acero presente inmunidad frente a la corrosión. No obstante, para situar al acero en la zona de inmunidad es necesario aportar una gran cantidad de corriente, lo que encarece considerablemente el coste de un sistema de protección catódica (PC).

Ejemplo de la aplicación de los sistemas de PC es su amplia utilización en sectores como la industria naval, la petroquímica, la química y la farmacéutica, entre otros.

Para disminuir los mencionados costes económicos de un sistema de PC se utilizan dos estrategias, fundamentalmente. La primera, consiste en trabajar a potenciales comprendidos entre el potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial nativo de la estructura de acero y el potencial normal de reducción, Ecuación (1). A estos potenciales, si bien no se consigue situar al acero en la zona de inmunidad, es posible rebajar su velocidad de corrosión a valores admisibles, desde un punto de vista práctico. Esto hace que la densidad de corriente de protección a aplicar disminuya considerablemente. La segunda estrategia, consiste en disminuir la superficie del acero expuesto al medio agresivo, para ello el metal se protege utilizando distintos tipos de recubrimientos resistentes a la acción del medio, se establece una barrera física entre el material metálico y el medio circundante. Con esto se consigue rebajar la cantidad de corriente a aplicar y, en consecuencia, reducir el coste del sistema de PC.

De forma resumida, un sistema de PC tiene como objetivo disminuir la velocidad de corrosión del acero (en general de un metal) recubierto por un recubrimiento que está sumergido o enterrado, habitualmente, en un medio natural.

Como se ha comentado anteriormente, la protección de la estructura de acero se consigue suministrando una determinada cantidad de corriente, denominada corriente de protección, de forma que la superficie de la estructura se comporta como un cátodo. Existen dos formas de obtener la corriente de protección, mediante ánodos de sacrificio o mediante corriente impresa.

Mediante la utilización de ánodos de sacrificio, el flujo de corriente se consigue en función de la diferencia de potencial existente entre el metal a proteger y un segundo metal que actúa como ánodo de sacrificio disolviéndose. Un metal para ser utilizado como ánodo de sacrificio debe tener un potencial electroquímico más activo que el del metal a proteger en la serie galvánica. En la práctica, la mayor parte de los ánodos de sacrificio son aleaciones de magnesio, de cinc o de aluminio.

La utilización de corriente impresa se basa en la conexión de la estructura a proteger a una fuente de corriente continua. Así, la corriente de protección es suministrada por la fuente de alimentación y no por la disolución del ánodo, como en el caso anterior.

Independientemente del método utilizado, ánodo de sacrificio o corriente impresa, durante la vida útil de la estructura protegida es necesario llevar a cabo inspección periódica para determinar la eficacia del sistema de protección catódica. Dicha inspección se basa en la medida del potencial electroquímico, el cual debe tener un valor situado en un intervalo de valores normalizado.

Habitualmente, la medida del potencial electroquímico de la estructura de acero se ve dificultada por la poca accesibilidad de la estructura protegida, que suele estar sumergida o enterrada. La distancia existente entre el punto de medida y la estructura hace que se introduzca en la medida un componente, denominado caída óhmica (IR), que está relacionado con la conductividad del medio. Por esta razón, el componente IR se hace especialmente

crítico en la inspección de estructuras enterradas, en las que la conductividad del suelo es particularmente baja.

Para estimar el valor del potencial de protección, libre del componente asociado a la caída óhmica, se han propuesto en la bibliografía distintos procedimientos, siendo el más utilizado el método de interrupción de las fuentes de corriente. Este procedimiento consiste en medir el potencial entre la estructura y un electrodo de referencia en contacto con el medio, mientras se interrumpen de forma sincronizada todas las fuentes de corriente de protección catódica. La mayor limitación de este procedimiento es la posible imposibilidad práctica de interrumpir todas las fuentes de corriente, especialmente las derivadas de posibles interferencias.

El potencial de protección se determina registrando la variación del potencial durante la interrupción de la fuente de corriente, sea cual sea el procedimiento utilizado. Este registro se denomina curva de despolarización y se obtiene utilizando una velocidad de adquisición superior a 100 datos por segundo. El paso siguiente es analizar dicha curva de despolarización para extraer el valor del potencial libre de caída óhmica. Una curva de despolarización se caracteriza por presentar un periodo transitorio y un periodo de despolarización. El potencial libre de IR se debe situar después del transitorio y antes de que se produzca una despolarización significativa.

De manera general, existen múltiples técnicas de medida del potencial con respecto a un electrodo de referencia. No hay un criterio fijo, sino una serie de recomendaciones recogidas en diferentes normas que no son de obligado cumplimiento, a no ser que se especifique lo contrario. Específicamente, en España existe la Norma UNE-EN 13509-2003 [5].

3.2 OBJETIVOS CONCRETOS

Los objetivos concretos de la presente investigación son los dos siguientes. Un primer objetivo es evaluar el uso de la técnica CIS (close intervalo survey) incorporando como método de eliminación de la caída óhmica el potencial-off, IOP (instant-off potential) para determinar la efectividad de la protección catódica aplicada a tuberías de acero enterradas. Las ventajas e inconvenientes de esta metodología se discuten en la investigación, así como su utilidad. Se analizan cinco casos reales de tuberías enterradas, mediante la adquisición de medidas de campo.

La incapacidad de los ensayos de laboratorio a pequeña escala para reproducir la caída óhmica (IR) contenida en una medida de potencial realizada en campo hace que las medidas de laboratorio presenten limitaciones para una correcta evaluación de la efectividad de un sistema de protección catódica (PC). Por ejemplo, mediante el criterio ampliamente utilizado del potencial polarizado (-0.850 V vs. CSE). La efectividad de este criterio respecto a la resistividad del terreno se puede atribuir, cualitativamente, debido a que los terrenos con baja resistividad producen poca caída óhmica (IR) en las medidas de potencial, los de alta resistividad producen mucha IR.

Se han realizados medidas de campo en los cinco casos reales de tuberías enterradas siguientes, (1) la existencia de juntas aislantes en una tubería en un foso enterrado que se desconocía su existencia; (2) una tubería protegida que contenía un tubo pasante que atravesaba una vía de circulación de vehículos; (3) desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería enterrada; (4) detección de la interferencia ocasionada por la presencia de corrientes vagabundas y su posterior solución; y (5) comportamiento de tuberías con y sin protección catódica utilizando medidas del gradiente de potencial.

Un segundo objetivo de la investigación es comparar el valor empírico del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V frente al electrodo de referencia CSE, cobre-sulfato de cobre) con el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V), así como el uso de otros parámetros como son el valor de la resistividad del suelo. Se analiza la efectividad de un sistema de protección catódica por corriente impresa, aplicado a la base de tres tanques de acero al carbono, y se da respuesta a los valores aparentemente anómalos de las medidas de campo realizadas en distintos períodos de tiempo en un intervalo de 9 años, de 2006 a 2015.

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento en servicio de la protección de la base de tres casos reales, consistentes en tanques aéreos de almacenamiento frente al tiempo, analizando los valores con respecto a criterios diferentes y analizando la resistividad del terreno, que en determinadas condiciones contribuyen a un ahorro energético por disminuir la intensidad de corriente de protección. Se han analizado dos criterios definidos por NACE y también la norma ISO 15589–2011 [7], que tiene en cuenta la resistividad del terreno (ρ_s).

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental utilizado para la realización de las medidas de potencial electroquímico en ensayos de campo consistió, básicamente, en los métodos de desconexión cíclica del sistema de protección catódica (PC) de conducciones (tuberías) de acero enterradas por las que circulaba un combustible líquido de base keroseno diesel. La investigación se completó mediante el análisis del sistema de protección catódica (PC) de la base de tanques de acero utilizados para el almacenamiento de combustible, también keroseno.

4.1 CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO

La Norma americana NACE RP 0169–2007 establece dos criterios para estructuras de acero de fundición dúctil y fundición gris [20].

(1) El primer criterio, consiste en un valor mínimo del potencial de $-0,850$ V frente al electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre, Cu-CuSO₄ (CSE). Este potencial puede ser bien una medida directa del potencial polarizado o bien un potencial debido a una corriente aplicada.

(2) El segundo criterio, es el criterio de polarización y hace referencia a un cambio (bien un aumento o una disminución) en la polarización catódica (un mínimo de polarización de $\pm 0,100$ V), debido a la aplicación de una corriente de protección.

En determinadas ocasiones, también, se suele utilizar el criterio de un cambio en la polarización catódica de un mínimo de polarización de $\pm 0,300$ V, ocasionado por la aplicación de una corriente. Finalmente, también en ciertas ocasiones se utiliza el criterio de que el potencial de la estructura cumpla, al menos, con un valor que refleje al del comienzo

de la curva de polarización. No obstante, hay que tener en cuenta que si la polarización catódica llega a ser excesiva, se hace termodinámicamente posible la reacción de reducción del agua y la producción de hidrógeno gas (Ecuación (11): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

En cuanto al primer criterio ($-0,850$ V vs. CSE), si el hierro está en contacto con una solución que contiene iones hierro, la condición de equilibrio de la reacción, Ecuación (1), es: $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, y considerando el caso de una solución que contenga una concentración de iones Fe^{2+} de 10^{-6} mol/l, sustituyendo este valor en la ecuación de Nernst, a 25 °C, se obtiene:

$$E_{Fe} = E_o + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + 0,0295 \log(10^{-6}) = -0,44 + 0,0295(-6) = -0,62V \quad (28)$$

Así, si el potencial (E_{Fe}) es superior a $-0,620$ V vs. ENH (electrodo normal de hidrógeno) ($\approx -0,850$ V vs. CSE: $<0,620+0,350=0,970>$; o también, $\approx -0,850$ V vs. Ag-AgCl: $<0,620+0,250=0,870>$), la reacción se puede producir en el sentido: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (corrosión del hierro, oxidación); si E_{Fe} es inferior a $-0,620$ V vs. ENH ($\approx -0,850$ V vs. CSE), la reacción se produce en el sentido: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ (electrodeposición del hierro, reducción). Se concluye que cuando el potencial (E_{Me}) de un electrodo es superior (más positivo que) al potencial de equilibrio (E_o) de una reacción, la reacción no se puede producir sobre éste electrodo más que en el sentido de una oxidación. Cuando el potencial (E_{Me}) de un electrodo es inferior (más negativo que) al potencial de equilibrio (E_o), la reacción no se puede producir sobre éste electrodo más que en el sentido de una reducción. El criterio, aparentemente arbitrario, de suponer un metal estable cuando la actividad de sus iones no llega a dicho valor, es el adaptado por Pourbaix para definir la zona de inmunidad (por debajo de $-0,850$ V vs. CSE el metal está en estado de inmunidad) en los diagramas por él obtenidos

(E vs. pH) (ver Figura 30) e indicar que el metal está “*protegido catódicamente*”, sin indicar la velocidad a la que transcurre el proceso de corrosión [9,11,49,50]. Encuentra justificación en el hecho de que, aunque el metal se vaya disolviendo para compensar el alejamiento por difusión de los iones metálicos hacia el interior de un medio electrolítico que no los contiene en cantidad apreciable, el gradiente de concentración (Δc) (mol/s cm^2) en la ley de difusión de Fick, $v_c = D\Delta c/\delta$, es tan pequeño que el metal apenas si sufre ataque con el tiempo, donde D es el coeficiente de difusión (cm^2/s) y δ el espesor de la capa de difusión (cm). Si $E_{Me}=E_o$ no se puede producir ni oxidación ni reducción y se mide por el valor de la corriente de intercambio (i_o), ver Ecuación (14), y define el primer principio de la termodinámica electroquímica, que fija las condiciones de equilibrio de las reacciones electroquímicas.

En este criterio del valor empírico del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) si la caída óhmica (IR) es diferente a la existente entre la estructura de acero y el electrolito, dicha caída óhmica debe ser considerada para una correcta interpretación del sistema de protección catódica (PC) [51]. Este criterio considera los potenciales brutos de la interfase estructura/electrolito, incluyendo cualquier caída óhmica (IR) en el circuito.

La importancia de la caída óhmica (IR) se puede analizar mediante varios procedimientos: (1) mediante la comparación de los niveles de protección catódica en presencia de corrosión; (2) comparando la agresividad del terreno en presencia de corrosión; (3) verificar e identificar la pérdida de material de la estructura de acero por corrosión; y (4) determinando la existencia de corrosión mediante la evaluación de datos históricos de fugas por corrosión en la estructura, por ejemplo, inspeccionando la estructura de acero enterrada en la que hay fallos en el recubrimiento aislante, analizando los lugares en los que el electrolito es más agresivo. Este último procedimiento es una segunda definición del valor empírico del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE). Como se ha indicado

anteriormente, el potencial polarizado se define como el potencial a través de la interfase estructura/electrólito y es la suma del E_{corr} y de la polarización debida a la protección catódica (PC), es decir, el cambio de polarización conseguido, PSA (polarisation shift achieved).

De forma general, un criterio de protección catódica (PC) es válido cuando el valor seleccionado del potencial es ligeramente más negativo que el potencial estabilizado de la zona anódica más negativa que exista en la estructura. En consecuencia, el criterio del potencial es una función, principalmente, del metal y del medio (aeróbico, anaeróbico, etc.). Esta es la razón por la que diferentes estudios proporcionan soluciones diferentes.

La Tabla 7 incluye el criterio del valor empírico del potencial en función del metal y del medio. Así, no hay unanimidad en la comunidad científica sobre el criterio de protección catódica (PC) del hierro y sus aleaciones y de otros metales en distintos medios [6]. Por ejemplo, la Norma ISO 15589–2011 establece como criterio del potencial polarizado el valor de $-0,750$ V vs. CSE [7]. Habitualmente, el criterio del valor empírico del potencial debe ser más electronegativo para compensar el aumento de la temperatura. Potenciales más electronegativos son necesarios si existe actividad de bacterias anaerobias reductoras de sulfatos (BSR) [14].

Tabla 7. Criterio del valor empírico del potencial polarizado, V vs. CSE (Cu-CuSO_4).

Material Metálico	Valor del criterio del potencial polarizado, V vs. CSE
Hierro y sus aleaciones, medio aeróbico	-0,850 a -1,000
Hierro y sus aleaciones, medio anaeróbico	-0,950 a -1,020
Acero inoxidable, Serie AISI 300	-0,650
Aluminio	-0,950 a -1,200
Cobre	-0,500
Plomo	-0,600 a -0,650

En estructuras metálicas enterradas es habitual utilizar ánodos de grafito inerte. En estructuras marinas se pueden utilizar ánodos de hierro o platino revestidos de titanio. Los ánodos de sacrificio de magnesio, zinc y aluminio, unidos a estructuras metálicas enterradas o sumergidas, aseguran una vida larga al sistema de protección catódica [52,53].

En cuanto al segundo criterio (polarización catódica de $\pm 0,100$ V), se puede adelantar que si la pila de corrosión está actuando bajo control catódico, el potencial de corrosión de la estructura (E_{corr}) está próximo al potencial del ánodo en circuito abierto ($E_{\text{a,oc}}$), ver Figura 2, $E_{\text{corr}} \approx E_{\text{a,oc}}$. Si el E_{corr} se polariza un mínimo de 0,100 V en sentido catódico, se considera al acero protegido catódicamente. Es decir, este segundo criterio está basado en que se supone que cuando se eleva el potencial de la estructura de acero en 0,100 V sobre su potencial nativo, las reacciones de reducción son las dominantes y, por tanto, si la diferencia entre el potencial nativo de la zona más anódica y el potencial de corrosión (E_{corr}) de la estructura de acero es de 0,100 V o mayor, la estructura está protegida catódicamente. Lo que equivale a decir que no hay diferencia de potencial entre ánodos y cátodos existentes (distribuidos

aleatoriamente) sobre la superficie de la estructura de acero y la corrosión está eliminada o reducida a límites admisibles.

Un electrodo de referencia se define como aquel sobre el que tiene lugar permanentemente el estado de equilibrio de una reacción electroquímica reversible determinada, en condiciones fisicoquímicas determinadas. En el electrodo de cobre-sulfato de cobre (CSE) tiene lugar la reacción: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, el potencial de electrodo de equilibrio (E_0) a 25 °C es +0,337 V respecto del E_0 del electrodo normal de hidrógeno (ENH) con $E_0=0,000$ V, ver Tabla 3 [9].

4.2 TÉCNICAS PARA VERIFICAR LA EFICIENCIA DE UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO

Habitualmente, las técnicas que se utilizan para verificar la eficiencia de un sistema de protección catódica (PC) de una estructura de acero son las siete siguientes: (1) inversión de la polaridad, (2) curva de polarización, (3) curva de despolarización, (4) dirección de la corriente, (5) interrupción de la corriente, (6) instalación del electrodo de referencia próximo a la estructura de acero, y (7) instalación del electrodo de referencia a distancia remota de la estructura de acero.

En general, estas siete técnicas se aplican para verificar los criterios de protección catódica (PC) [5,53].

4.2.1 Técnica de la inversión de la polaridad

La utilización de la técnica de la inversión de la polaridad se acepta en el control de la protección catódica en estructuras férreas. La aplicación de dicha técnica supone que la pila de corrosión en la estructura de acero está operando bajo control catódico, por tanto, el E_{corr} de la estructura está próximo al potencial del ánodo en circuito abierto ($E_{\text{a,oc}}$), es decir, menos de 0,100 V, como se indica en la Figura 41.

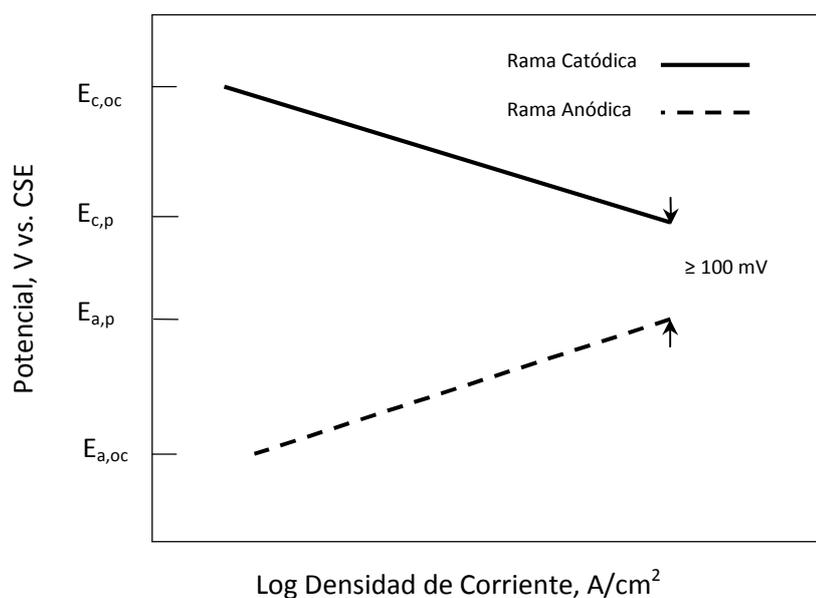


Figura 41. Diagrama de Evans típico mostrando comportamiento de Tafel con control de activación η_{AC} .

Si el potencial de corrosión (E_{corr}) se polariza un mínimo de 0,100 V en sentido catódico, se considera al material protegido catódicamente. La utilización de esta técnica requiere un registro del E_{corr} , antes de energizar el sistema de protección catódica (PC) y después medir el potencial de polarización en los mismos puntos, cuando el sistema se encuentra en funcionamiento [54].

Dado que, como se ha indicado anteriormente (ver Apartado 2.1.15), la polarización es una función del tiempo, es de utilidad, sobre todo en estructuras sin revestimiento aislante (desnudas), dejar que el sistema de protección catódica opere un tiempo antes de llevar a cabo la medida del potencial polarizado. El potencial medido, después de la energización, debe estar libre de caída óhmica (IR) de modo que se pueda comparar con el E_{corr} . Este procedimiento presenta el inconveniente de que la estructura de acero puede permanecer sin protección catódica (PC) durante un período de tiempo y estar expuesta a corrosión.

4.2.2 Técnica de la curva de polarización

A pesar de que las Normas NACE SP 0169–2013 [20], y RP 0285–2002 [54], no reconocen la utilización de la técnica de la curva de polarización para analizar un sistema de protección catódica, ésta es una técnica que puede ser útil en situaciones específicas [55]. Para utilizar esta técnica hay que tener en cuenta la rama catódica de la curva de polarización, ver Figura 42. El valor de la densidad de corriente en el punto de ruptura de la tangente a la pendiente de la recta de Tafel, se considera como la corriente requerida para la protección catódica (PC). En la Figura 42 dicha ruptura se produce a una densidad de corriente de 11 A/cm², aproximadamente. En la realización de este ensayo hay que considerar que el intervalo de corriente analizada se debe extender, por lo menos, un orden de magnitud superior al de la corriente estimada necesaria para la protección catódica y, además, para obtener un potencial polarizado reproducible, la medida del potencial debe ser corregida por el valor de la caída óhmica (IR).

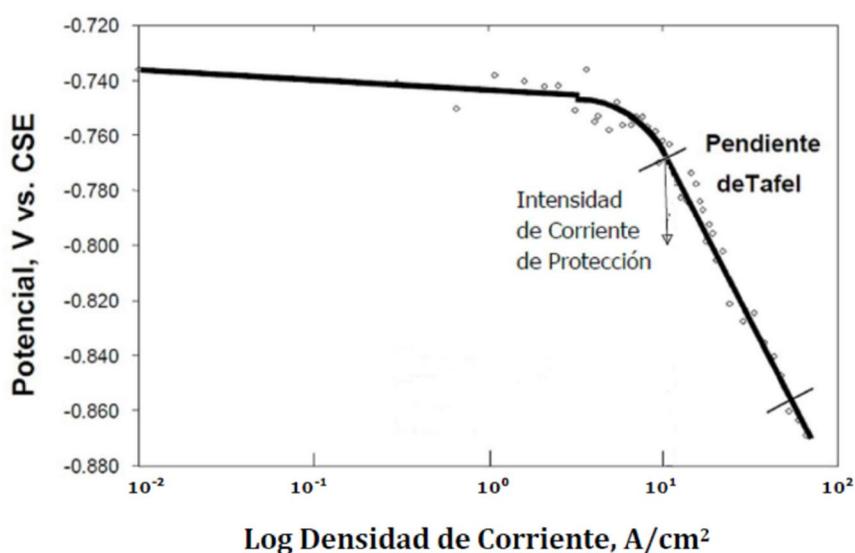


Figura 42. Curva de polarización catódica mostrando comportamiento de Tafel con control de activación (η_{AC}).

La validez de la técnica de la curva de polarización depende, principalmente, de la propia forma de la curva de polarización de las estructuras expuestas a ambientes desaireados. En estas condiciones, la cinética del proceso de corrosión está controlada por la η_{AC} (polarización de activación) de la reducción de los iones hidrógeno (H^+), Ecuación (13). Este procedimiento se aplica, en ocasiones, al encamisado de pozos profundos, en los que el suelo está desaireado.

Las estructuras de acero expuestas a medios aireados en los que la cinética del proceso de corrosión esta controlada por la η_{CO} (polarización de concentración) no presenta comportamiento de Tafel. Por ejemplo, la difusión de oxígeno en los lugares en los que la reducción catódica se produce.

Si se tiene en cuenta una pila de corrosión simplificada, como la que representa el diagrama de Evans de la Figura 2, el potencial de conducción ($E_{conducción}$), para la corriente en el momento de inmersión de la estructura en un electrolito, es la diferencia entre los potenciales en circuito abierto, $E_{c,oc}-E_{a,oc}$. En ese momento, la pila de corrosión fuerza a la carga y ésta comienza a fluir del ánodo al cátodo. Este es el resultado de la polarización, en oposición a la FEM a través de las interfases de reacción, reduciendo así el $E_{conducción}$. El menor potencial $E_{conducción}$ reduce la magnitud de la corriente hasta que, finalmente, se alcanza el estado estacionario. En ese momento, el potencial de conducción para la corriente de corrosión es la diferencia entre el potencial de polarización del cátodo y el del ánodo, $E_{c,p}-E_{a,p}$. La magnitud de la corriente entre el ánodo y el cátodo (I_{corr}) refleja, en general, la velocidad de reacción en esta condición de equilibrio. Esta es la corriente de corrosión de la pila. En este estado de funcionamiento estacionario, el potencial de la pila de corrosión medido, referido siempre a un electrodo de referencia (por ejemplo, CSE), es el E_{corr} . Como

se ha indicado anteriormente, el E_{corr} es una media ponderada (geométrica y eléctrica) entre el potencial polarizado del ánodo y el potencial final polarizado del cátodo.

Si la corriente de protección (i_{CP}) se aplica a la pila de corrosión, la corriente se acumula en el cátodo, resultando en un aumento en la velocidad de reacción catódica más allá del estado estacionario. Esta perturbación provoca cambios en la velocidad de reacción en el estado estacionario y en los niveles de polarización. La cuantía de la transferencia de carga en el cátodo aumenta resultando en un mayor nivel de polarización. Puesto que el potencial de conducción ($E_{\text{conducción}}$) para la corriente de corrosión disminuye, la velocidad de reacción del ánodo (densidad de corrosión) disminuye. Con el tiempo, la pila de corrosión llega a una nueva condición de estado estacionario, en la que los niveles de polarización del cátodo y del ánodo han cambiado. Estos cambios dan lugar a un punto nuevo de operación de la pila de corrosión, con una corriente de corrosión reducida (I_{corr}), en comparación con la pila original, ver Figura 43.

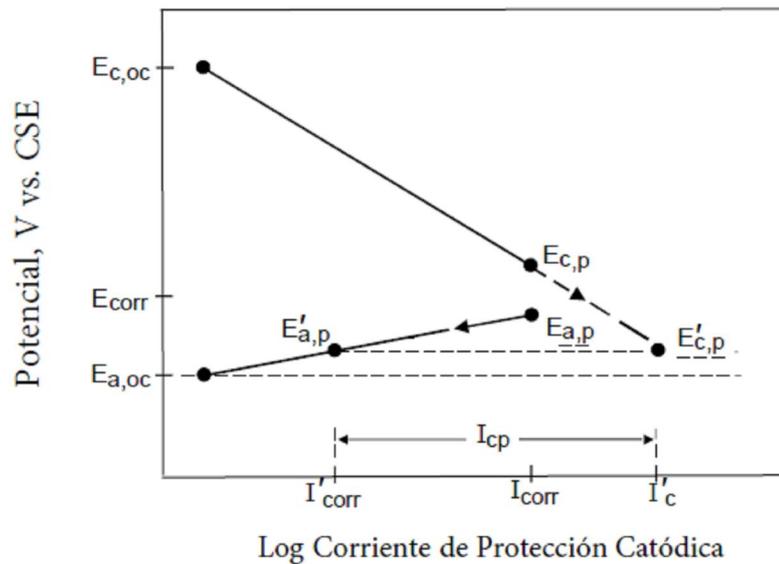


Figura 43. Diagrama de Evans para una pila de corrosión con protección catódica. $E_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto; E_{corr} es el potencial de corrosión; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; i_{corr} es la densidad de corrosión; I'_{corr} es la densidad de corrosión en el punto $E'_{a,p}$; I_{cp} es la densidad de corriente de protección; e i'_c es la densidad de corriente en el punto $E'_{c,p}$.

El valor de la corriente de corrosión reducida (I'_{corr}) se relaciona con la característica de la curva de polarización catódica para la estructura y el potencial en circuito abierto del ánodo más activo. Dado que no ha habido cambios, las características de la curva de polarización no cambian. Por tanto, el aumento de la polarización del cátodo se muestra mediante la prolongación de la pendiente de la polarización catódica de la pila de corrosión hasta el nuevo punto ($E'_{c,p}$), ver Figura 43, y la disminución de la polarización anódica se indica deslizando el punto de funcionamiento del ánodo hacia abajo de la curva de polarización anódica. La corriente anódica (I'_{corr}) es ahora el total de la corriente catódica (I'_c) menos el de la corriente de protección catódica suministrada (I_{cp}). La protección catódica no se ha conseguido, como muestra la Figura 43, debido a que existe una corriente

de corrosión residual (I_{corr}). El suministro de corriente adicional de protección catódica hace que el potencial de polarización del cátodo alcance el potencial en circuito abierto del ánodo.

4.2.3 Técnica de la curva de despolarización

Este procedimiento se basa en obtener la curva de atenuación del potencial (despolarización). Se registra la curva de despolarización en un período de tiempo de 4 a 24 horas, respecto a un potencial instantáneo de valor 0,300 V más activo que el E_{corr} de la estructura de acero. Habitualmente, también, se utiliza ésta técnica cuando se analiza el criterio de protección menos exigente, del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $\pm 0,100$ V) [20,56–58]. Si se desconecta la fuente de alimentación, se elimina la caída óhmicas (IR) asociada a dicha fuente, ver Figura 44 [51,59].

Una segunda opción (al cambio en la polarización de $\pm 0,100$ V) es analizar el proceso inverso, mediante la aplicación de la protección catódica, ver Figura 45 [41].

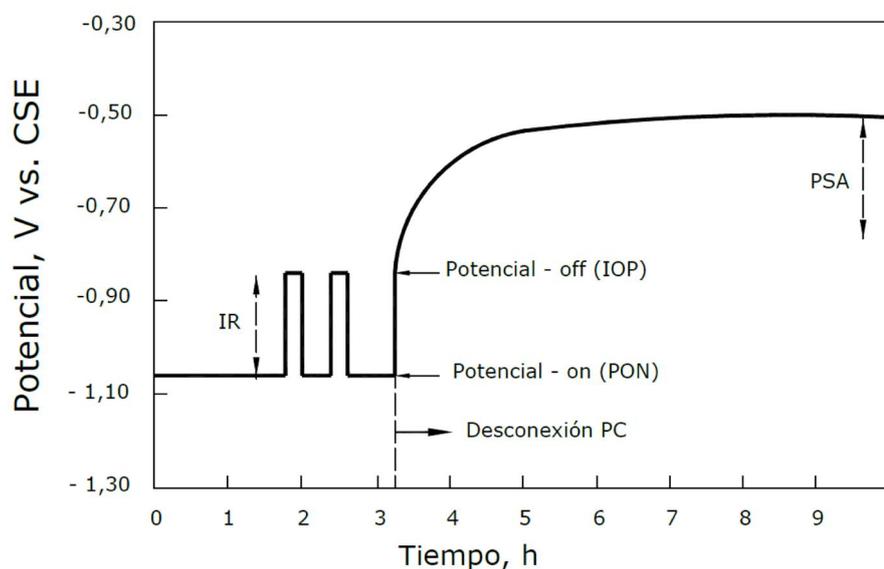


Figura 44. Curva de despolarización: decaimiento del potencial durante la desconexión de la fuente de alimentación. Se define un primer período transitorio y un segundo período de despolarización. El potencial libre de IR se sitúa inmediatamente después del transitorio.

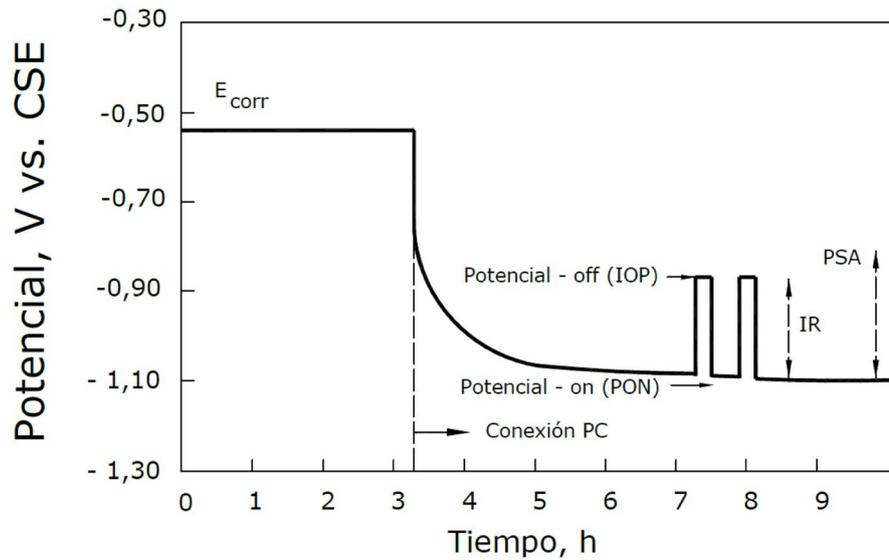


Figura 45. Aumento del potencial utilizando el método de conexión de la fuente de alimentación.

4.2.4 Técnica de la dirección de la corriente

Al igual que en el caso de la curva de polarización, las Normas NACE SP 0169–2013 [20], y RP 0285–2002 [54], tampoco reconocen este procedimiento para analizar un sistema de protección catódica (PC). Esta técnica requiere que se identifiquen los puntos anódicos de la estructura de acero. La corriente se mide utilizando dos electrodos de referencia, uno de ellos se coloca lo más próximo posible al lugar anódico, ver Figura 46.

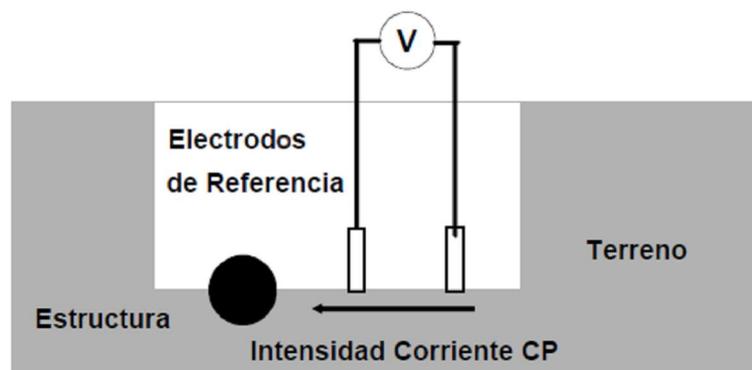


Figura 46. Colocación de electrodos de referencia para la medida de la dirección de la corriente.

4.2.5 Técnica de la interrupción de la corriente, potencial-off (IOP: “instant-off potential”)

Mediante la técnica de la interrupción de la corriente se elimina la caída óhmica (IR) asociada a la fuente de alimentación, entre la estructura de acero y el electrólito. Habitualmente, el tiempo de interrupción debe ser menor de 3 segundos. El valor del tiempo al que se produce el “potencial punta” es, habitualmente, de 0,5 segundos, ver Figura 47. Los elementos que pueden tener influencia en la precisión de la medida, utilizando éste procedimiento, son los siguientes: (1) ánodos de sacrificio conectados; (2) protección catódica de estructuras próximas; (3) sistemas de tranvías eléctricos; (4) sistemas eléctricos HVDC (high-voltage direct current); (5) corrientes telúricas (long-line); (6) pares galvánicos; (7) tuberías en paralelo revestidas y conectadas a diferentes niveles de polarización; (8) fuentes de corriente sin ininterrumpir; y (9) conexiones a otras estructuras y uniones para mitigar interferencias.

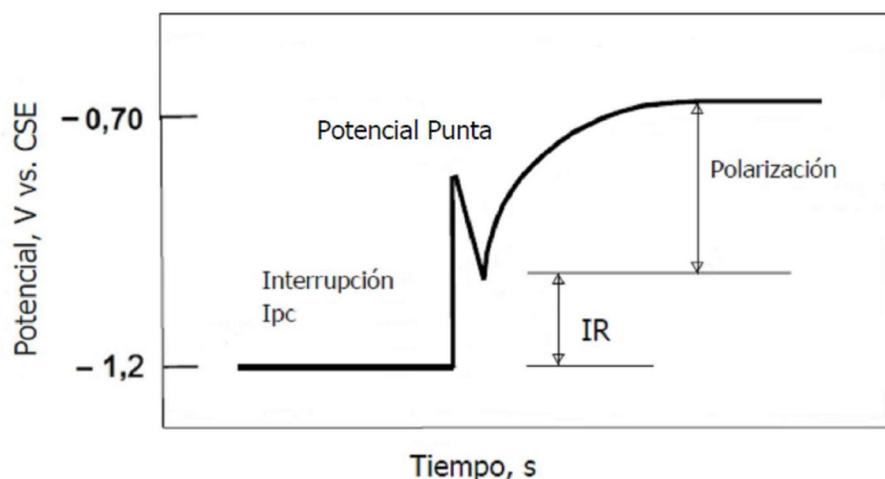


Figura 47. Método de interrupción de la corriente para eliminar la caída óhmica (IR).

El procedimiento indicado en la Norma NACE TM 0497–2002 establece una comparación entre diferentes técnicas y es especialmente adecuado para estructuras sin revestimiento aislante o revestidas de forma defectuosa [51]. Esta técnica es muy útil cuando los potenciales electroquímicos son bajos (menor de $-0,500$ V vs. CSE) y si la corriente de protección (i_{CP}) cumple el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) se considera excesiva. El procedimiento para llevar a cabo la Norma NACE TM 0497–2002 consiste en instalar interruptores de corriente en todos los rectificadores/transformadores (R/T) que protegen la estructura en ese punto, así como los períodos de sincronización [51]. Definir la localización del punto en el que se realizan los ensayos.

La selección del punto se basa en los aspectos siguientes: (1) en que la localización sea de fácil acceso para medidas posteriores; (2) en lugares próximos a otros sistemas de protección que puedan influenciar los resultados de las medidas; (3) en puntos conocidos en los que la tubería revestida está deteriorada; (4) en los lugares en los que se sospecha de la existencia de medios agresivos; y (5) si se producen picos de potencial (ver Figura 47), utilizar un instrumento de medida adecuado, como un osciloscopio o un recopilador de datos de alta velocidad, para verificar que las medidas no están influenciadas por el potencial.

La técnica de la interrupción de la corriente se utiliza para minimizar el error en la caída óhmica (IR) en la realización de las medidas de potencial. Así, si la única corriente que produce la caída óhmica (IR) es la corriente de protección catódica, se puede escribir:

$$V_m = E_p \pm I_{cp}R_e \pm I_{cp}R_p \quad (29)$$

Si I_{cp} es nula, V_m es igual a E_p , ya que la caída óhmica (IR) tiende a cero ($V_m = E_p$), donde E_p es el potencial polarizado.

En la utilización de esta técnica, la protección catódica (PC) se interrumpe momentáneamente y se registra el potencial inmediatamente después de la interrupción, potencial-off, IOP (instant-off potential). La interrupción se logra utilizando un interruptor cíclico insertado en el sistema de protección catódica (PC) y ajustándolo de manera que, la mitad del tiempo del ciclo de potencial-on es, por lo menos, el doble de la media del tiempo del ciclo de potencial-off. Por ejemplo, 10 segundos potencial-on y 5 segundos potencial-off.

La Figura 48 muestra la respuesta del potencial de la estructura-suelo frente al tiempo de medida. El interruptor se conecta en t_1 e interrumpe la corriente de t_2-t_1 , la corriente se convierte en t_2 . El medio ciclo potencial-on desde t_2 hasta t_3 es, por lo menos, el doble del medio ciclo t_2-t_1 . El cambio en el potencial de potencial-on a potencial-off es la desaparición de la caída óhmica (IR) en la medida. Esta caída óhmica reaparece cuando la corriente se vuelve a conectar.

El valor del potencial-off, IOP (“instant-off potencial”), se considera igual al potencial de la estructura polarizada, debido a que se considera que el potencial a través de la interfase estructura/electrólito se almacena momentáneamente en el condensador formado por la doble capa electroquímica (C_{dl}), que se forma de manera instantánea como consecuencia de sumergir la estructura metálica en el electrolito.

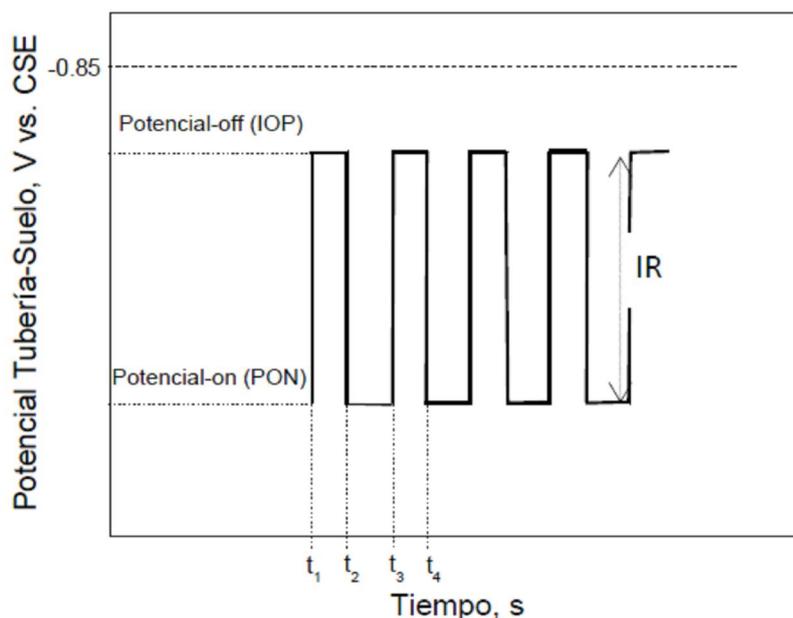


Figura 48. Variación del potencial de la tubería-suelo frente al tiempo de medida utilizando la técnica de la interrupción de la corriente, potencial-off (IOP: “instant-off potential”) para minimizar el error en la medida por caída óhmica (IR).

El potencial de una estructura metálica es la suma del E_{corr} , del cambio de polarización conseguido, PSA (polarisation shift achieved) y de la caída óhmica (IR). Si al potencial medido mediante la técnica de interrupción de la corriente, potencial-off, IOP (instant-off potential), o en general, mediante cualquier otro procedimiento, se le resta el valor del potencial de corrosión (E_{corr}), una vez eliminado (restado) el valor de la caída óhmica (IR), el valor resultante representa el cambio de polarización conseguido (PSA) de la estructura, $\text{PSA} = |\text{IOP}| - |E_{\text{corr}}|$.

La técnica de la interrupción de la corriente (potencial-off) se utiliza en la realización de medidas de campo. Por ejemplo, los valores del potencial de la Figura 49 muestran que los puntos que se encuentran en la Zona A y en la Zona B no cumplen con el criterio del valor empírico del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE). En la Zona A el potencial polarizado

es más positivo que el valor del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), pero el potencial-on es más negativo que $-0,850$ V vs. CSE. Mientras que en la Zona B, tanto el potencial-off, IOP (instant-off potential), como el potencial-on no cumplen con el criterio del valor empírico del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), al ser estos más positivos. Realizado el estudio de campo, los potenciales-on en los puntos en los que el valor del potencial-off es más negativo que el del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), se utiliza como procedimiento de referencia para futuras campañas de medida, siempre que no existan cambios en las condiciones del suelo, como la humedad, la aireación, el pH o la temperatura.

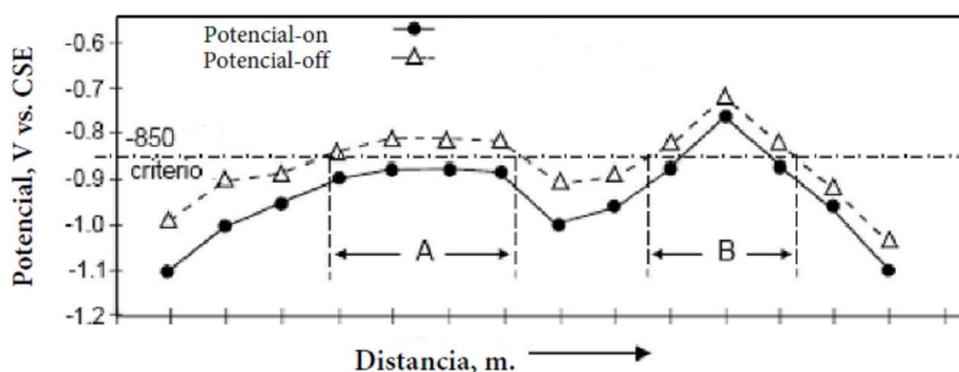


Figura 49. Estudio CIP (close interval survey) para el potencial-on y el potencial-off a lo largo de una estructura metálica enterrada.

Utilizando el circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 50a, para simular la interfase estructura/electrolito, se puede observar que el potencial (E_p) a través de dicha interfase, ver la Figura 50b del CEE del modelo de Randles [59], es combinación del condensador de la doble capa electroquímica (C_{dl}) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) (también conocida como resistencia de polarización, R_p), ésta última en serie con la resistencia (W) que simula la existencia de productos precipitados o

depositados sobre el electrodo (transporte de masa). En general, el elemento eléctrico W (Figura 50a) se conoce como impedancia de Warburg y permite cuantificar los procesos de difusión sobre la estructura de acero [60,61].

La interfase estructura/electrólito puede ser más complicada. Por ejemplo, la Figura 51 muestra el circuito eléctrico equivalente (CEE) propuesto por Mikhailovskii y colaboradores para una estructura de acero con un revestimiento protector [62]. Si la corriente de protección no está interrumpida (I_{cp} es distinta de cero), el potencial medido es el potencial polarizado (E_p) más la caída óhmica (IR) a través de la resistencia del electrolito (R_e). R_e es la resistencia de la estructura metálica a tierra remota ($\Omega \text{ cm}^2$); C_m es el condensador que simula el revestimiento protector; R_m es la resistencia del revestimiento protector. Si la corriente de protección catódica (I_{cp}) es nula, R_e es cero y el potencial medido es el potencial polarizado (E_p) (la diferencia de potencial); C_f es el condensador que simula la doble capa electroquímica, que es del orden de $1\text{--}200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$; y, finalmente, la resistencia R_f está asociada al proceso de corrosión, valores típicos son del orden de $1\text{--}10^4 \Omega \text{ cm}^2$, aunque depende del sistema.

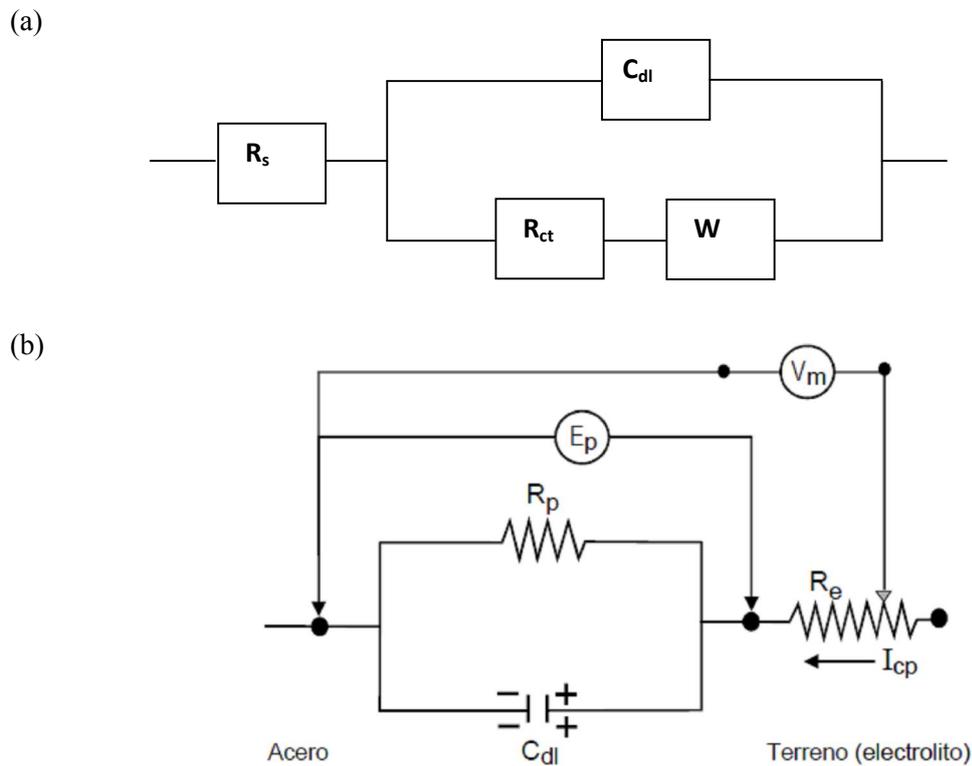


Figura 50. Circuito eléctrico equivalente (CEE) para modelar la interfase metal/electrolito. (a) Elementos del circuito, C_{dl} es la doble capa electroquímica; R_{ct} es la resistencia de polarización (también denominada R_p); W es la resistencia de los productos formados o depositados sobre el electrodo (difusión); y R_e es la resistencia del electrolito. (b) Esquema para la realización de medidas.

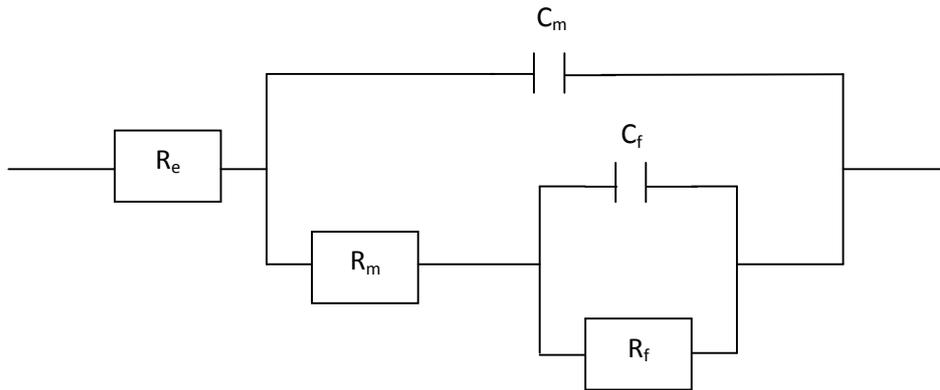


Figura 51. Circuito eléctrico equivalente (CEE) de Mikhailovskii y colaboradores para modelar la interfase metal/revestimiento/electrolito [62]. R_e es la resistencia del electrolito; C_m es la capacidad del revestimiento protector; R_m es la resistencia del revestimiento protector; C_f es la doble capa electroquímica; y R_f es la resistencia de polarización.

Si existe inductancia significativa en el sistema de protección catódica, por ejemplo, los cables de medida, en ocasiones de gran longitud, pueden provocar fenómenos de inducción, o si la corriente es grande, aparece un pico en el potencial de interrupción positivo, denominado pico transitorio positivo, ver Figura 52. Habitualmente, el tiempo del pico transitorio positivo del potencial es menor de 300×10^{-3} segundos, después se registra el potencial-off sin la incorporación de dicho pico (ver Figura 52) [63–67]. Por tanto, si t_2 es el momento en que se mide el potencial-off, entonces, $t_2 - t_1$ es mayor de 300×10^{-3} segundos.

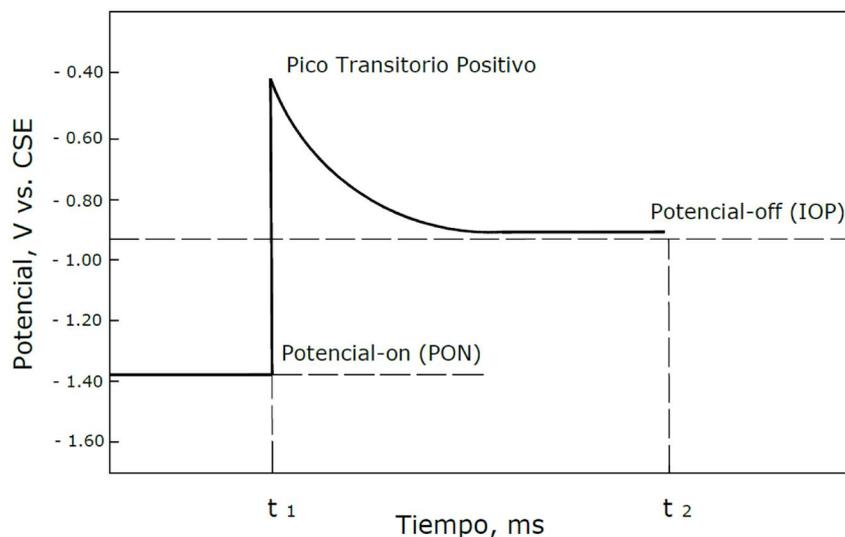


Figura 52. Variación del potencial con el pico transitorio positivo cuando se interrumpe la corriente de protección.

La técnica de la interrupción de la corriente (potencial-off, IOP) reduce a cero la caída óhmica (IR) del terreno y de los componentes de la estructura, pero no todas las corrientes se interrumpen. Hay algunas como, por ejemplo, las corrientes parásitas y/o telúricas que quedan fuera de control.

Como era de esperar, las tuberías más cercanas al rectificador/transformador (R/T) y al lecho de ánodos se polarizan a un nivel superior comparado con las tuberías más distantes. El potencial-off medido a lo largo de la tubería en las áreas altamente polarizadas es más positivo que el verdadero potencial. Esto se debe a la caída óhmica (IR) creada por la corriente de recirculación (I_r), que fluye fuera de la tubería ($V_m = E_p - I_r R_e$), como se ha indicado anteriormente, E_p es el potencial polarizado. Por el contrario, en la recirculación de la corriente en el punto de captación, el potencial es más negativo que su verdadero potencial ($V_m = E_p + I_r R_e$), lo que puede enmascarar, de otro modo, la condición de un subcriterio de protección catódica del acero. Habitualmente, los cambios en la polarización debidos a la corriente de recirculación son del orden de 0 a $\pm 0,150$ V.

4.2.6 Técnica de la instalación del electrodo de referencia próximo a la estructura de acero

La caída óhmica (IR) incluida en la medición del potencial, es la caída de tensión en la tierra entre la superficie de la estructura y el electrodo de referencia, ver Figura 53. Si el electrodo de referencia se puede acercar a la estructura, como se muestra en la Figura 54, el potencial (V_m) se acerca al valor del potencial polarizado (E_p) ya que la caída óhmica (IR) se aproxima a cero.

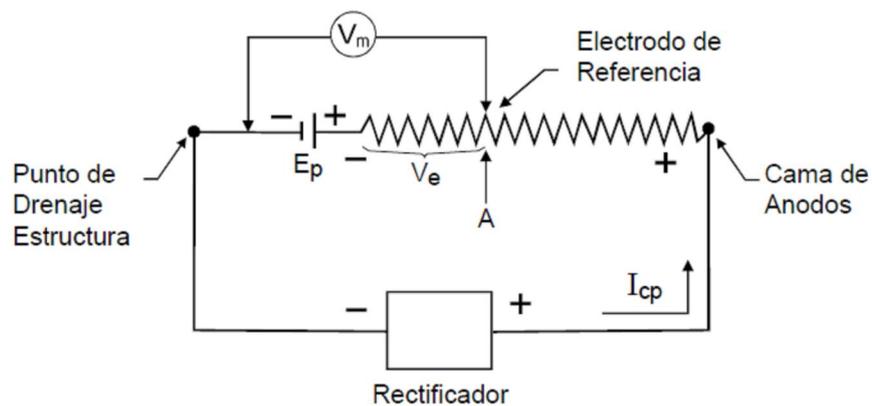


Figura 53. La caída óhmica de tensión entre la superficie de la estructura de acero y el electrodo de referencia.

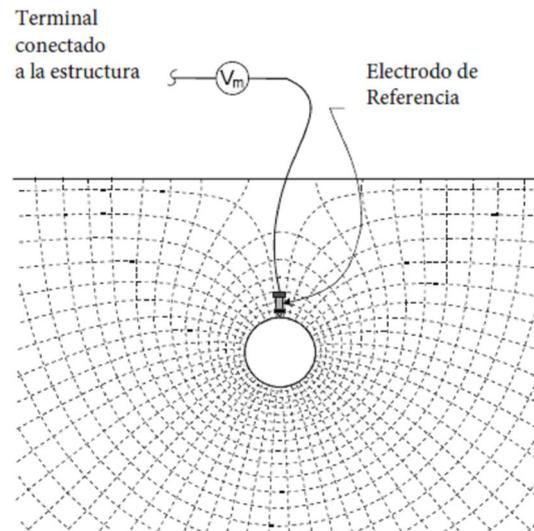


Figura 54. Superficie equipotencial del electrodo de referencia colocado cerca de la estructura, para minimizar el error por caída óhmica (IR).

Por otra parte, el electrodo de referencia no se debe colocar muy próximo a la superficie de la estructura, para evitar posibles problemas de apantallamiento. En general, se recomienda que se haga a una distancia no menor de dos veces el diámetro de la tubería. Esta técnica es poco práctica para tuberías enterradas, pero es aplicable a estructuras sumergidas en agua y a accesorios de tuberías, como las válvulas y los montantes. Si el electrodo de referencia se coloca cerca de una tubería revestida la cantidad de caída óhmica (IR) es mínima, ver Figura 55.

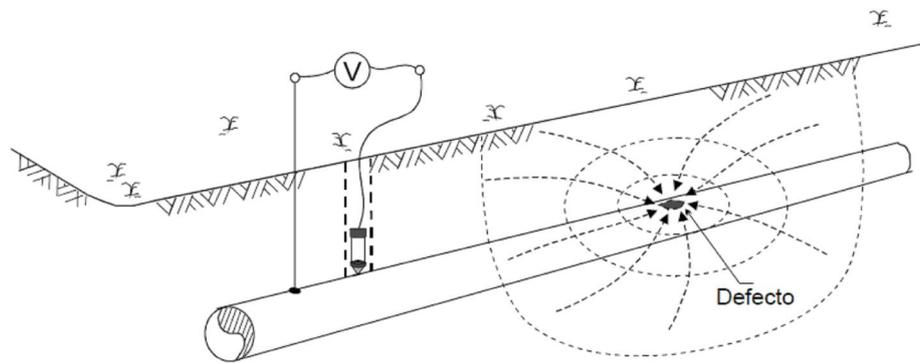


Figura 55. Colocación de un electrodo de referencia próximo a una tubería revestida.

4.2.7 Técnica de la instalación del electrodo de referencia a distancia remota de la estructura de acero

Cuando el electrodo de referencia se coloca a distancia remota de la estructura de acero, la lectura del potencial incluye el máximo de error por la caída óhmica (IR) cuando la corriente está aplicada. Así, se identifica el máximo valor del potencial entre un electrodo colocado a una distancia remota y el valor del potencial del electrodo próximo a la estructura, se restan ambos valores y se obtiene el verdadero valor del potencial. Se debe indicar que para que este valor sea reproducible, tanto la corriente aplicada como la resistividad del terreno (ρ_S) deben permanecer constantes durante la medida.

4.3 MEDIDA DEL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

Habitualmente, se acepta que la medida del potencial electroquímico en un punto de una estructura de acero enterrada hace referencia a la longitud (L_s) de la estructura confinada en un arco de 120° , con el centro definido por la posición del electrodo de referencia sobre la superficie de la estructura de acero, ver Figura 56. Para determinar el potencial electroquímico de la estructura de acero enterrada, se mueve el electrodo de referencia a lo largo de la estructura y se coloca a determinados intervalos de distancia. Para una estructura de acero sin revestimiento protector, la distancia de los intervalos es función de la profundidad (d) a la que está enterrada la estructura, por lo general, la distancia entre intervalos es cuádruple el valor de la profundidad, $L_s = 4d$, ver Figura 56.

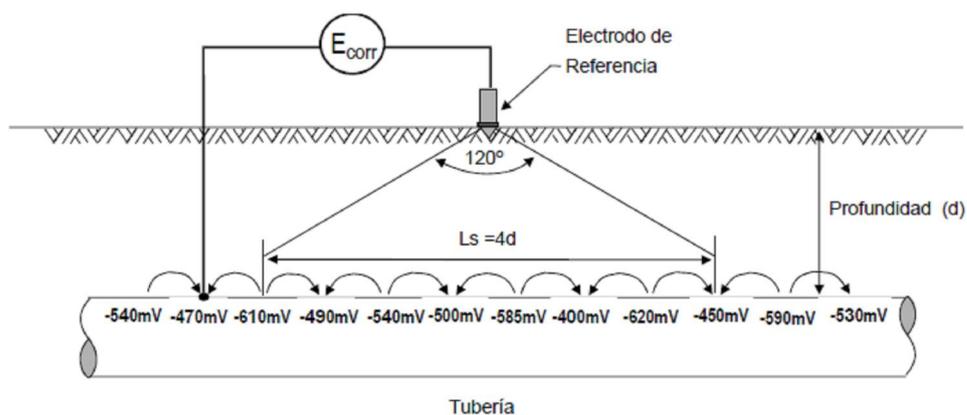


Figura 56. Medida del potencial electroquímico. Longitud de una estructura de acero (L_s) enterrada en la que se confina el potencial, arco de 120° centrado en la posición del electrodo de referencia sobre la superficie de la estructura.

4.3.1 Medida del gradiente de potencial perpendicular y horizontalmente a una estructura de acero

De forma general, la medida de campos eléctricos se realiza utilizando dos electrodos de referencia CSE (Cu-CuSO₄) y un voltímetro de elevada impedancia de entrada. Un electrodo de referencia se mantiene fijo y el otro, a la distancia de un metro (1 m), describe una circunferencia a su alrededor, el resultado se expresa en mV/m. Según Hanck y Nekoksa, las corrientes erráticas se pueden clasificar como, débiles <0,5 mV/m; moderadas entre 0,5–5 mV/m; y fuertes >5 mV/m [68].

El estudio del gradiente de potencial de electrodo/electrodo (“cell-to-cell survey”), consiste en la medida del potencial entre dos electrodos de referencia, por ejemplo, de cobre-sulfato de cobre (CSE), colocados a lo largo o normal (perpendicular) a una tubería. Es frecuente colocar un electrodo encima de la tubería y otro electrodo a uno u otro lado de la tubería, perpendicular a la misma, el procedimiento se conoce como medida del potencial lateral (estudio “side-drain”). Algunos conceptos han sido descritos previamente, ver Apartado 4.2.4. Habitualmente, los electrodos de referencia se colocan a una distancia de dos veces y media la profundidad a la que está enterrada la tubería [41]. Las medidas habituales del potencial suelen ser de 0,050 V o inferiores.

Para detectar zonas anódicas (descargas de corriente) en una tubería, es frecuente realizar medidas del gradiente de potencial a lo largo de la tubería. Cuando ésta no presenta continuidad eléctrica o bien cuando la tubería no tiene revestimiento e, incluso, si el revestimiento esta dañado, se dice que se trata de un estudio “hot-spot”. En el supuesto de que la tubería presente continuidad eléctrica, se utiliza la técnica CIS (close interval survey) y la medida del potencial lateral, utilizando el procedimiento descrito como estudio side-drain.

Cuando la condición anódica en el centro del esquema descrito en la Figura 57 se pasa de izquierda a derecha, los interruptores de polaridad indican el paso de positivo a negativo. Esta inversión de la polaridad indica una condición anódica. Finalmente, en la realización de este tipo de medidas (zonas anódicas, defectos en el revestimiento, etc.) es frecuente la utilización de las medidas DCVG (direct current voltage gradient) y ACVG (alternating current voltage gradient).

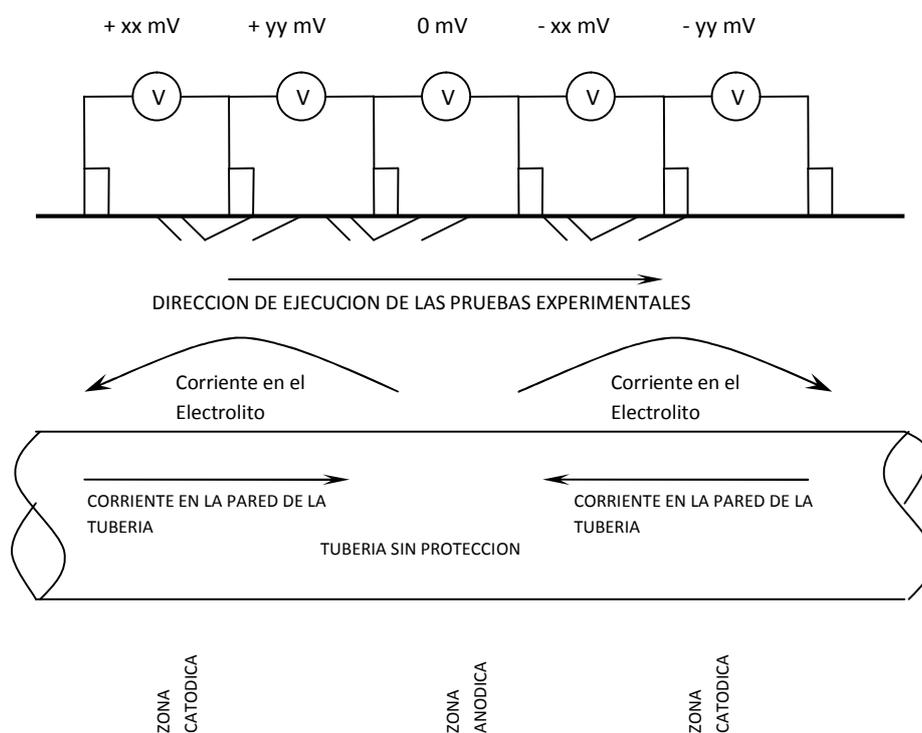


Figura 57. Esquema de un estudio de la interfase tubería/superficie utilizando el método de medida del gradiente de potencial entre dos electrodos de referencia, estudio "hot-spot" o estudio "side-drain".

4.3.2 Medida del gradiente de potencial paralelo a una estructura de acero

La medida del gradiente de potencial paralelo a una estructura de acero se realiza mediante la colocación de dos electrodos de referencia (por ejemplo, CSE) en la tierra, separados entre sí por una determinada distancia, directamente sobre la línea central de la estructura de acero, y se mide la diferencia de potencial. La separación entre los electrodos de referencia debe ser uniforme. La disminución del intervalo de separación proporciona una mejor resolución de la medida y una localización más precisa de las zonas anódicas, pero reduce la magnitud y la exactitud de la medición del potencial. Un espaciado típico suele ser de 3 m. Cuando se localiza una inversión de gradiente (condición anódica), el espacio de medida se reduce, por ejemplo a la mitad (1,5 m), y la zona se vuelve a examinar para localizar el área anódica más próxima.

4.3.3 Técnica CIS (“close interval survey”)

Este tipo de estudio utilizando la técnica CIS (close interval survey) que atiende a esta terminología sajona, consiste en realizar medidas de potencial electroquímico a distancias muy próximas unas de otras, al objeto de determinar un perfil (curva) de potencial que indique sobre la existencia de algún punto conflictivo, que no sería detectable si se realizasen las medidas a la distancia de 100 m, como habitualmente se hace en la práctica. No obstante, es conveniente realizar este tipo de estudios para analizar situaciones más complejas.

Se supone que si se miden potenciales entre cada punto de medida, y estos cumplen el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), los puntos intermedios situados entre dichos puntos también lo cumplen. Esto no siempre es cierto, de ahí que este tipo de estudios aunque no se realice muy frecuentemente es conveniente realizarlos, la distancia entre puntos de medida no debería superar los 30 cm o 1 m [20,41,51].

También hay otros tipos de estudios como el DCVG (“direct current voltage gradient”) o el ACVG (“alternating current voltage gradient”), que se utilizan para detectar defectos en el revestimiento aislante de una tubería de acero enterrada. Este tipo de estudios, se basa en la aplicación de una señal de corriente alterna (CA) o bien de corriente continua (CC) a la tubería de acero enterrada y mediante el uso de electrodos de referencia se localizan los defectos en el revestimiento protector. También se pueden clasificar los defectos por el tamaño que presentan. Este tipo de estudios, incluso, permite localizar tuberías dañadas mecánicamente durante la etapa de instalación y montaje, así como de la presencia de accesorios aislantes en una tubería y de la existencia de bridas.

4.4 PROTECCIÓN CATÓDICA EXTERNA DE TUBERÍAS DE ACERO ENTERRADAS

Los fenómenos por los que tiene lugar la corrosión de metales enterrados son, por lo general, de naturaleza electroquímica. Un metal enterrado puede sufrir ataque por corrosión en mayor o menor cuantía dependiendo, por un lado, del tipo de metal, que con sus imperfecciones superficiales presenta ánodos y cátodos y, por otro lado, del tipo de terreno, sirviendo de electrólito la agresividad de dicho terreno, la humedad y las sales solubles que en él existen son factores que facilitan el proceso.

En este estudio experimental de medidas de campo, se analizan cinco casos reales en los que se realizaron medidas de potencial electroquímico, utilizando tuberías de acero enterradas por las que circulaba un fluido (un combustible de base keroseno diesel) y que, por su particular ubicación, presentaban problemas en la interpretación de dicho potencial electroquímico.

Las medidas de potencial electroquímico se realizaron utilizando un voltímetro de la marca Fluke 87-V y un electrodo de referencia CSE de la marca M.C. Miller modelo RE-5. El electrodo estaba recién calibrado.

Para obtener medidas del potencial electroquímico utilizando el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), se utilizaron interruptores de corriente sincronizados en los rectificadores/transformadores (R/T), con un ciclo de 30 segundos en modo potencial-on y 3 segundos en modo potencial-off.

4.4.1 Foso con una tubería de acero enterrada que contenía juntas aislantes

Este estudio se realizó utilizando una tubería de acero al carbono 40 API 5L PSL-1 X52, de 61 cm de diámetro con un revestimiento aislante de alquitrán de hulla tipo epoxi, instalada a una profundidad de 1,5 m en un terreno que tenía una resistividad (ρ_s) media de 4300 Ω cm que se supuso era constante y uniforme. El fluido que circulaba por la tubería era un combustible de base keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa, la temperatura ambiente era de 3–40 °C. La distancia entre dos puntos consecutivos de medida era de 1, 10 y 100 m y el tiempo en servicio de la tubería era de 35 años, aproximadamente.

4.4.2 Vía de circulación de vehículos atravesada por una tubería de acero enterrada

Se ha estudiado la protección catódica (PC) de una tubería de acero enterrada que cruzada una vía de circulación de vehículos. La tubería era de acero de carbono, de 25,4 cm de diámetro sin costura, estándar 40 API especificación 5L grado B, de acuerdo con la Norma DIN 30670–2012 [69], con un revestimiento aislante de una capa adhesiva de resina plástica aplicado en fábrica, instalada a una profundidad de 1,5 m en un terreno que tenía una resistividad (ρ_s) media de 4300 Ω cm que se asume que era constante y uniforme. El fluido que circulaba por la tubería era un combustible de base keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La temperatura ambiente era de 3–40 °C. La distancia entre puntos de medida era de 10 m y el tiempo en servicio de la tubería era de 10 años, aproximadamente.

4.4.3 Desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería de acero enterrada

Se estudió la respuesta del potencial electroquímico, utilizando el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), para el caso en que no todas las fuentes de alimentación (rectificadores/transformadores, R/T) estaban desconectados, de una tubería de acero al carbono con un revestimiento aislante de capa adhesiva de resina epoxi plástica aplicado en fábrica, instalada a una profundidad de 1,5 m en un terreno de resistividad (ρ_S) media de 4300 Ω cm que se supone que era constante y uniforme. El fluido que circulaba por la tubería era un combustible de base keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La distancia entre dos puntos consecutivos de medida era de 100 m, según las Normas NACE SP 0169–2013 [20] y TM 0497–2002 [51] y el tiempo en servicio de la tubería era de 10 años, aproximadamente.

4.4.4 Existencia de corrientes vagabundas y corrosión de una tubería de acero enterrada

Se estudió el proceso de corrosión, en la superficie externa, de una tubería enterrada en un medio agresivo. En estas condiciones, el proceso de corrosión de una estructura de acero enterrada está influenciado por numerosos parámetros. Uno de ellos es la interferencia ocasionada, por ejemplo, por la existencia de corrientes vagabundas. La tubería era de acero al carbono, de 25,4 cm de diámetro sin costura, de acuerdo con la Norma DIN 30670–2012 [69], con un revestimiento aislante de una capa adhesiva de resina plástica aplicada en fábrica, instalada a una profundidad de 1,5 m en un terreno que tenía una resistividad (ρ_S) media de 4300 Ω cm. El fluido que circulaba por la tubería era un combustible de base keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La distancia entre puntos de medida era de 100 m.

4.4.5 Tuberías de acero enterradas con y sin protección catódica

La tubería era de acero al carbono, de 25,4 cm de diámetro sin costura, de acuerdo con la Norma DIN 30670–2012 [69], con un revestimiento aislante de una capa adhesiva de resina plástica aplicada en fábrica, instalada a una profundidad de 1,5 m en un terreno que tenía una resistividad (ρ_s) media de 4300 Ω cm. El fluido que circulaba por la tubería era un combustible de base keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. Los estudios CIS (close interval survey) de campo permiten, también, la detección de cambios bruscos en el gradiente de potencial de una tubería de acero que tiene poca protección catódica (PC) aplicada o, incluso, carece de ella. La Figura 57 muestra un esquema de la disposición experimental para realizar la medida del gradiente de potencial a lo largo de una estructura de acero (estudio hot-spot), que implica la colocación de dos electrodos de referencia.

4.5 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

En este estudio experimental de medidas en campo, se analizan tres sistemas de protección catódica (PC) aplicados a tres casos reales, la base de tres tanques metálicos de acero al carbono, utilizados para almacenamiento de un combustible de base keroseno diesel, que estaban apoyados sobre losas de hormigón, situadas en un terreno de resistividad (ρ_s) media entre 20–30 k Ω cm. La evaluación de la protección catódica se llevó a cabo durante un período de 9 años, habiéndose registrado las medidas del potencial electroquímico más significativas en los años 2006 y 2015.

Las características del Tanque 01 ensayado eran de 36 m de diámetro y 4 m de altura, fabricado con acero al carbono y un revestimiento aislante de una emulsión de resina asfáltica de 30 μ m de espesor, que se apoyaba sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor. Este tipo de emulsión de resina asfáltica era muy común aplicarla en los años 60 como revestimiento de estructuras metálicas, por ejemplo, tuberías y como revestimiento de tanques enterrados. La losa de hormigón se encontraba en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 20 k Ω cm, la cual se supuso que era constante y uniforme. El fluido que se almacenaba en el tanque era keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La temperatura ambiente era de 8–40 °C.

El Tanque 02 estaba fabricado, también, con acero al carbono, de 36 m de diámetro y de una altura de 7 m, tenía un revestimiento de 30 μ m de espesor de una emulsión de resina asfáltica, se apoyaba sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor. La losa de hormigón se encontraba en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 20 k Ω cm, la cual se supuso que era

constante y uniforme. El fluido que se almacenaba en este Tanque 02, también, era keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La temperatura ambiente era de 8–40 °C.

Finalmente, el Tanque 03, de 36 m de diámetro y 7 m de altura, también estaba fabricado con acero al carbono, presentaba un revestimiento aislante de espesor de 30 μm de una emulsión de resina asfáltica, se apoyaba sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor. La losa de hormigón se encontraba en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 30 k Ω cm, la cual se supuso que era constante y uniforme. El fluido que se almacenaba, también era keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La temperatura ambiente era de 8–40 °C.

Los tres Tanques 01, 02 y 03 estudiados tenían una antigüedad de 50 años, aproximadamente.

Se aplicaron tres sistemas de protección catódica (PC) por corriente impresa (ICCP) a los tanques objeto de estudio, y los ánodos de sacrificio empleados fueron de una mezcla de óxidos de metal (MMO) titanio.

Estos ánodos de sacrificio empleados en protección catódica por corriente impresa, básicamente, están formados por revestimientos superficiales que contienen varios tipos de óxidos, como óxido de iridio (IrO_2), óxido de rutenio (RuO_2) y óxido de platino (PtO), que conducen la electricidad y que permiten catalizar una determinada reacción sobre su superficie, por ejemplo, la formación de cloro gas. Otro óxido metálico típico es el óxido de titanio (TiO_2) que no cataliza la reacción, pero que evita la corrosión del interior (sustrato). Habitualmente, el sustrato de un electrodo utilizado como ánodo de sacrificio es una lámina o una malla de titanio.

La Figura 58 muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en la medida del potencial electroquímico de la base de los tres tanques de acero.

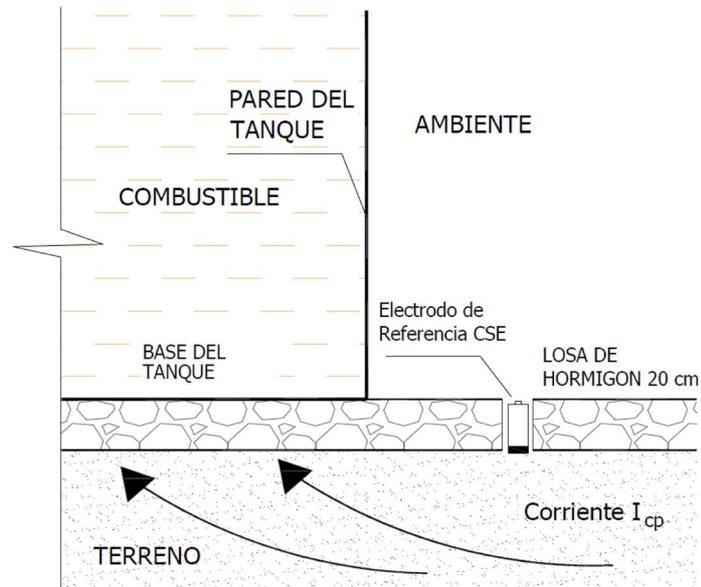


Figura 58. Esquema del dispositivo experimental de medida del potencial electroquímico de la base de un tanque de acero para almacenamiento de combustible.

La Figura 59 muestra un esquema de la configuración del sistema de protección catódica y los dispositivos utilizados para realizar las medidas eléctricas.

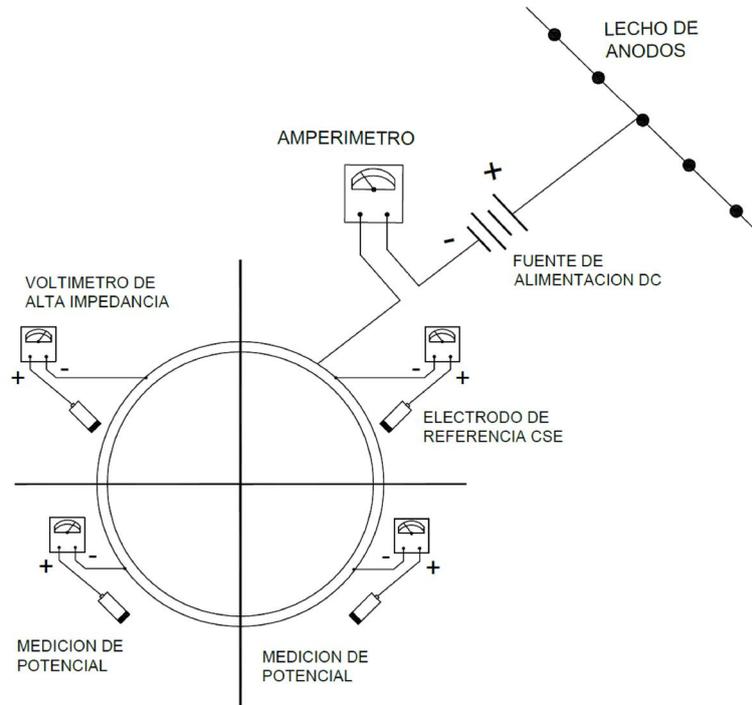


Figura 59. Configuración del sistema de protección catódica y los dispositivos utilizados para realizar las medidas de corriente y potencial.

La Figura 60 muestra un esquema de la distribución de los distintos tanques de acero en un terreno con orografía desigual.

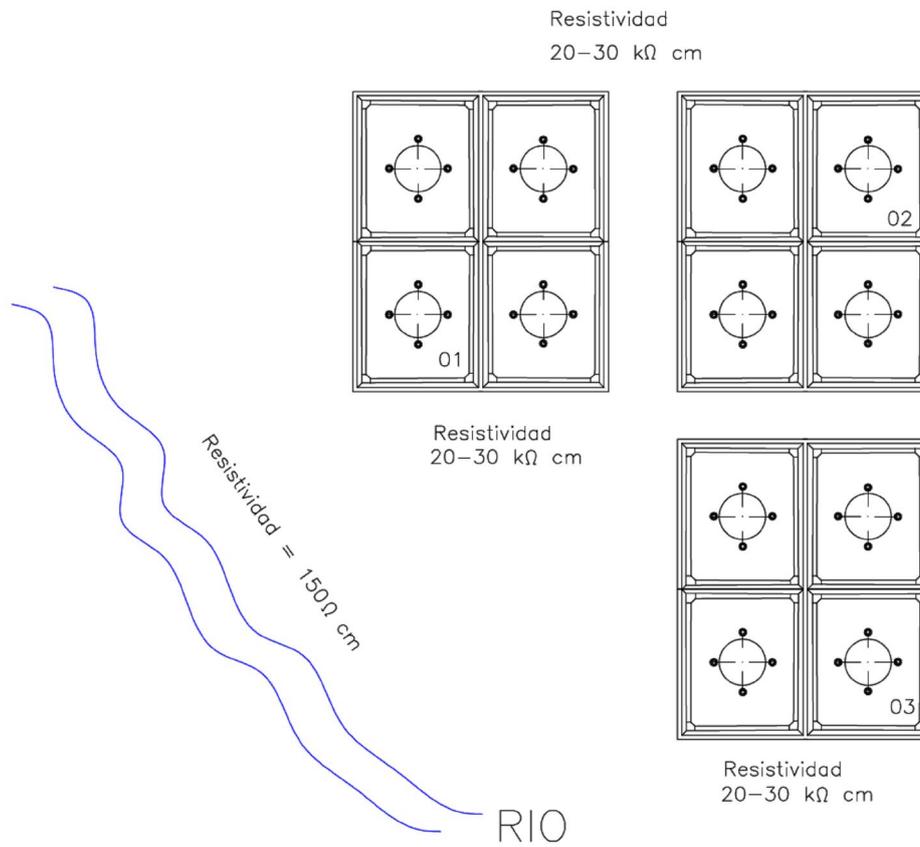


Figura 60. Distribución de los tanques de acero ensayados.

Capítulo 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. RESULTADOS PREVIOS

La Figura 61 muestra un perfil típico del potencial electroquímico de una tubería de acero al carbono con revestimiento protector base epoxi, enterrada a una profundidad de 1,5 m en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 15 k Ω cm. Esta resistividad es elevada y se supone que era constante y uniforme. La distancia entre puntos de medida era de 100 m. Siendo el tiempo en servicio de la tubería de unos 9 años, aproximadamente. La fuente de alimentación que actuaba como rectificador/transformador (T/R) tenía unos valores de salida de voltaje de 4,9 V e intensidad de 0,4 A. Como se puede observar en la Figura 61, los valores de caída óhmica (IR) son excesivamente elevados de 2,0 V, aproximadamente. Esto puede conducir, con facilidad, a interpretaciones erróneas sobre la efectividad del sistema de protección catódica (PC) aplicado.

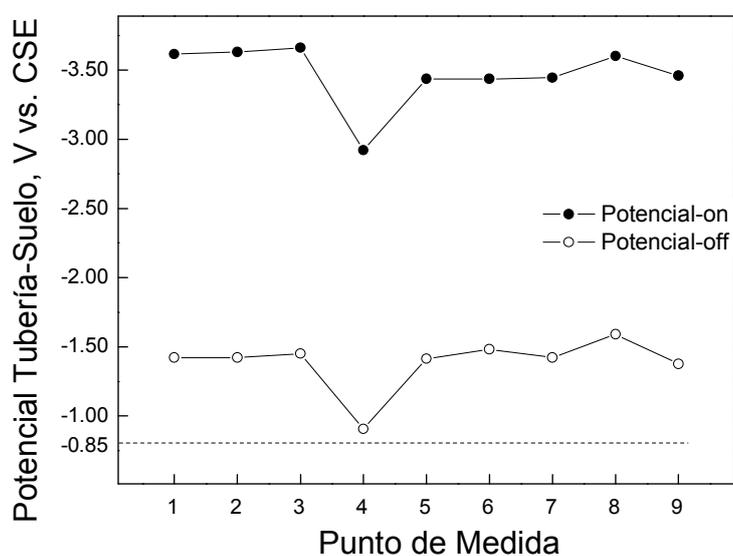


Figura 61. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida en el sistema tubería/suelo, medido mediante el método de IOP (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 100 m. El tiempo en servicio de la tubería era de 9 años.

Si se presta atención al Punto 4 ($-2,900$ V vs. CSE), Figura 61, a primera vista, parece indicar que podría cumplir sobradamente el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), pero una vez sustraído el valor de la caída óhmica (IR), el potencial polarizado resultante era de $-0,907$ V vs. CSE, que se aproxima más de lo que al principio se podría pensar al valor del criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE). Estos resultados son habituales de zonas áridas, en las que el contenido de humedad del terreno es muy escaso y la ausencia de componentes salinos en el terreno hace que la película de humedad que, habitualmente, se forma sobre la superficie de la tubería de acero como consecuencia de la corriente de protección sea muy limitada.

La Figura 62 muestra un perfil típico del potencial para una tubería de acero al carbono con revestimiento aislante base epoxi, enterrada a una profundidad de $1,5$ m en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 4300Ω cm que se supone que era constante y uniforme. La distancia entre puntos de medida era de 100 m. Siendo el tiempo en servicio de la tubería de unos 9 años, aproximadamente.

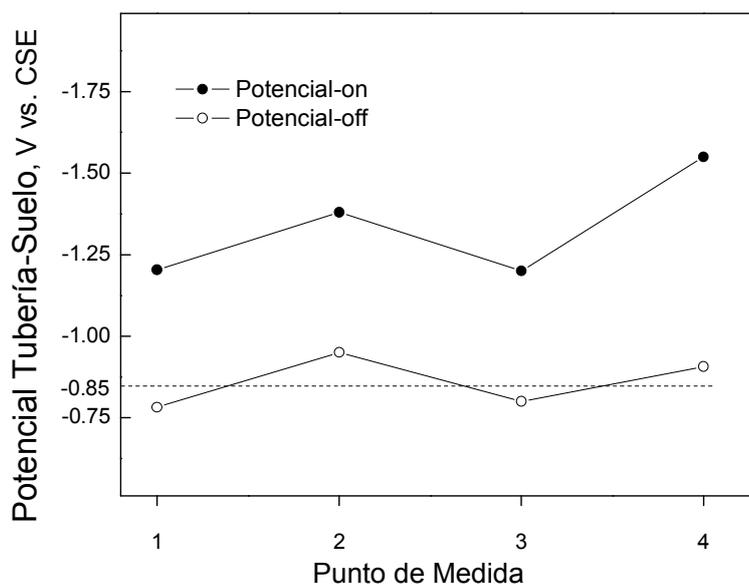


Figura 62. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida en sistema tubería/suelo, medido mediante el método de IOP (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 100 m. El tiempo en servicio de la tubería era de 9 años.

La caída óhmica (IR) media es de 0,600 V, aproximadamente. Si no se contempla el valor de la caída óhmica como elemento necesario que hay que restar al potencial-on (PON), se diría que todos los puntos cumplen el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE). Sin embargo, no es así, los Puntos 1 y 3 (Figura 62) son más electropositivos comparados con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) y, por tanto, no están protegidos catódicamente. Este ejemplo enfatiza la importancia práctica de restar la caída óhmica (IR) para poder evaluar con precisión el sistema de protección catódica (PC) de una estructura de acero enterrada.

5.2 CASOS ESTUDIADOS DE TUBERÍAS ENTERRADAS PROTEGIDAS EXTERNAMENTE, UTILIZANDO MEDIDAS DE CAMPO

En este Apartado se pretende evaluar la utilización de la técnica CIS (close interval survey) (ver Apartado 4.3.3), incorporando como método de eliminación de la caída óhmica (IR) la técnica del potencial-off, IOP (instant-off potential), para determinar la efectividad de un sistema de protección catódica (PC) aplicada a tuberías enterradas.

5.2.1 Foso con una tubería de acero enterrada que contenía juntas aislantes

La Figura 63 muestra el perfil del potencial electroquímico de la tubería objeto de estudio frente a los puntos de medida. La tubería era de acero al carbono con un revestimiento aislante de alquitrán de hulla tipo epoxi, por la que circulaba keroseno a una presión de 1800 kPa, en un terreno de resistividad (ρ_s) 4,3 k Ω cm y a una temperatura de trabajo entre 3–40 °C. Como se puede observar en la Figura 63, el potencial registrado cumple con el criterio del potencial polarizado (–0,850 V vs. CSE). Sin embargo, los Puntos 4 a 7 están muy por debajo de dicho criterio. El tiempo en servicio de la tubería era de 35 años, aproximadamente. Las medidas de potencial se realizaron a 1, 10 y 100 m de distancia entre puntos de medida utilizando la técnica CIS (close interval survey). La Figura 63 muestra los resultados realizados a 100 m de distancia entre puntos de medida.

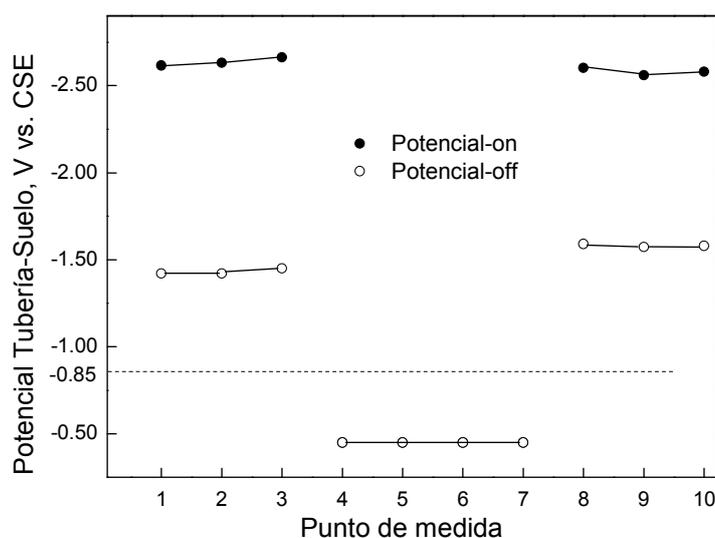


Figura 63. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida en sistema tubería/suelo con un tiempo en servicio de 35 años, medido mediante el método del potencial-off, IOP (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 100 m.

El uso de la técnica CIS (close interval survey) junto con la técnica del potencial-off, IOP (instant-off potential), llevan a la detección de potenciales excesivamente bajos. Posteriores excavaciones en el foso que contenía la tubería, revelaron la existencia de juntas aislantes en los extremos de la tubería que habían roto la continuidad eléctrica.

5.2.2 Vía de circulación de vehículos atravesada por una tubería de acero enterrada

La Figura 64 muestra el perfil del potencial electroquímico medido en diferentes puntos de la tubería utilizando la metodología CIS (close interval survey). La tubería era de acero al carbono con un revestimiento aislante tipo epoxi plástico, por la que circulaba keroseno a una presión de 1800 kPa, en un terreno de resistividad (ρ_s) 4,3 k Ω cm y a una temperatura de trabajo entre 3–40 °C. Se observa que los valores del potencial disminuyeron

a medida que se acercaban al lugar donde la tubería atravesaba la vía de circulación de vehículos, indicado por las flechas. El tiempo en servicio de la tubería era de 10 años, aproximadamente. La distancia entre puntos de medida era de 10 m.

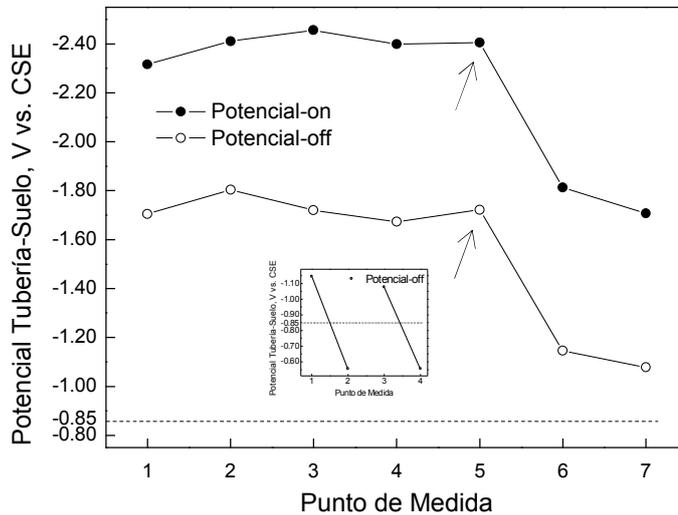


Figura 64. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida en el sistema tubería/suelo que atravesaba una vía de circulación de vehículos con un tiempo en servicio de 10 años, utilizando la metodología CIS (close interval survey) y medido mediante el método del potencial-off, IOP (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 10 m. Recuadro interior: variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida en sistema tubería/suelo con un tiempo en servicio de 10 años, medido mediante el método de IOP, distancia entre puntos de medida era de 10 m.

La tubería portadora de fluido no estaba en cortocircuito con el tubo pasante. La tubería fue instalada correctamente dentro del tubo pasante, evitando el contacto directo con la carcasa, como se muestra en el recuadro pequeño de la Figura 64.

5.2.3 Desconexión parcial de las fuentes de alimentación de una tubería de acero enterrada

La tubería era de acero al carbono con un revestimiento de cinta aislante tipo epoxi, instalada a una profundidad de 1,5 m por la que circulaba keroseno a una presión de 1800 kPa, en un terreno de resistividad (ρ_s) 4,3 k Ω cm y a una temperatura de trabajo entre 3–40 °C. La distancia entre puntos de medida era de 100 m y el tiempo en servicio de la tubería era de 10 años.

La Figura 65 muestra la respuesta del potencial empleando el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), cuando no todas las fuentes de alimentación se desconectan para una tubería de acero al carbono con un sistema de revestimiento aislante de capa adhesiva de resina epoxi plástica.

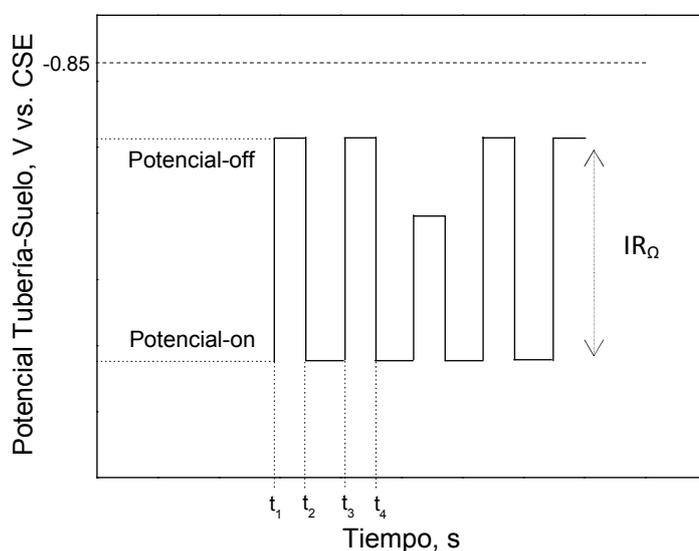


Figura 65. Variación del potencial de la tubería-suelo frente al tiempo, medido mediante el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), en un sistema en el que no todas las fuentes de alimentación se habían desconectado.

5.2.4 Existencia de corrientes vagabundas y corrosión de una tubería de acero enterrada

La tubería era de acero al carbono con un revestimiento de cinta aislante tipo epoxi, instalada a una profundidad de 1,5 m por la que circulaba keroseno a una presión de 1800 kPa, en un terreno de resistividad (ρ_s) 4,3 k Ω cm y a una temperatura de trabajo entre 3–40 °C. La distancia entre puntos de medida era de 100 m y el tiempo en servicio de la tubería era de 10 años.

La Figura 66 muestra el esquema de una tubería que intercepta el gradiente de la protección catódica, A y B representan los puntos de cruce con otra tubería.

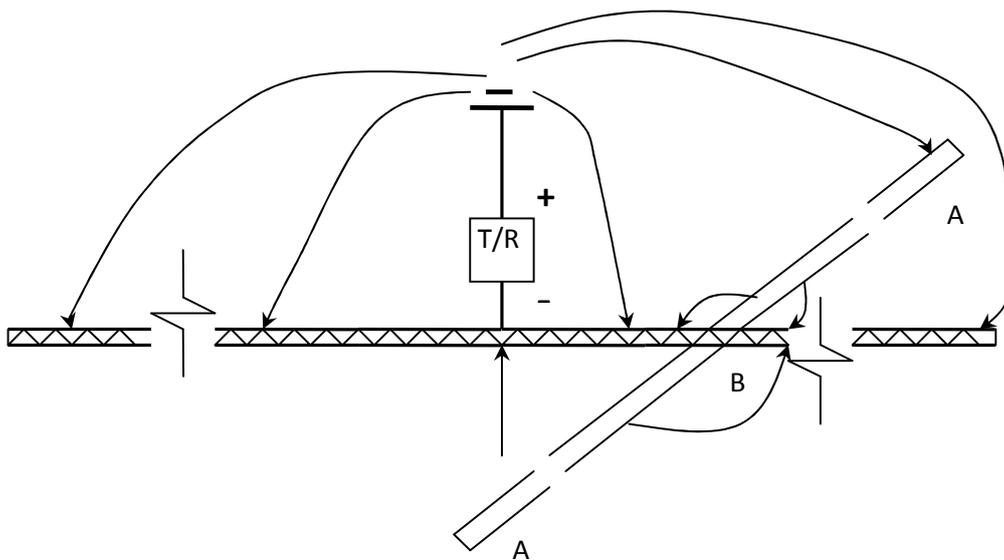


Figura 66. Esquema de una corriente vagabunda de tuberías sin conexión entre ellas que interceptan el gradiente de protección catódica.

La Figura 67 muestra el perfil del potencial en ensayos con interferencias, tanto en la tubería protegida como en la tubería sin proteger.

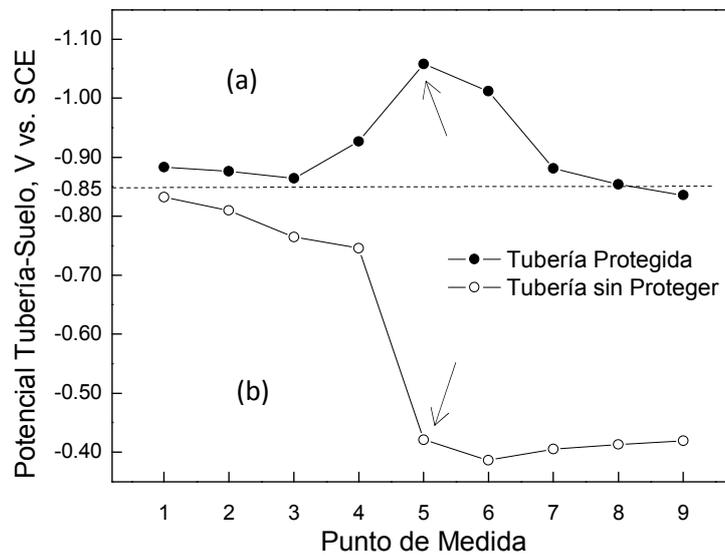


Figura 67. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida a lo largo de una tubería. Las medidas se realizaron mediante el método del potencial-off, IOP (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 100 m. (a) Protegido e interferencia externa. La flecha indica el punto de cruce y captación de corriente. (b) Sin proteger e interferencia externa. La flecha indica el punto de cruce y descarga de la corriente.

La Figura 68 muestra el perfil del potencial con referencia a la distancia que se recorre, haciendo medidas a lo largo de la tubería, después de haber eliminado las corrientes vagabundas mediante una conexión directa de baja resistencia. La distancia entre puntos de medida era de 100 m.

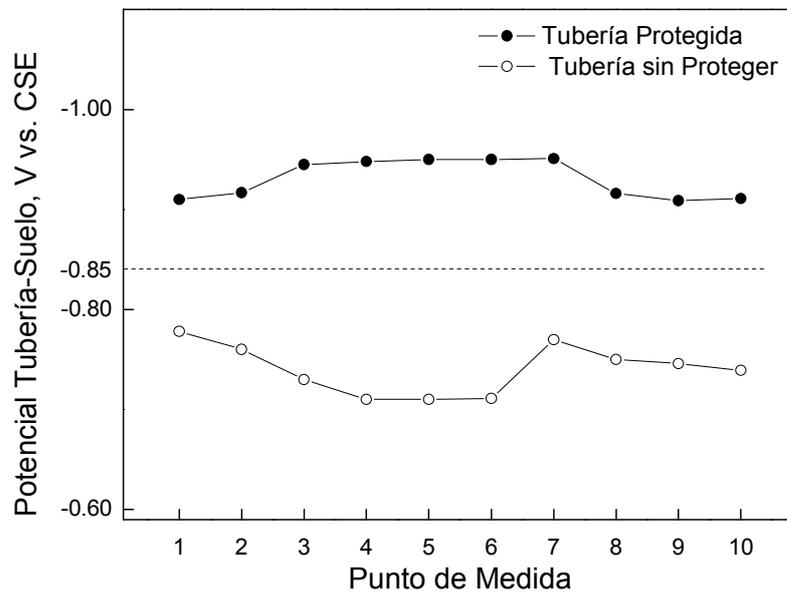


Figura 68. Variación del potencial de la tubería-suelo frente a los puntos de medida a lo largo de la tubería. Las medidas se realizaron mediante el método del potencial-off, (IOP) (instant-off potential). La distancia entre puntos de medida era de 100 m.

5.2.5 Tuberías de acero enterradas con y sin protección catódica

La tubería era de acero al carbono con un revestimiento de cinta aislante tipo epoxi, instalada a una profundidad de 1,5 m por la que circulaba keroseno a una presión de 1800 kPa, en un terreno de resistividad (ρ_s) 4,3 k Ω cm y a una temperatura de trabajo entre 3–40 °C. La distancia entre puntos de medida era de 100 m y el tiempo en servicio de la tubería era de 10 años.

La Figura 69 muestra la disposición de la colocación de los electrodos para la medida del gradiente de potencial entre distintos electrodos de referencia (estudio hot-spot).

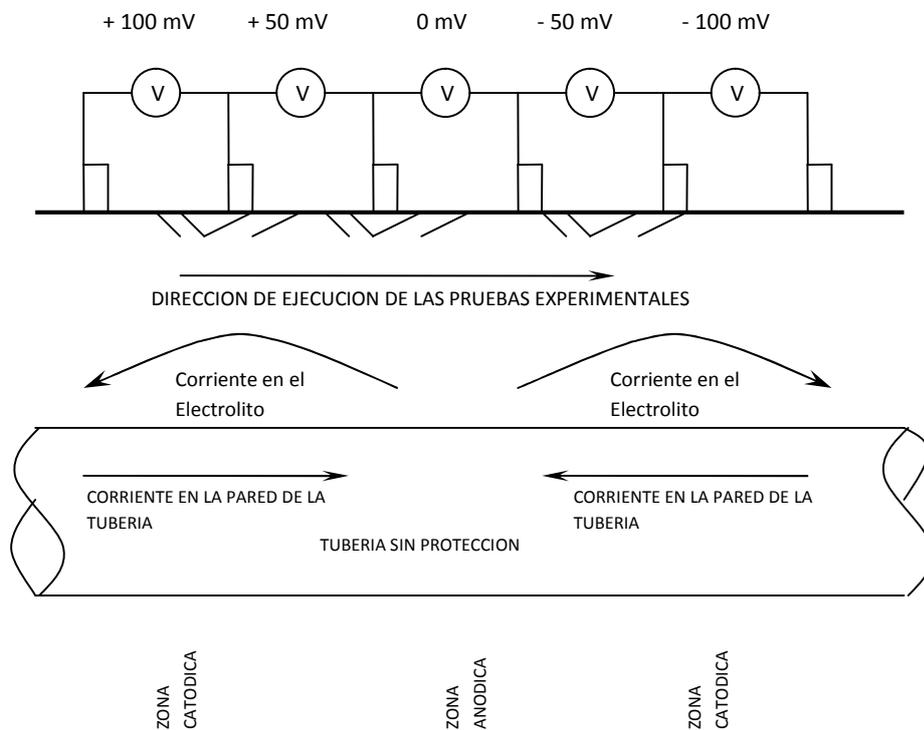


Figura 69. Esquema de un estudio de la interfase tubería/superficie utilizando el método de medida del gradiente de potencial utilizando distintos electrodos de referencia (estudio hot-spot). Esta figura es similar a la Figura 57, con los valores del potencial incluidos.

5.3 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

En este segundo conjunto de medidas experimentales de campo, se han evaluado tres sistemas de protección catódica (PC) aplicados sobre tres casos reales de otras tantas bases de tanques metálicos de acero al carbono, utilizados para almacenamiento de un combustible de base keroseno diesel, apoyados sobre losas de hormigón, que estaban ubicadas en un terreno de resistividad (ρ_S) media de entre 20–30 k Ω cm. La evaluación se llevó a cabo durante un período de 9 años, habiéndose registrado las medidas de potencial más significativas en los años 2006 y 2015.

5.3.1 Resultados experimentales de medidas de campo

La Figura 70 muestra la variación del potencial de la estructura de acero con respecto del suelo en un período de 8 horas, con ciclos de desconexión de la corriente de protección catódica (i_{CP}) de 30 segundos potencial-on (conectado) y de 3 segundos potencial-off (desconectado), para la base del Tanque 01 para almacenamiento de combustible keroseno diesel. Los resultados experimentales de medidas de campo muestran que la polarización cumple, tanto con el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de 0,100 V), debido a la intervención de una corriente de protección (i_{CP}) utilizando una fuente de alimentación (rectificador/transformador, R/T) como con el criterio del potencial polarizado, -0,850 V frente al electrodo de CSE, cobre-sulfato de cobre (Cu-CuSO₄).

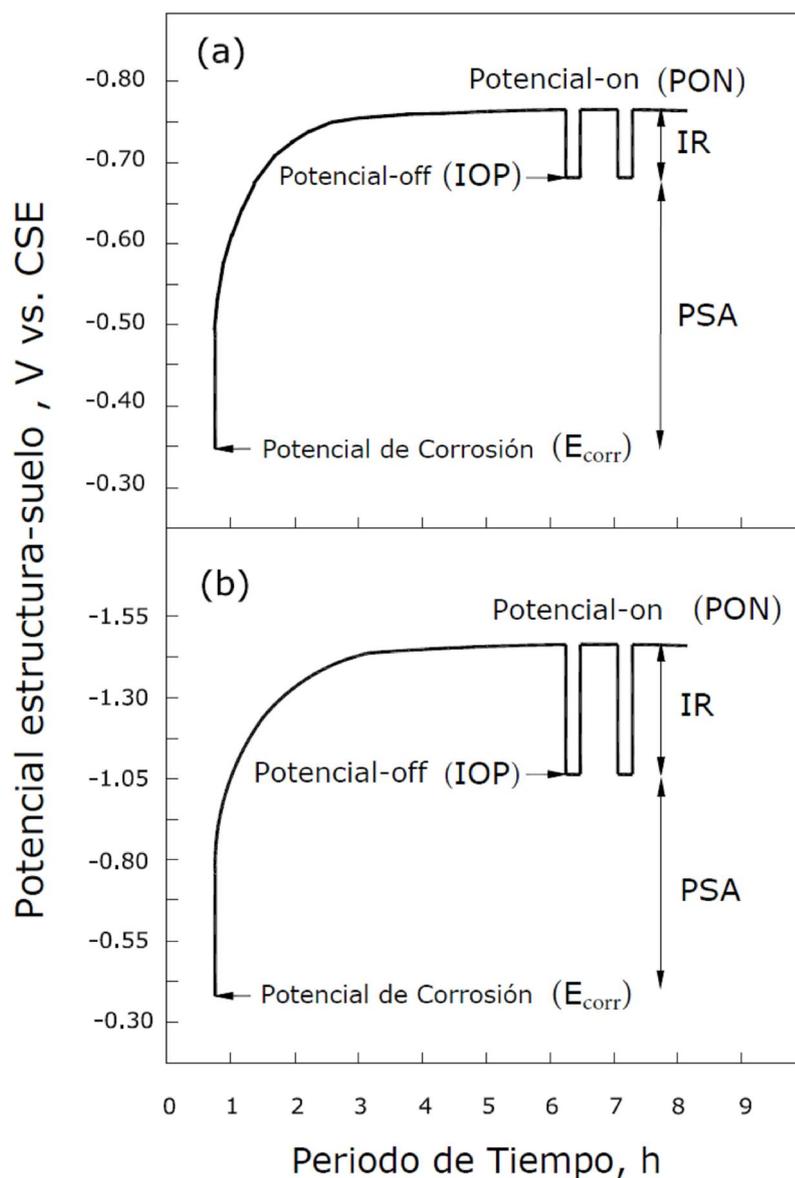


Figura 70. Rama catódica de la curva de polarización, potencial de la estructura-suelo frente al tiempo, del Tanque 01 de almacenamiento de combustible apoyado sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor en un suelo de resistividad (ρ_s) media de 20 k Ω cm. Se utilizó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), y la influencia de la fuente de alimentación (R/T) que se desconectó cíclicamente. El cambio de polarización conseguido (PSA) se define por: $PSA = |IOP| - |E_{corr}|$. (a) Medidas realizadas el año 2006. (b) Medidas realizadas el año 2015.

Los resultados mostrados en la Figura 70a y en la Figura 70b se obtuvieron entre los años 2006 y 2015, respectivamente. Se puede observar que el valor del E_{corr} ha permanecido constante con el tiempo (desde 2006 a 2015) alrededor de $-0,340$ V vs. CSE. Los valores del E_{corr} ($-0,340$ V vs. CSE) y de la ρ_S (20 k Ω cm) indican que se trata de un medio de corrosividad muy baja.

Se empleó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), midiendo el potencial de media celda de la estructura de acero inmediatamente después de que la corriente de protección (i_{CP}) se interrumpiese [70], para determinar el potencial polarizado en determinados puntos seleccionados y, por tanto, el valor de la caída óhmica (IR) promedio resultante del paso de la corriente de protección (i_{CP}) aplicada, el valor de IR fue de $0,084$ V vs. CSE en la Figura 70a y $0,477$ V vs. CSE en la Figura 70b. El valor promedio del potencial-on (PON) fue de $-0,770$ V vs. CSE como se muestra en la Figura 70a y $-1,546$ V vs. CSE mostrado en la Figura 70b. La Figura 70 muestra, también, el valor promedio del potencial-off (IOP), siendo éste de $-0,686$ V vs. CSE en la Figura 70a, el cual no cumple el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) [71], y un potencial instant-off (IOP) de $-1,069$ V vs. CSE en la Figura 70b, que cumple con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE).

El cambio de polarización (PSA) producido fue: $PSA = |IOP (-0,686 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,340 \text{ V})| = -0,346$ V vs. CSE en la Figura 70a, que cumple con el criterio del cambio en la polarización, siendo más de tres veces superior al requerimiento exigido de un cambio (un mínimo de polarización de $0,100$ V) [71]. En la Figura 70b el cambio de polarización (PSA) fue: $PSA = |IOP (-1,069 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,340 \text{ V})| = -0,729$ V vs. CSE, cumpliendo,

también, con el criterio del cambio en la polarización, siendo más de tres veces superior al criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de 0,100 V).

La Figura 71 muestra la variación del potencial de la estructura de acero con respecto del suelo en un periodo de 8 horas, con ciclos de interrupción de la corriente de protección (i_{CP}) de 30 segundos potencial-on (conectado) y de 3 segundos potencial-off (desconectado), para la base del Tanque 02 de acero para almacenamiento de combustible keroseno diesel, los resultados muestran que la polarización cumple con el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de 0,100 V) debido a la intervención de una fuente de alimentación (R/T) de corriente de protección (i_{CP}).

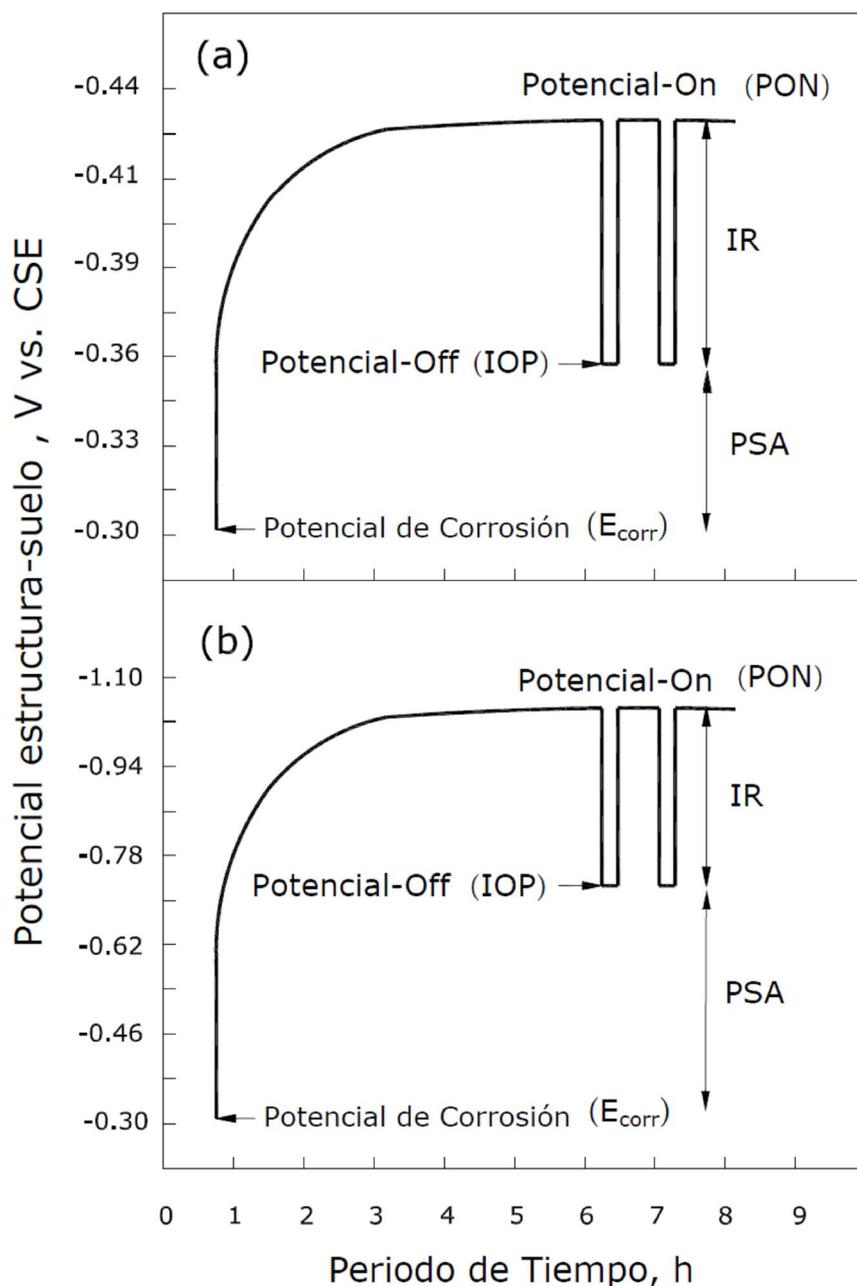


Figura 71. Rama catódica de la curva de polarización, potencial estructura-suelo frente al tiempo, del Tanque 02 para almacenamiento de combustible apoyado sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor en un suelo de resistividad (ρ_s) media de 20 k Ω cm. Se utilizó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), y la influencia de la fuente de alimentación (R/T) fue desconectada cíclicamente. El cambio de polarización conseguido (PSA) fue $PSA = |IOP| - |E_{corr}|$. (a) Medidas realizadas el año 2006. (b) Medidas realizadas el año 2015.

Los resultados mostrados en la Figura 71a y en la Figura 71b se obtuvieron en los años 2006 y 2015, respectivamente. Se puede observar, al igual que en el Tanque 01, que el valor del E_{corr} ha permanecido constante con el tiempo, alrededor de $-0,304$ V vs. CSE. Los valores del E_{corr} ($-0,304$ V vs. CSE) y de la ρ_s (20 k Ω cm) indican que se trata de un medio de corrosividad muy baja.

Se empleó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), midiendo el potencial de media celda de la estructura de acero inmediatamente después de que la corriente de protección (i_{CP}) se interrumpiese [70,72], para determinar el potencial polarizado en puntos seleccionados y, por tanto, la caída óhmica (IR) media resultante del paso de la corriente de protección (i_{CP}) aplicada, el valor de IR fue de $0,061$ V vs. CSE en la Figura 71a y de $0,360$ V vs. CSE en la Figura 71b. La medida promedio del potencial-on (PON) fue de $-0,420$ V vs. CSE como se muestra en Figura 71a y de $-1,080$ V vs. CSE como se observa en la Figura 71b. La Figura 71 muestra, también, la medida del potencial-off (IOP), siendo éste de $-0,359$ V vs. CSE en la Figura 71a, la cual no cumple el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V frente al CSE) [70], y un potencial instant-off (IOP) de $-0,720$ V vs. CSE en la Figura 71b, que tampoco cumple con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE).

El cambio de polarización producido (PSA) fue: $PSA = |IOP (-0,359 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,304 \text{ V})| = -0,055$ V vs. CSE en la Figura 71a, que no cumple con el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V). En la Figura 71b el cambio de polarización (PSA) fue: $PSA = |IOP (-0,720 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,304 \text{ V})| = -0,416$ V vs. CSE, cumpliendo con el criterio del cambio en la polarización, siendo más de cuatro veces superior al criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V).

La Figura 72 muestra la variación del potencial de la estructura de acero con respecto del suelo en un periodo de 8 horas, con ciclos de interrupción de la corriente de protección (i_{CP}) de 30 segundos potencial-on (conectado) y 3 segundos potencial-off (desconectado), para la base del Tanque 03 para almacenamiento de combustible keroseno diesel, los resultados muestran que la polarización cumple tanto con el criterio del cambio de polarización (un mínimo de polarización de 0,100 V) debido a la intervención de una fuente de alimentación (R/T) de corriente de protección (i_{CP}) y muy cercano al criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE).

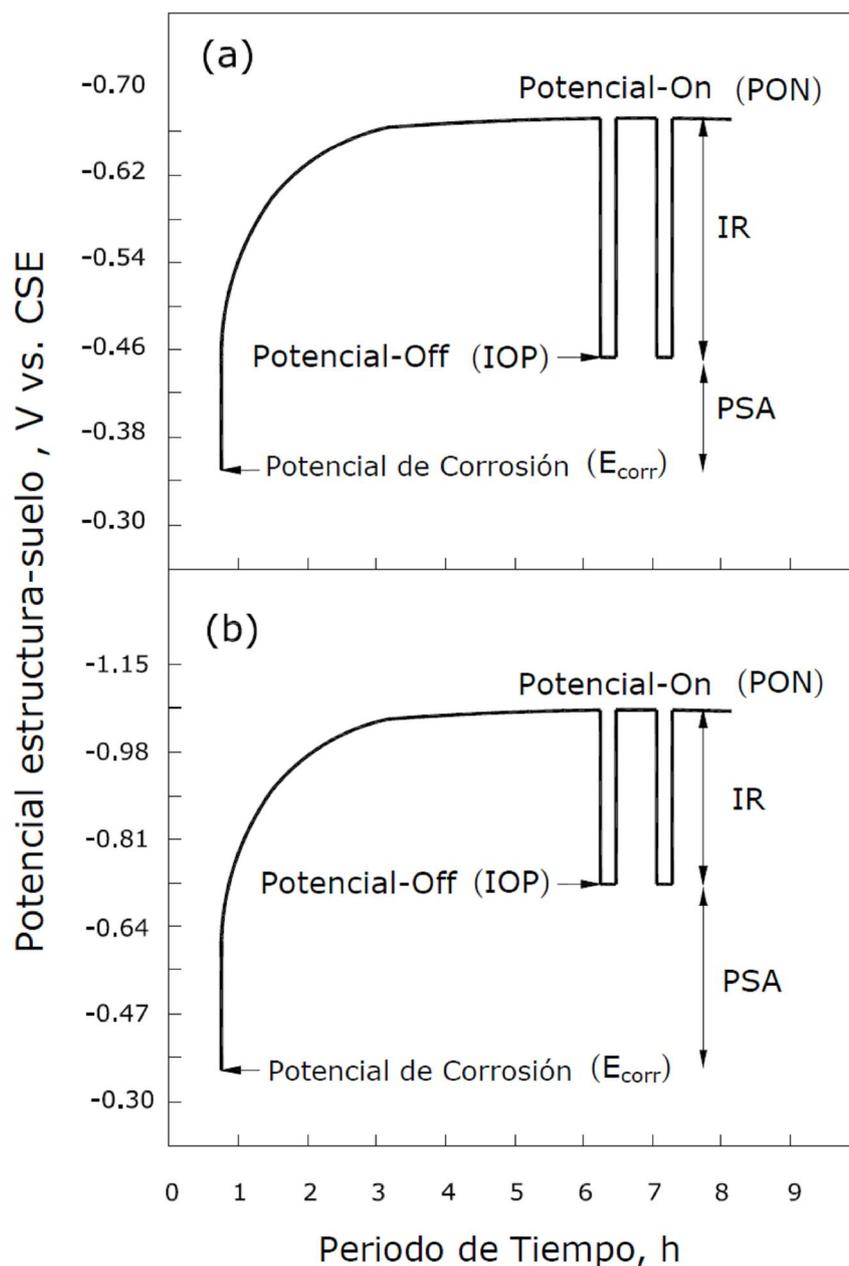


Figura 72. Rama catódica de la curva de polarización, potencial estructura-suelo frente al tiempo, del Tanque 03 para almacenamiento de combustible apoyado sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor en un suelo de resistividad (ρ_s) media de 30 k Ω cm. Se utilizó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), y la influencia de la fuente de alimentación (R/T) fue desconectada cíclicamente. El cambio de polarización conseguido (PSA) es $PSA = |IOP| - |E_{corr}|$. (a) Medidas realizadas el año 2006. (b) Medidas realizadas el año 2015.

Los resultados mostrados en la Figura 72a y en la Figura 72b, fueron obtenidos en los años 2006 y 2015, respectivamente. Se puede observar, al igual que sucedió en el Tanque 01 y en el Tanque 02, que el valor del E_{corr} ha permanecido constante con el tiempo, alrededor de $-0,353$ V vs. CSE. Los valores del E_{corr} ($-0,353$ V vs. CSE) y de la ρ_s (30 k Ω cm) indican que se trata de un medio de corrosividad muy baja.

Se utilizó el método del potencial-off, IOP (instant-off potential), midiendo el potencial de media celda de la estructura de acero inmediatamente después de que la corriente de protección (i_{CP}) se interrumpiese [70], para determinar el potencial polarizado en determinados puntos seleccionados y, por tanto, la caída óhmica (IR) media resultante de la densidad de corriente de protección (i_{CP}) aplicada, el valor promedio de IR fue de $0,178$ V vs. CSE en la Figura 72a y de $0,371$ V vs. CSE en Figura 72b. La medida promedio del potencial-on (PON) fue de $-0,662$ V vs. CSE como se puede observar en la Figura 72a y de $-1,100$ V vs. CSE como se muestra en la Figura 72b. La Figura 72 muestra, también, la media del potencial-off (IOP), siendo éste de $-0,484$ V vs. CSE en la Figura 72a, el cual no cumple el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) [70,72], y un potencial instant-off (IOP) de $-0,729$ V vs. CSE en la Figura 72b, que podría cumplir con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V frente al CSE).

El cambio de polarización producido (PSA) fue: $PSA = |IOP (-0,484 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,353 \text{ V})| = -0,131$ V vs. CSE en la Figura 72a, que cumple con el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V). En la Figura 72b el cambio de polarización (PSA) fue: $PSA = |IOP (-0,729 \text{ V})| - |E_{corr} (-0,353 \text{ V})| = -0,376$ V vs. CSE, cumpliendo con el criterio del cambio de polarización, siendo más de tres veces superior al criterio del cambio en la polarización, un mínimo de polarización de $0,100$ V.

Capítulo 6

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se analiza el sistema de protección catódica (PC) aplicado a cinco estructuras reales de conducción a las que previamente se les había aplicado un revestimiento protector, y el estudio se completa con el análisis del sistema de protección catódica de la base de tres tanques de acero para almacenamiento de combustible.

La efectividad de un sistema de protección catódica (PC) se puede evaluar mediante procedimientos que cuantifican el proceso de corrosión en la interfase acero/electrolito. Estos procedimientos, generalmente consideran inspecciones físicas de la superficie de la estructura de acero que se protege o se pretende proteger, también tienen en cuenta el medio en el que está ubicada la estructura, así como los parámetros del sistema estructura/medio circundante y las posibles fugas por corrosión que pudieran existir en la estructura [73–75].

Si la aplicación de los procedimientos que se acaban de indicar no es posible, habitualmente se utiliza otro tipo de alternativa, por ejemplo, es de gran utilidad usar los procedimientos basados en analizar la respuesta de una estructura una vez que se ha aplicado una corriente de protección (i_{CP}) con intención de polarizarla.

El objetivo que se pretende con la aplicación de un sistema de protección catódica (PC) a una estructura enterrada o a la base de un tanque de acero utilizado para almacenamiento de combustible, es el de mitigar o bien retrasar significativamente el proceso de corrosión del acero, a niveles que garanticen que la estructura está protegida a lo largo de la vida en servicio para la que fue diseñada, de ahí que los criterios de protección proporcionan un valor de la velocidad de corrosión que permite conocer si la estructura, según dichos criterios, está protegida frente al proceso de corrosión [6,76–79].

Habitualmente, se utilizan dos tipos de criterios para evaluar la protección catódica (PC) de estructuras de acero en contacto con el terreno [54,56], (1) que tenga un potencial de $-0,850$ V frente al electrodo de CSE: cobre-sulfato de cobre (Cu-CuSO₄) con la corriente de protección (i_{CP}) aplicada, o genéricamente, que tenga un potencial polarizado de $-0,850$ V frente al electrodo de CSE, se refiere al “*criterio del potencial polarizado*”; y (2) que se produzca un aumento mínimo de polarización de $\pm 0,100$ V, debido a la intervención de una fuente de alimentación (rectificador/transformador, R/T) con corriente de protección (i_{CP}), se refiere al “*criterio del cambio en la polarización*” [70,71].

6.1 ESTUDIO PREVIO DE CAMPO DE TUBERÍAS DE ACERO ENTERRADAS

Este primer conjunto de medidas experimentales de estudios de campo objeto de investigación, consiste en cinco casos reales de tuberías de conducción revestidas con un recubrimiento, enterradas y protegidas catódicamente. Dichas tuberías estaban enterradas a una profundidad de 1,5 m en suelos de resistividad (ρ_s) 4300 Ω cm de media. En este Capítulo se analizan los diversos problemas que surgieron durante la interpretación de los estudios de campo, así como las posibles soluciones y la viabilidad del uso de un sistema de protección catódica (PC).

La protección catódica (PC) se basa en la capacidad de polarizar un material metálico a un valor del potencial más activo (negativo) en el que la velocidad de corrosión es aceptablemente baja [22,47,80].

La protección catódica (PC) se consigue de dos formas, (1) bien imprimiendo una corriente en el terreno mediante una fuente de alimentación externa (rectificador/transformador, R/T), utilizando ánodos inertes (mezcla de óxidos de metal, MMO) que la dispersan, y (2) bien instalando ánodos de sacrificio (lecho de ánodos) que suministran la corriente y que son ellos los que se corroen (se sacrifican disolviéndose) en favor de la estructura de acero a proteger, de esta forma, la reacción anódica, Ecuación (1) ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$) se ve dificultada y, por ende, la reacción catódica, Ecuación (10) en medio neutro ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$), o bien el ion hidrógeno en medio ácido, Ecuación (13) ($2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$) se ve favorecida.

El potencial de una estructura de acero enterrada en un determinado suelo, es el potencial de la estructura-suelo. Este potencial se mide mediante la propia estructura y está referido a un electrodo de referencia, habitualmente, este último suele ser de cobre-sulfato de

cobre (Cu-CuSO₄) (CSE), que se coloca directamente sobre el terreno en la perpendicular de la estructura enterrada objeto de investigación.

La caída óhmica (IR) es un problema inherente en el control y medida de un sistema de protección catódica (PC), de ahí que haya que intentar eliminarla o, al menos, cuantificarla. Esta caída óhmica (IR) es la diferencia entre el potencial-on (PON) y el potencial-off (IOP) (ver Figura 70). Se genera, principalmente, por la resistencia de la corriente, que es función de la resistividad del terreno (ρ_S), de la resistividad de la estructura metálica, de la geometría del electrodo de referencia, del área transversal del camino que recorre la corriente (I_{CP}) en el terreno, de la distancia entre la estructura y el electrodo de referencia y, finalmente, de la magnitud de la corriente de protección (i_{CP}) en el terreno. En general, el procedimiento más aceptado para eliminar la caída óhmica (IR) es el procedimiento conocido como el potencial-off, IOP (instant-off potential).

6.1.1 Utilización de la técnica del potencial-off, IOP (“instant-off potential”)

El procedimiento del potencial-off, IOP (instant-off potential), es el potencial polarizado que se registra utilizando un electrodo de referencia en una semipila, medido inmediatamente después de desconectar la corriente de protección catódica (I_{CP}) y antes de que se produzca la despolarización apreciable de la estructura de acero objeto de protección.

Esta lectura se aproxima mucho al potencial sin caída óhmica (IR). Todas las fuentes de corriente que tienen influencia sobre la estructura de acero enterrada tienen que ser desconectadas simultáneamente y, por tanto, la I_{CP} debe ser cero en el momento de la medida. El valor medido indica el potencial polarizado (potencial-off) de la estructura enterrada. La combinación del método IOP con el sistema de posicionamiento global, la tecnología GPS (global positioning system), permite que las medidas obtenidas de potencial sean de mayor

precisión que las que se obtienen mediante la utilización de interruptores de corriente sincronizados, sin utilizar la tecnología GPS.

El fundamento del procedimiento del potencial-off (IOP) consiste en que aparece una contribución óhmica cuando se establece un contacto eléctrico y desaparece instantáneamente dicha contribución óhmica (en general, pérdidas óhmicas) cuando la corriente no actúa. La medición de la caída óhmica (IR_{Ω}) se realiza mediante la simple aplicación de la ley de Ohm. El recuadro interior de la Figura 73 y la Figura 50b muestran el circuito eléctrico equivalente (CEE) del modelo propuesto por Randles [59], que se ha utilizado para describir la aplicación del procedimiento del potencial-off (IOP) para el sistema estructura de acero/suelo y en dicha Figura 73 se muestra la respuesta del potencial tubería-suelo frente al tiempo. La siguiente caída exponencial del potencial frente al tiempo (proceso de relajación) corresponde a la respuesta no óhmica del sistema tubería/suelo (en general, pérdidas no óhmicas o pérdidas por polarización).

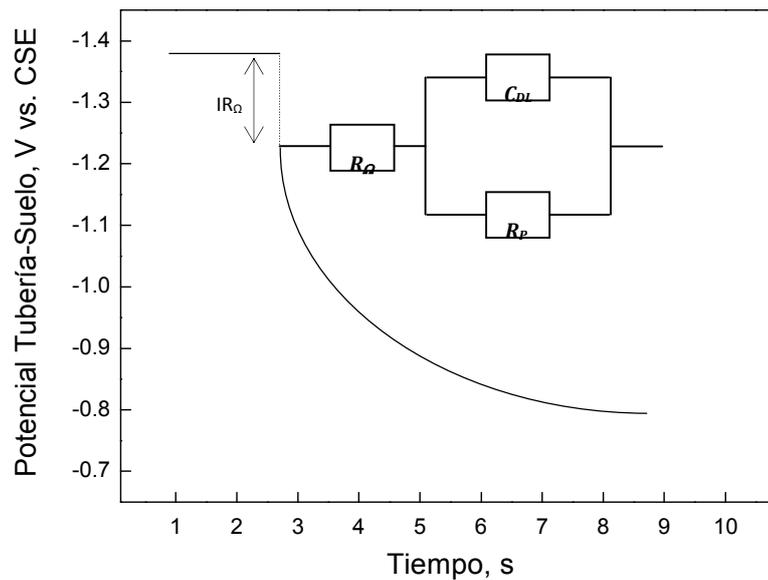


Figura 73. Variación del potencial de una estructura de acero-suelo frente al tiempo de interrupción de la corriente, IR , medido mediante el procedimiento del potencial-off (IOP). Recuadro interior: circuito eléctrico equivalente (CEE) de Randles, constituido por un sistema $R_p C_{DL}$ en paralelo, donde R_p es la resistencia de polarización y C_{DL} es la capacidad de la doble capa electroquímica, en serie con la resistencia del electrolito (R_{Ω}).

Cuando la corriente de protección (I_{CP}) fluye a través del circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 73, la caída de tensión a través de la resistencia R_{Ω} es IR_{Ω} y la caída de tensión a través de la resistencia R_p es IR_p . Si, de repente se interrumpe el flujo de la corriente (I_{CP} es nula), la tensión a través de R_{Ω} cae muy rápidamente, pero la tensión a través de R_p cae lentamente, debido a la presencia del condensador (C_{DL}) asociado, como se ha indicado, a la doble capa electroquímica con un tiempo de carga finito, definido por la constante de tiempo (τ), $\tau = R_p C_{DL}$.

La interfase electroquímica, del sistema estructura de acero/suelo está constituida por elementos eléctricos pasivos, tales como resistencias, condensadores y elementos de fase

constante (CPE) (constant phase element) ($S\ s^n\ cm^{-2}$), estos últimos distribuidos sobre la superficie de la estructura de acero, que se utilizan para definir con mayor precisión la interfase acero/suelo, donde n representa los procesos relacionados con la distribución del parámetro CPE, tales como la rugosidad de la superficie de la estructura de acero, la distribución de la corriente, la disolución del acero en diferentes límites de grano de su estructura en un proceso de corrosión localizada, entre otros [81]. En este sentido, el CPE tiene un origen geométrico (no necesariamente un origen fractal) [82,83]. La resistencia de polarización (R_p) determina la cinética de la reacción de corrosión del acero (la velocidad de corrosión) que tiene lugar en la interfase acero/electrólito [84].

La impedancia (Z) de un CPE se define como: $Z = P_C(j\omega)^n$, donde P_C es una constante de proporcionalidad, ω es la frecuencia angular y $n=2\varphi/\pi$; φ es el ángulo de fase en la medida de la impedancia.

Al igual que a un condensador, utilizado para definir la doble capa electroquímica (C_{DL}), se le asocia una determinada capacidad de almacenar energía, un CPE presenta una determinada eficiencia energética independiente de la frecuencia, debido a que la relación entre la energía pérdida por ciclo y la energía almacenada por ciclo es constante. Debido a que no hay una explicación única sobre el significado físico o químico del CPE, este se puede considerar como un elemento imperfecto de almacenaje de energía con el exponente n , como una medida de la imperfección y con R_p y C_{DL} como límites de la imperfección.

La impedancia (Z) del CEE del modelo de Randles (Figuras 50b y 73) se puede calcular mediante la expresión siguiente:

$$Z(\omega) = R_\Omega + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{DL}} \quad (30)$$

donde ω es la frecuencia angular (rad/s) y $j^2 = (-1)$ es la unidad imaginaria. La respuesta del voltaje en función del tiempo, $E(t)$, del circuito eléctrico equivalente (CEE) del modelo de Randles a pulsos de corriente con una amplitud de ΔI esta dada por:

$$E(t) = \Delta I R_{\Omega} + \Delta I R_p \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{DL}}\right) \right] \quad (31)$$

donde $\Delta I R_p$ es el potencial aplicado. Para tiempos de pequeñas aplicaciones de potencial, el término exponencial de la Ecuación (31) se aproxima a la unidad y, por tanto, conduce a importantes errores de $E(t)$ en el potencial que se mide. Por el contrario, cuando se introducen tiempos largos, el término exponencial de la Ecuación (31) se aproxima a cero y el error es despreciable.

La Ecuación (31) se puede desarrollar según la serie de Taylor [85]:

$$E(t) \approx \Delta I R_{\Omega} + \Delta I R_p \left(\frac{t}{R_p C_{DL}} \right) \quad (32)$$

la cual se puede utilizar para evaluar la variación de potencial (E) como una función del tiempo (t).

Parece adecuado indicar que cuando el condensador (C_{DL}) del circuito eléctrico equivalente (CEE) de la Figura 73 se substituye por un CPE, la respuesta (caída) del potencial tubería-suelo frente al tiempo (las pérdidas por polarización indicadas anteriormente) deja de ser exponencial y el tratamiento matemático de los datos se complica, se hace necesaria la utilización del cálculo fraccional para describir el comportamiento de un transitorio no exponencial [82,83].

Para sistemas más complicados que el descrito en el circuito eléctrico equivalente (CEE) del modelo de Randles de las Figuras 50b y 73, se requieren otros algoritmos de cálculo más complicados, para determinar la respuesta del CEE en un determinado intervalo de tiempo [86].

Por ejemplo, estructuras metálicas que están pasivas, estructuras metálicas que están revestidas con un revestimiento protector (pintura o cinta aislante adhesiva), el sistema formado por una armadura de acero embebida en hormigón, entre otros sistemas, el circuito eléctrico equivalente (CEE) propuesto por Mikhailovskii y colaboradores [62], ver Figura 51, modela su comportamiento frente a la corrosión.

La impedancia (Z) del CEE de la Figura 51 se puede calcular mediante la expresión siguiente:

$$Z(\omega) = R_e + 1/[C_m + (1 + j\omega R_f C_f)/(R_m + R_f + j\omega R_m R_f)] \quad (33)$$

donde todos los parámetros han sido definidos anteriormente (ver Apartado 4.2.5). Es posible demostrar que la respuesta temporal del sistema, para un comportamiento clásico exponencial, a un pulso de potencial (ΔE) está dada por la expresión siguiente [87]:

$$i/\Delta E = P_1 + P_2 \exp(\gamma_1 t) + P_3 \exp(\gamma_2 t) \quad (34)$$

donde los exponentes γ_1 y γ_2 deben tomar, habitualmente, valores reales y negativos;

$$P_1 = 1/(R_e + R_m + R_f) \quad (35)$$

$$P_2 = (A\gamma_1^2 + B\gamma_1 + C)/\gamma_1(\gamma_1 - \gamma_2) \quad (36)$$

$$P_3 = (A\gamma_2^2 + B\gamma_2 + C)/\gamma_2(\gamma_2 - \gamma_1) \quad (37)$$

$$A = 1/R_e \quad (38)$$

$$B = [(R_m C_m) + (R_f C_m) + (R_f C_f)] / [R_e R_m R_f C_m C_f] \quad (39)$$

$$C = 1/[R_e R_m R_f C_m C_f] \quad (40)$$

La respuesta de la intensidad frente al tiempo es del tipo mostrado en la Figura 44 y depende del valor de los parámetros del circuito eléctrico equivalente (CEE) (Figura 51). Aquí se definen dos constantes de tiempo, $\tau_1 = R_m C_m$, y $\tau_2 = R_f C_f$.

La efectividad de la técnica del potencial-off, IOP (instant-off potential), para medir IR sólo se puede determinar indirectamente, mediante los procedimientos siguientes: (1) confirmando que todas las fuentes de alimentación (rectificadores/transformadores, R/T) que afectan a la protección catódica (PC) de la estructura se desconectan cíclicamente, (2) midiendo los potenciales laterales (estudio hot-spot), y (3) midiendo la caída óhmica (IR) del material metálico [51].

Dado que el método del potencial-off (IOP) se utiliza mediante una desconexión cíclica de todas las fuentes que afectan a la estructura investigada y medida del potencial en ese instante, el método del potencial-off (IOP) presenta ciertas limitaciones, tales como la existencia de fuentes desconocidas, por ejemplo, fuentes de corriente continua que crean interferencias, corrientes vagabundas o corrientes de recirculación. Una estructura puede estar bajo la interferencia de corriente continua, cuando está aproximada a una línea de alto voltaje o bien a un tranvía eléctrico, dado que en un caso se producen corrientes inducidas y en el otro la fuente de alimentación del tranvía puede interferir en la estructura protegida [88–95].

Otras formas de medir la caída óhmica (IR) son las siguientes: (a) colocar el electrodo de referencia (CSE) tan cerca de la estructura de acero como sea posible, ver Apartado 4.2.6;

(b) colocar el electrodo de referencia (CSE) en una localización remota, ver Apartado 4.2.7. En esta situación última, la caída óhmica (IR) es máxima cuando se aplica la protección catódica (PC). Así, colocando el electrodo de referencia en la superficie del terreno sobre la estructura de acero, y con la condición de que el valor de la densidad de corriente (i_{CP}) y la resistividad del terreno (ρ_S) se mantengan constantes; (c) determinar la IR disminuyendo la corriente a determinados intervalos, mientras que se mide el cambio del potencial de la estructura con respecto al terreno; y (d) el uso de probetas testigo de corrosión (cupones) [20,51,96].

6.1.2 Medidas de campo en tuberías de conducción enterradas

Como se puede observar en la Figura 61, los valores de la caída óhmica (IR) son excesivamente elevados (próximos a 2,0 V). Esto puede inducir, con facilidad, a interpretar erróneamente la efectividad del sistema de protección catódica (PC) aplicado. Así, si se presta atención al Punto 4 (-2,900 V vs. CSE), a primera vista, parece indicar que podría cumplir sobradamente el criterio del potencial polarizado (-0,850 V vs. CSE), pero una vez que se le sustrajo el valor de la caída óhmica, el potencial polarizado resultante fue de -0,907 V vs. CSE, que se aproxima más de lo que al principio se podría pensar al valor del criterio del potencial-off (IOP), -0,850 V vs. CSE. En general, estos resultados son habituales en zonas áridas, en las que el contenido de humedad del terreno es muy escaso y, la ausencia de componentes salinos en el terreno hace que la película de humedad que se forma sobre la superficie de la tubería de acero como consecuencia de la corriente de protección (I_{CP}) sea limitada.

En la Figura 62 la caída óhmica (IR) media es de 0,600 V, aproximadamente. Si no se contempla el valor de la caída óhmica como elemento necesario que hay que restar al potencial-on (PON), se diría que todos los puntos cumplen el criterio del potencial-off (IOP) (-0,850 V vs. CSE). Sin embargo, no es así, los Puntos 1 y 3 son más electropositivos comparados con el criterio del potencial polarizado (-0,850 V vs. CSE) y, por tanto, no están protegidos. Este ejemplo de medidas de campo enfatiza la importancia práctica de restar el valor de la caída óhmica (IR) para poder evaluar con precisión el sistema de protección catódica (PC) de una estructura de acero enterrada.

En este tipo de estudios, como se ha indicado anteriormente (Apartado 5.1.1), es aconsejable utilizar la técnica CIS (close interval survey). Consiste en realizar mediciones de potencial muy próximas unas de otras, al objeto de determinar una curva que alerte sobre la presencia de algún punto conflictivo que no sería detectable si se hiciesen las medidas a distancia de 100 m, como habitualmente se hace en la práctica.

6.1.3 Tubería enterrada que contenía juntas aislantes

La Figura 63 muestra un perfil típico del potencial de una tubería de conducción (foso con dos juntas aislantes en la tubería de acero enterrada) frente a los puntos de medida. Como se puede observar, el potencial registrado cumple con el criterio del potencial polarizado (-0,850 V vs. CSE). Sin embargo, los valores del potencial en los Puntos 4 a 7 están muy por debajo de dicho criterio. El uso del procedimiento CIS (close interval survey) junto con el método del potencial-off (IOP) (instant-off potential) conducen a la detección de potenciales excesivamente bajos, tal vez pudieran corresponder al potencial nativo. Posteriores excavaciones en el foso que contenía la tubería enterrada revelaron la existencia de una

válvula con juntas aislantes instaladas en los extremos de la tubería y que en el foso con la tubería enterrada habían roto la continuidad eléctrica.

6.1.4 Vía de circulación atravesada por una tubería

En el análisis de los potenciales electroquímicos medidos de una tubería de acero que cruzaba una vía de circulación de vehículos, se trataba de una tubería de acero de carbono de 25,4 cm de diámetro, estándar 40 API especificación 5L grado B, sin costura [69], en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 4300 Ω cm. El fluido que circulaba por la tubería era keroseno diesel y la presión de trabajo era de 1800 kPa. La temperatura de trabajo era entre 3–40 °C. El tiempo en servicio de la tubería era de 10 años. La distancia entre dos puntos de medida era de 100 m. La Figura 64 muestra un perfil típico del potencial medido a lo largo de la tubería usando la metodología CIS (close interval survey). Se observa que los valores del potencial electroquímico disminuyeron a medida que se acercaban al lugar donde la tubería cruzaba la vía de circulación de vehículos, indicado por las flechas en la Figura 64.

Como se ha indicado en el Apartado 4.4, las medidas de potencial se realizaron utilizando un voltímetro Fluke 87-V y un electrodo de referencia (CSE) de la marca M.C. Miller modelo RE-5, recién calibrado. Para obtener medidas del potencial-off (IOP), se utilizaron interruptores de corriente sincronizados en los rectificadores/transformadores (R/T) con un ciclo de 30 segundos en modo potencial-on y 3 segundos en modo potencial-off. La tubería conductora del fluido keroseno diesel no estaba en cortocircuito con el tubo pasante. La tubería fue instalada correctamente en el interior del tubo pasante, evitando el contacto directo con la carcasa, como se muestra en el recuadro pequeño de la Figura 64.

Una vez realizadas las medidas de potencial, se excavó en la vía de circulación a ambos extremos de la tubería pasante permitiendo su inspección. Se retiraron las gomas que la sellaban y se observó que gran cantidad de agua y de combustible keroseno se habían salido de la tubería, que adicionalmente a impedir una correcta protección catódica (PC) ocasionaron un problema de contaminación ambiental. Es posible pensar que el agua dentro del tubo pasante pudo ocasionar un proceso de corrosión en la tubería de acero portadora del fluido, dado que la protección catódica (PC) no llegaba hasta esa zona. Esta zona estaba apantallada por la tubería pasante, que como se ha indicado era metálica [97].

La Figura 74 muestra una solución alternativa al diseño original, consistente en proteger el interior de la tubería pasante de la tubería portadora del fluido, mediante la instalación de un lecho de ánodos de sacrificio de magnesio y la instalación de los sellos adecuados para obtener estanqueidad al final de ambos extremos de la tubería pasante.

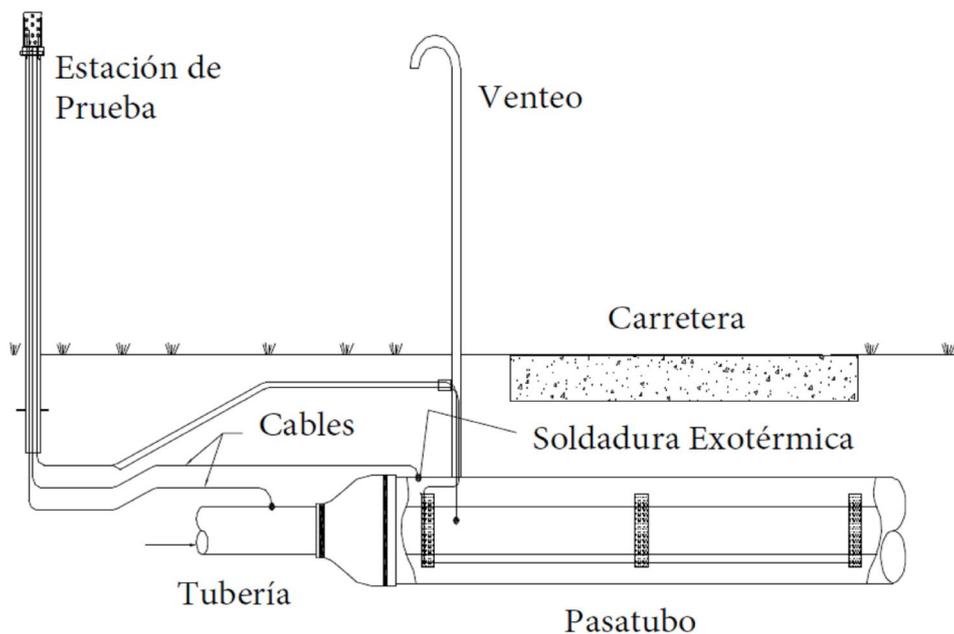


Figura 74. Esquema de un sistema de tubería enterrada bajo una vía de circulación de vehículos con encapsulados para un sistema de protección catódica.

6.1.5 Cálculo del sistema de ánodos de sacrificio de magnesio

El cálculo del sistema de ánodos de sacrificio de magnesio requerido para proteger la tubería portadora en el interior del pasatubo, como se observa en la Figura 74, se expone a continuación [21,98–100].

Se supone que cuando se aplica la i_{CP} a la tubería, la mayoría de la caída de óhmica esta causada por el revestimiento protector y no por el terreno circundante, la resistencia específica media del revestimiento (R_{REV}), $\Omega \text{ m}^2$, se puede utilizar para calcular la corriente requerida por unidad de superficie (i_{CP}). En este caso, se hace referencia al criterio de un cambio en la polarización catódica, un mínimo de polarización de 0,300 V, ocasionado por la producción de la corriente de protección (i_{CP}):

$$i_{CP} = \frac{0,3}{R_{REV}} \tag{41}$$

El valor del R_{REV} se puede obtener de la Tabla 8 [101–103].

Tabla 8. Valor medio de la resistencia específica del revestimiento (R_{REV}) en una tubería de gran dimensión con ramificaciones pequeñas [101,102].

Propiedades Protectoras del Revestimiento	Conductividad Específica Media del Revestimiento, S m^{-2}	Resistencia Específica Media del Revestimiento, $\Omega \text{ m}^2$
Excelente	$<1 \times 10^{-4}$	$>1 \times 10^4$
Buena	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^3 - 1 \times 10^4$
Regular	$5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^3$
Mala	$>1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^3$

Para un revestimiento con buenas propiedades protectoras, y con una superficie (S) de 1 m^2 en un suelo de baja resistividad ($\rho_{S,baja}$) de $1000 \text{ } \Omega \text{ cm}$, la i_{CP} que se requiere para producir una polarización de $0,3 \text{ V}$ es: $i_{CP} = \frac{0,3}{2 \times 10^3} = 0,15 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2 = 15 \text{ mA/m}^2$.

Dado que la resistividad media del terreno era elevada ($\rho_{S,elevada}$) de $4300 \text{ } \Omega \text{ cm}$, se utilizó una $\rho_{S,elevada}$ por razones de extrapolación en el cálculo y se obtuvo para el R_{REV} :

$$R_{REV} = 2 \times 10^3 \frac{4300}{1000} = 2 \times 10^3 \times 4,3 = 8,6 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ m}^2. \text{ Por tanto, la } i_{CP} \text{ es:}$$

$$i_{CP} = \frac{0,3}{8,6 \times 10^3} = 34,88 \text{ mA/m}^2.$$

La capacidad electroquímica (C_p) está definida por la expresión: $C_p = i_{CP} \times H$ (A año), donde i_{CP} es la densidad de corriente de protección y H es la vida útil proyectada en el diseño del cálculo del ánodo (lecho anódico), 20 años. Suponiendo que la longitud de tubería (L) era de 10 m y el diámetro (D) de $0,254 \text{ m}$, la superficie de la tubería es:

$$S = \pi DL = \pi \times 0,254 \times 10 = 7,98 \text{ m}^2.$$

Y como se obtuvo anteriormente, la i_{CP} es de $34,88 \text{ mA/m}^2$. Por tanto, $i_{CP} = 34,88 \text{ mA/m}^2 \times 7,98 \text{ m}^2 = 0,278 \text{ A}$. Finalmente, $C_p = 0,278 \times 20 = 5,56 \text{ A año}$.

El peso mínimo del lecho anódico ($P_{\text{mínimo}}$) se puede calcular mediante la expresión siguiente:

$$P_{\text{mínimo}} = \frac{C_p}{\alpha UE} \quad (42)$$

donde α es la capacidad teórica del material anódico y se define como un factor que pondera la corriente que teóricamente suministra el ánodo (un factor de minoración), U es el factor de utilización; y E es la eficiencia electroquímica.

Para un ánodo de magnesio, C_a es 0,250 A año/kg, U es 0,85 y si E es del 50%, como se sugiere en las Normas NACE SP 0169–2013 [20] y TM 0497–2002 [51]. El peso mínimo

del ánodo de magnesio es: $P_{\text{mínimo}} = \frac{5,56}{0,250 \times 0,85 \times 0,5} = 5,23 \text{ kg}$.

6.1.6 Tubería enterrada con desconexión parcial de las fuentes de alimentación

En el caso supuesto de que la fuente de alimentación (R/T) que afecta a la tubería enterrada no se interrumpa, la Figura 65 muestra la respuesta de potencial empleando el método del potencial-off, (IOP) (instant-off potential), cuando no todas las fuentes de alimentación se desconectan para una tubería de acero al carbono con un sistema de recubrimiento de capa adhesiva de resina epoxi plástica aplicado en fábrica, instalada a una profundidad de 1,5 m, en un terreno de resistividad (ρ_s) media de 4300 Ω cm que se supuso que era constante y uniforme.

Como se puede observar en la Figura 65, el tercer escalón es más electronegativo que el resto, hay un importante aumento en el valor del potencial registrado. Esto es debido a que alguna fuente de alimentación (R/T) no se pone en modo potencial-off sincronizada con el resto. Como consecuencia, ese punto de medida se ve afectado y no se mide su verdadero potencial polarizado. Este valor del potencial está contaminado, por así decirlo, del error de caída óhmica (IR) que no se ha eliminado.

Por otro lado, la ausencia de control en la polarización de la tubería puede ser problemática. Especialmente en tuberías fabricadas utilizando metales anfóteros que experimentan procesos de corrosión, también, en medios de pH alto. El máximo valor del potencial, en metales anfóteros, una vez compensado el valor de la caída óhmica (IR), es de $-1,200$ vs. CSE (ver Tabla 7, Apartado 4.1). En esta situación, y como una hipótesis, la instalación de una probeta testigo (cupón) conectada eléctricamente a la tubería y cercana al punto en el que el potencial es más electronegativo, podría solucionar la dificultad de desconocer el verdadero potencial polarizado del punto en cuestión. Esto es debido a que la presencia de corrientes de protección no influyen en la lectura de la probeta testigo. Esto hace de la probeta testigo una herramienta esencial en determinados casos [43]. Por desgracia, esta prometedora metodología (el uso de probetas testigo) no se pudo aplicar a las medidas del potencial electroquímico incluidas en la presente Memoria debido a que, por razones económicas, no se habían instalado.

Mediante la desconexión de la probeta testigo de la tubería y, por tanto, del sistema de protección catódica (PC), y midiendo el potencial de la probeta testigo (potencial de corrosión, E_{corr}) utilizando un electrodo cercano a la probeta testigo, los errores de medición que se obtienen con el procedimiento del potencial-off, IOP (instant-off potential), quedan corregidos.

6.1.7 Existencia de corrientes vagabundas

Como se ha indicado anteriormente, Apartado 4.4.4, el proceso de corrosión de una estructura metálica enterrada en un medio agresivo está influenciado por numerosos

parámetros. Uno de ellos es la interferencia ocasionada, por ejemplo, por la existencia de corrientes vagabundas.

En cuanto al análisis de la influencia de las corrientes vagabundas en la corrosión de una tubería de acero, el proceso de corrosión de la superficie externa de las estructuras metálicas que están enterradas en medios agresivos, se ve afectado por muchos factores. Uno de ellos es la interferencia, por ejemplo, la interacción de corrientes vagabundas. La Figura 66 muestra un esquema de una tubería que intercepta el gradiente de protección catódica, A y B representan los puntos de cruce con otra tubería.

La Figura 67 muestra el perfil típico de los potenciales que se miden en ensayos de campo con presencia de interferencias, tanto en la tubería protegida como en la tubería sin proteger. En la Figura 67a (tubería protegida), la flecha indica el punto de cruce y captación de la corriente, y en la Figura 67b (tubería sin proteger), la flecha indica el punto de cruce y descarga de la corriente. Los Puntos A (ver Figura 66) captan la corriente porque encuentran un camino más fácil (menor resistencia) para viajar hasta el punto negativo de la fuente de alimentación (R/T). En este punto no hay alteraciones en la interfase acero/medio circundante. Sin embargo, en el Punto B (ver Figura 66) que es en el que tiene lugar la descarga de la corriente, se produce una zona anódica que es muy perjudicial, dado que se inicia el proceso de corrosión. Este proceso se confirma realizando excavaciones y observando que la tubería de acero presenta picaduras brillantes, como señal inequívoca de que la tubería se encuentra bajo un proceso de disolución del hierro metálico.

Para mitigar el efecto que produce dicha interferencia por corrientes vagabundas, se ponen en contacto eléctrico ambas tuberías. Mediante una conexión directa de baja resistencia, o mediante una conexión que contenga un elemento resistivo regulable. De esta

última manera, se puede regular la corriente que pasa por dicha conexión y así tener control sobre la unión eléctrica.

La Figura 68 muestra el perfil del potencial frente a la distancia que se recorre, haciendo medidas a lo largo de la tubería, después de haber eliminado las corrientes vagabundas, mediante una conexión directa de baja resistencia. Se puede observar en la Figura 68 que el E_{corr} de la tubería protegida que estaba afectada por la interferencia, muestra un perfil del potencial diferente y más adecuado al criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) que el de la tubería sin proteger. La interferencia se ha eliminado en la tubería protegida. En algunos casos, se suele colocar una estación de control en el punto en el que se ha realizado la unión, para medir la corriente que pasa a través de ésta.

La instalación de un lecho de ánodos, también, en algunos casos conectado eléctricamente a la tubería sin proteger, se utiliza como otro método para eliminar la interferencia por corrientes vagabundas. Aun así, es frecuente que la interferencia no se resuelva completamente y todavía puede ser necesario el que se tenga que añadir una unión de baja resistencia. El lecho de ánodos se debe calcular para suministrar suficiente corriente de protección (como se ha indicado anteriormente) que permita equilibrar la corriente de la interferencia.

6.1.8 Tubería enterrada con y sin protección catódica

Los estudios de campo CIS (close interval survey) permiten, también, la detección de cambios bruscos en el gradiente de potencial en estructuras de acero enterradas que tienen poca protección catódica (PC) aplicada o, incluso, que no la tienen. La Figura 69 muestra la disposición de los electrodos de un estudio del gradiente de potencial (estudio hot-spot) que

implica la colocación de dos electrodos de referencia. Este tipo de estudios, en los que se determina el gradiente de potencial entre distintos electrodos de referencia, es de gran utilidad para detectar zonas anódicas en la tubería, tal y como se han definido con anterioridad (Apartado 4.4.5) con relación a los niveles de protección [51,79].

Se utilizan dos tipos de procedimientos para identificar las zonas anódicas en las tuberías, (a) estudios que miden el gradiente de potencial paralelo a la tubería (estudio hot-spot), y (b) estudios que miden el gradiente de potencial perpendicular a la tubería (estudio side-drain). Ambos procedimientos se pueden realizar, bien por separado, como procedimientos por si solos, o bien combinándolos con el procedimiento CIS (close interval survey).

Si la tubería está protegida catódicamente, los estudios de drenaje paralelo a la corriente y drenaje lateral se pueden realizar con el sistema de protección catódica en funcionamiento y se evalúa su eficacia. Así mismo, se pueden llevar a cabo con el sistema de protección catódica desactivado o previo a su instalación, no sin antes verificar la total despolarización del sistema de protección catódica (PC), con el fin de evaluar el comportamiento frente a la corrosión, antes de la instalación del sistema de protección catódica o durante la aplicación intermitente del sistema de protección catódica.

Si se detecta una inversión de la polaridad, podría existir una zona anódica y la disminución del espacio de lectura proporciona una identificación mejor y más precisa de las áreas anódicas, ver Figura 69. La severidad y extensión de una condición anódica se pueden determinar aún con más detalle, mediante la medición de los potenciales de drenaje lateral.

La “constante de atenuación” (α), ver Figura 75, está dada por la expresión: $\alpha = (R_S/R_L)^{1/2}$, donde R_S es la resistencia longitudinal de la estructura (Ω m), y R_L es la resistencia a tierra remota (Ω m).

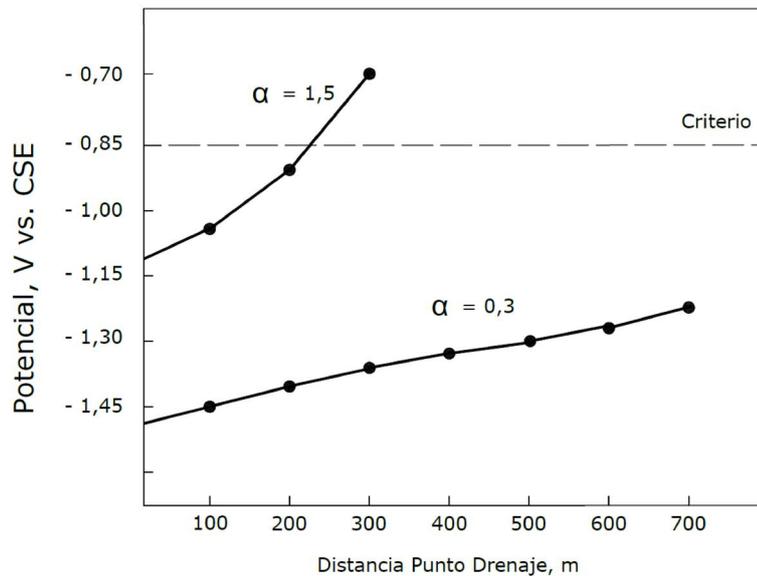


Figura 75. Atenuación del potencial frente a la distancia al punto de drenaje. El revestimiento de alquitrán de hulla presenta una constante de atenuación, α ($\alpha = (R_S/R_L)^{1/2}$), $\alpha=1,5$ y el revestimiento epoxídico presenta una $\alpha=0,3$.

Una constante de atenuación (α) elevada ($\alpha=1,5$) implica que para que el punto de drenaje (la zona remota de la tubería, con respecto a la fuente de alimentación, R/T), cumpla con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), en la zona de la tubería próxima al R/T la corriente aplicada ha de ser bastante elevada (por ejemplo, tener un potencial de $-3,0$ V vs. CSE), con el consiguiente elevado coste económico, el riesgo de ampollamiento del revestimiento en esa zona y, para el caso de un acero de alta resistencia, el riesgo añadido

de corrosión por un fenómeno de fragilización por hidrógeno. Afortunadamente, el acero de las tuberías estudiadas en la presente investigación era acero al carbono que, habitualmente, no presenta este tipo de fenómeno de fragilización por hidrógeno [4]. Por otro lado, es habitual, cuando se producen problemas de distribución de la corriente por la imposibilidad de llegar al punto de drenaje, recurrir a soldar ánodos de sacrificio en los puntos en los que el lecho anódico no suministra protección catódica.

6.2 PROTECCIÓN CATÓDICA DE LA BASE DE TANQUES DE ACERO PARA ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

6.2.1 Diseño del sistema de protección catódica

Se realizaron medidas de protección catódica (PC) en la base de tres tanques de acero, utilizados para almacenamiento de combustible keroseno diesel. Dichos tanques estaban contruidos utilizando acero al carbono y se les había aplicado un revestimiento protector de la corrosión usando una resina asfáltica de 30 mm de espesor. Los tanques metálicos estaban apoyados sobre una losa de hormigón de 20 cm de espesor y ésta estaba ubicada en un terreno de una resistividad (ρ_s) media de entre 20–30 k Ω cm, clasificada de baja corrosividad según Song [104].

Las medidas realizadas de potencial incluyen medidas de potencial-on, medidas de potencial-off, medidas para determinar la caída óhmica (IR), medidas del E_{corr} y medidas del nivel de potencial alcanzado. Cada medida del potencial electroquímico incluida en la presente Memoria es la media de, al menos, 10 medidas realizadas en un período de 9 años de continuo control del nivel de protección catódica (PC) de las estructuras de la base de los tanques de acero ensayados en esta investigación. Los tanques estaban instalados en un ambiente marino, de acuerdo con la clasificación descrita en la Norma ISO 9223–2012 [105].

Se aplicaron tres sistemas de protección catódica (PC) por corriente impresa (ICCP), y los ánodos que se emplearon eran de una mezcla de óxidos de metal (MMO), básicamente estos ánodos utilizados en protección catódica por corriente impresa están compuestos de revestimientos electro catalíticos activados, o con un sustrato de titanio.

6.2.2 Cálculo de la capacidad de la fuente de alimentación

Ensayos previos realizados para la instalación de sistemas de protección catódica por corriente impresa en instalaciones similares a las aquí estudiadas, determinaron que la densidad de corriente de protección (i_{CP}) requerida para suministrar una adecuada protección a la base de los tanques de acero para almacenamiento de combustible en un terreno de resistividad (ρ_S) media de 20–30 k Ω cm, era de 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La corriente total (IT) que se requiere para la base de un tanque de acero para almacenamiento de combustible de 36,6 m de diámetro se puede calcular mediante la expresión siguiente:

$$IT = Ai_{CP} \quad (43)$$

donde A es la superficie de la base del tanque de acero para almacenamiento ($1,05 \times 10^7 \text{ cm}^2$) y i_{CP} es la densidad de corriente de protección catódica que, como se ha indicado, es de 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Resultando una IT de 10,5 A, aproximadamente, y la IT para los tres tanques estudiados es de un total de 31,5 A.

Para calcular la resistencia del lecho de ánodos (R_N) de 396 m de longitud y una ρ_S de 25 k Ω cm, con 30 ánodos cilíndricos, de mezcla de óxidos de metal (MMO) titanio, de 1,0 m de diámetro y 1,5 m de longitud, colocados verticalmente, en paralelo y separados entre sí una distancia de 13,2 m, se puede utilizar la expresión siguiente [1]:

$$R_N = \frac{\rho}{2\pi NL} \left[\ln\left(\frac{8L}{d}\right) - 1 + \frac{2L}{S} \ln(0,656N) \right] \quad (44)$$

donde R_N es la resistencia del lecho de ánodos (Ω), ρ es la resistividad media del terreno (Ω m), N es el número de ánodos colocados verticalmente y en paralelo en perforaciones de 1,0 m de diámetro y 1,5 m de profundidad alrededor de la losa de hormigón, L es la longitud del

ánodo (m), d es el diámetro del ánodo (m), y S es el espaciado de los ánodos en el lecho de ánodos (m). Resulta un valor de R_N de $1,90 \Omega$. Se supone que la resistencia de la estructura metálica a tierra y la del circuito eléctrico son muy pequeñas comparadas con el valor de R_N y, por tanto, se pueden despreciar.

Es de utilidad dotar al rectificador/transformador (R/T) de una capacidad adicional, para futuros ajustes de la fuente de alimentación y deterioro de las propiedades eléctricas del sistema de protección catódica (PC), que permita una mejor operatividad, más aún si se controlan los circuitos de las cajas de negativos mediante métodos de regulación, para mitigar las interferencias con otras instalaciones enterradas adyacentes a la estructura objeto de protección.

El ajuste de dichas cajas de negativos disminuye la eficiencia del sistema de protección catódica en su conjunto y requiere un mayor suministro de corriente, de ahí que se establezca como corriente un valor de 40 A para dicha fuente de alimentación (R/T). El voltaje mínimo de la fuente de alimentación sería de $40,0 \text{ A} \times 1,90 \Omega$, esto es un total de 76 V. Como los ánodos de mezcla de óxidos de metal (MMO) titanio tienen un potencial de partida de 2,0 V positivo con respecto al acero, se deberían añadir 4 V a la capacidad del rectificador/transformador (R/T), lo que permitirá maniobrar en el futuro. De ahí que la elección más adecuada del R/T debería tener unas características de 40 A y 80 V.

En general, los ánodos auxiliares inertes o electrodos dispersores de corriente, los cuales se consumen lentamente, más habitualmente utilizados son chatarra de hierro, grafito, hierro-silicio, aleaciones de plomo-plata, titanio, tántalo o niobio platinado, titanio óxido de rutenio. La Tabla 9 indica las propiedades de estos ánodos auxiliares [40].

Tabla 9. Características de los materiales utilizados como ánodo auxiliar en protección catódica con corriente impresa [40].

Material	Densidad de Corriente, A/m ²	Voltaje Máximo, V	Consumo Ánodo, kg/A año
Chatarra Hierro	–	–	9,1
Grafito	2,5–10	–	0,1–2,0
Hierro-Silicio	10–20	40	0,1–0,5
Plomo-Plata	100–2000	–	0,05–0,1
Titanio Platinado	500–1000	12	Despreciable

Para la realización de la protección catódica mediante corriente impresa del interior de un tubo se utilizan, en general, ánodos de titanio-óxidos de metales preciosos en forma de lanza. Este es un procedimiento caro y difícil, hay que utilizar un gran número de electrodos. El ánodo, o electrodo dispersor de corriente, atraviesa de forma perpendicular la pared del tubo, al cual se sujeta mediante una cabeza que se rosca a un manguito previamente soldado al tubo.

La relación entre la resistividad del terreno (ρ_s) y corrosividad frente al acero al carbono es como sigue [104,106,107]. Como se ha indicado en el Apartado 2.1.11, por lo general, cuanta más alta es la resistividad del terreno (ρ_s), menor es la corrosividad de dicho terreno frente al acero al carbono. Si la ρ_s es $<0,9$ k Ω cm se considera al terreno de muy elevada corrosividad frente al acero al carbono; si $0,9 < \rho_s < 5$ k Ω cm severamente corrosivo; si $5 < \rho_s < 10$ k Ω cm moderadamente corrosivo; si $10 < \rho_s < 20$ k Ω cm ligeramente corrosivo; y si ρ_s es >20 k Ω cm muy poco corrosivo [19]. La relación entre la resistividad y el E_{corr} para el acero al carbono es como sigue. Cuanto más alta es la resistividad del terreno, más aireado

está el terreno y mejor y más fácilmente se pasiva el acero, de ahí que el potencial nativo (E_{corr}) sea más electronegativo para el acero al carbono.

La Tabla 10 incluye un ejemplo de las medidas realizadas en campo llevadas a cabo en doce puntos en el año 2015. Se puede observar que, en general, cuanto más alto es el valor de la resistividad del terreno (ρ_s), más bajo es el cambio de polarización conseguido (PSA) (polarisation shift achieved) por la estructura y, por el contrario, cuanto más alto es el valor del PSA, más bajo es ρ_s . Por ejemplo, los puntos de medida Números. 3, 4 y 5 con valores altos de PSA en terrenos de baja resistividad. Por otra parte, el punto Número 10 tenía un bajo valor de PSA en un terreno de alta resistividad, comparados con los mencionados anteriormente. También hay excepciones de esta hipótesis, como se muestra en el punto Número 12.

Tabla 10. Medidas de polarización realizadas en estructuras de doce puntos llevadas a cabo a diferentes tiempos de ensayo en el año 2015. El cambio de polarización conseguido (PSA) (polarisation shift achieved) es: $PSA = IOP - E_{corr}$.

Punto de Medida	Potencial-on (PON), V vs. CSE	Potencial Instant-off (IOP), V vs. CSE	Potencial de Corrosión (E_{corr}), V vs. CSE	Cambio de Polarización Conseguido (PSA), V vs. CSE	Resistividad del Suelo (ρ_s), $k\Omega$ cm
1	-0,875	-0,822	-0,582	-0,240	0,85
2	-0,857	-0,794	-0,454	-0,340	1,00
3	-0,799	-0,635	-0,298	-0,337	0,68
4	-0,703	-0,589	-0,290	-0,299	0,68
5	-0,676	-0,572	-0,283	-0,289	0,68
6	-0,889	-0,520	-0,391	-0,129	285
7	-0,860	-0,480	-0,360	-0,120	107
8	-0,944	-0,731	-0,517	-0,214	30
9	-1,009	-0,729	-0,544	-0,185	30
10	-0,857	-0,725	-0,614	-0,111	150
11	-1,045	-0,733	-0,574	-0,159	150
12	-0,855	-0,792	-0,652	-0,140	0,20

Los valores de resistividad (ρ_s) altos, generalmente, muestran que el terreno presenta bajo contenido de humedad, dificultando la migración de los iones y, por tanto, dificulta la reacción de corrosión del acero. El resultado es que no se puede implementar el sistema de

protección catódica (PC), o bien aparecen grandes dificultades para proteger catódicamente las estructuras metálicas en un terreno de estas características. En terrenos completamente secos, no hay transferencia de carga y el proceso de corrosión no tiene lugar.

Las Figuras 70, 71 y 72 se han realizado para mostrar la polarización de los Tanques 01, 02 y 03, respectivamente, en los años 2006 y 2015 para un periodo de ensayo de 8 horas, desconectando cíclicamente las fuentes de alimentación, rectificador/transformador (R/T), en ciclos de 30 segundos en posición potencial-on (conectado) y 3 segundos en posición potencial-off (desconectado).

Durante ese tiempo (8 horas), la densidad de corriente de protección (i_{CP}) de los rectificadores/transformadores (R/T) se desconectó simultáneamente, como se ha dicho anteriormente, para eliminar las interferencias de la caída óhmica (IR) que alteran la medida del potencial eléctrico de la base del tanque de acero. Para una resistividad del medio (ρ_s) <1 k Ω cm, es habitual encontrar valores del potencial nativo (E_{corr}) más negativos que -0,800 V vs. CSE. En este caso, el valor del E_{corr} se atribuye a terrenos muy alcalinos, debido probablemente a la propia protección catódica (PC) y, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix (ver Figura 30), en ese valor de pH alto, el medio no es corrosivo [108–110].

Es de resaltar, como ejemplo, que un valor del potencial-off, IOP (instant-off potential), de -0,729 V vs. CSE se obtuvo en las medidas del potencial electroquímico del Tanque 03 (ver Figura 72b). Este valor está próximo al del criterio del potencial polarizado definido en la Norma ISO 15589–2011 (-0,750 V vs. CSE) [7] y cumple con las indicaciones descritas por Song-Yu para una resistividad (ρ_s) comprendida entre 10–100 k Ω cm [72,104]. Sin embargo, en los mismos puntos de muestreo del Tanque 03, el cambio de polarización

conseguido, PSA ($PSA = |IOP| - |E_{corr}|$) es de $-0,376$ V vs. CSE que es más de tres veces superior al criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V).

Adicionalmente, hay varias fuentes con influencia en la protección catódica de la estructura protegida [111]. La fuente de mayor influencia es la existencia de los 30 ánodos cilíndricos (mezcla de óxido de metales, MMO), colocados verticalmente en perforaciones de $1,0$ m de diámetro y $1,5$ m de profundidad alrededor de la losa de hormigón. Los poros de dicha losa de hormigón armado establecen caminos que favorecen o dificultan la circulación del agua y del oxígeno. La Figura 76 muestra un esquema del modelo de Feldman-Sereda sobre la formación de una red de poros en la matriz de una losa de hormigón que facilita el transporte de agua y de oxígeno [112].

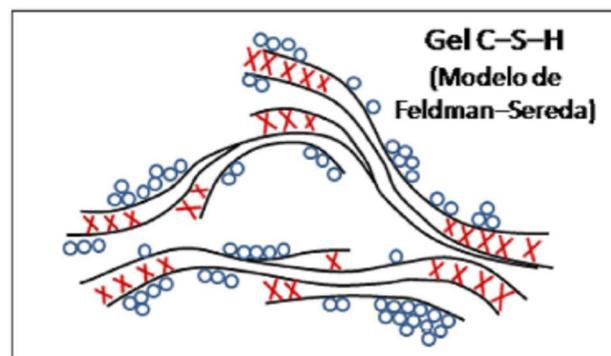


Figura 76. Modelo de Feldman-Sereda mostrando el gel de silicato de aluminio hidratado (N-A-S-H) en un mortero de ceniza volante activada alcalinamente (gel C-S-H en un cemento Portland convencional, $C=CaO$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$).

Los ánodos de sacrificio se conectaron a un rectificador/transformador (R/T) de 40 A y 80 V, ver Figura 60, de acuerdo con el cálculo que se acaba de realizar. Las medidas de potencial se realizaron siguiendo el procedimiento del potencial-off, IOP (instant-off potential), se obtuvieron medidas utilizando el sistema GPS (global positioning system) e interruptores de corriente sincronizados como ya se ha indicado anteriormente, Apartado 5.3.1.

Aunque el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) es el criterio más ampliamente utilizado en el control de un sistema de protección catódica (PC) para tuberías de acero con un buen revestimiento orgánico protector, para el caso de estructuras deficientemente revestidas o bien para estructuras enterradas, este criterio presenta limitaciones. Por ejemplo, en el caso de la base del Tanque 03 de acero para almacenamiento de combustible (Figura 72), seguir el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE) puede conducir a una sobreprotección catódica severa, que en el caso de un acero de alta resistencia podría tener el riesgo de fragilización por hidrógeno [110], además de una pérdida de energía. Afortunadamente, los tanques estudiados en la presente investigación eran de acero al carbono y, como se ha indicado anteriormente, en este tipo de acero, habitualmente, no se presenta el fenómeno de fragilización por hidrógeno. El criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de $0,100$ V) evitaría un derroche de energía y sería más económico para el sistema de protección catódica (PC) del Tanque 03.

La Tabla 11 resume los valores obtenidos mediante el procedimiento del potencial-off, IOP (instant-off potential), el valor del E_{corr} y el valor del cambio de polarización conseguido, PSA (polarisation shift achieved), para los Tanques 01, 02 y 03 ensayados en los años 2006 y 2015. En general, el valor del potencial nativo (E_{corr}) se mantuvo constante con

el tiempo. Este es un buen resultado y suministra información cualitativa de la inactividad del electrodo, como consecuencia de la aplicación del sistema de protección catódica (PC).

Tabla 11. Medidas de polarización en ensayos de campo realizados en los años 2006 y 2015.

El cambio de polarización conseguido (PSA) es: $PSA = IOP - E_{corr}$.

Tanque	Instant-off Potential (IOP), V vs. CSE	Potencial de Corrosión (E_{corr}), V vs. CSE	Cambio de Polarización Conseguido (PSA), V vs. CSE
Año 2006			
01	-0,686	-0,340	-0,346
02	-0,359	-0,304	-0,055
03	-0,484	-0,353	-0,131
Año 2015			
01	-1,069	-0,340	-0,729
02	-0,720	-0,304	-0,416
03	-0,729	-0,353	-0,376

Es posible indicar, como hipótesis, que el motivo por el que los potenciales obtenidos en el año 2015 cumplen el criterio del cambio en la polarización (un mínimo de polarización de 0,100 V) y la mayoría de los potenciales obtenidos en el año 2006 no cumplieron con dicho criterio, pueda ser atribuido a la alta resistencia de los diferentes caminos que tenía que atravesar la corriente de protección (i_{CP}), para llegar a las zonas anódicas (ver Figura 71a). Es posible que dichos caminos estuvieran apantallados de la corriente de protección (i_{CP}),

mediante rocas u otros elementos naturales más resistivos que disminuyeron la corriente de protección (i_{CP}). Esta anómala situación se mitigó mediante el aumento de la corriente de protección catódica (i_{CP}) a un valor de 40 A y 80 V. Así, de esta manera, mediante el ajuste de la salida de corriente de protección, se anularon las áreas anódicas y se equilibró la corriente de protección (i_{CP}) a un valor neto de carácter irrelevante. La superficie de la estructura de acero, por tanto, se convirtió en una zona catódica al haber eliminado las zonas anódicas en su totalidad.

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

7.1 CONCLUSIONES

A continuación se describen las principales conclusiones a las que se ha llegado en la presente investigación en dos áreas diferentes, tuberías de conducción enterradas y bases tanques de acero aéreos utilizados para almacenamiento de combustible instalados sobre losas de hormigón armado.

7.1.1 Tuberías de conducción enterradas

La realización de las medidas de campo CIS (close interval survey) junto con el método de medida del potencial-off, IOP (instant-off potential), para eliminar la caída óhmica, es una forma muy eficaz para determinar la integridad externa de una tubería de acero enterrada. El procedimiento CIS evalúa el sistema de protección catódica mediante medidas en la tubería a intervalos de espacio muy reducidos y proporciona información más completa que cuando se realizan las medidas en las estaciones de ensayo habitualmente utilizadas. El procedimiento CIS es el único método efectivo para conocer el nivel de protección catódica de tuberías enterradas por el exterior.

Adicionalmente, se pueden realizar estudios de gradiente de potencial bien mediante corriente continua, DCVG (direct current voltage gradient) o mediante corriente alterna, ACVG (alternating current voltage gradient). Estos estudios suministran información sobre la integridad del revestimiento y de la dirección de la corriente de corrosión que circula en el electrólito. Estos estudios de drenaje de corriente, ya sean paralelos a la tubería o perpendiculares a ella, se llevan a cabo con dos electrodos de referencia simultáneamente y se emplean indistintamente para estructuras enterradas donde tengan activa la corriente de protección catódica o en aquellas que ya no están protegidas catódicamente. Para estas últimas, hay que dejar pasar un tiempo después de su desactivación para que la estructura se despolarice hasta que se encuentre en su potencial de corrosión o potencial nativo.

Por otra parte, la magnitud del gradiente de potencial en el electrólito en diversas direcciones ayuda a determinar el estado de conservación del revestimiento. Cuanto mayor es el gradiente mayor es el desperfecto en el revestimiento. Un revestimiento en mal estado demanda mayor cantidad de corriente de protección, al aumentar la superficie de acero expuesta al medio y, por tanto, disminuye el valor de polarización de la estructura.

También es de utilidad la información concerniente al medio en el que se sumerge la estructura metálica, como es la resistividad o el pH de esta. Esta información del medio junto con los valores de potencial y dirección de la corriente de corrosión obtenidos mediante los procedimientos anteriormente citados, permiten acercarse a una evaluación más certera de la corrosividad del medio frente a dicha estructura así como la identificación de situaciones anómalas.

La constante de atenuación (α) suministra información sobre la calidad e integridad del revestimiento. Así mismo, α describe la relación a la cual la corriente y el voltaje se reducen con la distancia al punto de drenaje del sistema de protección catódica. Para constantes de atenuación pequeñas, los revestimientos presentan buenas propiedades protectoras, como es el caso de las tuberías con un revestimiento epoxídico. Cuando el revestimiento es de baja calidad, como es el caso de revestimientos de base alquitrán de hulla, la constante de atenuación (α) es grande. Para buenas condiciones de atenuación, el potencial se conserva bastante estable a lo largo de la tubería sin sufrir variaciones apreciables a distancias más o menos largas. También la atenuación es función de la resistencia longitudinal de la tubería y de la resistividad del terreno.

La aplicación de un buen revestimiento, sin embargo, tiene una contrapartida cuando se instalan tuberías enterradas en las proximidades de líneas de energía de alta tensión, la corriente inducida electromagnéticamente puede causar corrosión externa en la tubería. Densidades de corriente superiores a 30 A/m^2 pueden ser suficientes para causar corrosión

externa significativa de metales ferrosos, y para densidades de corriente alterna (CA) mayores de 100 A, es previsible que se produzca corrosión, incluso si se cumplen los criterios de protección catódica. Además, el aumento de la polarización catódica puede aumentar la corrosión ocasionada por la corriente alterna (CA).

7.1.2 Base de tanques de acero

El criterio del cambio en la polarización de $\pm 0,100$ V proporciona un excelente procedimiento para la evaluación de los sistemas de protección catódica (PC) incapaces de cumplir con el criterio del potencial polarizado. Las medidas de potencial registradas en los tanques de acero para almacenamiento apoyados sobre losas de hormigón muestran en muchos casos que, a pesar de no cumplir con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), en general, los valores registrados duplicaron el criterio de cambio en la polarización de $0,100$ V, lo que pone de manifiesto que el uso del criterio del potencial polarizado en el presente estudio es un criterio más exigente que el criterio de cambio en la polarización de $0,100$ V.

Muchas de las lecturas realizadas en el año 2006 no cumplieron el criterio del cambio en la polarización de $\pm 0,100$ V. Este problema se solventó aumentando la salida de corriente de protección (I_{CP}) de los rectificadores/transformadores (R/T) que interfieren en dichas estructuras. De (40 A) se incrementó hasta cerca de tres veces (90 A) la corriente de protección inicial aplicada. Como resultado, se obtuvo una mejor respuesta en los resultados y los potenciales anómalos registrados en 2016 en las bases de los depósitos para almacenamiento no se repitieron en el año 2015.

Otros parámetros como son la resistividad del terreno (ρ_s), la corrosividad del suelo y el potencial de corrosión (E_{corr}) del acero al carbono para dicho medio se deben tener en cuenta a la hora de evaluar el nivel de protección catódica de la base de los tanques de acero. En la Memoria se incluyen dos ejemplos de valores de potencial polarizado, en los que no

cumpliendo con el criterio del potencial polarizado ($-0,850$ V vs. CSE), cumplen con los valores que se citan en la Norma ISO 15589–2011, para una resistividad del medio de entre 10 – 100 $k\Omega$ cm. Los puntos de muestreo de los citados dos ejemplos cumplen, también, con el criterio del cambio en la polarización de $0,100$ V.

A resistividades mayores de 100 $k\Omega$ cm, la Norma ISO 15589–2011 establece como valor aceptable del potencial $-0,650$ V vs. CSE. Cosa que tiene mucho sentido dado que, cuanto más resistivo es el terreno menos corrosivo es frente al acero. La Norma NACE SP 0169–2013 hace oídos a este concepto, por primera vez, y establece que en un terreno de alta resistividad y uniforme, bien aireado y bien drenado, potenciales polarizados menos negativos de $-0,850$ V vs. CSE podrían ser suficiente. Cuando la resistividad del terreno es menor de 1 $k\Omega$ cm, es poco probable que el potencial nativo pueda ser más negativo que $-0,800$ V vs. CSE en las medidas de campo. Cuando eso sucede, puede estar relacionado con la alta solución alcalina (debido a la propia protección catódica). A valores altos de pH, es probable que el suelo no sea corrosivo.

7.2 SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Como es habitual, cuando se decide dar por finalizado el trabajo experimental de una Tesis Doctoral, más que cerrar un tema surgen nuevas inquietudes, difíciles de imaginar al plantear la investigación. Este trabajo no podía ser una excepción y deja abierto un amplio desarrollo experimental, del cual a continuación se enumeran algunas líneas de investigación futura.

7.2.1 Interferencia de corriente alterna

De acuerdo con la Norma UNE–EN 12954–2001 [6], el mecanismo de corrosión en presencia de interferencia de corriente alterna no se conoce totalmente. Sin embargo, los siguientes puntos podrían representar un gran avance en el conocimiento disponible para evaluar el riesgo de corrosión inducido por la corriente alterna sobre estructuras de acero al carbono y para desarrollar las mediciones. (a) Las mediciones del potencial de la estructura respecto al electrolito deberían realizarse utilizando el equipo apropiado para asegurar que los criterios de potencial de la Tabla 7 se alcanzan en presencia de una corriente alterna en la estructura; (b) la probabilidad de corrosión puede ser despreciable si la densidad de corriente alterna referida a un 1 cm^2 de superficie no recubierta (por ejemplo, una probeta testigo) es inferior a 30 A/m^2 y el potencial de la estructura con respecto al electrolito alcanza los criterios de protección catódica; (c) en estructuras protegidas catódicamente y en presencia de corriente alterna la densidad de corriente de protección necesaria puede ser mayor para alcanzar los potenciales de protección; y (d) las estructuras con un número pequeño de pequeños defectos de recubrimiento pueden presentar un alto riesgo de corrosión debido a la corriente alterna.

7.2.2 Utilización de probetas testigo

De acuerdo con la Norma NACE RP 0104–2004 [43], el uso de una probeta testigo tiene como fundamento simular una pequeña porción de una estructura que sufre corrosión, por ejemplo, un defecto en el recubrimiento de una tubería enterrada. Una probeta testigo se fabrica del mismo material que la estructura objeto de estudio y se debe instalar en un terreno de idénticas propiedades al que está instalada la estructura.

Habitualmente, el procedimiento que se suele utilizar para medir el potencial polarizado de una probeta testigo (cupón) consiste en desconectar la estructura de la probeta testigo y medir el potencial-off, IOP (instant-off potential), en el momento de la desconexión con respecto a un electrodo de referencia portátil (por ejemplo, un CSE), colocado en el interior de la probeta testigo. El valor promedio del potencial polarizado de la probeta testigo ($E_{p, \text{cupón}}$) se considera que es igual al de un defecto cercano en la estructura de la misma superficie que la probeta testigo. Nótese que el valor del potencial de la probeta testigo no es igual al potencial polarizado, que se mediría con el electrodo de referencia colocado sobre la superficie del terreno. El electrodo de referencia colocado en la superficie del terreno es sensible a muchas micro-pilas electroquímicas existentes en la estructura enterrada y representa una media del potencial de varios defectos localizados en una sección de la tubería. Sin embargo, la probeta testigo bien dimensionada y situada próxima a la tubería, es sensible a un sólo defecto. La probeta testigo es, por tanto, una herramienta muy útil a la hora de supervisar puntos muy concretos de la estructura con problemas de diferente índole (interferencias, apantallamientos de la estructura, bacterias, etc.).

Un ejemplo práctico del uso de una probeta testigo podría ser estudiar el sistema formado por múltiples tuberías colocadas en una misma dirección que producen

interferencias unas con otras y, como consecuencia, impiden obtener medidas reproducibles en cada línea individual de tubería.

7.2.3 Métodos numéricos en sistemas de protección catódica

El análisis mediante cálculo numérico de tuberías en paralelo a diferentes separaciones entre ellas y en electrolitos de diferente conductividad, κ (S m^{-1}), sería de gran valor para conocer la distancia recomendable en la instalación de tuberías que circulan en paralelo. Por ejemplo, para dicho análisis se fijaría un potencial comprendido entre $-0,850 \text{ V}$ y $-1,100 \text{ V}$ vs. CSE de la tubería no apantallada. Considerando los parámetros de la separación entre tuberías, la conductancia del revestimiento, G (S) y la conductividad del medio, κ (S m^{-1}) se generarían los perfiles del potencial de protección que determinarían la distancia de separación adecuada entre las tuberías.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. A. W. Peabody, En: Peabody's Control of Pipeline Corrosion, Second Edition, R. L. Bianchetti (Editor) NACE International, Second Edition, Houston, TX, USA, (2001), pp. 6, 134.
2. J. H. Morgan, En: Cathodic Protection. Its Theory and Practice in the Prevention of Corrosion, Barnicotts, London, (1959), p. 3.
3. R. Montoya, W. Aperador, D. M. Bastidas, Influence of conductivity on cathodic protection of reinforced alkali-activated slag mortar using the finite element method, Corrosion Science, 51 (2009) 2857–2862.
4. P. Pedefferri, Cathodic protection and cathodic prevention, Construction and Building Materials, 10 (1996) 391–402.
5. UNE–EN Norma 13509–2003, Técnicas de medida en protección catódica, (2003).
6. UNE–EN Norma 12954–2003, Protección catódica de estructuras metálicas enterradas o sumergidas. Principios generales y aplicación para tuberías, (2003).
7. ISO Standard 15589–2011, Petroleum, petrochemical and natural gas industries. Cathodic protection of pipelines systems. Part 1. On-land pipelines, International Standardization Organization, (2011).
8. W. von Baechmann, W. Schwenk, Handbook of cathodic protection, Surrey, England, Portcullis, (1975), pp. 37–38, 58–59, 153–173, 185–198, 208–217.
9. M. Pourbaix, En: Lecciones de Corrosión Electroquímica, Instituto Español de Corrosión y Protección, Madrid, (1987), pp. 96, 137, 173, 190, 243.

10. J. A. González, En: Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid, (1989), pp. 5, 105.
11. A. J. Bard, L. R. Faulkner, En: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Wiley, Nueva York, (1980), pp. 26–34.
12. L. L. Shreir, En: Corrosion, Volume 2, Butterworth, London, (1976).
13. R. Parsons, En: Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths, London, (1959).
14. J. G. Guezennec, Cathodic protection and microbially induced corrosion, International Biodeterioration and Biodegradation, 34 (1994) 275–288.
15. E. Otero, J. M. Bastidas, V. López, Analysis of a premature failure of welded AISI 316L stainless steel pipes originated by microbial induced corrosion, Materials and Corrosion, 48 (1997) 447–454.
16. D. A. Miranda, S. Fajardo, S. A. Jaimes, J. M. Bastidas, Monitoring steel microbiologically induced corrosion using a new electrochemical cell, Materials and Corrosion, 66 (2015) 465–471.
17. I. Llorente, S. Fajardo, J. M. Bastidas, Applications of electrokinetic phenomena in materials science, Journal of Solid State Electrochemistry, 18 (2014) 293–307.
18. D. A. Moreno, J. R. Ibars, J. L. Polo, J. M. Bastidas, EIS monitoring study of the early microbiologically influenced corrosion of AISI 304L stainless steel condenser tubes in freshwater, Journal of Solid State Electrochemistry, 18 (2014) 377–388.
19. H. C. Van Nouhuys, Cathodic protection and high resistivity soil- A sequel, Corrosion, 4 (1958) 583–587.
20. NACE Standard SP 0169–2013, Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, NACE, Houston, TX, USA, (2013).

21. J. M. Bastidas, S. B. Mateo, E. M. Mora, Mixed cathodic protection method for a Corvette-type ship, *Materials Performance*, 37 (1998) 17–21.
22. R. Montoya, V. Nagel, J. C. Galván, J. M. Bastidas, Influence of irregularities in the electrolyte on the cathodic protection of steel: A numerical and experimental study, *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 1055–1065.
23. L. Bertolini, E. Redaelli, Throwing power of cathodic prevention applied by means of sacrificial anodes to partially submerged marine reinforced concrete piles: results of numerical simulations, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2218–2230.
24. W. H. A. Peelen, R. B. Polder, E. Radaelli, L. Bertolini, Qualitative model of concrete acidification due to cathodic protection, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 81–89.
25. L. Bertolini, M. Gastaldi, M. Pedferri, E. Redaelli, Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1497–1513.
26. R. S. Munn, O. F. Devereux, Numerical modelling and solution of galvanic corrosion systems: Part II. Finite-element formulation and descriptive examples, *Corrosion*, 47 (1991) 618–634.
27. K. Zakowski, K. Darowicki, Methods of evaluation of the corrosion hazard caused by stray currents to metal structures containing aggressive media, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9 (4) (2000) 237–241.
28. I. A. Metwally, H. M. Al-Mandhari, A. Gastli, Z. Nadir, Factors affecting cathodic-protection interference, *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 31 (2007) 485–493.

29. M. E. Orazem, J. M. Esteban, K. J. Kennelley, R. M. Degerstedt, Mathematical models for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays: Part 1 theoretical development, *Corrosion*, 53 (1997) 264–272.
30. M. E. Orazem, J. M. Esteban, K. J. Kennelley, R. M. Degerstedt, Mathematical models for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays: Part 2 case studies of parallel anode cathodic prevention systems, *Corrosion*, 53 (1997) 427–436.
31. B. S. Wyatt, D. J. Irvine, A review of cathodic protection of reinforced concrete, *Materials Performance*, 26 (12) (1987) 12–21.
32. M. Bruns, M. Raupach, Protection of the opposite reinforcement layer of RC-structures by CP-results of numerical simulations, *Materials and Corrosion*, 61 (2010) 505–511.
33. V. G. DeGiorgi, S. A. Wimmer, Geometric details and modelling accuracy requirements for shipboard impressed current cathodic protection system modelling, *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 29 (2005) 15–28.
34. J. X. Jia, G. Song, A. Atrens, D. S. John, J. Baynham, G. Chandler, Evaluation of the BEASY program using linear and piecewise linear approaches for the boundary conditions, *Materials and Corrosion*, 55 (2004) 845–852.
35. P. Miltiadou, L. C. Wrobel, Optimization of cathodic protection systems using boundary elements and genetic algorithms, *Corrosion*, 58 (2002) 912–921.
36. F. Brichau, J. Deconinck, A numerical model for cathodic protection of buried pipes, *Corrosion*, 50 (1994) 39–49.

37. A. Canelas, J. Herskovits, J. C. F. Telles, Shape optimization using the boundary element method and a SAND interior point algorithm for constrained optimization, *Computers and Structures*, 86 (2008) 1517–1526.
38. P. Lambert, P. S. Mangat, F. J. O’Flaherty, Y.-Y. Wu, Influence of resistivity on current and potential distribution of cathodic protection systems for steel framed masonry structures, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 43 (2008) 17–22.
39. K. Amaya, S. Aoki, Effective boundary element methods in corrosion analysis, *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 27 (2003) 507–519.
40. B. Guillén, Modelado de comportamiento de variables que afectan a la corrosión y protección catódica de estructuras de acero, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, (2015).
41. NACE Standard SP 0207–2013, Performing close-interval potential surveys and DC surface potential gradient surveys on buried or submerged metallic pipelines, NACE International, Houston, TX, USA, (2013).
42. J. M. Bastidas, M. Morcillo, F. J. Rodríguez, Mild steel corrosion in saline solutions. Comparison between bulk solutions and steel-coating interfacial solutions, *Journal of Coatings Technology*, 70 (1998) 61–66.
43. NACE Standard RP 0104–2004, The use of coupons for cathodic protection monitoring applications, NACE, Houston, TX, USA, (2004).
44. I. Martínez, C. Andrade, O. Vennesland, U. Evensen, R. B. Polder, J. Leggedor, Efficiency control of cathodic protection measured using passivation verification technique in different concrete structures, *Corrosion*, 63 (2007) 880–892.

45. I. Martínez, C. Andrade, I. Lasa, O. Trocónis de Rincón, A. A. Torres-Acosta, Control of cathodic protection in bridges without disconnecting protection current: passivity verification technique (PVT), *Corrosion Engineering Science and Technology*, 42 (2007) 215–223.
46. C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, J. Fulla, Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, *Materiales de Construcción*, 51 (263–264) (2001) 97–107.
47. I. Martínez, C. Andrade, Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2948–2958.
48. I. Martínez, C. Andrade, N. Rebolledo, V. Bouteiller, E. Marie-Victoire, G. Oliver, Corrosion characterization of reinforced concrete slabs with different devices, *Corrosion*, 64 (2008) 107–123.
49. M. Pourbaix, En: *Atlas of Potential/pH Diagrams*, Pergamon, Oxford, 1962.
50. M. Morcillo, S. Feliu, *Protección Catódica*, En: *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión*, J. A. González (Coordinador), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984, pp. 591–623.
51. NACE Standard TM 0497–2002, Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic piping systems, NACE, Houston, TX, USA, (2002).
52. V. Ashworth, C. G. Googan, J. D. Scantlebury, Intergranular dissolution of zinc alloy sacrificial anodes in seawater at elevated-temperature, *British Corrosion Journal*, 14 (1979) 46–50.

53. NACE Standard TM 0101–2001, Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic tank systems, NACE, Houston, TX, USA, (2001).
54. NACE Standard RP 0285–2002, Corrosion control of underground storage tank systems by cathodic protection, NACE, Houston, TX, USA, (2002).
55. M. Funahashi, J. B. Bushman, Technical review of 100 mV polarization shift criterion for reinforcing steel in concrete, *Corrosion*, 47 (1991) 376–386.
56. NACE Standard RP 0290–90, Cathodic protection of reinforcing steel in atmospherically exposed concrete structures, NACE, Houston, TX, USA, (1990).
57. CEN 2000, EN 12696 Standard, Cathodic protection of steel in concrete, (2000).
58. J. E. Bennett, J. P. Broomfield, Analysis of studies on cathodic protection criteria for steel in concrete, *Materials Performance*, 36 (12) (1997) 16–21.
59. J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discussion of the Faraday Society*, 1 (1947) 11–19.
60. J. L. Polo, J. M. Bastidas, Líneas de transmisión: su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión, *Revista de Metalurgia Madrid* 36 (2000) 357–365.
61. J. M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo, El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. I. parte. Fundamentos teóricos, *Revista de Metalurgia Madrid* 22 (1986) 120–129.
62. Y. N. Mikhailovskii, V. V. Leonov, N. D. Tomashov, *Korrosion Metals Spanov*, (British Lending Library Translation), (1965), pp. 202–209.

63. K. M. Lawson, N. G. Thompson, M. Islam, M. J. Schofield, Monitoring corrosion of reinforced soil structures, *British Journal of Non-Destructive Testing*, 35 (6) (1993) 319–324.
64. N. G. Thompson, K. M. Lawson, J. A. Beavers, Monitoring cathodically protected steel in concrete structures with electrochemical impedance techniques, *Corrosion*, 44 (1988) 581–588.
65. N. G. Thompson, K. M., Lawson, Impact of short-term depolarization on pipelines, PRCI Contract PR–186–9611, (1999).
66. N. G. Thompson, K. M., Lawson, Development of coupons for monitoring cathodic protection systems, PRCI Contract PR–186–9220, (2001).
67. N. G. Thompson, K. M., Lawson, Most accurate method for measuring an off-potential, PRCI Final Report, Contract PR–186–9203, (1994).
68. J. A. Hanck, G. Nekoksa, Guidelines for corrosion control of direct buried concentric neutral cables, *Materials Performance*, 23 (3) (1984) 43–55.
69. DIN Standard 30670–2012, Polyethylene coating for steel pipes and fittings.
70. V. A. Ojeda, L. Lázaro, J. J. Benito, J. M. Bastidas, Assessment of cathodic protection by close interval survey incorporating the instant-off potential method, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 51 (4) (2016) 241–247.
71. NACE Standard RP 0193–2001, External cathodic protection of on-grade carbon steel storage tank bottoms, NACE, Houston, TX, USA, (2001).
72. V. A. Ojeda, L. Lázaro, J. J. Benito, J. M. Bastidas, Use of the polarisation shift criterion to evaluate cathodic protection of on-grade steel storage tanks, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2016, DOI 10.1080/1478422X.2016.1160607.

73. L. Quej-Aké, N. Nava, M. A. Espinosa-Medina, H. B. Liu, J. L. Alamilla, E. Sosa, Characterisation of soil/pipe interface at a pipeline failure after 36 years of service under impressed current cathodic protection, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 50 (2015) 311–319.
74. W. V. Baeckmann, H. Hildebrand, W. Prinz, W. Schwenk, New methods for potential measurement without internal resistance (IR) in cathodic protection of underground pipelines, *Werkstoffe und Korrosion*, 34 (1983) 230–235.
75. F. J. Ansuini, J. R. Dimond, Field tests on an advanced cathodic protection coupon, *Corrosion 2005*, NACE International, Houston, (2005), Paper No. 05039.
76. UNE–EN Norma 13636–2006, Protección catódica en tanques metálicos enterrados y de las tuberías asociadas.
77. NACE Standard RP 0196–2004, Galvanic anode cathodic protection of internal submerged surfaces of steel water storage tanks, NACE, Houston, TX, USA, (2004).
78. W. Schwenk, Measures for corrosion protection of buried pipelines and their control, *Werkstoffe und Korrosion*, 39 (1988) 406–412.
79. M. E. Parker, E. G. Peattie, En: *Pipe Line Corrosion and Cathodic Protection*, Gulf, Elsevier, Houston, TX, USA, (1999), p 88.
80. I. García, B. Valdez, M. Schorr, T. E. Herrera, J. A. Duran, V. Ramirez, Sacrificial anodes for cathodic protection in the oil industry in Mexico, *Materials Performance*, 54 (2015) 38–42.
81. J. M. Bastidas, J. L. Polo, C. L. Torres, E. Cano, A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function, *Corrosion Science*, 43 (2001) 269–281.

82. E. Hernández-Balaguera, E. López-Dolado, J. L. Polo, Obtaining electrical equivalent circuits of biological tissues using the current interruption method, circuit theory and fractional calculus, *RSC Advances*, 6 (2016) 22312–22319.
83. F. H. van Heuveln, Analysis of nonexponential transient response due to a constant-phase element, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 3423–3428.
84. J. L. Polo, E. Cano, J. M. Bastidas, An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 183–187.
85. Z. Zhang, D. Zhu, N. Qu, M. Wang, Theoretical and experimental investigation on electrochemical micromachining, *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 13 (2007) 607–612.
86. C. Montella, J.-P. Diard, New approach of electrochemical systems dynamics in the time-domain under small-signal conditions. I. A family of algorithms based on numerical inversion of Laplace transforms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633 (2008) 29–40.
87. S. Feliu, V. Feliu, Modelado e identificación de procesos de corrosión. Análisis de la respuesta de señales eléctricas, Monografía No. 380, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, CSIC, Madrid, (1985), pp. 50–60.
88. D.-K. Kim, S. Muralidharan, T.-H. Ha, J.-H. Bae, Y.-C. Ha, H.-G. Lee, J. D. Scantlebury, Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5259–5267.

89. N. Kioupi, N. Kouloumbi, G. Batis, Simulation of cathodically protected pipeline with capacitive AC mitigation devices for interpretation of misleading instant E_{eff} readings, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 48 (2013) 166–172.
90. H. S. Song, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, Competition of AC and DC current in AC corrosion under cathodic protection, *Corrosion 2002*, NACE International, Houston, (2002), Paper No. 02117.
91. L. V. Nielsen, Role of alkalization in AC induced corrosion of pipelines and consequences hereof in relation to CP requirements, *Corrosion 2005*, NACE International, Houston, (2005), Paper No. 5188.
92. D. Z. Tang, Y. X. Du, M. X. Lu, Z. T. Jiang, L. Dong, J. J. Wang, Effect of AC current on corrosion behavior of cathodically protected Q235 steel, *Materials and Corrosion*, 66 (2015) 278–285.
93. D. D. Micu, L. Czumbil, G. C. Christoforidis, A. Ceclan, D. Stet, Evaluation of induced AC voltages in underground metallic pipeline, *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 31 (2012) 1133–1143.
94. N. Kouloumbi, G. Batis, N. Kioupi, P. Asteridis, Study of the effect of AC-interference on the cathodic protection of a gas pipeline, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49 (2002) 335–345.
95. D. T. Chin, P. Sachdev, Corrosion by alternating current: polarization of mild steel in neutral electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 130 (1983) 1714–1718.
96. R. A. Gummow, Using coupons and probes to determine cathodic protection levels, *Materials Performance*, 37 (8) (1998) 24–30.

97. D. Kuang, Y. F. Cheng, Study of cathodic protection shielding under coating disbondment on pipelines, *Corrosion Science*, 99 (2015) 249–257.
98. L. Sherwood, En: *Corrosion 2*, Eds. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Butterworth Heinemann, London, (1994), p. 10:29.
99. O. Abootalebi, A. Kermanpur, M. R. Shishesaz, M. A. Golozar, Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method, *Corrosion Science*, 52 (2010) 678–687.
100. M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, Method of sacrificial anode dual transistor-driving in stray current field, *Corrosion Science*, 98 (2015) 605–609.
101. NACE Standard TM 0102–2002, Measurement of protective coating electrical conductance on underground pipelines, NACE, Houston, TX, USA, (2002).
102. NACE Standard SP 0286–2007, Electrical isolation of cathodically protected pipelines, NACE, Houston, TX, USA, (2007).
103. F. M. Song, N. Sridhar, Modelling pipeline crevice corrosion under a disbonded coating with or without cathodic protection under transient and steady state conditions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 70–82.
104. F. M. Song, H. Yu, Steel pipe native potentials in soils affect CP criteria, *Pipeline and Gas Journal*, 239 (3) (2012) 52–55.
105. ISO Standard 9223–2012, Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation, (2012).
106. H. C. Van Nouhuys, Cathodic protection and high resistivity soil, *Corrosion*, 9 (1953) 448–459.

107. NACE Standard, State-of-the-art survey on corrosion of steel piping in soils, NACE Technical Committee, Task Group 018, Report, Item No. 242163, Houston, TX, (2001).
108. D. A. Jones, En: Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice-Hall, Inc. N.J., (1996), pp. 50–54.
109. O. Trocónis de Rincón, Y. Hernández-López, A. de Valle-Moreno, A. A. Torres-Acosta, F. Barrios, P. Montero, P. Oidor-Salinas, J. Rodríguez-Montero, Environmental influence on point anodes performance in reinforced concrete, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 494–503.
110. J. Newman, Cathodic protection of a plane with parallel cylindrical anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 450–454.
111. M. Yan, Y. Weng, Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging, *Corrosion Science*, 48 (2006) 432–444.
112. S. Fajardo, A. Sánchez-Deza, M. Criado, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, Corrosion of steel embedded in fly ash mortar using a transmission line model, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) E3158–E3164.