



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudios de los efectos producidos por la variación de la concentración de oxígeno en la corrosión por picadura en una tubería de acero de agua de consumo humano enterrada utilizando el programa Oxipsis_12

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Carmen M^a Martínez de Haro
Director: Juan Francisco Sánchez Pérez
Codirector: Manuel Conesa Valverde

Cartagena, 21 de Abril de 2015

Agradecimientos

Este Trabajo Fin de Grado es fruto del esfuerzo, dedicación y constancia no sólo de estos meses que ha durado la realización del proyecto, sino también de los años de universidad. Por este motivo quisiera dar las gracias a todas aquellas personas que de una forma directa o indirecta me han ayudado a llegar aquí.

En primer lugar quiero agradecer a D. Juan Francisco Sánchez Pérez por haber aceptado elaborar este trabajo conmigo. Por su predisposición, por el apoyo y consejos dados durante la elaboración del proyecto.

A todos aquellos amigos que han formado parte de estos años de estudio, que me han acompañado en los días de estudio y también me han dado buenos momentos en esta etapa universitaria. A Carlos García por todo su apoyo y ayuda durante la elaboración del proyecto.

Mis familiares más cercanos, agradezco la confianza depositada en mí y la preocupación y apoyo que ha conllevado la realización de esta carrera.

Hago especial mención a mis padres y hermana, pues sin ellos no habría podido llegar hasta aquí, la etapa final de mi carrera. Ellos han estado en todo momento apoyándome, aconsejándome y ayudándome a elegir la mejor opción así como soportarme en los momentos de más agobio.

A Trinidad Soto de Haro

Índice

Índice

1.1. INTRODUCCIÓN	7
1.2. TIPOS DE CORROSIÓN.	9
1.2.1. Clasificación según la morfología del ataque.	9
1.2.2. Clasificación según el mecanismo	12
1.3. OBJETIVOS	15
2.1. INTRODUCCIÓN	19
2.2. FACTORES QUE PROPICIAN EL INICIO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA.	20
2.2.1. Factores macroscópicos.	20
2.2.2. Factores microscópicos.	20
2.3. MECANISMO DE PROGRESO DE LA PICADURA.	21
2.4. ECUACIONES DE BALANCE Y CONDICIONES INICIALES Y DE CONTORNO DE LA OXIDACIÓN ACUOSA POR PICADURA DEL HIERRO EN MEDIO BÁSICO.	21
3.1. DEFINICIÓN DEL PROGRAMA OXIPSIS_12	27
3.2. ENTRADA DE DATOS	29
3.3. MÓDULO DE OXIDACIÓN ACUOSA POR PICADURA DEL HIERRO EN MEDIO BÁSICO.	43
4.1. INTRODUCCIÓN	55
4.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO.	55
4.2.1. Sobre la desviación de las concentraciones presentes.	55
4.2.2. Sobre las concentraciones de Fe^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})^+$.	59
4.2.3. Gráficas de 3D de la velocidad de corrosión	66
4.3. CONCLUSIÓN	68
5. BIBLIOGRAFÍA.	73

1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades.

La reacción principal que tiene lugar en la corrosión consiste en el cambio del metal o aleación de su forma elemental a la forma iónica o combinado, siguiendo la siguiente reacción:



Para que esta reacción se complete debe de existir en el medio una sustancia presente en el medio que tenga afinidad con los electrones, conocido como oxidante. El oxidante que se será objeto de nuestro estudio es el oxígeno. En resumen, el metal elemental, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, etc.

Como ya se sabe la corrosión es un problema de gran importancia industrial, ya que este problema siempre supondrá un coste económico a cualquier empresa ya sea por tomar medidas para evitar la corrosión o bien para cambiar piezas dañadas y evitar así problemas mayores intentando así evitar pérdidas indirectas como interrupciones de la producción, ocasionados por estos problemas.

En 1971, se presentó el informe Hoar, aunque los datos probablemente estén obsoletos podemos ver que si aplicamos los conocimientos adecuados para prevenir la corrosión, se podrá reducir los gastos de un país. Las pérdidas anuales por corrosión de un país están comprendidas entre el 2 y el 4% de PIB. Un resumen de esto, podemos verlo en una tabla adjunta. (Figura 1.1.2.)

También en este mismo informe podremos ver las pérdidas que causa la corrosión en nuestro país de las cuales el 20 o 25% podrían haberse evitado si se aplicasen correctamente las técnicas para reducir los efectos que la corrosión produce sobre los materiales.

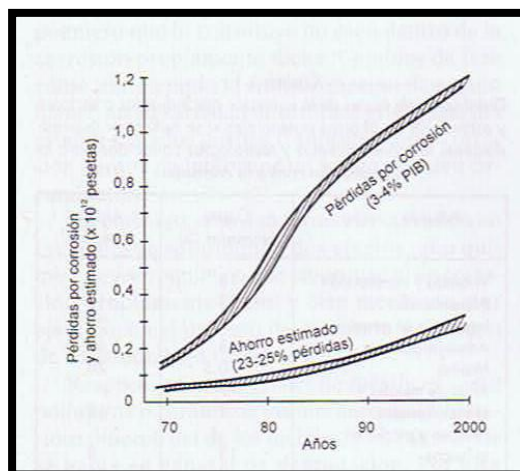


Figura 1.1.1. Estimación de pérdidas por corrosión en España durante los últimos años aplicando los criterios utilizados en el informe Hoar. (Otero-Huerta [2001]).

Como podremos ver, las casillas que están en color naranja, los sectores de la construcción, transporte y marina son las que más dinero se gastan por los problemas ocasionados por la corrosión y en la casilla contigua vemos también que son los que más se ahorrarían si se aplicasen las técnicas preventivas. También podríamos destacar los sectores de ingeniería y energía porque aunque no tengan unos costes altos vemos que si se controlase, el ahorro sería mayor.

Industria o sector	Coste estimado (millones de dólares)	Ahorro potencial estimado (millones de dólares)	% de Ahorro
Construcción	190	38	20
Alimentación	30	3.04	10.1
Ingeniería en general	83.6	26.6	31.8
Agencias y dpto. gubernamentales	41.8	15.2	36.4
Marina	212.8	41.8	19.6
Refino del metal y semielaborados	11.4	1.52	13.3
Petróleo y productos químicos	136.8	11.4	8.3
Energía	45.6	19	41.7
Transporte	266	76	28.6
Agua	19	3.04	16
Total	1.037	235.6	22.7

Tabla 1.1.2. Tabla, obtenida del informe Hoar (1971), que representa los gastos económicos y el ahorro de cada sector en un país.

1.2. Tipos de corrosión.

En este apartado haremos un breve resumen de las distintas formas de corrosión existentes, haciendo más hincapié en la que se centra nuestro trabajo. Es posible clasificar los procesos de corrosión atendiendo a varios criterios: por la morfología del ataque (ej.: ataque uniforme, ataque intergranular...), por el medio que lo produce (ej.: corrosión por estructuras enterradas), por las condiciones físicas que lo motivan (ej.: corrosión por cavitación).

1.2.1. Clasificación según la morfología del ataque.

- **Corrosión uniforme, homogénea o generalizada:** el ataque se extiende de forma generalizada por toda la superficie metálica, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Cuando ocurre este tipo de corrosión se puede estimar fácilmente la vida útil del material, ya que existe una relación directa entre pérdida de material, reducción de espesor y gravedad del fenómeno.

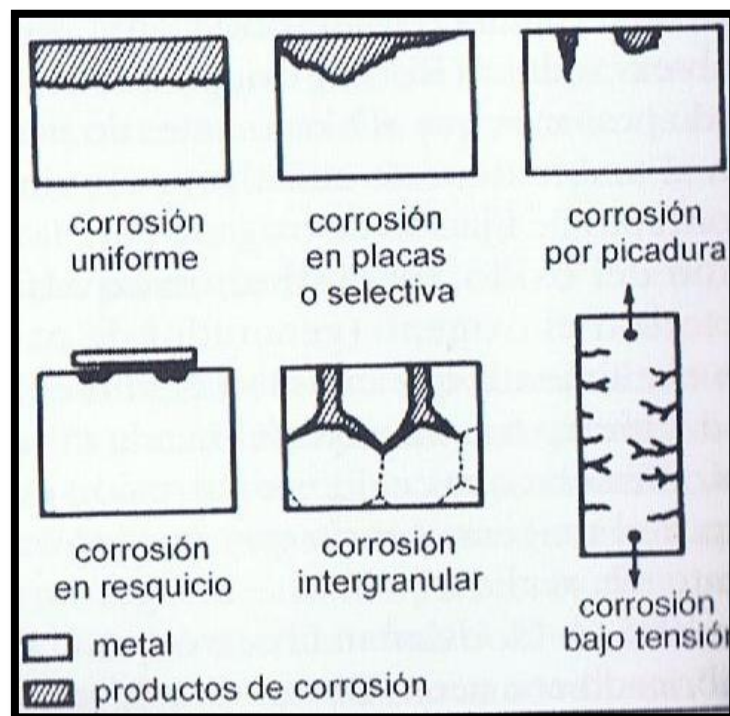


Figura 1.2.1. Representación esquemática de los distintos tipos de corrosión de acuerdo a la morfología del ataque. (Otero –Huerta [2001]).

- **Corrosión en placas o selectiva:** el ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose en determinadas zonas de la superficie a diferencia de la corrosión uniforme. Este tipo de corrosión se puede considerar un punto intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura que describiremos en el siguiente apartado.

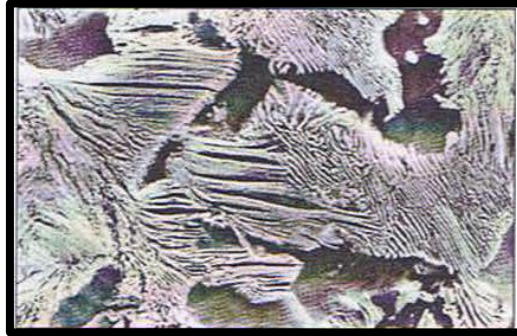


Figura 1.2.2. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que muestra el ataque selectivo sobre la ferrita en un acero hipoeutectoide. (Otero-Huerta [2001]).

- **Corrosión por picadura:** el ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie, afectando únicamente a una pequeña porción de la superficie de la pieza no afectando al material entero. Su tamaño no suele superar más de 1 o 2 mm² por cada picadura, y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión es más alta. La corrosión por picadura se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, ya que ésta suele comenzar al iniciarse la rotura de la película que recubre al material que protege.

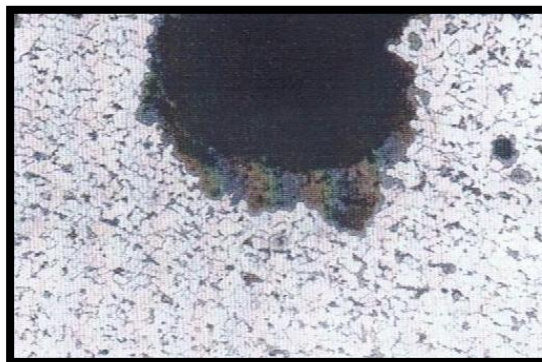


Figura 1.2.3. Corrosión por picadura en un acero al carbono. (Otero- Huerta [2001]).

- **Corrosión en resquicio:** aparece en zonas de unión, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas y en general en aquellas zonas mal aireadas. La causa principal de este tipo de corrosión es la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la existencia de distintas presiones parciales de oxígeno en zonas distintas de la superficie metálica. El ataque, como podemos ver en la siguiente imagen, se localiza en las regiones mal aireadas, pobres en oxígeno.

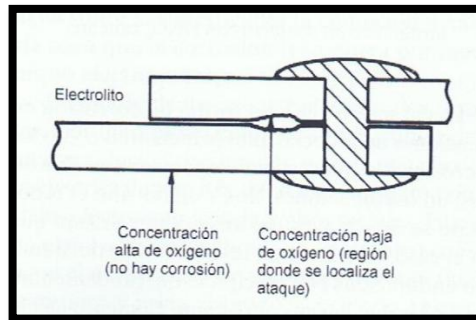


Figura 1.2.4. Ejemplo de corrosión en resquicio. Ataque en la zona de solape donde se da baja concentración de oxígeno. (Otero- Huerta [2001]).

- **Corrosión intergranular:** este tipo de corrosión se produce en los límites de grano del material metálico (principalmente aleaciones Fe-Cr, o Ni-Cr) dando lugar a una pérdida de coherencia entre los granos que forman el material por consiguiente el material reduce considerablemente los valores de sus constantes mecánicas habituales. Este tipo de corrosión es propia de los aceros inoxidable que han sufrido previamente una tratamiento térmico, a unas temperaturas comprendidas entre los 450 y 900 °C y estando en presencia de un medio ácido.

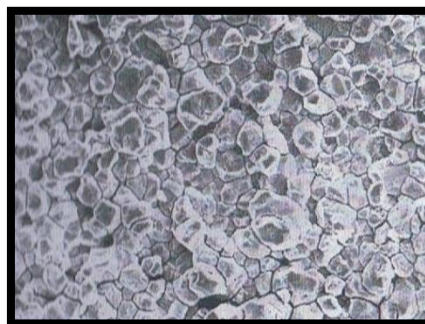


Figura 1.2.5. Corrosión intergranular en acero inoxidable austenítico en contacto con HNO₃ caliente. (Otero- Huerta [2001]).

- **Corrosión bajo tensión:** ésta se da cuando la aleación está sometida a tensión mecánica y además se encuentra con un medio agresivo que suele ser específico para cada material. Cuando esto ocurre da lugar a la aparición de grietas que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión. La corrosión bajo tensión es típica de aleaciones pasivables.

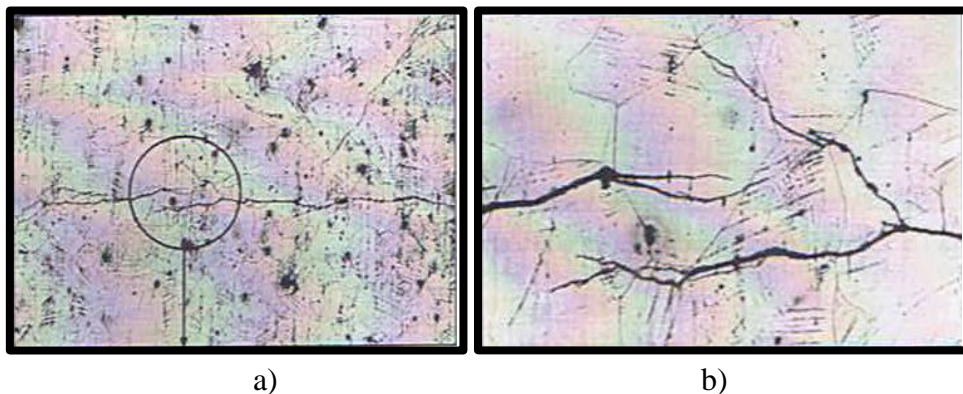
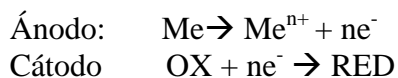


Figura 1.2.6. a) Grieta transgranular originada por corrosión bajo tensión en acero inoxidable austenítico. b) Detalle de la grieta anterior. (Otero- Huerta [2001]).

1.2.2. Clasificación según el mecanismo

- **Corrosión electroquímica:** La corrosión se produce debido a la participación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. Este proceso no afecta por igual a todas las zonas de la superficie metálica. Se produce corrosión electroquímica cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, generalmente agua. De este modo, las reacciones que tienen lugar en la corrosión electroquímica son las siguientes:



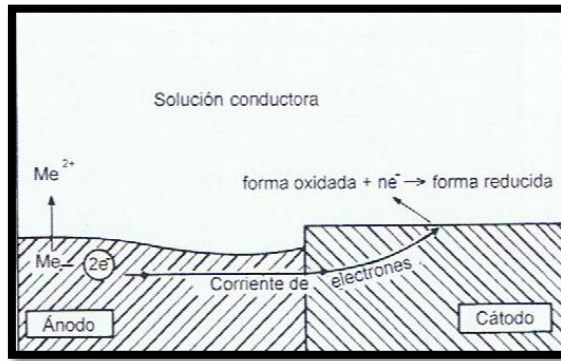


Figura 1.2.7. Representación esquemática del proceso de corrosión electroquímica para un metal divalente. (Otero- Huerta [2001]).

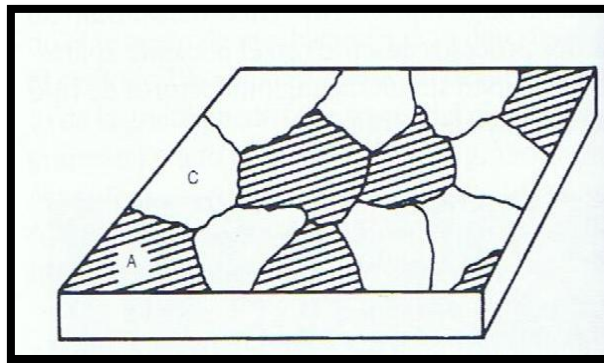
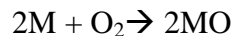


Figura 1.2.8. Representación esquemática de la superficie de un material metálico que muestra zonas con distinto potencial electroquímico. (Otero- Huerta [2001]).

- **Corrosión directa:** también conocida como corrosión seca. Ocurre principalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura, en presencia de gases, no existiendo la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este tipo de corrosión puede producirse sobre cualquier punto de la superficie, de modo que podremos considerar este proceso, desde el punto de vista morfológico, como homogéneo. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



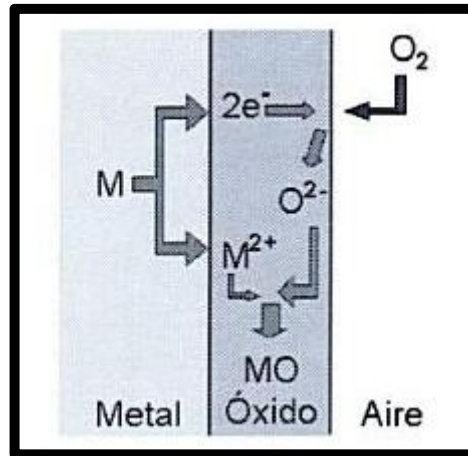


Figura 1.2.9. Modo simplificado de la corrosión seca o corrosión directa.

1.3. Objetivos

El objetivo global de este trabajo es el estudio del efecto de la concentración de oxígeno en la corrosión por picadura. Este objetivo global será resultado de la consecución de los siguientes objetivos específicos.

- Estudio de la composición química del agua en una conducción enterrada.
- Instalación y adecuación del software OXIPSIS_12.
- Estudio del proceso de corrosión por picadura en función de la concentración del oxígeno manteniendo las constantes del resto de variables.
- Estudio de la variación de las concentraciones de todas las especies involucradas en el proceso de corrosión en el interior de la picadura en función de la concentración del oxígeno manteniendo constantes el resto de variables.
- Estudio de la capa protectora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en el proceso de corrosión por picadura en función de la concentración del oxígeno manteniendo constantes el resto de variables.
- Establecimiento de las conclusiones elaboración de la Memoria del trabajo realizado.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos sobre la corrosión por picadura

2.1. Introducción

El fenómeno de corrosión por picadura es el caso límite en cuanto a localización del fenómeno de corrosión. Como ya se describió en el capítulo anterior, la corrosión por picadura se centra en un área muy reducida respecto a la superficie metálica total de la pieza.

En muchas ocasiones las perforaciones crecen bajo la superficie del metal por lo que suele ser muy difícil su detección visual de ahí a que se puedan producir graves problemas y pérdidas económicas.

Para que se inicie una picadura pueden tardar varios meses o años, pero una vez iniciada ésta, los agujeros que crea la picadura van creciendo a una gran velocidad.

La cantidad de metal corroído de un ánodo sobre un cátodo, en el medio de una disolución acuosa y durante un intervalo de tiempo se puede determinar mediante la ley de Faraday, que es la siguiente:

$$w = \frac{I t M}{n F}$$

Dónde:

W= peso del metal, g.

I= Intensidad de corriente, A.

t= tiempo, s.

M= masa atómica del metal, g/mol.

F= constante de Faraday = 96500, As/mol.

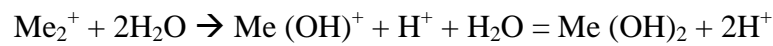
Las reacciones catódicas y anódicas que tienen lugar en la corrosión por picadura son distintas dependiendo de dónde nos encontremos. Estas reacciones electroquímicas son las siguientes:

- Oxidación del Fe: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reducción del H^+ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Reducción del O_2 : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Reducción del H_2O : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$

Si nos encontramos en el medio cercano a la perforación se produce un agotamiento de los reactantes catódicos como puede ser el oxígeno. Que se vaya consumiendo el oxígeno da lugar a que las reacciones catódicas se vayan produciendo

en otras zonas de la superficie del metal donde se encuentra una mayor concentración de reactantes.

Si nos fijamos ahora en la zona donde está ocurriendo la picadura o perforación, aquí empieza a haber un aumento de la concentración de cationes metálicos y especies aniónicas.



2.2. Factores que propician el inicio de la corrosión por picadura.

Los factores que pueden dar lugar a este tipo de corrosión se clasifican en factores macroscópicos y factores microscópicos.

2.2.1. Factores macroscópicos.

Uno de los factores macroscópicos más importantes es la formación de pilas de aireación diferencial, con poca cantidad de oxígeno, en una zona muy reducida respecto a la superficie aireada, entiendo como zona aireada aquella área de solape, resquicio o región de baja aireación situada debajo de un depósito sólido o como consecuencia del levantamiento del recubrimiento de la superficie.

Y otro de los factores por los que puede iniciarse la picadura es consecuencia de la disolución selectiva de una fase activa minoritaria presente en el material metálico.

2.2.2. Factores microscópicos.

Existen algunos materiales caracterizados por su elevada resistencia a la corrosión sufren el fenómeno de corrosión por picadura, a pesar de que su superficie no tiene ningún tipo de heterogeneidad ni en el medio que rodea a la pieza.

Otros de los factores que pueden iniciarla es que haya soluciones con pH próximo a la neutralidad y/o en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de estabilidad de películas pasivas.

También puede deberse a la presencia de determinados aniones en el electrolito, normalmente halogenuros (Cl^- , F^- , I^- , Br^-) de los cuales el más agresivo es el Cl^- . En este caso el anión es capaz de romper la película pasiva, de este modo crean una especie de canal entre la superficie metálica y el medio.

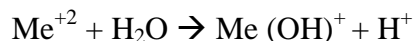
2.3. Mecanismo de progreso de la picadura.

Una vez iniciada la cavidad, en el interior de la misma se dan condiciones electroquímicas distintas a las que tiene el resto de superficie del material, y que facilita el progreso del ataque hacia el interior. Cuanto más se siga produciendo más fácil será que se siga produciendo la corrosión.

Los cationes que salen de la red metálica en el interior de la cavidad, incorporándose en el electrolito, lo hacen a través de la reacción anódica de corrosión:



Estos cationes que se producen son fácilmente hidrolizables, por este motivo se produce una etapa inicial de hidratación en la que estos cationes se rodean de moléculas de agua, las cuales orientarán sus polos negativos hacia el catión. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El resultado de esta etapa es la acidificación local en la cavidad.

2.4. Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico.

En este apartado veremos las distintas reacciones que tienen lugar en nuestro caso a estudiar, en una tubería de hierro por la que circula el agua. Como podemos ver se han desarrollado distintos modelos para el análisis de la corrosión por picadura (Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988], White et al. [2000], Hebert y Alkire [1983], Williams et al. [1985], Engelhard et al. [2008], Walton [1990], Alkire y Lott [1990], Alkire y Siitari [1982] y Evitts [1997]), Sánchez Pérez [2012]. Sólo algunos de ellos, los más recientes, se han basado en una descripción mecanicista sobre todos los procesos que tienen lugar en la corrosión por picadura.

Basándonos en este modelo se describirán los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfase metal-líquido en ausencia de películas protectoras.

Para comprender en detalle lo que ocurre debemos de realizar una descripción en profundidad donde se incluye la distribución compleja de la composición de todas las especies de la solución hacia dentro de la grieta, las velocidades de las reacciones electroquímicas, la migración de los iones y gradientes de potencial, también hay que tener en cuenta cómo afectan los parámetros de pH o potencial electrostático a la velocidad de las reacciones.

Como ya se mencionó antes, algunas de las reacciones que tienen aquí lugar son oxidación del hierro, reducción del oxígeno, reducción del protón hidrógeno y del agua.

- Oxidación del Fe: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reducción del H^+ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Reducción del O_2 : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Reducción del H_2O : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$

Todas estas reacciones tienen su propia ecuación de densidad de corriente. Ésta se define como la cantidad de carga que pasa por unidad de tiempo. La expresión general es la siguiente:

$$j = j_0 \left[1 - \frac{j}{j_{a,lim}} e^{\frac{n\alpha nF}{RT}} - \left(1 - \frac{j}{j_{c,lim}} \right) e^{\frac{-1-\alpha nF\eta}{RT}} \right]$$

A partir de ésta podremos deducir las ecuaciones para la reacción catódica y la reacción anódica.

Densidad de corriente para la ecuación anódica, donde tiene lugar la oxidación:

$$j_a = j_0 \left[e^{\frac{-a_3 E_{met} - \phi}{RT}} \right]$$

Densidad de corriente para la ecuación catódica, donde se produce la reducción:

$$j_c = j_0 \left[e^{\frac{-a_3 E_{met} - \phi}{RT}} \right]$$

Donde j_0 se reescribe como:

$$j_0 = j_{0Ref} \cdot (\text{C}_{\text{H}^+})^{a_1} \cdot (\text{C}_{\text{O}_2})^{a_2}$$

El resto de variables hacen referencia a los siguientes parámetros

E_{met} = potencial en el metal lejos de la apertura de la cavidad.

a_1 = parámetros constantes.

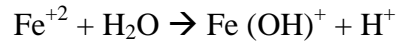
a_2 = parámetros constantes.

ϕ = potencial electrostático en el fondo de la cavidad. Este potencial de corrosión puede obtenerse a partir de la ecuación de equilibrio de carga en la interfase.

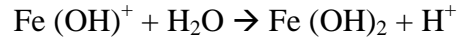
$$j_c = j_a$$

En el seno de nuestra disolución tiene lugar tres reacciones químicas principales, que son las mostradas a continuación. Las propias reacciones químicas serán las que constituyan las condiciones de contorno. Las especies Na^+ , Cl^- y O_2 no reaccionan químicamente pues sólo sufren procesos de difusión y electromigración.

Hidrólisis del ión Fe^{+2} :



Precipitación del hidróxido de hierro (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Disociación del agua:



A continuación se mostrarán las ecuaciones que corresponden a las velocidades netas de cambio de las concentraciones de las especies Fe^{+2} (especie 1), $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (especie 2), H^+ (especie 5) y OH^- (especie 6). Teniendo en cuenta que en este proceso de corrosión, en el interior de la picadura, las reacciones químicas mencionadas anteriormente se producen rápidamente alcanzando así el estado de equilibrio.

Las ecuaciones, una vez alcanzado el equilibrio son:

$$\frac{d C_{R,1}}{dt} \approx -K_{hy} * C_1 + C_2 C_5$$

$$\frac{d C_{R,2}}{dt} \approx K_{hy} * C_1 - C_2 C_5 - K_{pr} C_2 + C_5$$

$$\frac{d C_{R,5}}{dt} \approx K_{hy} * C_1 - C_2 C_5 - K_{pr} C_2 + C_5 + K_w - C_5 C_6$$

$$\frac{d C_{R,6}}{dt} \approx K_w - C_6 C_5$$

Capítulo 3. Programa OXIPSIS_12

3.1. Definición del programa OXIPSIS_12

OXIPSIS_12 (Oxidation Processes Simulation Software) es un programa que nos permite hacer simulaciones de modelos de oxidación el cual nos dará una solución numérica, mediante el método de redes. Este programa fue creado debido a la necesidad de crear, de forma automática, modelos en red. Lo que nos ha permitido la creación de este programa es la reducción de los tiempos necesarios en el diseño y preparación de los modelos. Cualquier usuario puede utilizar este programa, puesto que está elaborado en inglés, extendiendo así su uso.

El programa OXIPSIS_12 surgió a partir de un trabajo muy exhaustivo por parte del equipo de investigación Método de Simulación por Redes de la UPCT cuyos autores son Francisco Alhama López, José Andrés Moreno Nicolás y Juan Francisco Sánchez Pérez que fue llevado a cabo en el año 2013.

Los modelos de oxidación con los que trabaja este programa son:

- ❖ Oxidación en interfase metal-aire, cuyo mecanismo fundamental es una difusión.
- ❖ Oxidación en interfase metal-aire con procesos de adsorción.
- ❖ Oxidación en interfase metal-líquido en medio ácido.
- ❖ Oxidación en interfase metal-líquido en medio básico.
- ❖ Oxidación en interfase líquido-aire.

La utilización de este programa requiere la instalación de los siguientes componentes:

- MATLAB 2009. MCR, ‘The Matlab Component Runtime MCR Library installer (MCRInstaller.exe), The MathWorks, Inc, MATLAB R14, (2005)’.
- Microsim Corporation, PSpice Release 6.0 (1994) que es un ejecutable del programa PSpice.

En el siguiente esquema podemos ver el funcionamiento básico del programa OXIPSIS_12

Inicio de OXIPSIS_12

- Selección del problema que queremos resolver.

Introducción de datos

- Datos del material.
- Datos del mallado.
- Condiciones de contorno y condiciones iniciales.

Creación del modelo en red y simulación

- Creación y simulación del modelo en PSpice.

Simulación en Pspice.

- Representación gráfica de los resultados.

3.2. Entrada de datos

En la siguiente figura podemos ver la pantalla de inicio del programa OXIPSIS_12. Es en este punto donde podemos elegir el tipo de modelo que deseáramos resolver. Estos modelos son los siguientes.

- Oxidación seca a alta temperatura (High temperatura oxidation).
- Oxidación del monóxido de carbono sobre platino (CO oxidation over platinum).
- Oxidación acuosa generalizada del hierro (CO₂ corrosion of mild Steel).
- Oxidación por picadura (Pitting corrosión).
- Oxidación de lubricante (Lubricant degradation).

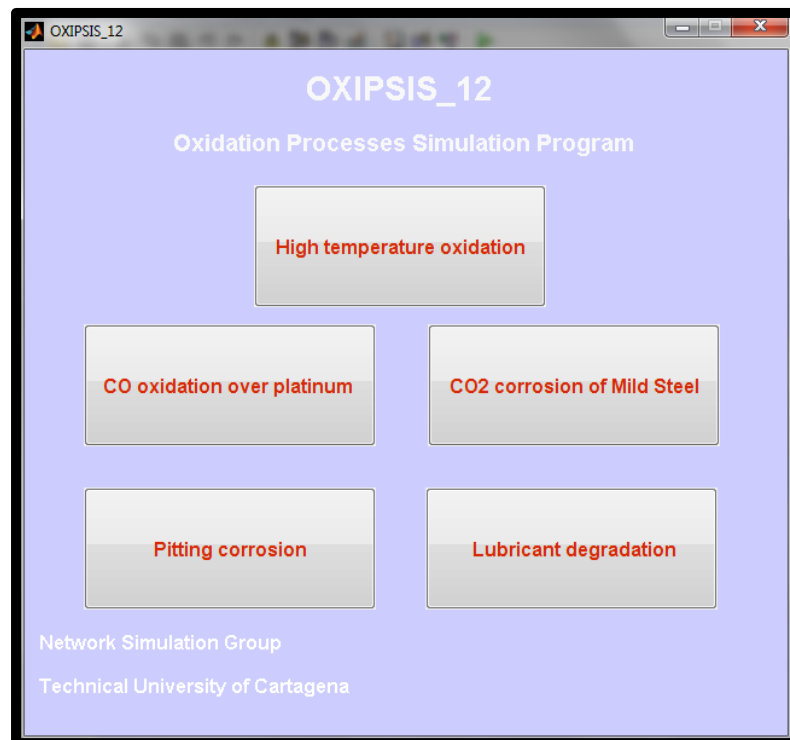


Figura 3.2.1. Cuadro de inicio del programa

De estas cinco opciones presentes, nosotros nos centraremos en la corrosión por picadura (pitting corrosión), la cual explicaremos más adelante. De los otros modelos aquí presentes también mostraremos cuáles son sus pantallas principales.

La primera pantalla principal que explicaremos será la del modelo corrosión por picadura del hierro en medio básico. Dentro de este modelo podemos encontrar dos opciones. La primera sería calcular la distribución espacial de las concentraciones de las especies y la segunda, la evolución de la corrosión en función de los factores ambientales.

En la siguiente imagen podemos ver la ventana de inicio del modelo de corrosión por picadura para el modelo de distribución de las especies.

The image shows a software window titled "Pitting corrosion of mild steel - Distribution of species concentration". The window has a menu bar with "File", "Model", and "Analysis". The main area is divided into three sections:

- Calculation parameters:** This section contains seven input fields with their respective units: Temperature (°C), pH, Width (cm), Depth (cm), NaCl concentration (M), O₂ concentration (M), and Permeability coefficient (cm/s).
- Output parameters:** This section contains one input field: Corrosion velocity (mm/year).
- Choose figure:** This section contains a dropdown menu labeled "Choose figure" and a "Calculate" button.

Figura 3.2.2. Cuadro de inicio del modelo de corrosión por picadura. Distribución de las especies.

Dentro del modelo de corrosión por picadura existe otro caso que podemos estudiar, la predicción de la velocidad de corrosión. La ventana que nos aparecerá al pinchar en este caso es la mostrada en la figura 3.2.3.

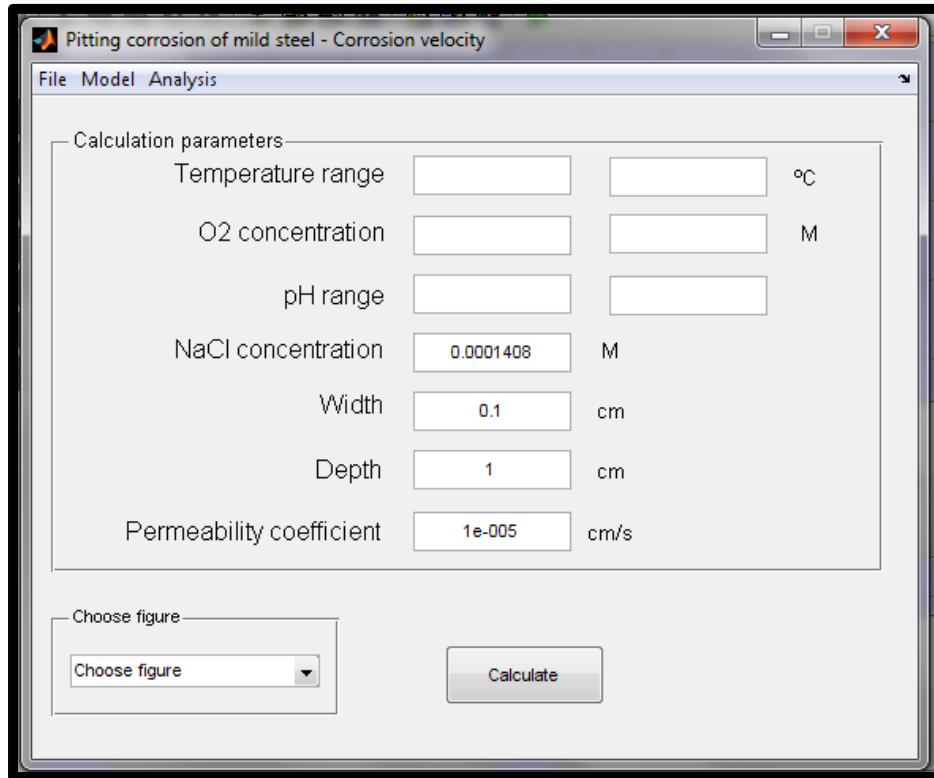


Figura 3.2.3. Cuadro de inicio del modelo de corrosión por picadura. Predicción de la Velocidad de Corrosión.

Una vez mostrados los dos cuadros presentes en el modelo de corrosión por picadura lo que haremos será explicar el contenido de las distintas pestañas que aparecen en los ventanas anteriores, que son comunes para todos los modelos.

Si nos fijamos en la barra de herramientas de una de cualquiera de las imágenes anteriores, de los modelos de corrosión por picadura, podremos hacer lo siguiente:

Si clicamos en la pestaña de “File”, presente al inicio de la barra de tareas que se muestra en la parte superior, nos aparecerá el siguiente desplegable, mostrado en la imagen adjunta.

Con la cual podremos hacer las siguientes acciones:

- Abrir un nuevo archivo (New).
- Guardar el modelo con el que estamos trabajando (Save).
- Abrir un modelo ya programado (Load).
- Cargar una imagen (Load Figure).
- Cerrar el programa (Close).

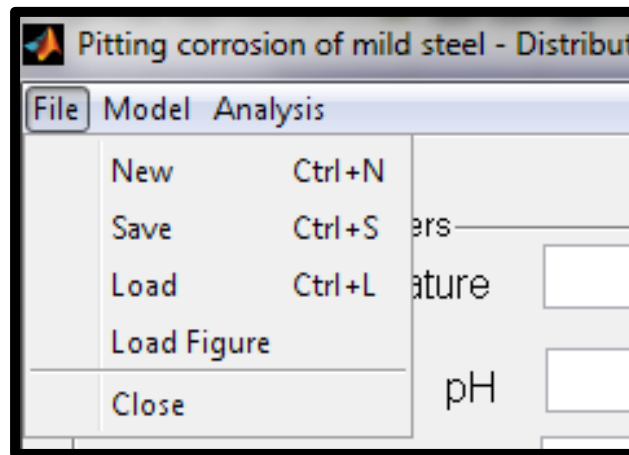


Figura 3.2.4. Barra de tareas común en cualquier modelo del programa.

Cuando le damos a la opción “Load” nos salen los siguientes modelos programados:

- Ejemplo de oxidación acida del hierro. Concentraciones.
- Ejemplo de oxidación acida del hierro. Velocidad de corrosión.
- Ejemplo de oxidación de monóxido de carbono.
- Ejemplo de oxidación por picadura. Concentraciones.
- Ejemplo de oxidación por picadura. Velocidad de corrosión.
- Ejemplo de degradación de aceite CT5213.
- Ejemplo frontera móvil. Evolución.
- Ejemplo frontera móvil. Posición.

Todos estos ejemplos tienen sus propios parámetros tal y como se muestra en la figura 3.2.5.

Pitting corrosion of mild steel - Distribution of species concentration

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature 25.000000 °C

pH 8.000000

Width 0.100000 cm

Depth 1.000000 cm

NaCl concentration 0.100000 M

O2 concentration 0.000224 M

Permeability coefficient 0.000001 cm/s

Choose figure

Choose figure

Calculate

Output parameters

Corrosion velocity mm/year

Figura 3.2.5. Ejemplo predeterminado del programa de corrosión por picadura en acero dulce.

Por otro lado, dentro de la barra de tareas tenemos la pestaña de “Model” donde podremos cambiar el tipo de modelo siempre que queramos tal y cómo podemos apreciar en la siguiente figura.

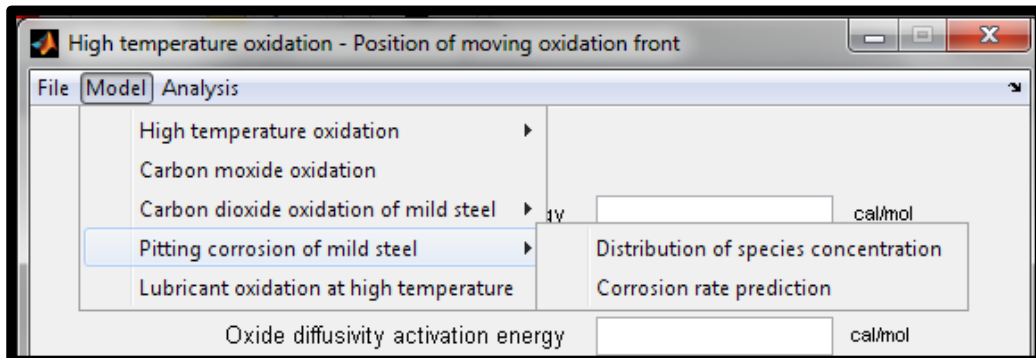


Figura 3.2.6. Ruta a llevar a cabo para cambiar el modelo elegido.

Y por último, tenemos la pestaña de “Analysis”, la cual al clicar en ella nos aparecen las siguientes tres opciones:

- Opciones (Options),
- Opciones avanzadas (Advance Options).
- Opciones de representación gráfica (Figure Options).

En las siguientes figuras veremos qué pantallas nos aparece cuando clicamos en cada una de las pestañas mencionadas anteriormente. El uso de estas tres opciones nos permitirá tener un resultado mucho más exacto dependiendo de lo que cambiemos.

Con la primera opción nos aparecerá esta ventana con la cual se nos permitirá cambiar el número de elementos de volumen así como la longitud de los mismos.

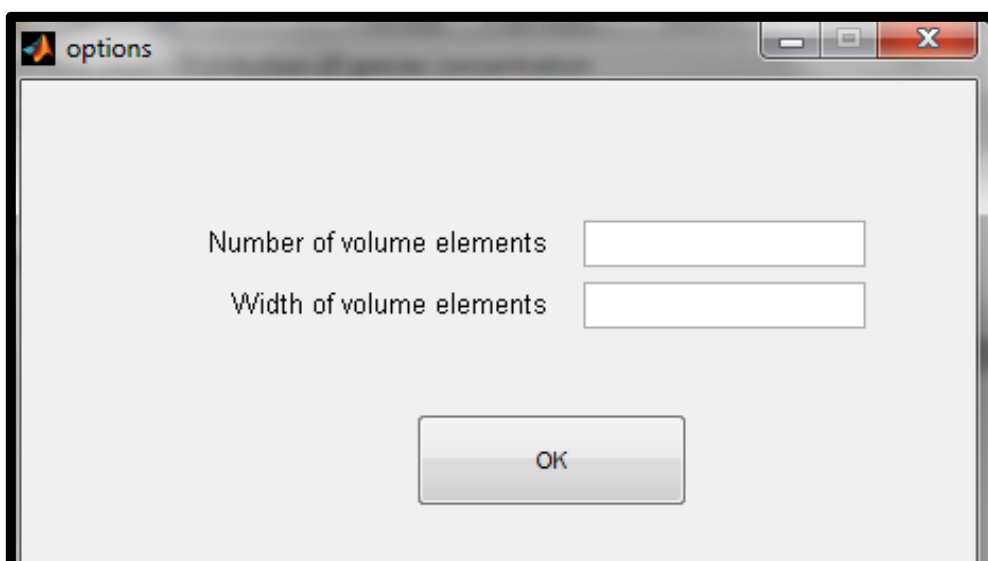
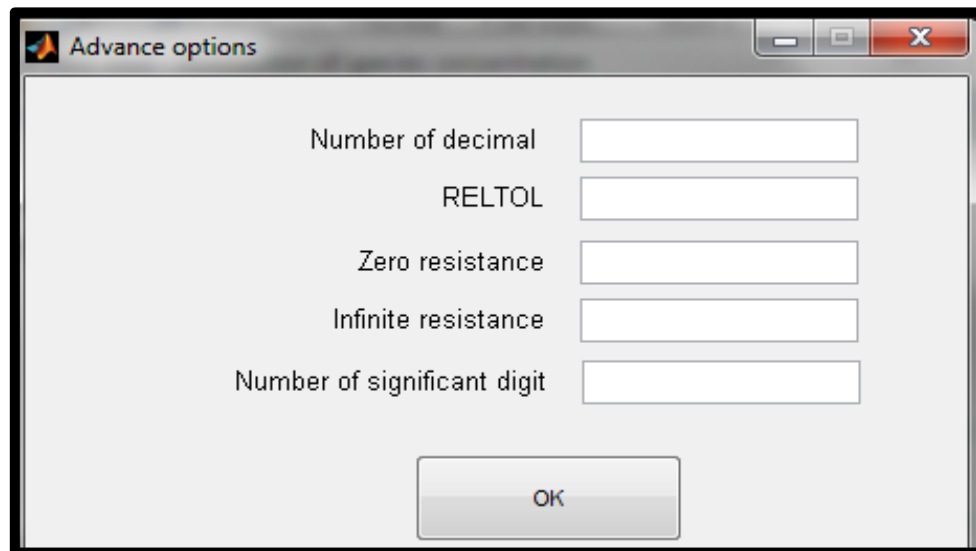


Figura 3.2.7. *Ventana que se abre con la pestaña Options.*

Con los variables que nos aparecen en esta ventana, lo que obtendremos será una mayor precisión a la hora de obtener los resultados. Estos parámetros son:

- Número de decimales (Number of decimal) que está referida a los parámetros internos de Matlab.
- Tolerancia relativa (Reltol) referida a los parámetros internos de Pspice.
- Resistencia cero (Zero resistance) referida a los parámetros internos de Pspice.
- Resistencia infinita (Infinite resistance) referida a los parámetros internos de Pspice.
- Número de cifras significativas (Number os significant digit) referida a los parámetros internos de Pspice.

**Figura 3.2.8.** *Ventana que abierta con la pestaña Advance Options.*

Con la opción “Figure options” lo que podremos hacer es cambiar el color de cada variable a la hora de representar, tal y como podemos ver reflejado en la siguiente figura.

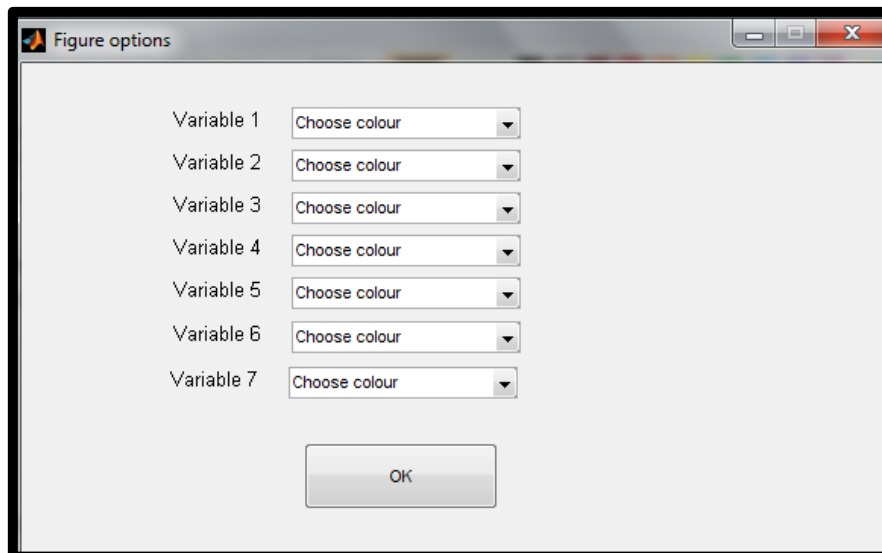


Figura 3.2.9. Cuadro para poder cambiar el color de las variables que se abre con la pestaña *Figure Options*.

Continuando con la explicación del modelo de estudio de nuestro trabajo y si nos fijamos en la figura 3.2.2. Lo primero que nos aparece es la introducción de unos valores para los siguientes parámetros:

- Temperatura (Temperature) → °C
- pH
- Anchura de picadura (Width) → cm
- Profundidad de picadura (Depth) → cm
- Concentración de NaCl (NaCl concetration) → M
- Concentración de oxígeno (O₂ concentration) → M
- Coeficiente de permeabilidad (Permeability coefficient) → cm/s
- Velocidad de corrosión (Corrosion velocity) → mm/año

Por último, se mostrarán en las siguientes imágenes las pantallas principales de los demás modelos que el programa presenta dependiendo del que elijamos.

El primero que se muestra, es el modelo de oxidación seca a alta temperatura. Este modelo tiene dos casos para poder ser estudiados. Aquí se estudia la corrosión de un sólido a altas temperaturas, la cual se produce inmediatamente.

En la figura 3.2.10 se muestra la pantalla de inicio para el caso del estudio de la posición de la frontera móvil de dicho sólido. En la figura 3.2.11 se puede estudiar la evolución de la frontera móvil.

High temperature oxidation - Position of moving oxidation front

File Model Analysis

Metal diffusivity activation energy cal/mol

Metal diffusivity frequency factor $\mu\text{m}^2/\text{s}$

Oxide diffusivity activation energy cal/mol


Oxide diffusivity frequency factor $\mu\text{m}^2/\text{s}$

Temperature $^{\circ}\text{C}$

Critical oxygen normalized concentration

Oxygen normalized concentration jump

Time hour



Calculate

Figura 3.2.10. Modelo de oxidación seca a alta temperatura. Posición de la frontera móvil.

High temperature oxidation - Evolution of moving oxidation front

File Model Analysis

Metal diffusivity activation energy cal/mol

Metal diffusivity frequency factor $\mu\text{m}^2/\text{s}$

Oxide diffusivity activation energy cal/mol

Oxide diffusivity frequency factor $\mu\text{m}^2/\text{s}$


Temperature °C

Critical oxygen normalized concentration

Oxygen normalized concentration jump

Initial time hour

Final time hour



Calculate

Figura 3.2.11. Modelo de oxidación seca a alta temperatura. Evolución de la frontera móvil.

El segundo modelo que podemos estudiar con el programa Oxipsis_12 es el modelo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino. Con este modelo lo que se pretende estudiar es la oxidación en presencia del catalizador de platino.

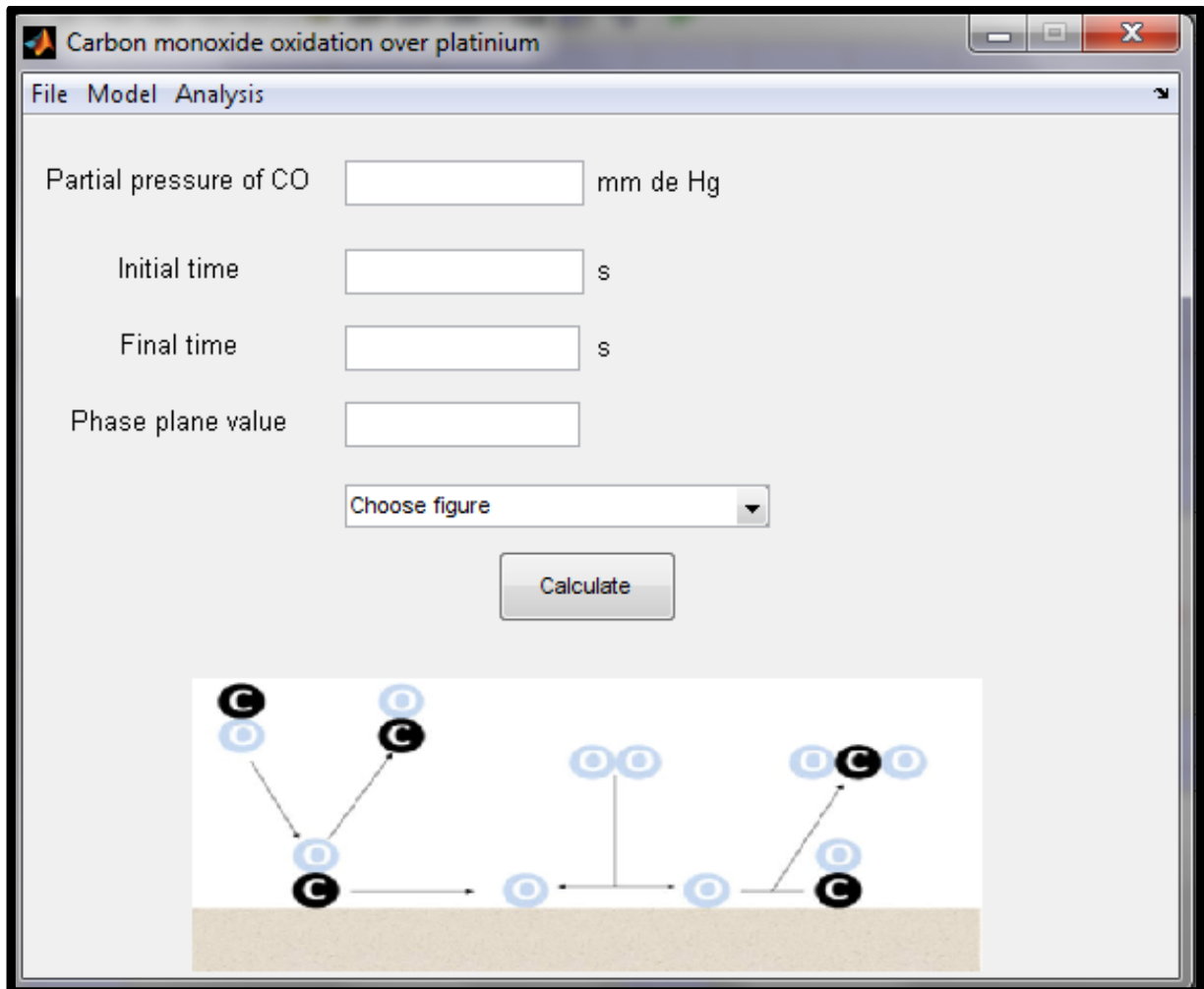


Figura 3.2.12. Modelo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino.

Como tercer modelo de este programa tenemos el modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido, que es similar a nuestro modelo de estudio sólo que cambia el medio en el que se produce. Para este modelo tenemos dos posibles casos de estudios, como en nuestro modelo. El primero se muestra en la figura 3.2.13 donde se estudia la distribución de la concentración de las especies. Y el segundo, mostrado en la figura 3.2.14, se estudia la velocidad de corrosión.

Carbon dioxide oxidation of mild steel - Distribution of species concentration

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature °C

Pressure bar

pH

Flow velocity m/s

Partial pressure CO2 bar

Diameter m

Choose figure

Choose figure

Calculate

Output parameters

Corrosion velocity mm/year

Figura 3.2.13. Modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido.
Distribución de las especies.

Carbon dioxide oxidation of mild steel - Corrosion velocity

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature range °C

pH range

Flow velocity m/s

Partial pressure CO2 range bar

Pressure bar

Diameter m

Choose figure

Choose figure

Calculate

Figura 3.2.14. *Modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido. Predicción de la velocidad de corrosión.*

Para terminar, el último modelo con el que podemos trabajar es el modelo de lubricante a alta temperatura. En el cual se estudia la degradación del lubricante utilizado.

The screenshot shows a software window titled "Lubricant oxidation at high temperature". The window has a menu bar with "File", "Model", and "Analysis". The main area is divided into two main sections: "Degradation parameters" and "Evaporation parameters".

Degradation parameters:

- Lubricant:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- Primary oxidation products:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- High-molecular weight products:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- Antioxidants:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min

Evaporation parameters:

- Lubricant:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- Primary oxidation products:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- High-molecular weight products:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min
- Deposits:** Activation energy (input field) kJ/mol, Factor frequency (input field) 1/min

Right side controls:

- % Antioxidant (input field)
- Temperature, °C (input field)
- Time section: Initial time (input field) min, Final time (input field) min
- Choose figure (dropdown menu)
- Calculate (button)

Figura 3.2.15. Modelo de oxidación de lubricante a alta temperatura.

3.3. Módulo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico.

Como ya comentamos antes, dentro del módulo de corrosión por picadura tenemos dos opciones de cálculo en una se podía calcular la distribución espacial de las concentraciones de las especies y la otra era ver cómo evolucionaban las especies en función de unos parámetros ambientales.

Si nos fijamos en la figura 3.2.2. se tienen que introducir los parámetros mencionados en el punto anterior: temperatura, pH, anchura de la picadura, profundidad de la picadura, la concentración de cloruro sódico en el agua que fluye por la tubería, la concentración de oxígeno en el seno de la disolución y por último el coeficiente de permeabilidad.

Una vez insertados los valores de los parámetros con los que deseamos trabajar debemos elegir el tipo de figura que queremos obtener.

Para decidir sobre qué tipo de gráfica queremos deberemos pinchar en la opción 'Choose figure'. Se nos abrirá un desplegable de tres opciones distintas de gráficas y son las siguientes opciones.

- Distribución de las concentraciones. (Concentration distribution).
- Desviación de las concentraciones respecto de la existente en el seno de la disolución. (Concentration deviation from bulk distribution).
- Distribución de potencial. (Potential distribution).

Todo esto podemos apreciarlo en la siguiente figura:

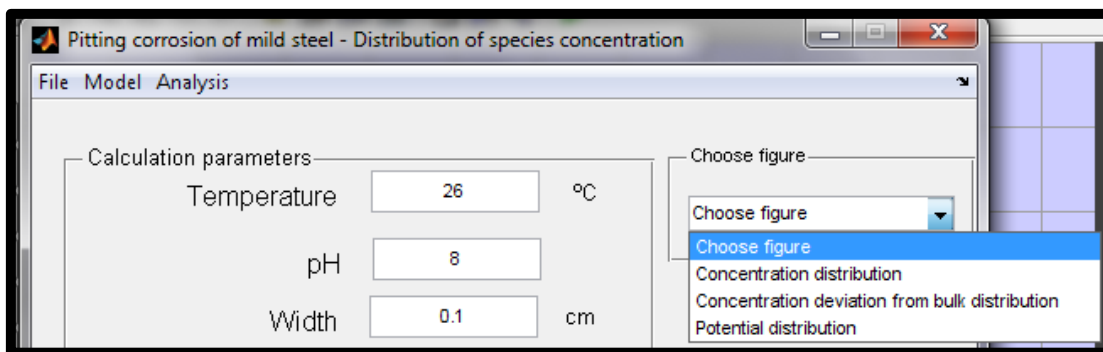


Figura 3.3.1. Desplegable que permite elegir el tipo de gráfica que queremos obtener en el modelo de corrosión por picadura con la opción de distribución de concentración de las especies.

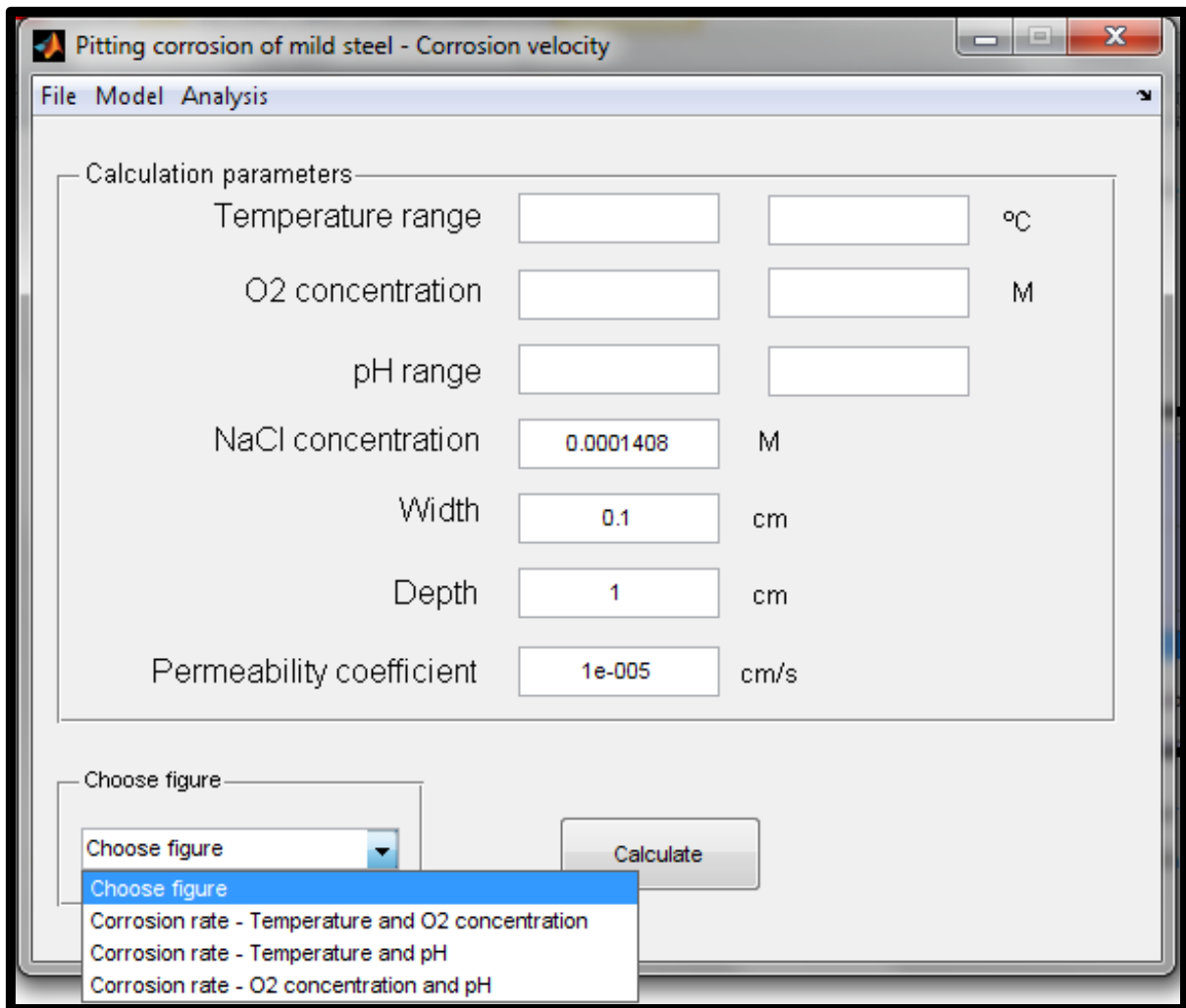


Figura 3.3.2. Desplegable para poder elegir el tipo de gráfica que queremos obtener en el modelo de corrosión por picadura con la opción de predicción de la velocidad de corrosión.

A continuación se muestra un ejemplo de cada tipo de gráfica, que se obtiene en los ejemplos programados del programa. Ambas gráficas salen del ejemplo de corrosión por picadura en función de las concentraciones.

En la primera imagen (figura 3.3.3.) obtenemos la representación gráfica de las distintas especies frente a la distancia en el interior de la picadura. Las distintas especies que participan en el proceso aparecen en la leyenda situada en el lado derecho superior de la imagen.

Para la segunda imagen (figura 3.3.4.) tenemos la representación gráfica de la desviación de las concentraciones de todas las especies presentes en el seno de la disolución frente a la distancia del interior de la picadura.

Y como última gráfica (figura 3.3.5.) tenemos la representación del potencial frente a la distancia del interior de la picadura.

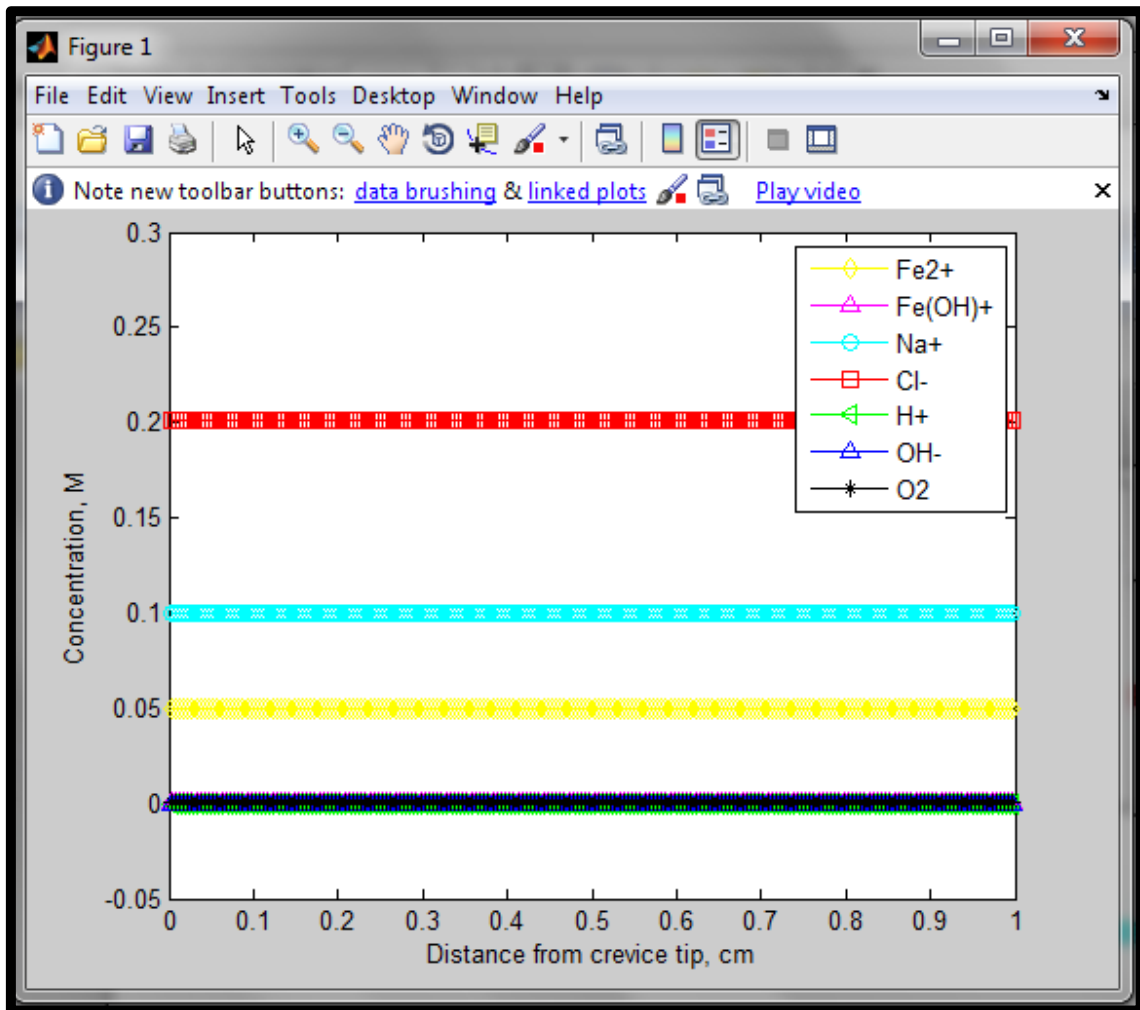


Figura 3.3.3. Tipo de gráfica de distribución de las concentraciones de las especies.

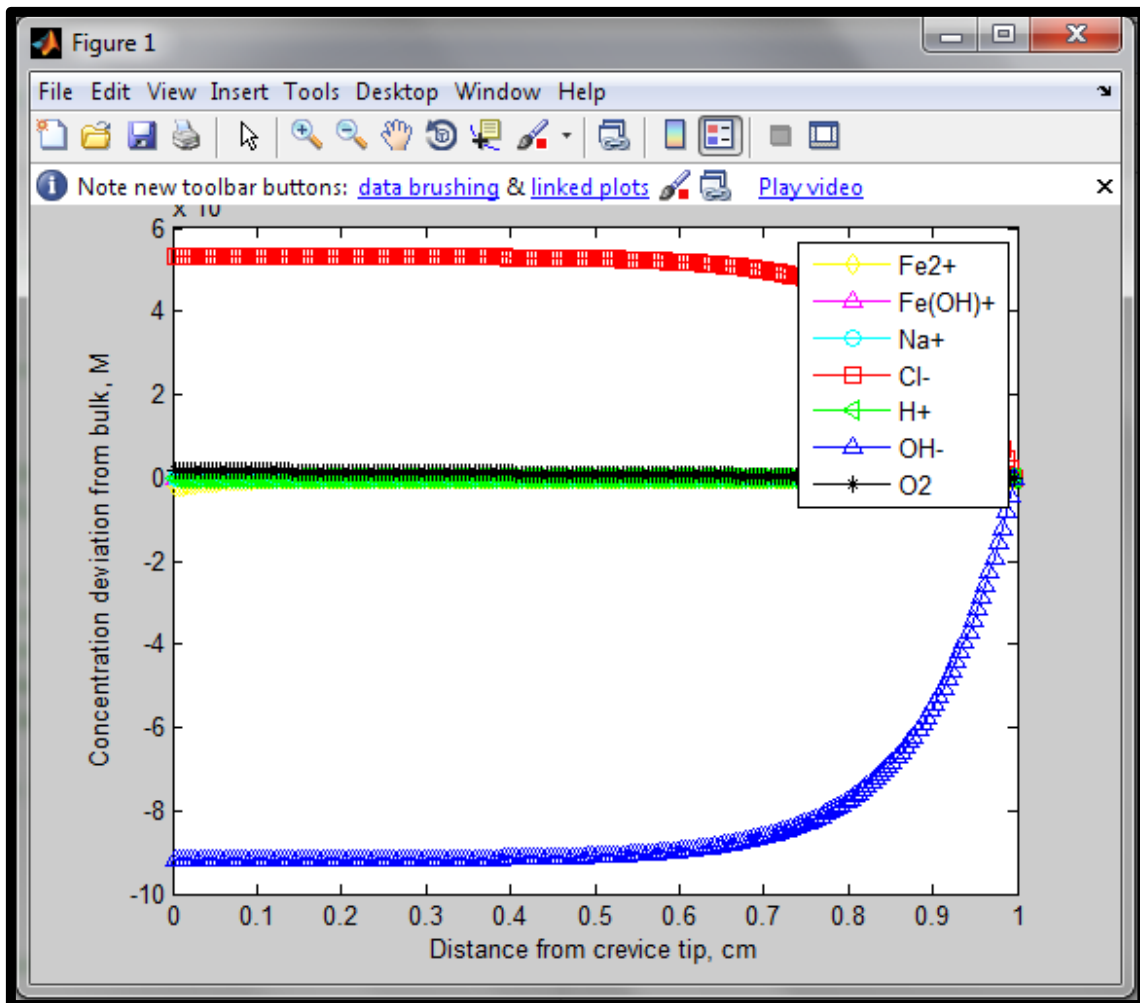


Figura 3.3.4. Tipo de gráfica de desviación de la concentración de las especies en función de la distancia desde el interior de la picadura.

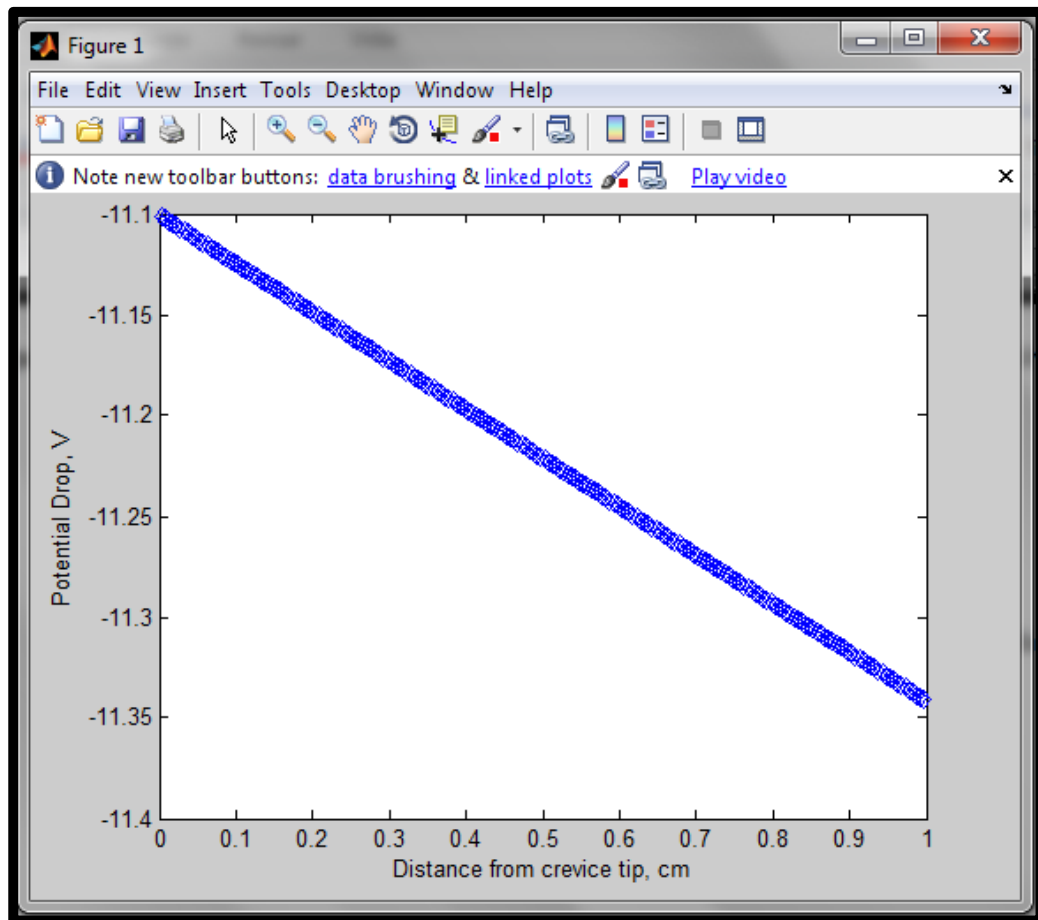


Figura 3.3.5. *Gráfica del tipo de la distribución del potencial frente a la distancia de la picadura.*

Como podemos ver, en las tres imágenes anteriores cada gráfica calculada tiene una barra de herramientas situada en la parte superior de cada cuadro obtenido. A continuación se explica lo que nos permite hacer cada pestaña.

Si abrimos la opción 'File' nos aparecerá el siguiente desplegable, del cual las opciones más utilizadas son:

- Abrir una nueva gráfica (New) o una ya guardada (Open).
- Guardar la gráfica obtenida (Save o Save as).
- Imprimir la gráfica (Print).

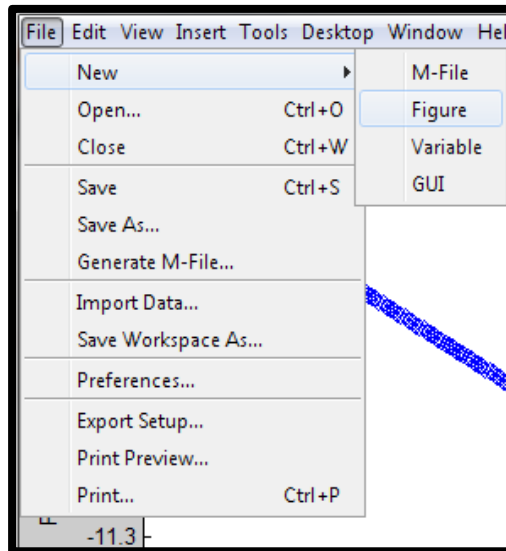


Figura 3.3.6. Desplegable de la pestaña 'File'.

Clicando en la opción 'Edit', podremos ejecutar varias acciones, las más importantes son:

- Copiar figura o propiedades (Copy figure / Copy options).
- Ver las propiedades de la figura (Figure Properties).
- Cambiar la tonalidad de las líneas que aparecen en la imagen (Colormap).
- Borrar figura (Clear figure).

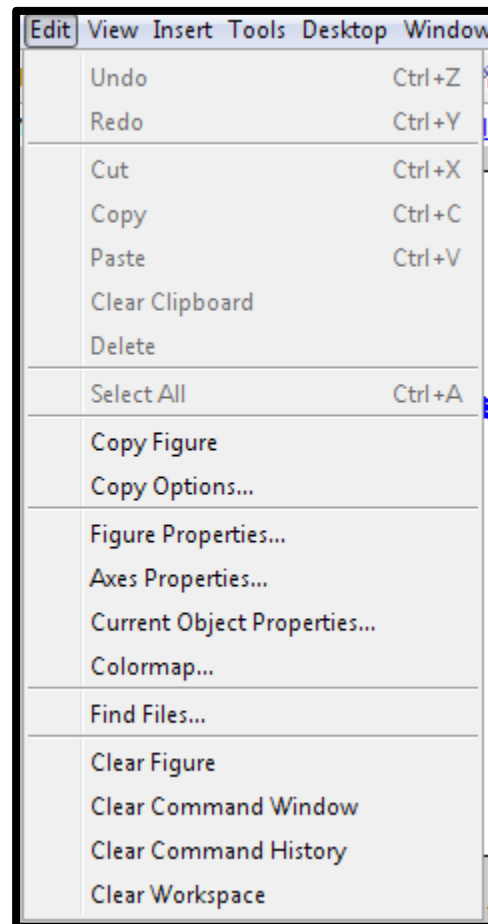


Figura 3.3.7. Desplegable de la opción 'Edit'.

De la pestaña 'View' podremos insertar nuevas subgráficas, cuadros de texto, formas (flechas, cuadros, líneas,...). Otra cosa importante que podemos hacer en esta pestaña es modificar el nombre de los ejes, las posiciones del título de los ejes, el color de las líneas presentes en la gráfica, el formato de los puntos de marca o el color de los mismos. También podemos acercar o alejar la gráfica, poner el cursor sobre un punto de la gráfica y obtener sus coordenadas.

Todo esto se hace con las siguientes opciones:

- Figure palette.
- Plot browser.
- Figure toolbar.

Éstas son solo algunas de las opciones presentes en el desplegable de la opción 'View', pero aparte de estas tres opciones podremos encontrar algunas más tal y como podemos ver en la figura 3.3.7. pero menos utilizadas.

Con la opción 'Insert' podemos añadir un título, una leyenda, una línea, un texto, una elipse, modificar el nombre del eje X y el eje Y.

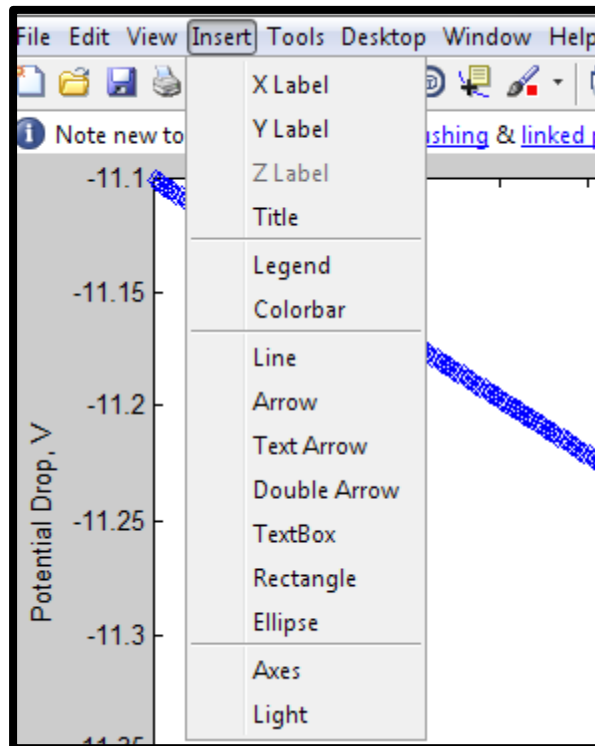


Figura 3.3.8. Barra de herramientas de la opción 'Insert'.

Dentro de la pestaña 'Tools' encontramos las siguientes herramientas reflejadas en la figura 3.3.9. Muchas de estas opciones aparecen si tenemos marcada la opción 'Figure Toolbar', que cómo hemos visto está dentro de la opción 'View'.

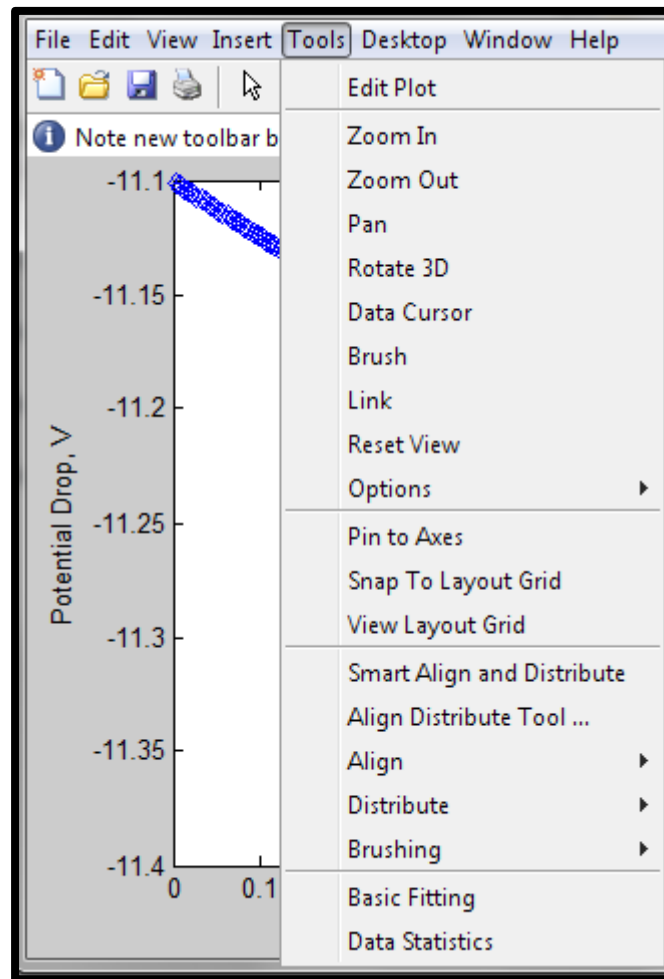


Figura 3.3.9. Desplegable de la opción 'Tools'.

Con la pestaña 'Window' podremos acceder más rápidamente a las pantallas de inicio del programa, dependiendo de la opción que pinchemos.

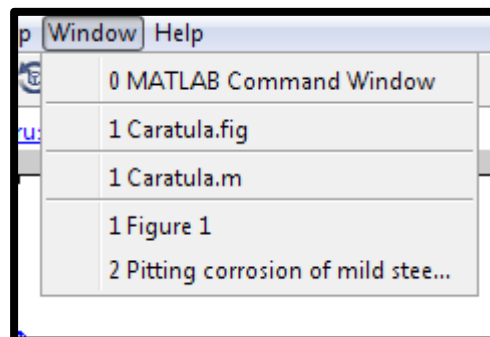


Figura 3.3.10. Desplegable de la opción 'Window'.

Y para terminar, la última opción que nos queda por comentar es la pestaña de 'Help'. A partir de la cual podremos acudir en caso de que tengamos problemas con las gráficas, a la hora de imprimir y exportar datos, ayuda sobre Matlab,...

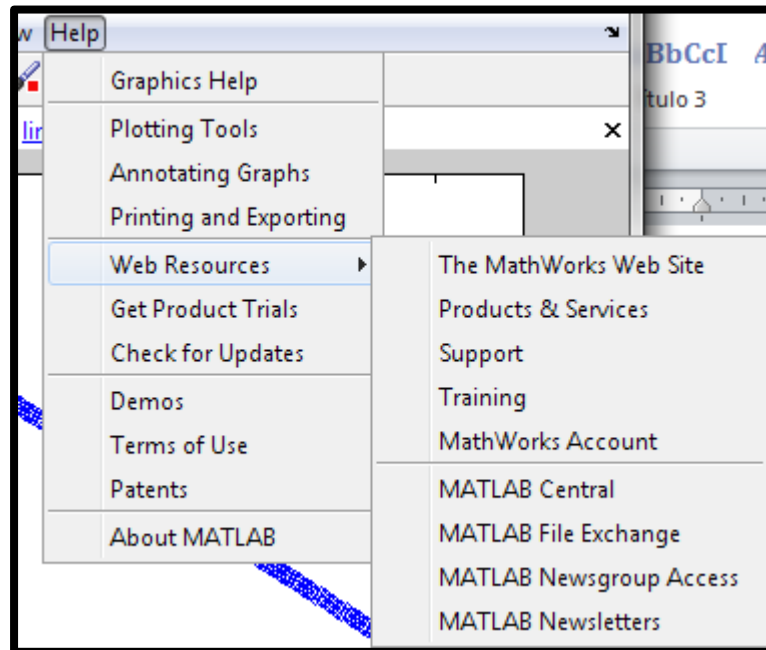


Figura 3.3.11. Desplegable de la barra de tareas de 'Help'.

Aunque sólo se haya explicado el uso de la barra de herramientas, que aparece en cada gráfica obtenida para el caso de la corrosión por picadura, éstas son válidas para cualquier modelo con el que decidamos trabajar.

Capítulo 4. Caso práctico.

4.1. Introducción

Con este apartado, lo que se pretende es explicar qué efecto tiene la variación de la concentración de oxígeno sobre las distintas especies presentes en el agua que circula a través de una tubería de acero enterrada, así como la velocidad de corrosión por picadura en dicha tubería.

4.2. Estudio del efecto de la concentración de oxígeno.

Nuestro estudio se centra en el modelo de corrosión por picadura ya mencionando anteriormente. En este apartado mostraremos las distintas gráficas obtenidas para los diferentes casos de estudios. Su estudio nos conducirá a las diferentes conclusiones que explicaremos en los siguientes apartados. Y para terminar, en el punto 4.3. se hará una conclusión final del trabajo en global.

4.2.1. Sobre la desviación de las concentraciones presentes.

A continuación, este apartado muestra el efecto que tiene la concentración de oxígeno sobre las concentraciones de los iones Fe^{+2} y $\text{Fe}(\text{OH})^+$. El efecto que tenga sobre estos iones es muy importante, como podremos ver más adelante, pues éstos son un reflejo de la corrosión.

Los datos de temperatura y concentración de NaCl que serán introducidos en el programa son los correspondientes a las zonas del Mediterráneo, concretamente a la Región de Murcia. Para todos los casos aquí estudiados hemos utilizado unos parámetros que no variamos y son: pH, concentración de NaCl, profundidad, anchura de la picadura. Estos datos han sido obtenidos del R.D. 140/2003 de 7 de febrero y de la Agencia Estatal de Meteorología (2014).

Los parámetros constantes que hemos utilizado son los siguientes:

- pH → 8
- Profundidad (Depth) → 1 cm
- Anchura (Width) → 0.1 cm
- Coeficiente de permeabilidad (Permeability coefficient) → 0.00001 cm/s
- Concentración de NaCl (NaCl concentration) → $1,408 \cdot 10^{-4}$ M.

Como parámetros variables hemos escogido los siguientes:

- Temperatura (Temperature) → para este valor he elegido un valor mínimo, un valor intermedio y otro valor máximo de las temperaturas que se recogen a lo largo del año en nuestra región.
 - 15°C
 - 26°C
 - 35°C
- Concentración de oxígeno (O₂ concentration) → $1.56 \cdot 10^{-4}$ y $1.9 \cdot 10^{-4}$ M.

Las figuras 4.2.1. , figura 4.2.2. y figura 4.2.3. corresponden a una concentración de oxígeno de $1.56 \cdot 10^{-4}$ M y temperaturas de 15, 26 y 35°C.

❖ Para una temperatura de 15°C :

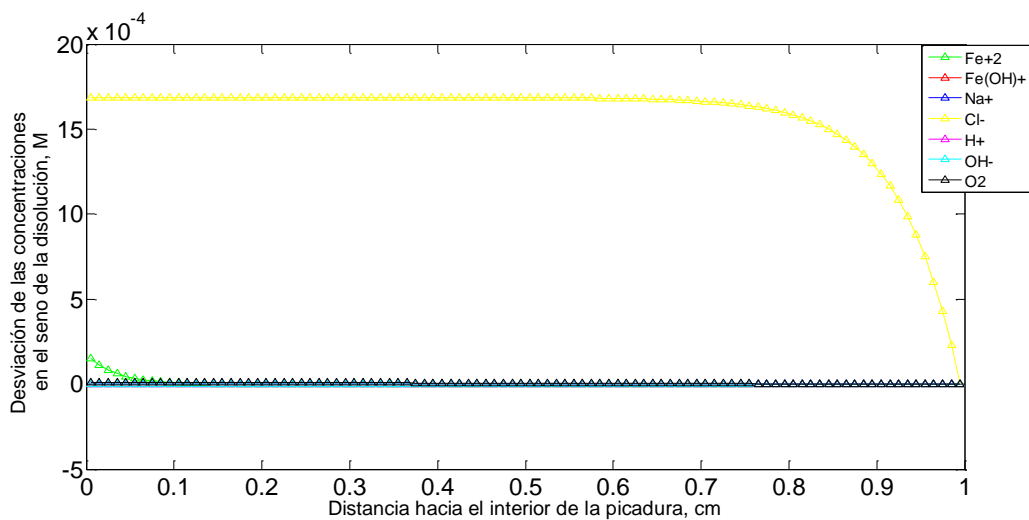


Figura 4.2.1. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto la distancia de la picadura a 15°C.

❖ Para una temperatura de 26°C :

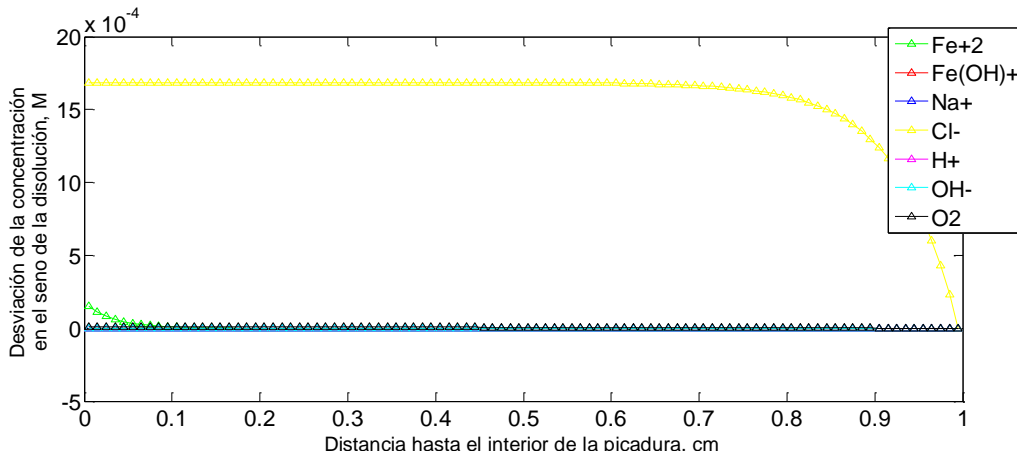


Figura 4.2.2. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto de la distancia en el interior de la picadura a 26°C.

❖ Para una temperatura de 35°C:

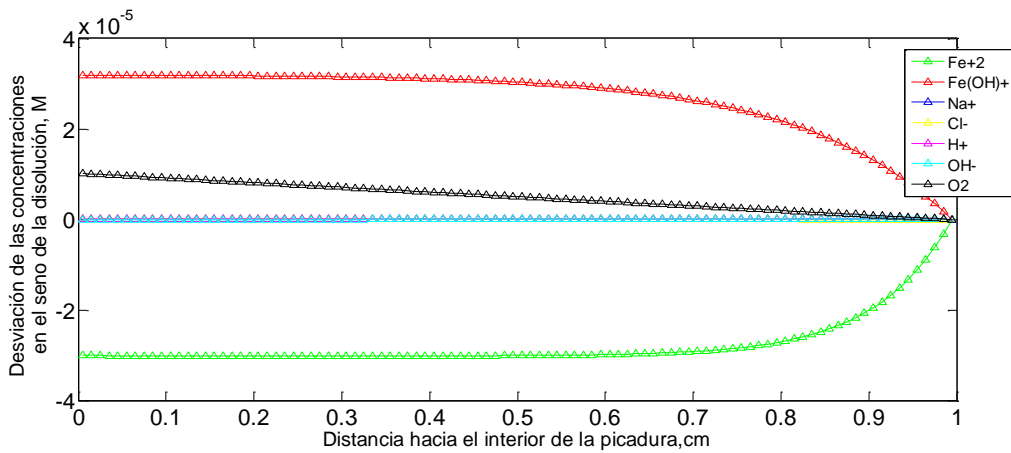


Figura 4.2.3. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto de la distancia de la picadura a 35°C.

Como podemos observar no se aprecian grandes cambios en las desviaciones para las primeras temperaturas de 15 y 26°C pero a 35°C si se observa cambio en las desviaciones. En las primeras gráficas la única especie que experimenta un cambio apreciable en la desviación de su concentración es el ión cloro. Al aumentar la temperatura, las desviaciones de las concentraciones de los cationes Fe^{+2} y $Fe(OH)^+$ son las que experimentan un cambio visible. Con esto podemos decir que conforme aumente la temperatura, para la concentración de oxígeno dada anteriormente, la corrosión aumenta en la tubería.

Las figuras 4.2.4. , figura 4.2.5. y figura 4.2.6. corresponden a una concentración de oxígeno de $1.9 \cdot 10^{-4}$ M y temperaturas de 15, 26 y 35°C.

❖ Para una temperatura de 15°C:

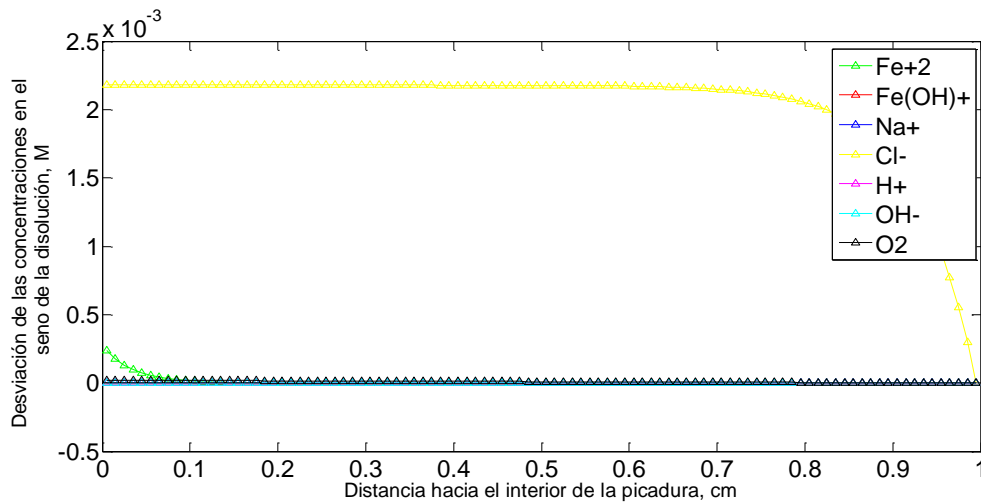


Figura 4.2.4. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto a la distancia de la picadura a 15°C.

❖ Para una temperatura de 26°C:

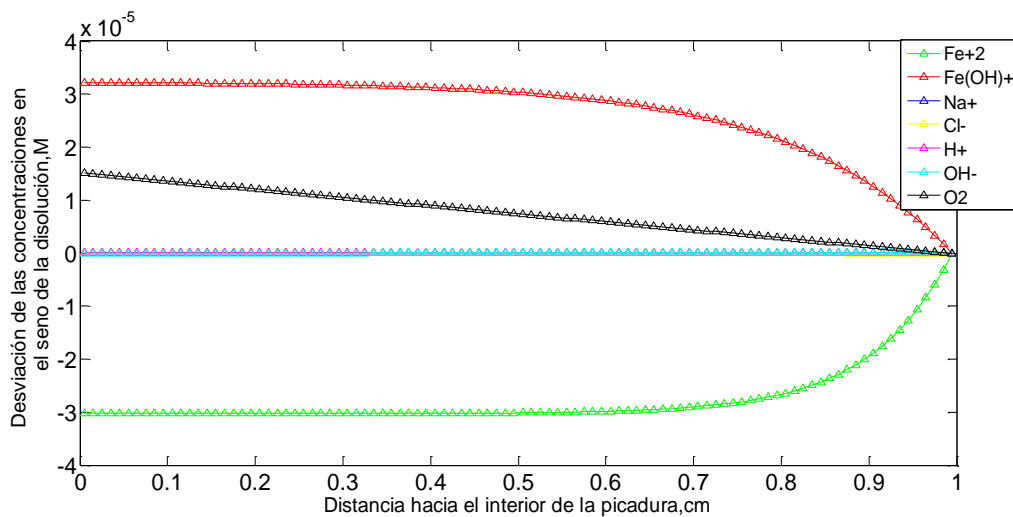


Figura 4.2.5. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto a la distancia de la picadura a 26°C.

❖ Para una temperatura de 35°C:

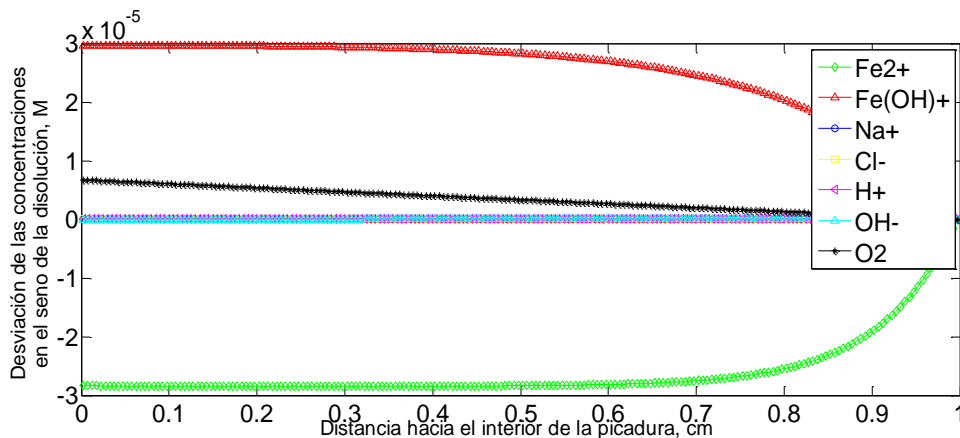


Figura 4.2.6. Representación gráfica de la desviación de las concentraciones respecto de la distancia de la picadura a 35°C.

Al aumentar la concentración de oxígeno para estas tres nuevas gráficas observamos un cambio apreciable a partir de la gráfica correspondiente a la temperatura de 26°C en las especies que nos indican la aparición de la corrosión, los cationes de Fe^{+2} y $\text{Fe}(\text{OH})^+$.

Si comparamos las figuras 4.2.1 y 4.2.4 observamos que aparentemente son iguales, pero si observamos el rango de cada una es distinto. En la figura 4.2.1 el rango es de 10^{-4} y en la figura 4.2.4 es de 10^{-3} por tanto la desviación es mayor en la figura 4.2.4. Además, podemos observar que al aumentar la concentración de oxígeno hace que la velocidad de corrosión y que los iones propios de la corrosión aparezcan antes.

4.2.2. Sobre las concentraciones de Fe^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})^+$.

En este apartado se calculará la distribución de las concentraciones de los iones hierro e hidróxido de hierro a lo largo de la picadura. Se han elegido el estudio de estas especies debido a su gran vinculación con la corrosión, como se puede deducir del apartado anterior.

Los parámetros que eran constantes en el caso anterior ahora lo siguen siendo y tomaremos las mismas concentraciones de oxígeno. Primero mostraremos las gráficas obtenidas para una concentración de oxígeno de $1,56 \cdot 10^{-4}$ M y después las correspondientes a la concentración de $1,9 \cdot 10^{-4}$ M.

Recordamos los parámetros utilizados anteriormente:

- $\text{pH} \rightarrow 8$ Este valor ha sido obtenido del R.D. 140/2003 de 7 de febrero.
- Profundidad (Depth) $\rightarrow 1$ cm
- Anchura (Width) $\rightarrow 0,1$ cm
- Coeficiente de permeabilidad (Permeability coefficient) $\rightarrow 0,00001$ cm/s

- Concentración de NaCl $\rightarrow 1,408 \cdot 10^{-4}$ M. Este valor ha sido obtenido del R.D. 140/2003 de 7 de febrero.
- Temperatura (Temperature) \rightarrow para este valor se ha elegido un valor máximo, un valor intermedio y otro valor máximo de las temperaturas que se recogen a lo largo del año en nuestra región. Las temperaturas han sido obtenidas de la Agencia Estatal de Meteorología [2014].
 - 15°C
 - 26°C
 - 35°C

Para una concentración de oxígeno de $1.56 \cdot 10^{-4}$ M y con las distintas temperaturas, obtendremos las siguientes gráficas, en las cuales se representará la distribución de la concentración del ion Fe^{+2} y $\text{Fe}(\text{OH})^{+}$ tal y como veremos a continuación.

❖ Para una temperatura de 15°C.

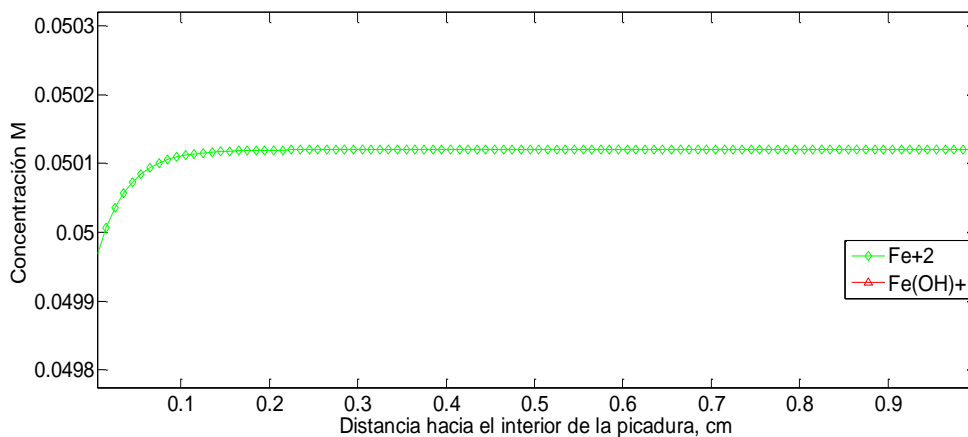


Figura 4.2.7. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ión Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a 15°C.

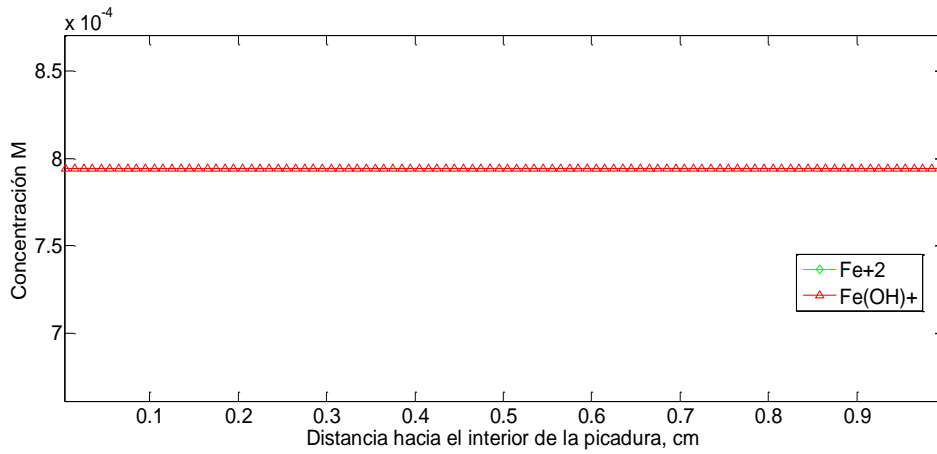


Figura 4.2.8. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a $15^{\circ}C$.

❖ Para una temperatura de $26^{\circ}C$

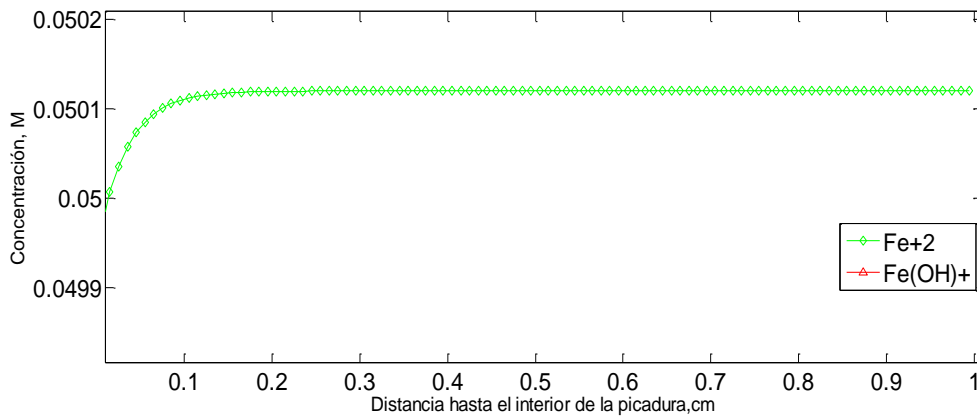


Figura 4.2.9. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a $26^{\circ}C$.

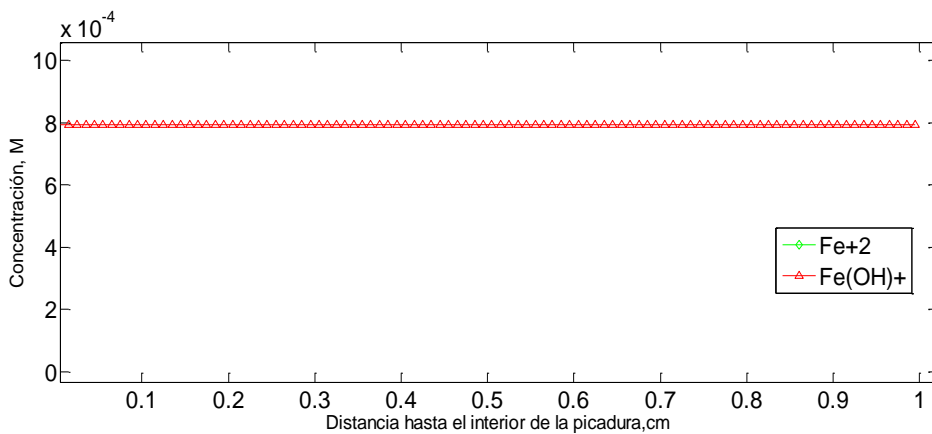


Figura 4.2.10. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a $26^{\circ}C$.

❖ Para una temperatura de 35°C:

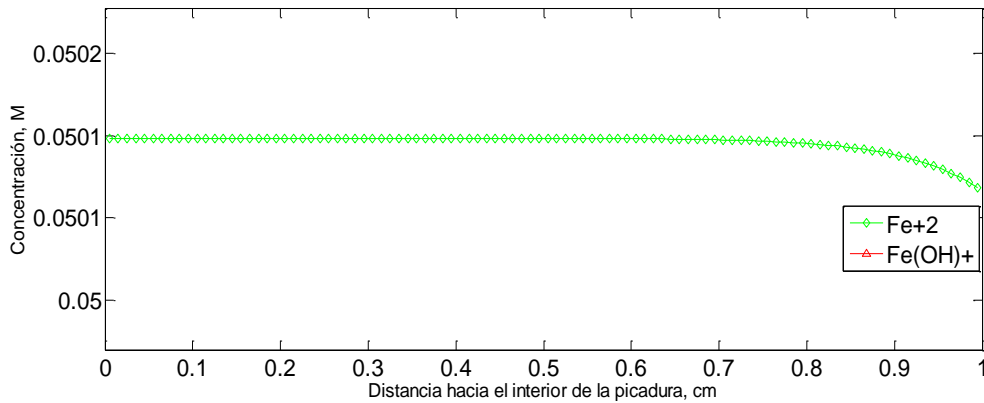


Figura 4.2.11. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a 35°C.

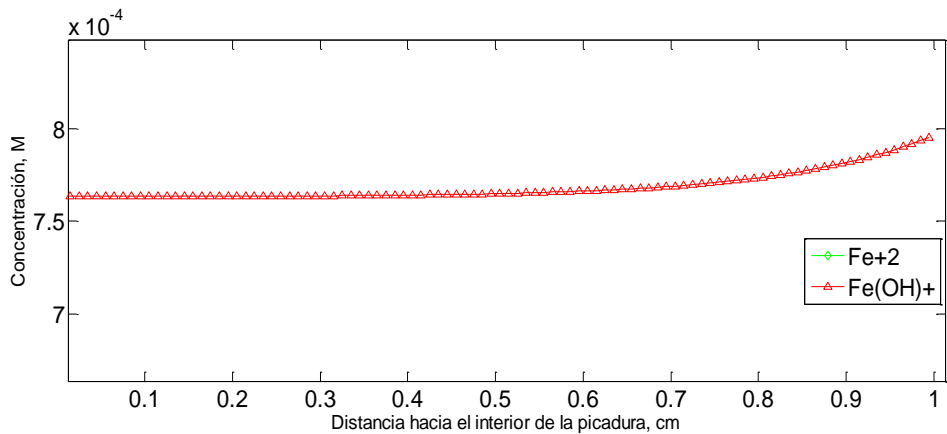


Figura 4.2.12. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a 35°C.

Comparando las tres gráficas obtenidas para el ion Fe^{+2} observamos que ésta aumenta conforme aumenta la temperatura. A la temperatura máxima de 35°C este ion decrece conforme se aleja de la superficie de la picadura. El significado químico es que está reaccionando y formando el ion $Fe(OH)^+$. Por este motivo, es en la figura 4.2.12 donde se observa un aumento en la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme nos alejamos del borde de la picadura, mientras que en las dos restantes (4.2.8 y 4.2.10) permanece constante. En la figura 4.2.12, sobre la superficie de la picadura, podemos observar que la concentración de este ion disminuye, pues se estaría produciendo la película de hidróxido de hierro (II), mediante la siguiente reacción $Fe(OH)^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+$.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas para una concentración de oxígeno de $1.9 \cdot 10^{-4}$ M con las siguientes temperaturas.

❖ Para una temperatura de 15°C:

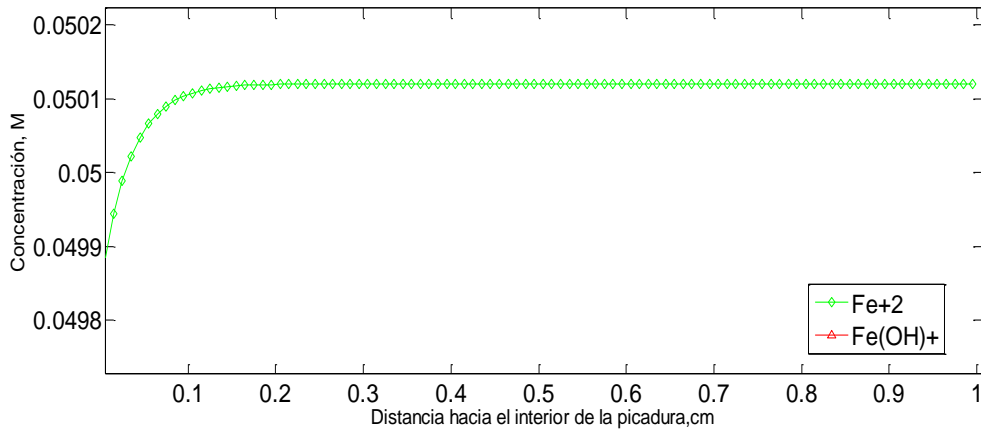


Figura 4.2.13. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a 15°C.

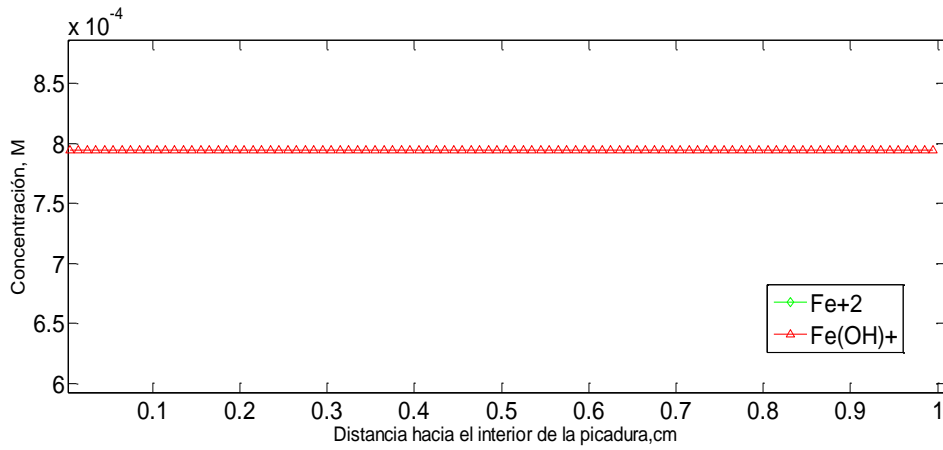


Figura 4.2.14. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a 15°C.

❖ Para una temperatura de 26°C:

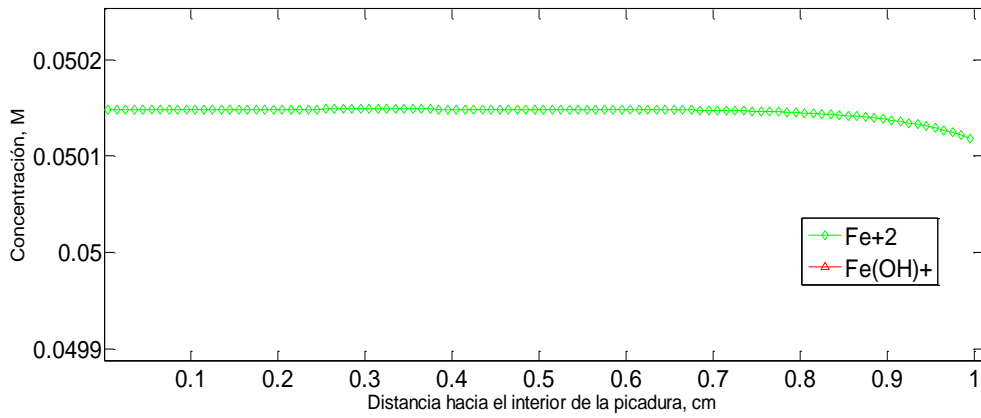


Figura 4.2.15. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ión Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a 26°C.

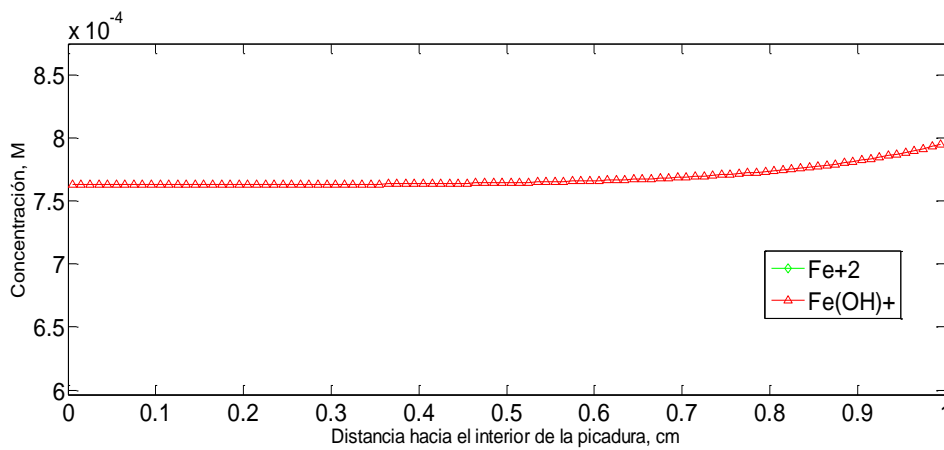


Figura 4.2.16. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ión $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a 26°C.

❖ Para una temperatura de 35°C.

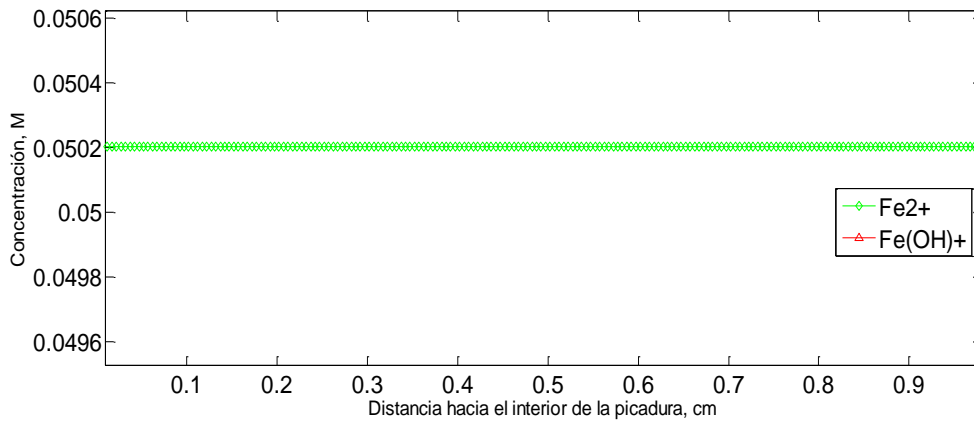


Figura 4.2.17. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion Fe^{+2} conforme avanza hacia el interior de la picadura a 35°C.

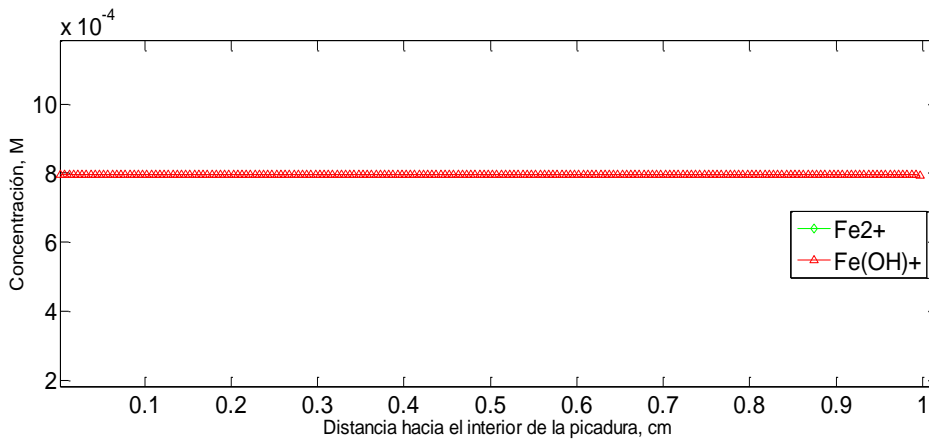


Figura 4.2.18. Representación gráfica de la distribución de la concentración del ion $Fe(OH)^+$ conforme avanza en el interior de la picadura a 35°C.

Para cualquiera de las tres temperaturas utilizadas en nuestro estudio, podemos observar que la concentración del ion Fe^{+2} aumenta al aumentar la temperatura. Para el ion $Fe(OH)^+$ observamos que permanece constante para las temperaturas 15 y 35°C mientras que para la temperatura de 26°C su concentración disminuye. Esto se debe a la formación y posterior precipitación del hidróxido de hierro (II) según la siguiente reacción: $Fe(OH)^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+$. Para 35°C, aunque se está produciendo la reacción química mencionada anteriormente, aumenta la concentración del ion hidróxido de hierro debido al aumento de la corrosión.

Comparando las gráficas obtenidas con las dos concentraciones de oxígeno distintas podemos apreciar que la película de hidróxido de hierro (II) aparece antes cuanto mayor es la concentración de oxígeno, debido que al aumentar esta concentración aumenta también la velocidad de corrosión.

4.2.3. Gráficas de 3D de la velocidad de corrosión

Para terminar, en este último apartado se mostrará un tercer tipo de gráfica en 3D. En este tipo de gráfica podemos observar cuál es el efecto que ejercen dos variables distintas sobre la velocidad de corrosión. Para ello, el estudio se centrará en dos gráficas. En dichas gráficas se representa la variación de la velocidad de corrosión respecto a la temperatura, concentración de oxígeno y el pH.

En primer lugar, representaremos la velocidad de corrosión en función del pH y la concentración de oxígeno, figura 4.2.13. Tomaremos como parámetros todos aquellos que hemos usado para la representación de las gráficas anteriores. Se mantienen constantes los mismos y para la temperatura, y concentración de oxígeno se establecerá un rango de valores desde el mínimo hasta el máximo con el que hemos trabajado y para el pH, cómo éste lo hemos mantenido todo el rato constante elegiremos un rango próximo al valor que hemos tomado. La segunda gráfica a representar será la velocidad de corrosión en función de la temperatura y la concentración de oxígeno, con los mismos datos que la anterior, figura 4.2.14. todos estos datos han sido obtenidos del R.D. 140/2003 de 7 de febrero y de la Agencia Estatal de Meteorología (2014).

Los parámetros utilizados son:

- Temperatura: rango de 15-35 °C.
- Concentración de oxígeno: rango de 1.56×10^{-4} - 1.9×10^{-4} M.
- pH: rango de 7.8-8.2.
- Concentración de NaCl : 1.408×10^{-4} M.
- Profundidad: 1 cm.
- Anchura: 0,1 cm.
- Coeficiente de permeabilidad: 0,00001 cm/s.

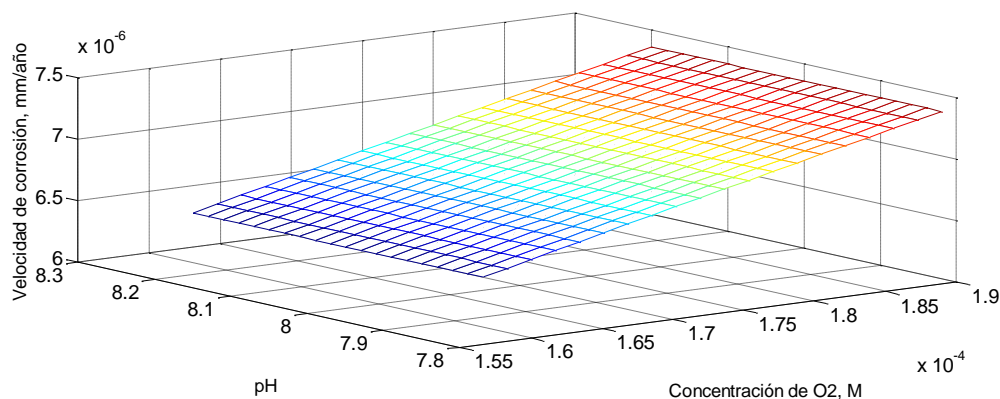


Figura 4.2.13. Relación de la velocidad de corrosión en función del pH y la concentración de oxígeno.

Como podemos observar con un pH básico, el efecto que éste produce sobre la velocidad de corrosión en comparación con la concentración de oxígeno es inapreciable. Conforme aumenta la concentración de oxígeno la velocidad de corrosión aumenta también, validando lo que hemos estudiado en los apartados anteriores. Esto es debido a que se está produciendo la reacción electroquímica sobre la superficie del metal.

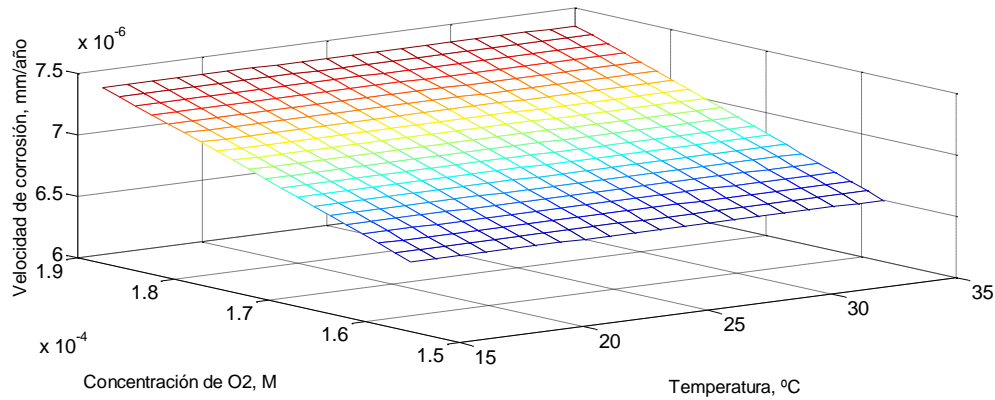


Figura 4.2.14. *Relación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de oxígeno y la temperatura.*

Como podemos observar, la velocidad de corrosión es mayor cuanto mayor sea la concentración de oxígeno. Con un aumento de temperatura podemos apreciar que la velocidad de corrosión también aumenta levemente, tal y cómo se mostró en los apartados anteriores. Comparando el cambio que ejercen las dos variables, observamos que la concentración de oxígeno es la que produce un mayor cambio sobre la velocidad de corrosión.

4.3. Conclusión

Como conclusiones del estudio realizado podemos extraer las siguientes:

Sobre el programa OXIPSIS 12:

Con este trabajo he conseguido estudiar detalladamente el funcionamiento del programa, con el cual he profundizado en los modelos de estudio de la corrosión por picadura. Durante el proceso de trabajo con el programa he observado que los resultados que se van obteniendo son muy precisos y la velocidad de procesamiento es relativamente corta. El programa permite trabajar con un gran número de variables que se pueden modificar.

Sobre el efecto que tiene la concentración de oxígeno sobre las desviaciones de las concentraciones presentes en la disolución:

Finalizado el estudio de este trabajo, hemos podido observar que con una mayor concentración de oxígeno la desviación de las concentraciones en el seno de la disolución de los iones importantes de la corrosión (iones Fe^{+2} y $\text{Fe}(\text{OH})^+$) es mayor. Otra cambio importante que vemos es que al aumentar la temperatura la desviación de estos iones también es mayor.

Sobre el efecto que tiene la concentración de oxígeno sobre la concentración del ión Fe^{+2} :

En las seis gráficas obtenidas para las distintas temperaturas y concentraciones de oxígeno podemos apreciar que la concentración de este ión aumenta conforme se va incrementando la temperatura.

Sobre el efecto que tiene la concentración de oxígeno sobre la concentración del ión $\text{Fe}(\text{OH})^+$:

Respecto a la concentración del ión hidróxido de hierro, observamos que cuanto mayor sea la concentración de oxígeno la película de hidróxido de hierro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, precipita antes. Esto se observa que para una concentración alta de oxígeno, el $\text{Fe}(\text{OH})^+$ disminuye para una temperatura de 26°C. En cambio para la concentración de oxígeno menor, éste disminuye a una temperatura de 35°C.

Sobre la velocidad de corrosión por picadura en función de la concentración de oxígeno pH y temperatura:

Con las gráficas 4.2.13 y 4.2.14 hemos podido observar los siguientes cambios:

- Un aumento en la concentración de oxígeno hará que aumente también la velocidad de corrosión y será la variable que más efecto produzca sobre ésta.
- La temperatura aumenta la velocidad de corrosión pero en menos magnitud que la concentración de oxígeno.
- El pH básico casi no produce cambios en la velocidad de corrosión en comparación con las variables restante

5. Bibliografía.

5. Bibliografía.

- Agencia Estatal de Meteorología. AEMET. (2014). http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/vigilancia_clima/análisis_estacional?w=2&1=7178I&datos=temp
- Código Técnico de la Edificación. Documento Básico de Salubridad (DB HS 4) Suministro de Agua.
- Costa. J.M (1981). Fundamentos de electródica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones. Editorial Alhambra.
- Ferrer Giménez Carlos, Amigó Borrás Vicente, Salvador Moya M^a Dolores, Cárcel González Alfonso C., Segovia López Emilio Francisco. Fundamentos de ciencia de los materiales (Tomo II). Editorial Universidad Politécnica de Valencia.
- Gómez de León F.C. y Alcaraz D.J. (2004). Manual básico de corrosión para ingenieros. Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones.
- Lide David R. (2005). CRC Handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data.
- Otero Huerta Enrique (2001). Corrosión y degradación de materiales. Editorial Síntesis.
- Robert H. Perry y Don W. Green (2001). Manual del Ingeniero químico. Ed. McGraw-Hill.
- Real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Anexo I Apartado c parámetros indicadores.
- R. Gómez Torregosa (2008). Corrosión en la industria química. Universidad de Alicante.
- Sánchez Pérez J.F. (2012) .Solución numérica de problemas de oxidación mediante el método de simulación por redes. Tesis doctoral, UPCT.