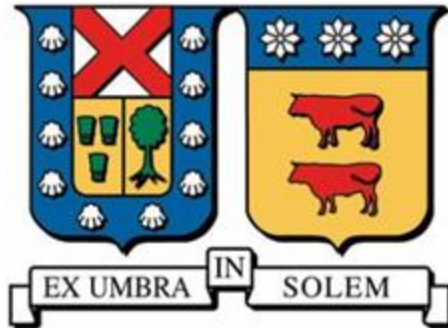


UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO - CHILE



ESTUDIO DE LA CORROSIÓN PRODUCIDA EN ZONA INTERMAREAL DE PILOTES DE ACERO

Memoria presentada por:

CAMILA ANDREA PICKERT ÁLVAREZ

Como requisito para optar el título de:
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesores Guías:

DR. CLAUDIO AGUILAR ROJAS

DRA. MAMIE SANCY VELASQUEZ

Valparaíso, Noviembre 2016

A mi madre:

*La que ha luchado hace 27 años por mí, por que sea cada día mejor y logre mis metas,
gracias por creer siempre en mí y estar en mis alegrías y frustraciones, sin duda esto es
más tuyo que mío, ¡Lo hicimos! Te amo.*

AGRADECIMIENTOS

La realización experimental de la presente memoria de titulación se debe gracias al inmenso apoyo de mi profesora guía Mamié Sancy y su gran equipo, a Nelson Vejar por su enorme paciencia y disposición, Fabiola Pineda por introducirme en el gran mundo de la corrosión y al profesor Claudio Aguilar por apoyar el financiamiento de este proyecto. A don Waldo Valderrama, porque nunca olvidaré que fue el que me dio las palabras de aliento que necesité en uno de los momentos más difíciles de este largo camino (el comienzo).

La realización emocional de la presente memoria de titulación está absolutamente a cargo de mi familia, de mi madre, por su apoyo infinito e incondicional, que vivió cada paso de esta interminable etapa como suya, y cuando yo pensaba que el mejor regalo que me habías dado era la vida, 10 años después me regalaste un hermano, ustedes dos, son mi orgullo y mi motor. Mi abuela, la matriarca y la génesis de todo, sería muy mal agradecido de mi parte si no le dedicara unas palabras a la creadora de nuestra inmensa familia, la que dejó de lado sus sueños porque se cumplieran los de sus hermanos, hijos y necesariamente nietos, hoy logro ser profesional y todo es gracias a ti dama de la canción. A mis tías Fresia y Odulia por entregarme siempre su cariño, y tratarme como una más de sus familias, y sobretodo por entregarme primos que son como hermanos, Paulina, Coté, Felipe, Álvaro, y Carola (¡que me apañaste en la última etapa, que fue lenta pero segura, gracias por bancarme muertita, te la debo!). A mis tíos Edward por su inagotable humor, Richard con su especial personalidad, Félix por ser su sobrina favorita y Rolando por donarme sus libros metalúrgicos. Y a TODOS mis primos y tías, siempre por estar presentes. ¡Los amo!

A mi otra familia, la que yo escogí, mis amigos, fieles compañeros en este largo y a veces inalcanzable camino, con los que sufrimos, disfrutamos y generamos recuerdos para toda la vida y sin duda que ¡vivimos!, Elias, Jose, Felipe, Javier, Seba, Cota, Jenni, Olmos, Millán, Sole y Pelayo, sin duda que viví con ustedes el Ex Umbra in Solem.

A mi amiga de la vida, mi partner eterna, también fuiste un pilar fundamental en esta etapa CC, casi una metalúrgica más.

A Iván Muñoz, padrastro e inspirador de la vida académica, un gran ejemplo del trabajo duro y constante, mi gratitud eterna.

Finalmente, a todos los compañeros de ruta, solo ustedes y yo sabemos lo que esto cuesta, y que, pese a todo, es lo que más se valora. ¡Vamos que se puede!

RESUMEN

Los puertos forman parte fundamental de aspectos socio-culturales y económicos de nuestro país, los cuales, permiten un importante intercambio a lo largo de nuestro territorio y también con el resto del mundo. Los puertos se encuentran en ambientes fuertemente corrosivos para superficies metálicas, por lo cual, resulta fundamental realizar inspecciones y mantenciones frecuentemente. Diversas investigaciones, indican que la zona intermareal de un pilote, es la zona que presenta mayor desgaste a lo largo del tiempo.

En la presente memoria, se estudió la corrosión de un acero al carbono usado frecuentemente para la construcción de pilotes expuesto a un medio salino, centrándose específicamente en la zona intermareal. Para lo cual, se consideró evaluar el efecto de la concentración de oxígeno disuelto, presencia del ión cloruro y efecto protector de una pintura de coal tar epoxy comercial modificada con lino. Para estudiar el efecto de la concentración de oxígeno disuelto en la solución salina, las soluciones fueron inyectadas con aire. Con el fin de investigar si el efecto corrosivo de las soluciones salinas era mayoritariamente responsabilidad del ión cloruro, se empleó una solución de agua mar real y una solución simulada al 3,5% p/V de NaCl. Para evaluar la eficiencia de protección de una pintura comercial, algunas probetas fueron protegidas con una resina de coal tar epoxy, la que, en algunos casos, también fue recubierta con lino. El tiempo de inmersión fue de un mes, y las mediciones electroquímicas se realizaron cada 1,7,14,21 y 28 días. Las mediciones empleadas fueron del tipo variación del potencial de circuito abierto, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Finalmente, se realizó una caracterización morfológica de los productos de corrosión formados en todas las probetas mediante microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Los resultados electroquímicos indicaron que el aumento de la concentración de oxígeno disuelto no reveló un efecto significativo en la cinética del proceso. Además, revelaron un aumento considerable de la eficiencia de protección en el sistema con coal tar epoxy+lino. Por su parte, las técnicas de análisis superficial mostraron la presencia mayoritaria de Fe y O₂ en los productos de corrosión, destacando la herrumbre Fe₂O₃·H₂O, excepto en

aquellas probetas recubiertas con la pintura modificada con lino expuestas a una solución sin inyección de oxígeno

Palabras claves: *acero, agua de mar, corrosión, electroquímica, SEM, DRX,*

ABSTRACT

Several investigations have published that the most corrosive/erosive area in a marine port is the splash zone due to chemical parameters, such as the increase of the oxygen concentration. In the present work, corrosion behavior of carbon steel used frequently for port structures was exposed to sea-water medium. Coupons were immersed in simulated sea-water medium and in a 3.5% w/V NaCl solution and evaluated as a function of immersion time. The dissolved oxygen concentration, effect of chloride ion and the protective efficiency of a modified paint were studied by using electrochemical measurements, such as open circuit potential, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis techniques, such as SEM and XRD.

Electrochemical results revealed no effects of the dissolved oxygen concentration in the concentration range studied. In addition, a much lower corrosion rate was estimated for coated coupons, especially for coal tar epoxy + linen. SEM analysis determined the majority presence of Fe and O for all systems. On the other hand, XRD studies determined the presence of the rust $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the corrosion products, except those coupons coated linen without oxygen injection where no corrosion products were identified.

Key words: *steel, sea-water, corrosion, electrochemical, SEM, XRD*

ABREVIACIONES

SPC: Sistema de protección catódica

NACE: National Association of corrosion engineers

ASTM: American Society for Testing Materials

MLWL: Mean Low Water Level (Línea de nivel marea baja)

MHWL: Mean High Water Level (Línea de nivel marea alta)

RPM: Revoluciones por minuto

CE: Contraelectrodo

DO: Oxígeno disuelto

ET: Electrodo de trabajo

%p/V: Porcentaje peso volúmen

MO: Microscopía óptica

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica)

OCP: Open Circuit Potential (Potencial de circuito abierto)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)

DRX: Difracción de Rayos X

NaCl: Solución de cloruro de sodio

Ca: Calcio

Mn: Manganeseo

Mg: Magnesio

Pt: Platino

Na: Sodio

K: Potasio

Si: Silicio

S: Azufre

Cl: Cloro

Cr: Cromo

Ni: Níquel

SRB: Bacterias de sulfuro-reducción

ÍNDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	18
1.1 Antecedentes generales	18
1.2 Objetivos	19
1.2.1 Objetivo general	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
1.3 Definición del problema	19
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 Deterioro de estructuras portuarias	20
2.2 Zonas de un pilote	20
2.3 Factores influyentes en la corrosión de pilotes de puerto	23
2.3.1 Salinidad	24
2.3.2 Concentración de O ₂	25
2.3.3 Efecto de Temperatura	26
2.3.4 Variación de pH	27
2.3.5 Depósitos calcáreos	27
2.3.6 Contaminación, macro y microorganismos	28
2.4 Acero ASTM A252	29
2.5 Tipo de protecciones típicas asociadas a pilotes de puerto	31
2.5.1 Preparación superficial del acero previo protecciones asociadas	33
CAPITULO 3. CORROSION DE PILOTES EN AMBIENTE MARINO	34
3.1 Fundamentos de la corrosión	34
3.2 Corrosión electroquímica	36
3.3 Fundamentos de corrosión en agua de mar	38

3.4. Metodologías usadas para estudios de corrosión	39
3.4.1 Mediciones gravimétricas	39
3.4.2 Técnicas Electroquímicas	39
3.4.2.1 Potencial de Circuito Abierto (OCP)	39
3.4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	40
3.5 Análisis de productos de corrosión	42
3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	42
3.5.2 Difracción de Rayos X	43
CAPITULO 4. MATERIALES, EQUIPOS, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
4.1 Materiales	45
4.1.1 Balanza digital	45
4.1.2 Potenciostato	46
4.1.3 Electrodo de referencia de calomelano	48
4.1.4 Contraelectrodo de Platino	48
4.1.5 Portaelectrodo rotatorio	49
4.1.6 pHmetro	51
4.1.7 Filtros	52
4.1.8 Termómetro	53
4.1.9 Coaltar Epoxy	53
4.1.10 Tela de Lino	55
4.2 Técnicas de caracterización	55
4.2.1 Ensayos electroquímicos	55
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM por su sigla en inglés)	56
4.2.3 Difracción de rayos X (XRD por su sigla en inglés)	56
4.3 Procedimiento Experimental	57
4.3.1 Probetas	57
4.3.2 Solución agua de mar	58
4.3.3 Solución 3.5% NaCl	59
CAPITULO 5. RESULTADOS	60

5.1 Resultados electroquímicos	60
5.1.1 Resultados de E_{corr}	60
5.1.2 Velocidades de corrosión	64
5.1.3 Efecto ion cloruro	65
5.1.4 Efecto coal tar epoxy	67
5.1.5 Efecto Lino	68
5.1.6 Efecto Oxígeno	69
5.2 Resultados de Microscopía electrónica de barrido (SEM)	71
5.2.1 SEM Solución 1 Probeta de acero desnuda en agua de mar	71
5.2.2 SEM Solución 11 Probeta de acero con recubrimiento coaltar epoxy y lino en agua de mar biofiltrada	73
5.3 Resultados de Difracción de Rayos X	75
5.3.1 DRX Solución 1 Probeta de acero desnuda en agua de mar	75
5.3.2 DRX Solución 11 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en agua de mar	76
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	79
CAPITULO 7. ANEXOS	87
ANEXO A) Resultados Electroquímicos	87
ANEXO B) Resultados Análisis SEM	94
7.1.1 SEM Solución 2 Probeta de acero desnuda en solución simulada al 3,5% p/V	94
7.1.2 SEM Solución 3 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en agua de mar	95
7.1.3 SEM Solución 4 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en solución simulada al 3,5% p/V NaCl	96
7.1.4 SEM Solución 5 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en agua de mar	97
7.1.5 SEM Solución 6 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl	98

7.1.6 SEM Solución 7 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en agua de mar	99
7.1.7 SEM Solución 8 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl	100
7.1.8 SEM Solución 9 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino con inyección de oxígeno en agua de mar	101
7.1.9 SEM Solución 10 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino con inyección oxígeno en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl	102
7.1.10 SEM Solución 12 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino en solución simulada 3,5% p/V NaCl	103
ANEXO C) Resultados Análisis DRX	104
7.2.1 DRX Solución 2 Probeta de acero desnuda en solución simulada al 3,5% p/V	104
7.2.2 DRX Solución 3 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en agua de mar	104
7.2.3 DRX Solución 4 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy sumergida en solución simulada al 3,5% p/V NaCl	105
7.2.4 DRX Solución 5 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en agua de mar	105
7.2.5 DRX Solución 6 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl	106
7.2.6 DRX Solución 7 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en agua de mar biofiltrada.	106
7.2.7 DRX Solución 8 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaC	107
7.2.8 DRX Solución 9 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino con inyección de oxígeno en agua de mar	107
7.2.9 DRX Solución 10 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino con inyección oxígeno en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl	108

Estudio de la corrosión en zona intermareal en pilotes de acero	11
7.2.10 DRX Solución 12 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en solución simulada de agua de mar.	108
ANEXO C) Reporte Técnico asociados a protección catódica de Puerto Punta Totalillo	109
ANEXO D) Ficha Técnica Coal Tar Epoxy	110

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Perfil de velocidad de corrosión según zona atmosférica de pilote	21
Figura 2.2. Variables y parámetros asociados a la presente memoria.	23
Figura 2.3. Gráficos de Oxígeno disuelto (DO) en función de (a) Temperatura en agua de mar a 35 ppt a 1 atm y (b) en función de la salinidad en agua de mar sintética a 20°C y 1 atm [9]	25
Figura 2.4. Gráfico que relaciona diversos factores, como la temperatura en función de la profundida oceánica.	26
Figura 2.5. Principales ventajas y desventajas de la pintura epóxica.	32
Figura 2.6. Valoración cualitativa de las distintas propiedades de las pinturas epóxicas [23].	33
Figura 4.1. Balanza de precisión Radwag WTB200.	45
Figura 4.2. Sistema para medición de un potenciostato 1000C Series Multi-Potentiostat.	46
Figura 4.3. Partes de un electrodo de calomelano.	48
Figura 4.4. Contraelectrodo de Platino	49
Figura 4.5. Portaelectrodo rotatorio Origa Trod	49
Figura 4.6. Caja Faraday de distintas medidas.	50
Figura 4.7. pHímetro pH21 Hanna Instruments.	51
Figura 4.8. Filtros EDLAB de 0.22 μm	52
Figura 4.9. Perfil del Termómetro utilizado.	53
Figura 4.10. Resina Coaltar Epoxy Sherwin Williams.	54
Figura 4.11. Tela de lino.	55
Figura 4.12. Vista superior de algunas de las probetas y sus respectivos duplicados. ...	58
Figura 4.13. Composición química del agua de mar.	59
Figura 4.14. Salinidad Media anual superficial para los océanos en PSU.	59
Figura 5.1. Variabilidad de Ecorr para cada grupo de probetas durante el mes de exposición	61
Figura 5.2. Diagrama cualitativo de Evans para procesos de corrosión electroquímica	62
Figura 5.3. Diagramas de Bode del acero desnudo expuesto a agua de mar	64

Figura 5.4. Gráficos comparativos de todas las soluciones para determinación de efecto corrosivo en ión cloruro y otras sales asociadas al agua marina.	66
Figura 5.5. Gráficos comparativos entre probetas desnudas y recubiertas bajo las mismas condiciones.	67
Figura 5.6. Probetas desnuda, con pintura de coal tar epoxy y con pintura más lino bajo las mismas condiciones.....	68
Figura 5.7. Probetas con y sin inyección de oxígeno en zona intermareal.....	70
Figura 5.8. Micrografías SEM de de acero desnuda sumergida en agua de mar durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	72
Figura 5.9. Micrografías SEM de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar biofiltrada durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	73
Figura 5.10. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 1 probeta de acero desnuda en agua de mar biofiltrada.	75
Figura 5.11. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición Solución 11 recubierta (coal tar epoxy+lino) en agua de mar	76
Figura 7.1. Diagramas de Bode de fases y módulo de impedancia para las probetas en solución de la 2 a la 12.....	93
Figura 7.2. Micrografías SEM de Solución 2 Probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	94
Figura 7.3. Micrografías SEM de Solución 3 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	95
Figura 7.4. Micrografías SEM de Solución 4 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	96
Figura 7.5. Micrografías SEM de Solución 5 Probeta de desnuda sumergida en agua de mar filtrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X	97

Figura 7.6. Micrografías SEM de Solución 6 Probeta de desnuda sumergida en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.....	98
Figura 7.7. Micrografías SEM de Solución 7 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.....	99
Figura 7.8. Micrografías SEM de Solución 8 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en solución simulada de agua de mar al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	100
Figura 7.9. Micrografías SEM de Solución 9 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X	101
Figura 7.10. Micrografías SEM de Solución 10 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.	102
Figura 7.11. Micrografías SEM de Solución 12 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.....	103
Figura 7.12. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 2 probeta de acero desnuda en agua de mar simulada en solución al 3,5% p/V NaCl.....	104
Figura 7.13. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 3 probeta de acero recubierta con coal tar epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada.....	104
Figura 7.14. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 5 probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar biofiltrada.....	105
Figura 7.15. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 6 probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar biofiltrada.....	106
Figura 7.16. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 7 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy e inyección de Oxígeno sumergida en agua de mar biofiltrada.	106

Figura 7.17. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 8 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy e inyección de Oxígeno sumergida en solución simulada de agua de mar. 107

Figura 7.18. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 9 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, con inyección de oxígeno sumergida en agua de mar.....107

Figura 7.19. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 10 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, con inyección de oxígeno sumergida en agua de mar simulada.....108

Figura 7.20. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 12 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, sumergida en solución simulada de agua de mar. 108

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Rangos típicos de velocidad de corrosión para pilotes de acero	21
Tabla 2.2. Descripción de cada una de las zonas marinas en un pilote	22
Tabla 2.3. Cantidad de los mayores constituyentes iónicos contenidos en agua de mar con salinidad de 35000 ppm (3,5% p/V NaCl) [9]	24
Tabla 2.4. Especificaciones de propiedades mecánicas del acero ASTM A252.	30
Tabla 2.5. Especificaciones químicas del acero al carbono estructural ASTM A36 ligado a la composición química de la norma ASTM A252	30
Tabla 2.6. Ventajas y Limitaciones de la protección catódica	31
Tabla 3.1. Serie galvánica de los principales elementos.	36
Tabla 3.2. Constituyentes mayoritarios en agua de mar 3,5% NaCl a 25°C.	38
Tabla 4.1. Características técnicas balanza de precisión WTB 200 Radwag.	45
Tabla 4.2. Características técnicas Potenciostato 1000C Series Multi-Potentiostat.	46
Tabla 4.3. Características técnicas portaelectrodo rotatorio Origa Trod.	50
Tabla 4.4. Dimensiones Caja Faraday.	50
Tabla 4.5. Características técnicas pHímetro pH21 Hanna Instruments.	51
Tabla 4.6. Características filtros EDLAB	52
Tabla 4.7. Características técnicas termómetro.	53
Tabla 4.8. Características técnicas de coaltar epoxy.	54
Tabla 5.1. Analisis EDX de acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.	72
Tabla 5.2. Análisis EDX acero recubierto con coal tar epoxy y lino sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.	74
Tabla 6.1. Rango de velocidades de corrosión de las distintas probetas estudiadas.	80
Tabla 7.1. Elementos encontrados en superficie de Probeta 2, acero desnudo sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V NaCl durante un mes de exposición	94
Tabla 7.2. Elementos encontrados en superficie de Probeta 3, acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.	95
Tabla 7.3. Elementos encontrados en superficie de Probeta 4, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V NaCl durante un mes de exposición.	96

Tabla 7.4.Elementos encontrados en superficie de Probeta 5, acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición. ...	97
Tabla 7.5. Elementos encontrados en superficie de Probeta 6, acero desnudo sumergido simulada al 3,5%p/V de NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.	98
Tabla 7.6.Elementos encontrados en superficie de Probeta 7, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.	99
Tabla 7.7.Elementos encontrados en superficie de Probeta 8, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en solución simulada de agua de mar al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.	100
Tabla 7.8. Elementos encontrados en superficie de Probeta 9, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.....	101
Tabla 7.9.Elementos encontrados en superficie de Probeta 10, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.	102
Tabla 7.10.Elementos encontrados en superficie de Probeta 12, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl durante un mes de exposición.....	103

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

En la actualidad, uno de los mayores problemas a los que se ven enfrentadas estructuras expuestas a ambiente marino, es la corrosión [1], lo que impacta fuertemente las propiedades mecánicas del material y disminuye la vida útil de cualquier estructura. Por esto, además se ven afectados aspectos económicos ya que su impacto podría hacer inviable cualquier tipo de proyecto. De este modo, resulta fundamental mejorar las metodologías actuales de protección de estructuras, las que permitan aumentar la vida útil de los materiales expuestos a ambientes marinos. Una de las técnicas de protección más utilizada, es la protección catódica, la que puede ser instalada en cualquier momento después de la puesta en marcha de las estructuras, protegiendo incluso los sectores más difíciles, los cuales, están generalmente ubicados en las cercanías de la línea de agua. Existen muchas protecciones para la zona atmosférica de los pilotes de puerto, tales como, chaquetas metálicas, cubiertas orgánicas, metálicas y plásticas. A pesar de la gran cantidad de métodos en el mercado, aún existe una necesidad por desarrollar métodos con mayores eficiencias, bajo costo y amigables con el medio ambiente [2].

Diversos estudios, han determinado que la zona de los pilotes que se ve más afectada por el efecto corrosivo del ambiente marino, es la zona intermareal o splash, la cual, corresponde al límite entre la atmósfera y el agua de mar. Su elevada velocidad de corrosión se atribuye a diversos factores, tales como una mayor cantidad de oxígeno disuelto en esta zona debido a la fluctuación de la marea, la inscrustación de especies marinas, lo que además puede provocar daños considerables en la protección instalada. Por otra parte, el movimiento de las mareas provoca una ciclicidad de humedad y sequedad en la zona, favoreciendo la formación de pilas galvánicas en la estructura metálica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- Estudiar el proceso de corrosión de un acero al carbono usado para la fabricación de pilotes en muelles simulando la zona intermareal.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el proceso de corrosión de cada probeta mediante ensayos electroquímicos.
- Caracterizar los productos de corrosión de las probetas a través de microscopía electrónica de barrido y rayos X.
- Búsqueda de métodos protectores alternativos que disminuyan el efecto corrosivo en esta zona.

1.3 Definición del problema

Actualmente, los pilotes de puerto son protegidos por diversos métodos. No obstante, no ha sido posible disminuir el grado de deterioro mostrado en la zona intermareal. En el presente trabajo se estudia el efecto de los principales factores asociados a la corrosión marina y se propone estudiar un nuevo método de protección específico para esta zona.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Deterioro de estructuras portuarias

Una de las principales problemáticas a las que se ven enfrentados los distintos materiales metálicos es la corrosión, la cual no sólo representa una pérdida económica significativa, sino también el riesgo de graves accidentes. Cabe destacar, que el ambiente marino representa uno de los medios con mayor grado de corrosividad. Generalmente, en los puertos tiene lugar la última etapa productiva de diversos procesos industriales que permiten la recepción, acopio y embarque de diversos productos comerciales. En particular, los pilotes de puertos en el mundo, son construídos principalmente de acero normado por la ASTM A252 y se utilizan diversas metodologías de protección, tales como el uso del revestimiento y protección catódica para aumentar su vida útil. Sin embargo, estas protecciones no se aplican de forma homogénea en todo el pilote, sino, que de acuerdo al requerimiento de cada una de las zonas.

2.2 Zonas de un pilote

Las zonas ambientales a las que está expuesto un pilote en agua de mar fueron definidas por LaQue [3], el cual, las dividió en 5 zonas, en las que se incluyen la zona atmosférica, zona intermareal (splash), zona de marea (tidal), zona sumergida (submerged/shallow) y la zona de barro (mud). Las características de cada una de las zonas fueron descritas por Burt [4] y se muestran en la

Tabla **2.2**. Un perfil de desgaste para un pilote de puerto se presenta en la Figura 2.1 [5] y estimaciones de la velocidad de corrosión (V_{corr}) para pilotes construídos con acero se muestran en la Tabla 2.1. [6]

Tabla 2.1. Rangos típicos de velocidad de corrosión para pilotes de acero

Zona	Atmosférico	Salpicadura	De Marea	Bajo nivel de agua	Sumergida	Lodo
V_{corr} (mpy)	-	>11.81	0.00-3.94	5.91-11.81	1.18-3.94	<1.96

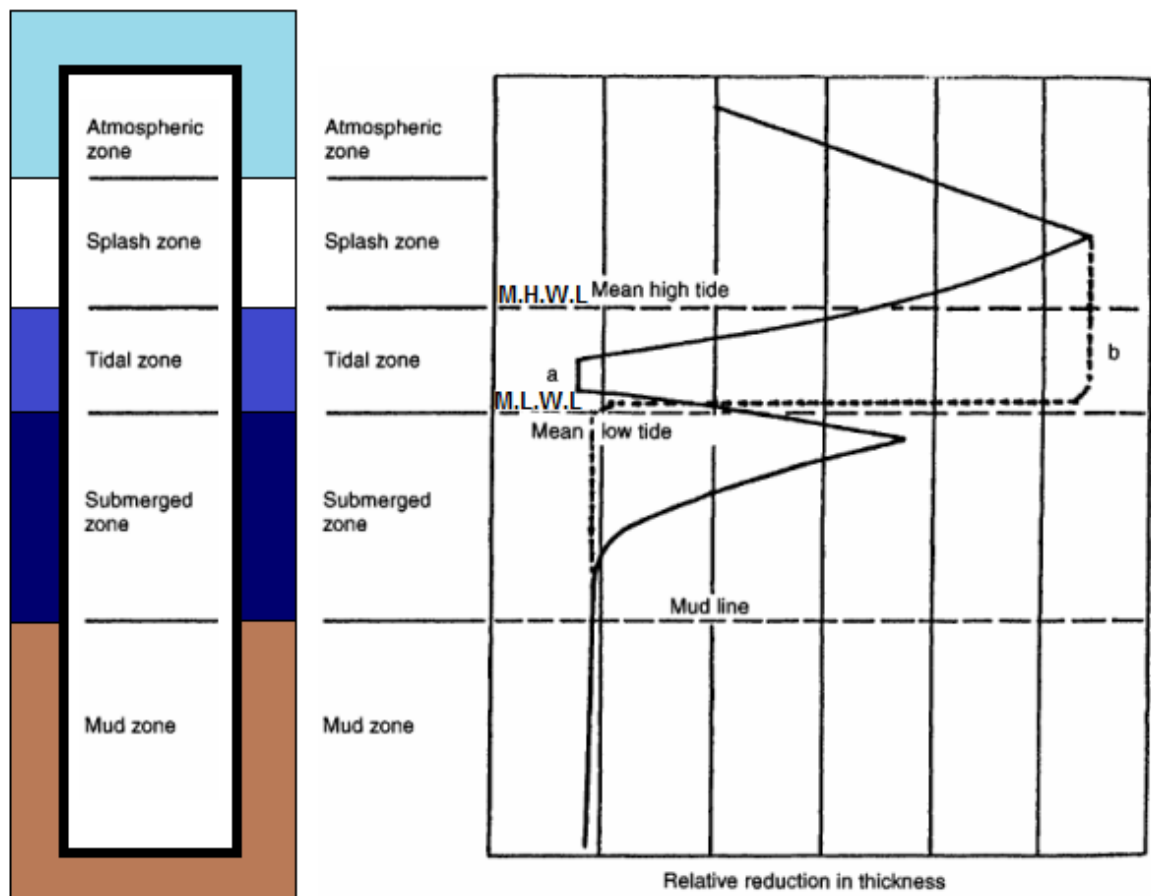
**Figura 2.1.** Perfil de velocidad de corrosión según zona atmosférica de pilote

Tabla 2.2. Descripción de cada una de las zonas marinas en un pilote

ZONA MARINA	UBICACION	DESCRIPCION DEL AMBIENTE	CARACTERISTICAS DEL COMPORTAMIENTO CORROSIVO DEL ACERO
Atmosférica (Atmospheric)	Desde el extremo atmosférico hasta M.H.W.L	Partículas minúsculas de agua de mar son acarreadas por el viento. La corrosividad varía con la altura que alcanza el agua, velocidad y dirección del viento, ciclo de rocío, lluvia, temperatura, radiación solar, polvo, estación del año y contaminación. Incluso las fecas de aves son un factor.	Las superficies superiores pueden lavarse debido a la lluvia y quedar libres de sal. El polvo de los corales combinados con sal parecen ser particularmente corrosivos con equipamiento hecho de acero. La corrosión por lo general disminuye a medida que uno va hacia el interior.
Intermareal (Splash)	M.H.W.L	Húmeda/ Seca, bien aireada	Es la zona más corrosivamente dañada de muchos metales, por ejemplo, el acero. Los recubrimientos protectivos son más difíciles de mantener en esta zona que en otras.
Marea (Tidal)	Entre M.H.W.L hacia M.L.W.L	La contaminación marina se presenta en su máximo nivel. Capas de petróleo pueden estar presentes en esta zona en particular. Por lo general, hay disponible una amplia cantidad de oxígeno.	El acero en esta zona puede actuar catódicamente y recibir algún tipo de protección contra la corrosión justo bajo la zona de marea en el caso de pilotes. Las capas de petróleo si existieran pueden reducir el ataque corrosivo en la superficie del metal.
Zona Sumergida (Submerged)	Desde M.L.W.L hasta Mud Line	La cantidad de oxígeno varía dependiendo del océano en el que nos encontremos, siendo por ejemplo mayor en el Atlántico que en el Pacífico. La velocidad, la temperatura y el pH disminuyen respecto a la superficie.	La corrosión en aceros es a menudo menor en esta zona. Existe una menor tendencia de formación de capa pasivante.
Zona de lodo (Mud)	Desde Mud Line hasta extremo enterrado	Bacterias están presentes a menudo, por ejemplo, del tipo reductoras de sulfato. Los sedimentos inferiores varían respecto a su origen, características y comportamiento.	El lodo es usualmente corrosivo, ocasionalmente inerte. Los paneles que se encuentran parcialmente empotrados tienden a ser rápidamente atacados en el lodo. Los sulfuros son un factor.

2.3 Factores influyentes en la corrosión de pilotes de puerto

Algunos de los factores que infuyen en el proceso de corrosión de los pilotes de puertos, son la elevada salinidad del medio, gradientes de concentración de oxígeno (O_2), temperatura y pH en las diferentes zonas de los pilotes, la presencia de dióxido de carbono (CO_2), este es capaz de difundir a través recubrimientos que protegen en muchos casos al acero e incluso a través de incrustaciones biológicas. En la presente memoria, se consideraron como constantes, factores como la temperatura, pH, presencia de carbonatos. El efecto de las incrustaciones biológicas fue omitido al biofiltrar el agua de mar real antes de la exposición de las probetas, y en particular, fueron estudiados los efectos de la salinidad y concentración de O_2 , tal como se muestra en la Figura 2.2.

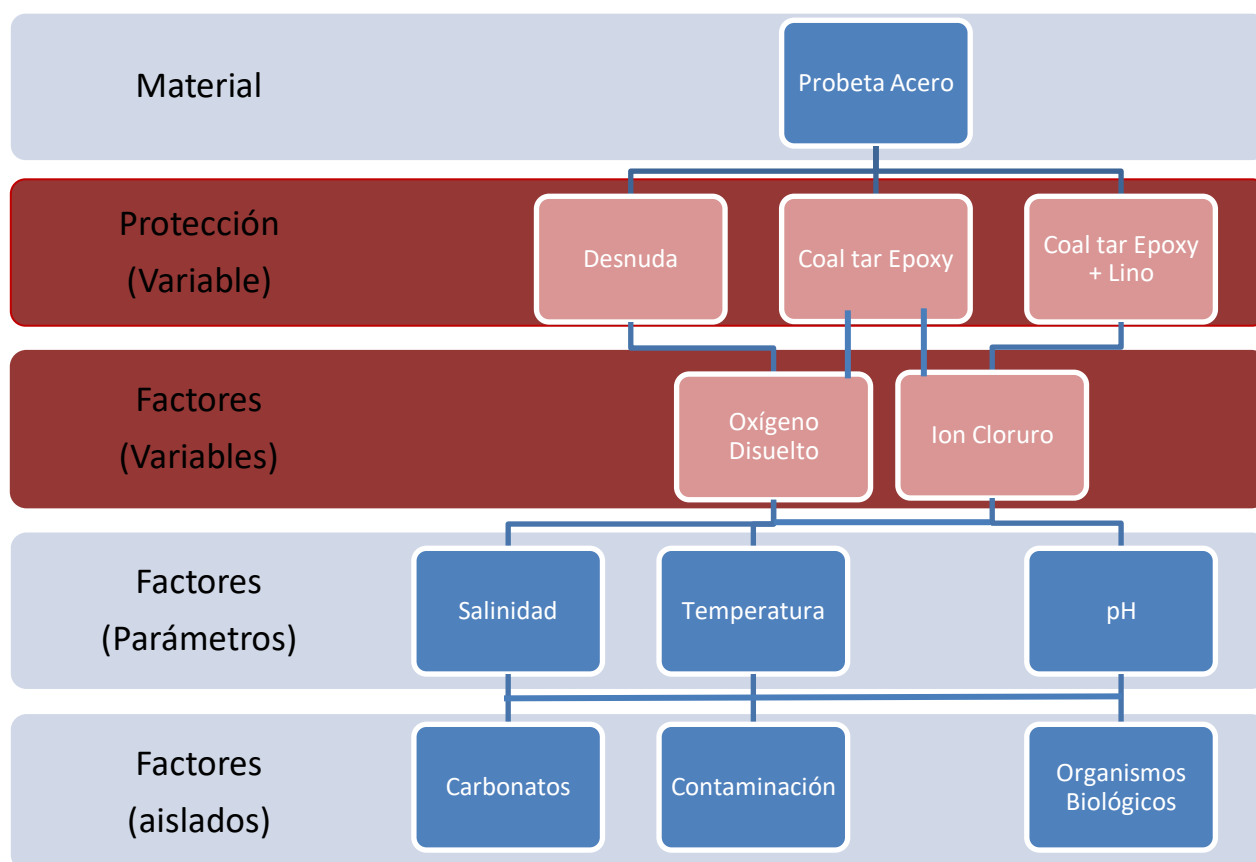


Figura 2.2. Variables y parámetros asociados a la presente memoria.

2.3.1 Salinidad

Se define salinidad como la cantidad de materia sólida total (gramos) contenida en un kilogramo de agua de mar. Las principales sales que aportan a esta propiedad son los cloruros, carbonatos y sulfatos, siendo el cloruro de sodio (NaCl) la sal que contribuye más significativamente a la salinidad del mar (aproximadamente 80% de las sales totales) [7]. El contenido de sal presente en el agua de mar en las costas chilenas es de alrededor 3,5% p/v. Grossman [8] demostró que el cloruro de sodio es el principal contaminante causante de la corrosión metálica en ambientes marinos. Su elevada agresividad para estructuras metálicas está asociada particularmente a corrosión localizada. Los iones de sulfato (SO_4^{-2}) juegan un rol fundamental en la actividad de reducción de sulfato bacterial (SRB), el cual, prolifera bajo condiciones anaeróbicas. Los iones de calcio (Ca^{+2}) y de bicarbonato (HCO_3^-) contribuyen a la formación de los carbonatos calcáreos (CaCO_3), la que se ve especialmente reforzada con la transferencia de calor superficial debido a la solubilidad inversa del CaCO_3 con la temperatura. [9]

Tabla 2.3. Cantidad de los mayores constituyentes iónicos contenidos en agua de mar con salinidad de 35000 ppm (3,5% p/V NaCl) [9]

ION	CONCENTRACION (PPM)
Cloruros, Cl^-	19353
Sodio, Na^+	10760
Sulfatos, SO_4^{-2}	2712
Magnesio, Mg^{+2}	1294
Calcio, Ca^{+2}	413
Potasio, K^+	387
Bicarbonato, HCO_3^-	142
Bromuro, Br^-	67
Estroncio, Sr^{+2}	8
Boratos, $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$	4
Fluoruros, F^-	1

2.3.2 Concentración de O₂

La reacción de reducción de oxígeno disuelto (DO) es una de las etapas que controla el mecanismo de corrosión de muchos materiales en ambientes agresivos [9]. A pH neutro, como es el medio marino se encuentra limitada por la difusión de oxígeno hasta la superficie del metal, la cual, está directamente relacionada con la concentración de DO en el agua [10]. Los principales factores que controlan esta variable, son la temperatura, la salinidad, actividad biológica y el movimiento de las mareas [9], el que puede provenir de la atmósfera, fotosíntesis de algas marinas y la aireación provocada por las mareas. Las superficies a presiones atmosféricas tienden a estar saturadas o sobresaturadas en oxígeno, es decir, la zona intermareal es un claro ejemplo de este efecto [9]. El contenido de oxígeno disuelto en el agua de mar es fuertemente dependiente de la temperatura y también de la profundidad, como se muestra en la Figura 2.3.

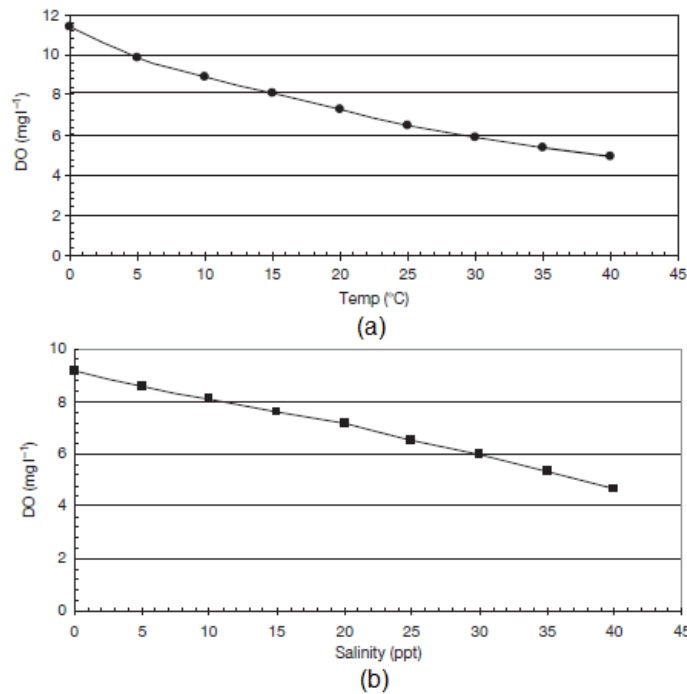


Figura 2.3. Gráficos de Oxígeno disuelto (DO) en función de (a) Temperatura en agua de mar a 35 ppt a 1 atm y (b) en función de la salinidad en agua de mar sintética a 20°C y 1 atm [9]

2.3.3 Efecto de Temperatura

La temperatura del agua ha sido reconocida como uno de los factores primordiales para efectos corrosivos, basándose en la relación de Butler-Volmer que revela la relación exponencial entre la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), que posteriormente permite el cálculo de la velocidad de corrosión (V_{corr}) con la temperatura, tal como se muestra en la referencia [11]. Este factor, está influenciado por diversos factores geográficos, la temperatura generalmente disminuye en función de la profundidad oceánica. Varía estacionalmente en la superficie desde los 35 °C en el ecuador hasta los – 2 °C en los polos [9]. En general, se ha reportado que la tasa de corrosión debería duplicarse por cada 10 °C de aumento en la temperatura [12].

De acuerdo a la Figura 2.4 [9] podemos observar que la temperatura disminuye exponencialmente con la profundidad oceánica y muestra un comportamiento inverso al de la salinidad.

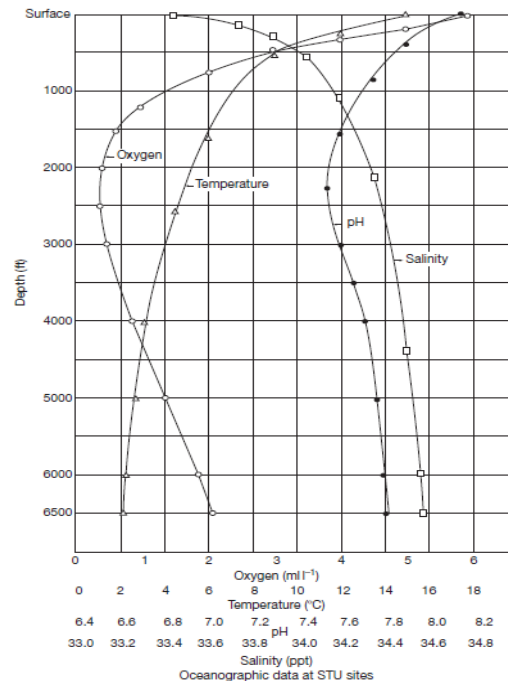


Figura 2.4. Gráfico que relaciona diversos factores, como la temperatura en función de la profundidad oceánica.

2.3.4 Variación de pH

La superficie oceánica es ligeramente alcalina. Esto está relacionado con el equilibrio del dióxido de carbono (CO_2) y la atmósfera. El agua de mar contiene iones de bicarbonatos (HCO_3^-), iones carbonatos (CO_3^{2-}), ácido carbónico no disociado (H_2CO_3) y CO_2 disuelto. El pH está influenciado por la temperatura, la presión parcial del CO_2 (la cual afecta a los carbonatos en solución) y por la fotosíntesis de plantas marinas. Estos factores interactúan para mantener el pH en un rango mayormente alcalino entre 8.1-8.3 [9]. Se ha reportado que efectos de acidificación en agua de mar pueden deberse, por ejemplo, a la actividad bacteriana de sulfato-reducción (SRB), la que, al bajar el pH del agua, afecta el desempeño de ciertos materiales [9]. También cambios de pH pueden deberse a la contaminación proveniente principalmente de desechos industriales. [6]

La Figura 2.4 anterior, muestra que el pH disminuye hasta alcanzar cierta profundidad, luego de ésta, se estabiliza nuevamente alcanzando un cierto equilibrio a grandes profundidades.

2.3.5 Depósitos calcáreos

Provenientes de las sales carbonatadas, principalmente de calcio, bicarbonato y magnesio. Éstos se depositan en las superficies metálicas y se ha reportado que disminuyen el proceso corrosivo, inhibiendo la difusión del oxígeno disuelto y, por lo tanto, la reducción de la superficie metálica [9]. Los depósitos calcáreos son particularmente importantes cuando las estructuras metálicas son a gran escala y éstas son protegidas catódicamente, como es el caso de la superficie sumergida de los pilotes. Sin los depósitos calcáreos, la demanda de corriente para la protección catódica permanecería a niveles elevados, y, por lo tanto, la vida útil de los ánodos de sacrificio disminuiría considerablemente. Las características de estos depósitos, como su morfología y espesor, dependen de factores como la densidad de corriente del cátodo, composición marina, temperatura y velocidad [9]. Se ha reportado que el nivel de carbonatos en el océano varía según su profundidad, por ejemplo, en la superficie del mar existe una

sobresaturación de CaCO_3 , lo que alcaliniza esta zona en particular y en la profundidad oceánica la concentración de carbonatos disminuye drásticamente [13].

2.3.6 Contaminación, macro y microorganismos

Se ha reportado que los biofilms comienzan a formarse en todas las superficies metálicas y no metálicas en las primeras horas de exposición con el ambiente marino [14]. Aquellos biofilms que están asociados con materia orgánica y moléculas (exopolímeros) en agua de mar, son colonizados por diversos microorganismos bacterianos. A medida que se establezcan en forma de película (biofilm), formarán una capa espesa, lo que permitirá la adherencia de macroorganismos [15], por ejemplo, barnacles, crustáceos en general y especies vegetales. Las especies macrocontaminantes predominan en la zona de marea y pueden disminuir la difusión de los gases disueltos, y, por ende, la corrosión de ciertos materiales [9]. Sin embargo, este blindaje otorgado a los materiales sumergidos, puede conducir a condiciones anaeróbicas locales, actividad bacteriana anaeróbica y posteriormente, un ataque localizado. Por ejemplo, aleaciones ricas en cobre son más resistentes a la macrocontaminación en comparación a otros materiales como el acero al carbono, acero inoxidable e incluso no metálicos [9].

Por lo general, en todo tipo de instalación de acero al carbono sumergida, la corrosión bacteriana ocurre simultáneamente con la producción de un biofilm gelatinoso [16]. Los organismos aeróbicos, a través de su respiración dentro del biofilm, crean un gradiente de oxígeno. Las especies anaeróbicas pueden desarrollarse y participar junto a las bacterias aeróbicas en el desarrollo de la corrosión microbiológicamente influenciada. Los biofilms producidos por SRB pueden obtener electrones del acero al carbono y así acelerar la tasa bacteriana corrosiva del acero [17]

2.4 Acero ASTM A252

El acero normado por ASTM 252 es el material metálico más usado para la fabricación de los pilotes de puertos, según la norma "*Standard Specification for Welded and Seamless Steel Pipe Piles*". Cabe señalar, que la norma se divide en 3 grados, los cuales, se diferencian por los valores de elongación y espesor nominal. El grado 3 correspondería típicamente a pilotes portuarios. Esta especificación cubre toda aquella distribución de acero en forma de pilote cilíndrico y aplica a todo aquel pilote que actúa como un miembro permanente de transporte de carga o como recubierta para pilotes de concreto situados in situ. La norma informa que los pilotes deben ser hechos sin cordón de soldadura o con soldadura de resistencia eléctrica, soldadura flash, o un proceso de soldadura por fusión, en este caso, los cordones de soldadura deben ser longitudinales, de vuelta o de junta helicoidal. El acero debe ser hecho por uno o más de los siguientes procesos: corazón abierto, oxígeno básico u horno eléctrico, y a su vez este no debe contener mas de 0.05% de fósforo. En la Tabla 2.2 y 2.3 se presentan las propiedades mecánicas y químicas del acero ASTM A252, respectivamente.

2.5 Tipo de protecciones típicas asociadas a pilotes de puerto

Los pilotes de puertos son construídos generalmente por aceros al carbono, por lo general, normados por la ASTM A252, que además deben estar protegidos para aumentar la vida útil en un ambiente tan agresivo como lo es el marino, empleando métodos como la protección catódica y aplicación de pinturas. Cada método ha demostrado beneficios e inconvenientes, sin embargo, se alcanza mayor eficiencia en la función protectora a largo plazo, cuando se combinan ambos métodos [18].

Para efectos de esta memoria, al realizar la respectiva búsqueda bibliográfica, se encontraron reportes técnicos actuales de los pilotes de Puerto Punta Totalillo, los cuales, definían que los pilotes se encuentran recubiertos en la zona sumergida con protección catódica fija con ánodos de sacrificio de zinc y desde la línea de baja marea (M.L.W.L) hasta la línea de marea alta (M.H.L.W) los pilotes se encuentran recubiertos con pintura de coal tar epoxy [19] [20]. Tales especificaciones, llevaron a determinar el presente procedimiento experimental.

Cabe señalar, que la protección catódica implica reducir la diferencia de potencial entre el metal a proteger (cátodo) y el sacrificado (ánodo). Se utiliza generalmente en estructuras portuarias porque es de fácil instalación y no requiere de mantenimiento periódico [6]. Un factor importante es la eficiencia de los ánodos en la capacidad de drenaje de corriente suministrada [21], la que está dada en función de la composición química, tamaño, geometría y tipo de elemento base del ánodo [22]. Dentro de sus ventajas y desventajas se encuentran las mencionadas en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Ventajas y Limitaciones de la protección catódica

Ventajas	Desventajas
Fácil de instalar	Corriente suministrada limitada
No se necesita una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje	Ineficaz en ambientes de resistividad elevada
No provoca problemas de interferencia	Costo inicial alto
Bajo costo de mantenimiento	Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimientos en agua de mar
Permite obtener una distribución de corriente uniforme	
Se puede aumentar el número de ánodos con el sistema en operación	

Por su parte, los recubrimientos orgánicos más usados son las pinturas, éstas pueden proteger las estructuras metálicas contra un ambiente corrosivo de forma relativamente económica [23]. El grado de protección depende de las propiedades del sistema total pintado, que consiste en: la capa de pintura, el substrato metálico y su pre-tratamiento [24]. Dentro de las ventajas y desventajas de las pinturas epóxicas, se pueden describir las siguientes:

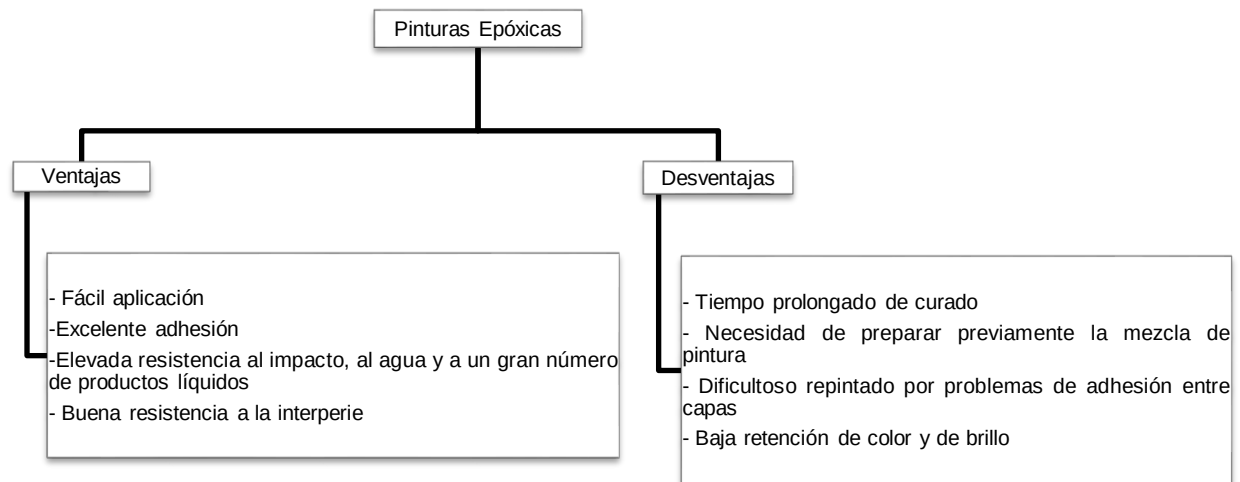


Figura 2.5. Principales ventajas y desventajas de la pintura epóxica.

Estudios recientes [25] han señalado que una de las características por las cuales el coal tar epoxy no cumple con su función protectora, es por el deterioro que sufre debido a los rayos UV, ya que, al ser una pintura de color negro, ésta absorbe los rayos, deteriorando con mayor rapidez la estructura metálica. Dentro de las ventajas, se ha realizado un diagrama de valoración cualitativa de sus diversas propiedades, tal como se muestra en la Figura 2.6.

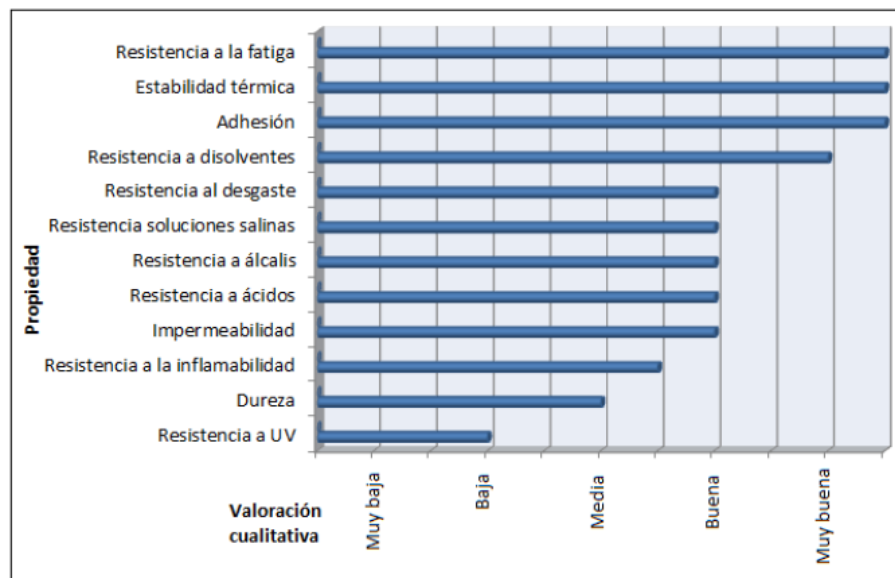


Figura 2.6. Valoración cualitativa de las distintas propiedades de las pinturas epóxicas [23].

2.5.1 Preparación superficial del acero previo protecciones asociadas

Para efectos de la presente memoria, las protecciones típicas asociadas a un pilote de acero sumergido en agua de mar son, protección catódica con ánodo de sacrificio para la zona sumergida y pintura orgánica de coal tar epoxy en zona intermareal, para cada una de las zonas es requerido preparar el acero y una óptima aplicación del producto para garantizar una adecuada protección y maximizar la vida útil de éstas, ya que se ha determinado que el buen desempeño de un recubrimiento depende en más del 70% de una correcta preparación de superficie, según:

- i. Protección catódica) Debido a que esta protección abarca un área mayor y por lo general su aplicación es in situ, el mayor cuidado que se debe tener al aplicarla es que en la fabricación del acero, la superficie sea lo más homogénea posible, evitando zonas anódicas en ella, además de verificar que el elemento principal del ánodo de sacrificio sea menos noble que el metal a proteger, lo que se verifica con la serie galvánica mencionada en la Tabla 3.1, finalmente el puente que une ánodo y cátodo debe ser conductor para así permitir la transferencia de electrones entre ambos.

- ii. Protección con pintura coal tar epoxy) En el caso de los aceros es recomendable eliminar de la superficie grasas, aceites, materiales extraños y pintura antigua mal adherida. Cuando el sistema debe trabajar en condiciones de alta corrosividad, como lo es el agua de mar, se deberá efectuar chorreado abrasivo a metal casi blanco de acuerdo a la norma ISO 8501:1:1988. Debido a que las pinturas son porosas, la superficie debe tener una mínima rugosidad para una adherencia óptima. Su aplicación de acuerdo a la ficha técnica del producto es mediante el método *airless spray* para áreas grandes a proteger, y en caso de áreas pequeñas la aplicación es mediante rodillo o brocha, este último caso tiene una tendencia natural a obtener un film de pintura heterogéneo, por lo cual, debe ser compensado con mayor número de manos para alcanzar el espesor seco logrado mediante *airless spray*. Los tiempos de secado de la pintura varía con la temperatura ambiente, pero típicamente a 20°C el secado al tacto es de 4 horas, secado mínimo para repintar es de 6 horas y el tiempo de curado total de la pintura es de 24 horas, en donde el espesor de la película seca recomendado es de 300 micras. La ficha técnica del producto utilizado en laboratorio se incluye en el Anexo E.

CAPITULO 3. CORROSION DE PILOTES EN AMBIENTE MARINO

3.1 Fundamentos de la corrosión

Todos los metales, salvo los nobles no existen en estado puro en la naturaleza, sino que, combinados con otros elementos químicos formando compuestos, tales como, óxidos, sulfuros, etc. Para la obtención de los metales en estado puro, se debe realizar una separación a partir de sus minerales, lo cual, supone un gran aporte energético [21]. En el caso particular del hierro, se encuentra principalmente en los yacimientos en forma de óxido, el cual, es el compuesto que representa el estado más estable de este elemento respecto al medio ambiente. El mineral más común en la corteza terrestre en que podemos encontrar al hierro es la hematita Fe_2O_3 , precisamente es la misma composición química del producto de corrosión más común de este elemento. Entonces, la fuerza

conductora que causa que un metal se oxide, es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para la transformación de minerales en metales se requiere energía. Mientras más energía demanda el proceso metalúrgico, mayor es la tendencia del metal a volver a su condición original, el caso del acero cuyo mineral de origen es el hierro en forma de óxidos no es ajeno a esto y, por ende, está expuesto al efecto inminente de la corrosión.

Esta tendencia del metal a volver a su condición original es predecible mediante la serie galvánica, tal como se muestra en la Tabla 3.1, observándose que los metales se caracterizan por un potencial de oxidación, que corresponde a la capacidad de donar electrones. Mientras mayor es el potencial de oxidación, mayor es el requerimiento energético para convertir sus minerales en metales. Inversamente, cuanto más electropositivo es un metal, menor es su potencial de oxidación, tal como sería el caso extremo de los metales nobles, que no requieren energía para transformar sus minerales en metales. Por lo tanto, cuando el elemento se comporta como ánodo es más susceptible a la corrosión. Por otra parte, es necesario mencionar que el valor de referencia que separa ambos extremos de la serie galvánica es el dado para la reacción de hidrógeno, cuyo valor es 0,0 [V]. Además, es necesario señalar que los estados oxidados y reducidos no sólo involucran superficies metálicas individuales, sino que también, las aleaciones metálicas están presentes en zonas de diferente comportamiento físico-químico, resultado de la presencia de impurezas, elementos de aleación y formación de compuestos intermetálicos que muestran variaciones significativas respecto a los potenciales y generan la formación de pilas galvánicas [26]

Tabla 3.1. Serie galvánica de los principales elementos.

Reacción	Potencial
$Au^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Au$	+1.420
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	+1.229
$Pt^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Pt$	+1.2
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+0.800
$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2}$	+0.771
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4(OH^{-})$	+0.401
$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	+0.340
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0.000
$Pb^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0.126
$Sn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-0.136
$Ni^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0,250
$Co^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-0.277
$Cd^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0.403
$Fe^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0.440
$Cr^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Cr$	-0.744
$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0.763
$Al^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1.662
$Mg^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2.363
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.714
$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	-2.924

3.2 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica es la forma más común de ataque de los metales y tiene lugar cuando ocurre la disolución de un metal, liberando electrones e iones metálicos, debido a la acción de algún componente electro-activo presente en el medio. Frecuentemente, la corrosión electroquímica tiene lugar en un medio acuoso, donde estén presentes moléculas de agua, gases disueltos como oxígeno molecular e iones altamente corrosivos como el ión cloruro. Como se mencionó anteriormente, durante un proceso de corrosión, ocurre la formación de una pila galvánica, formándose sitios de diferente naturaleza físico-química. Por ejemplo, en el ánodo, ocurre la reacción anódica, es decir, la reacción de oxidación, que en este caso particular se relaciona con una reacción de disolución metálica, tal como se presenta en la ec. 3.1 para la disolución de hierro. Por su parte, en el cátodo, tiene lugar una reacción de reducción, que implica una

captura de electrones, que en general, implica la reacción de reducción del oxígeno gaseoso, en el caso de medios alcalinos, neutros y la reducción de protones en medios ácidos, tal como se ejemplifica en la ec. 3.2. Es necesario destacar que tanto el ánodo como el cátodo deben estar conectados a través de un medio conductor que permita el flujo de electrones e iones entre ambas zonas. El medio conductor puede ser líquido, como el agua de mar, sólido como el suelo o gaseoso.



Es necesario mencionar que el proceso de corrosión de un metal o aleación, en general, lleva a la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica, los cuales, pueden tener un carácter aislante, formándose una película pasiva, o una mezcla de óxidos e hidróxidos que pueden tener características más conductoras, que igualmente podrían proteger temporalmente una superficie metálica. Por ejemplo, los óxidos ferrosos hidratados, $FeO \cdot nH_2O$ o hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$, componen los productos de corrosión formados sobre la superficie de los aceros.

3.3 Fundamentos de corrosión en agua de mar

El agua de mar es el recurso más abundante de la corteza terrestre, abarcando aproximadamente un 71% de ésta. El agua de mar puede variar significativamente en términos de su composición química específica, contenido de oxígeno, temperatura, salinidad, pH, actividad biológica y también varía en función de las temporadas del año. Cabe señalar que el agua de mar es el único ambiente que no puede ser duplicado a escala laboratorio. Sin embargo, los principales constituyentes y su concentración se muestran en la Tabla 3.2. Respecto a sus constituyentes menores, los que incluyen elementos traza y gases, también varían según la estación del año, tormentas o ciclos de marea. El pH del agua de mar varía entre 7.8-8.3, lo cual, se asocia a las reacciones que causan el intercambio de dióxido de carbono en el aire con agua de mar y la fotosíntesis [27].

Tabla 3.2. Constituyentes mayoritarios en agua de mar 3,5% NaCl a 25°C.

Ión	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Cl ⁻	Br ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	B(OH) ₃
Mmol/Kg	468.5	10.21	53.08	10.28	0.09	545.9	0.84	0.07	2.30	28.23	0.416

Es necesario señalar que el agua de mar es un fluido agresivo y complejo que afecta toda clase de metales y sus aleaciones. Existen dos procesos que operan simultáneamente cuando un material metálico es sometido a este medio: (i) La actividad del ion cloruro, el cual, tiende a destruir la capa pasivante de las superficies metálicas. (ii) La actividad del oxígeno disuelto, el cual, actúa para influenciar la formación de los productos de corrosión y también afectar la formación y estabilidad de una película pasivante formada en materiales metálicos. Los metales y aleaciones que desarrollan superficies protectoras debido a la formación de una delgada capa de óxidos, pueden tener un retraso en la formación de la capa pasivante o la destrucción de esta capa debido a los iones cloruro.

3.4. Metodologías usadas para estudios de corrosión

3.4.1 Mediciones gravimétricas

El estudio cinético de los procesos de corrosión permite la estimación de la velocidad de corrosión, la cual generalmente se mide en milímetro por año (V_{corr})¹, que representa la penetración de la corrosión en una superficie metálica. Esto es posible realizarlo mediante dos técnicas, una corresponde a las medidas de pérdida de masa, que se obtiene pesando las muestras metálicas en condición inicial a la exposición a un medio corrosivo, es decir, libre de corrosión, y posteriormente el objeto metálico en su estado final, determinando la velocidad de corrosión del metal, tal como se presenta en la ecuación 3-4, donde W representa la pérdida de masa [mg], D a la densidad [g/cm³] y A representa al área de la sección [inch²] o [cm²].

$$V_{corr} = \frac{534W}{DAT} \quad (3-4)$$

3.4.2 Técnicas Electroquímicas

Otro método es a través de mediciones electroquímicas, tal como de curvas de potencial a circuito abierto (OCP), y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), las cuales, fueron usadas en la presente memoria.

3.4.2.1 Potencial de Circuito Abierto (OCP)

Las mediciones de potencial de circuito abierto corresponden al registro de la variación del potencial del electrodo de trabajo en condición de circuito abierto en función del tiempo de exposición, el cual se mide con respecto a un electrodo de referencia [28]. En el presente trabajo, se registraron las curvas OCP durante 900(s) para cada día fijado como tiempo de exposición. Es necesario señalar que el valor del OCP cuando alcanza un comportamiento estable en el tiempo es asociado al valor del potencial de corrosión

¹MPY: Milésimas de pulgada por año

(Ecorr) [29]. Los valores de Ecorr pueden cambiar con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito agresivo, tal como es el agua marina [30].

3.4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica fue empleada particularmente para estimar el valor de la V_{corr} , la eficiencia de protección del recubrimiento y adicionalmente es posible conocer el mecanismo de corrosión, cabe señalar que corresponde a una técnica no destructiva, que estudia el comportamiento electroquímico de un sistema al aplicar una señal de corriente alterna a un electrodo, el cual, se encuentra inmerso en un electrolito. Esta es definida como una generalización de la resistencia eléctrica que corresponde a la habilidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica que, según la ley de Ohm, está dada por la razón entre el potencial E y la corriente I . Esta técnica se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo. Por lo tanto, en el procedimiento experimental se puede aplicar una señal sinusoidal de potencial (E) o corriente (I), con una cierta amplitud y se registra una respuesta sinusoidal en I o E , en un rango de frecuencias. En el presente trabajo se aplicó una señal sinusoidal de E dada en función del tiempo por la siguiente ecuación [31].

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3-5)$$

Donde $E(t)$ es el potencial en un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial, expresada en radianes/segundos, y la frecuencia f , expresada en Hertz (Hz), es:

$$\omega = 2\pi f \quad (3-6)$$

De este modo, los resultados de las medidas EIS se pueden representar en un plano complejo conocido como gráficos de Nyquist, donde la parte real de la impedancia se grafica en el eje X y la parte imaginaria de la impedancia en el eje Y o también por los conocidos diagramas de Bode, los cuales, están compuestos por dos gráficos, en uno se representa el módulo de la impedancia $|Z|$ en función de la frecuencia y, en el otro se grafica el ángulo de fase ϕ en función de la frecuencia. En el gráfico de modulo en función

de la frecuencia, la frecuencia se grafica en el eje de las abscisas como escala logarítmica, revelando más claramente el comportamiento a bajas frecuencias, mientras el módulo es graficado en el eje de las ordenadas. El $|Z|$ y la ϕ están dados por las siguientes ecuaciones:

$$|Z| = \sqrt{ZImag^2 + ZReal^2} \quad (3-7)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{ZImag}{ZReal} \right) \quad (3-8)$$

A partir de estos gráficos es posible estimar el valor de la resistencia a la polarización (R_p), que adicionalmente es posible relacionar con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (3-9)$$

Donde R_p representa la resistencia a la polarización [Ωcm^2], i_{corr} la densidad de corriente [Acm^2], B representa a la constante de proporcionalidad, que se determina a partir de la pendiente de Tafel anódica (b_a) y pendiente de Tafel catódica (b_c), según la siguiente ecuación:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (3-10)$$

Para aceros susceptibles a proceso de corrosión, que es el caso de las probetas de aceros A36 expuestas en medio marino, el valor de la constante de proporcionalidad es igual a 26. Combinando y ordenando es posible estimar el valor de la velocidad de corrosión, como se muestra a continuación:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} A_w}{z F \rho} \quad (3-11)$$

donde A_w corresponde al peso atómico del metal estudiado (g/mol), z : Número de electrones transferidos en el proceso, F : Constante de Faraday (96485 C/mol), ρ : Densidad del metal en estudio (g/cm³)

Debido a que en este caso se trabaja con el acero A36, los valores de A_w , z , F y ρ son constantes y conocidos agrupándose todos con un valor de 0,000036816 [cm³/Aseg], reduciéndose la obtención de velocidad de corrosión a la siguiente expresión:

$$v_{corr} = 0,000036816 * i_{corr} \quad (3-12)$$

3.5 Análisis de productos de corrosión

3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopía óptica, a diferencia de esta, se sustituye el haz de luz, por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, esta muestra debe estar recubierta por una capa fina de algún material conductor. La técnica de preparación de las muestras se denomina pulverización catódica. Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra, se generan principalmente las siguientes emisiones, registradas por:

- i. Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.
- ii. Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie, aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.
- iii. Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.
- iv. Detector de rayos X (WDS): similar al anterior, pero en vez de recibir y procesar la energía de todos los rayos X a la vez, únicamente se mide la señal que genera un solo elemento. Esto hace que esta técnica, aunque más lenta, sea mucho más sensible y precisa que la de EDS. Realmente son complementarias, pues el EDS ofrece una buena información de todos los elementos presentes en la superficie de

la muestra y el WDS es capaz de resolver los picos de elementos cuyas energías de emisión estén muy cercanas, así como detectar concentraciones mucho más pequeñas de cualquier elemento y, sobre todo, de los ligeros.

- v. Detector de electrones retrodispersados difractados (BSED): en este caso sólo se reciben aquellos electrones difractados por la superficie de la muestra que cumplen la ley de Bragg en el punto que son generados, es decir, se trata de una señal que nos aporta información de la estructura cristalina de la muestra. Si conocemos previamente la o las fases cristalinas presentes en nuestra muestra, el sistema es capaz de procesar la señal que recibe en forma de “líneas de Kikuchi” y ofrecer una variada información cristalográfica: orientación de granos, orientaciones relativas entre ellos, textura, identificación de fases, evaluación de tensión, fronteras de grano, tamaño de grano [32].

3.5.2 Difracción de Rayos X

Es una técnica empleada para determinar la estructura de un material, es decir, permite conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que lo forman. Debido a este ordenamiento podemos determinar propiedades tanto físicas como químicas de los materiales. Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciado atómico del material incide, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros. Sin embargo, los rayos X que inciden ciertos planos cristalográficos del material en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados, lo que se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg [33].

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3-13)$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los

planos que causan el refuerzo constructivo del haz. La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios, por un lado, la geometría de las direcciones de difracción nos ofrece información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado, las intensidades de los rayos difractados están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

CAPITULO 4. MATERIALES, EQUIPOS, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

4.1.1 Balanza digital

Se utiliza este equipo principalmente para pesar los distintos reactivos a utilizar en el laboratorio. Se utilizó una balanza digital de precisión Radwag. Los datos técnicos se encuentran en la Tabla 4.1.



Figura 4.1. Balanza de precisión Radwag WTB200.

Tabla 4.1. Características técnicas balanza de precisión WTB 200 Radwag.

Marca	Radwag
Modelo	WTB 2000
Capacidad máx.	200 [g]
Precisión	0,001 [g]
Rango tara	-200 [g]
Repetibilidad	0,003 [g]
Linealidad	±0,003 [g]
Tamaño pan (Ø)	115 [mm]
Energía	Adaptador de potencia 230V AC y batería (6×AA NiMH)

4.1.2 Potenciostato

Es un dispositivo electrónico que consta de un sistema de tres electrodos y se utiliza para realizar una amplia gama de ensayos electroquímicos. Para este caso particular se utiliza un electrodo de referencia de calomelano, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo correspondiente a un acero ASTM A36 dentro de un portaelectrodo rotatorio. En este caso se trabaja con el modelo 1000C Series Multi-Potentiostat CH Instruments.

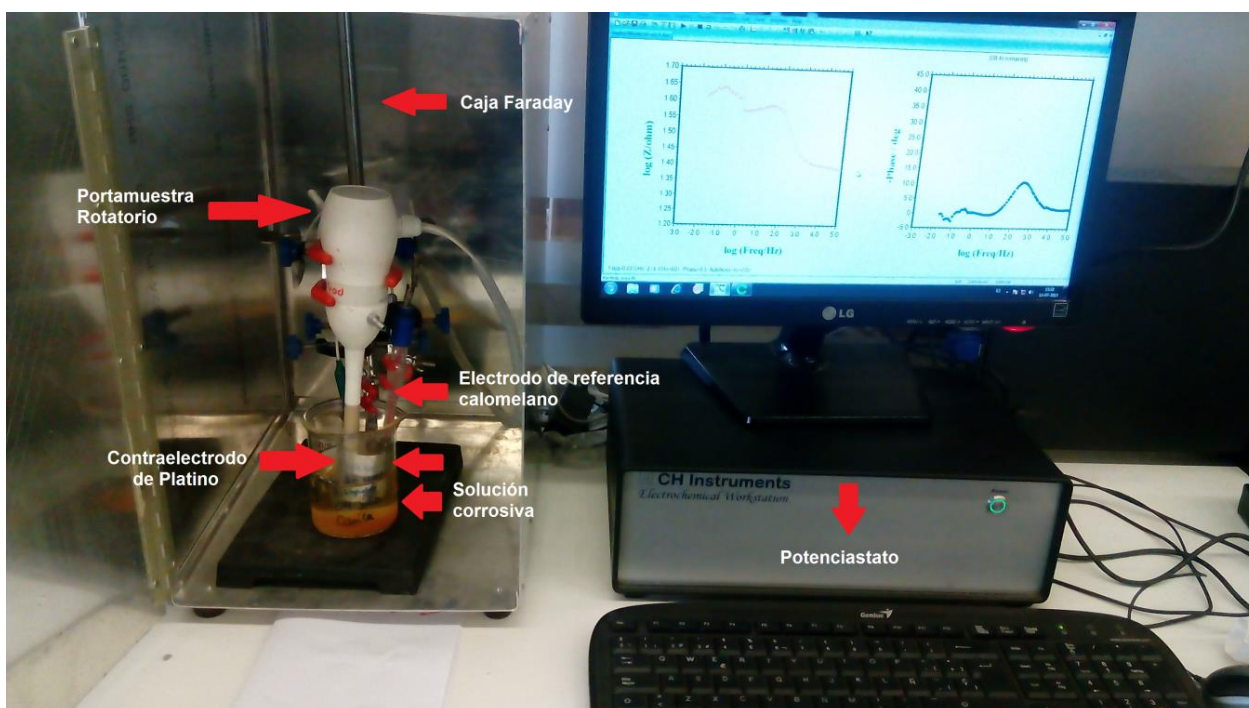


Figura 4.2. Sistema para medición de un potenciostato 1000C Series Multi-Potentiostat.

Tabla 4.2. Características técnicas Potenciostato 1000C Series Multi-Potentiostat.

Marca	CH Instruments
Modelo	1000C
Rango de potencial	± 10 [V]
Exactitud potencial aplicado	± 1 [mV], $\pm 0.01\%$ de escala
Tiempo de subida	< 2 [μ s]
Ruido de potencial aplicado	< 10 [μ V] rms
Ruido de potencial de control	< 10 [μ V]
Voltaje de cumplimiento	± 12 [V]
Rango común (cada canal)	10 [mA]

Electrodo de referencia de impedancia de entrada	1x10 ¹² [Ohm]
Escala de sensibilidad	1x10 ⁻⁹ -0.001 A/V en 7 rangos
Resolución mínima de corriente	0.0015% del rango típico, mínimo 0.3 [pA]
Corriente de polarización de entrada	<50 [pA]
Actualización de forma de onda	5 [MHz] @16-bit
Adquisición rápida de datos	Hasta 1[MHz] @16-bit
Rango de escaneo CV y LSV	• 0.000001 a 5000 [V/s] (escaneo secuencial) • 0.000001 a 25 [V/s] (escaneo simultáneo de 8 canales) • Incremento de potencial durante escaneo: 0.1[mV] @1,000 [V/s]
Amplitud pulso CC y CA	0.0001 a 1000 [s]
Intervalos de muestra CA y CC	• 1e-6 a 50 [s] (paso secuencial) • 8e-5 a 50 [s] (pasos simultáneos en 8 canales)
Amplitud pulso DPV y NPV	0.001 a 10 [s]
Frecuencia SWV	• 1 [Hz] a 100[KHz] (escaneo secuencial) • 1 a 3125 [Hz] (escaneo simultáneo de 8 canales)
Frecuencia ACV	• 1 a 10000 [Hz] (escaneo secuencial) • 1 a 312 [Hz] (escaneo simultáneo de 8 canales)
Frecuencia SHACV	• 1 a 5000 [Hz] (escaneo secuencial) • 1 a 250 [Hz] (escaneo simultáneo de 8 canales)
Frecuencia FTACV	• 0.1 a 50[Hz] (escaneo secuencial) • 0.1 a 34 [Hz] (escaneo simultáneo de 8 canales)
Intervalos de muestra i-t	• 1e-6 a 100 [s] (escaneo secuencial) • 8e-5 a 100 [s] (escaneo simultáneo en 8 canales)
Longitud máxima de datos	128K-4096K
Dimensiones chasis	14.25''(W) x 9.25''(D) x 4.75''(H)

4.1.3 Electrodo de referencia de calomelano

Conocido también como SCE por su sigla en inglés, está basado en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio, que además está conectado iónicamente con una disolución acuosa saturada de cloruro de potasio, lo que se logra por medio de una porcelana porosa que actúa como puente salino, tal como el que se presenta en la Fig. 4.3 [34].

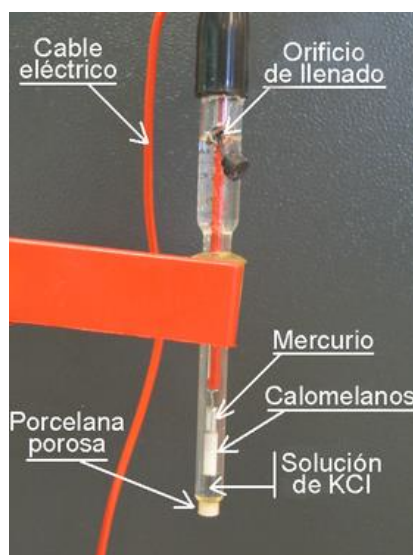


Figura 4.3. Partes de un electrodo de calomelano.

4.1.4 Contraelectrodo de Platino

El flujo de corriente eléctrica circuló entre el electrodo de trabajo (ET), que en este caso correspondió al material metálico en estudio, y un contraelectrodo (CE), que en general, corresponde a un material inerte, y en este estudio una malla de platino de gran área, como la presentada en la Fig. 4.4 [35].



Figura 4.4. Contraelectrodo de Platino

4.1.5 Portaelectrodo rotatorio

El uso de un portaelectrodo rotatorio permitió montar las muestras del electrodo de trabajo en su parte inferior y hacerlas girar al ser sumergida en una solución. En este caso se utilizó un electrodo rotante (Origa Trod) como el que se muestra en la Fig. 4.5, que estaba conectado al computador, permitiendo regular su velocidad de rotación, que se fijó en 500 rpm.



Figura 4.5. Portaelectrodo rotatorio Origa Trod

Camila Pickert Álvarez

Tabla 4.3. Características técnicas portaelectrodo rotatorio Origa Trod.

Rotación	0 a 10.000 [RPM]
Diámetro máximo	5.6 [cm]
Largo total	24 [cm]
Peso	0.325 [kg]
Temperatura de Trabajo	5 a 40 [°C]
Humedad relativa	20 a 80%
Conexiones	6-pin mini DIN, motor servo-controlado BNC-electrodo
Energía	• 90 a 264 [Vac] • 47 a 63 [Hz] • 30 [VA]

4.1.6 Caja Faraday

En el interior de la caja de Faraday, se colocó la celda electroquímica con los electrodos previamente mencionados, con el fin de mantener el campo electromagnético en equilibrio, anulando el efecto de los campos externos asociados a otros equipamientos presentes en el laboratorio. En la Fig. 4.6 se muestran a modo de ejemplo cajas Faraday, tal como las usadas en la presente memoria.

**Figura 4.6.** Caja Faraday de distintas medidas.**Tabla 4.4.** Dimensiones Caja Faraday.

Largo	36 cm
Ancho	26 cm
Alto	45 Cm

4.1.6 Phmetro

El pHmetro es un dispositivo electrónico capaz de medir acidez o basicidad de una solución en un rango de pH entre 0 y 14. Su utilización fue necesaria cada vez que se hicieron mediciones electroquímicas. En este caso se utilizó uno tal como el mostrado en la Fig. 4.7 modelo pH21 Hanna Instruments.



Figura 4.7. pHímetro pH21 Hanna Instruments.

Tabla 4.5. Características técnicas pHímetro pH21 Hanna Instruments.

Rango pH	0.00 a 14.00
Rango ORP	±1999 [mV]
Rango Temperatura	0.0 a 100.0 [°C]
Resolución pH	0.01
Resolución ORP1 [mV]	1 [mV]
Resolución Temperatura	0.1 [°C]
Precisión pH @20°C	±0.02
Precisión ORP @20°C	±2 [mV]
Precisión Temperatura @20°C	±1
Calibración pH	Automática 1 o 2 puntos
Compensación Temperatura	Automática o manual
Electrodo de pH	HI 1110B
Electrodo Temperatura	HI 7662 (opcional)
Energía	Adaptador 12 [Vdc] (incluido)
Ambiente	0 a 50 [°C] HR 95% max
Dimensiones	230x170x75 [mm]
Peso	500 [mg]

4.1.7 Filtros

Como fue mencionado previamente, en la presente memoria se utilizó agua de mar de las costas de Valparaíso, por lo que fue necesario remover cualquier microorganismo o partícula que pudiera contaminar la solución, ya que estas variables no son estudio de la presente memoria. Para filtrar se utilizaron Sterile Syringe Filters de EDLAB de 0.22 μm .



Figura 4.8. Filtros EDLAB de 0.22 μm .

Tabla 4.6. Características filtros EDLAB .

Materiales de Construcción	
Material de filtro	MCE (verde)/ NYL (morado)/ PTFE hifrofilico (naranja)/PTFE hidrofóbico (amarillo)/PVDF hidrofóbico(rojo)/PES (azul)/PP (blanco)/GF(negro) *PP y GF opcionales para pre-filtrado
Soporte y drenaje	PP
Tecnología de sellado	Sobremoldeo
Dimensiones	
Diámetro exterior	34.8 mm
Largo	26.4 mm
Conexiones internas/externas	
Interna	Luer Lock Hembra
Externa	Luer Slip Macho
Área de Filtración	$\geq 4.9 \text{ cm}^2$
Volumen de retención	$\leq 250 \mu\text{L}$
Rangos de remoción, μm	0.22, 0.45, 1.0, 3.0, 5.0
Temperatura de operación máxima	60°C/140°F
Presión de operación máxima (@23°C)	10 ar

4.1.8 Termómetro

Uno de los factores que se analizó en esta memoria fue procurar mantener la temperatura relativamente constante en todas las soluciones medidas. Para lo cual, se utilizó un termómetro tal como el que se muestra en la **Figura 4.9**.



Figura 4.9. Perfil del Termómetro utilizado.

Tabla 4.7. Características técnicas termómetro.

Precisión	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
Rango de temperatura	-50°C a $+150^{\circ}\text{C}$
Resolución	0.1°C
Auto power off. Data hold	
Replacement battery ITBAT3	

4.1.9 Coaltar Epoxy

Esta resina es frecuentemente usada como recubrimiento anticorrosivo en las distintas estructuras portuarias, petrolíferas y barcos, es decir, cualquier metal que esté inmerso en el mar, tal como los pilotes portuarios, los cuales están recubiertos con esta resina en la zona splash específicamente. Se caracteriza por su intenso color negro y ser un sistema protector formulado en base a resina epóxica, brea refinada especial y curante en base amin (ver Fig. 4.10). Producto de alto contenido de sólidos en volumen,

sobresaliente impermeabilidad y gran rapidez de fraguado. En la presente memoria las probetas que se pintaron con coaltar epoxy para simular esta protección son las 3,4,7,8,9 y 10.



Figura 4.10. Resina Coaltar Epoxy Sherwin Williams.

Tabla 4.8. Características técnicas de coaltar epoxy.

Terminación	Satinado
Color	Negro
Sólidos por volumen	82±2% mezclado
Sólidos por peso	88±2% mezclado
Proporción mezcla	1A-1B en volumen
Espesor película húmeda	12.2-12.4 mils
Espesor película seca	10.0-20.0 mils
Rendimiento teórico	12.3-6.2 m ² /gal aprox.
Tiempo de secado al tacto	8 horas
Tiempo de secado para manipulación	20 horas
Repintado	Mín 12 horas- máx 36 horas
Curado	7 días
Vida útil de mezcla	12 horas a 20°C (a mayor temperatura, se reduce)
Vida útil en stock	18 meses sin abrir envase componente A y B
Almacenamiento	Recinto seco y ventilado con temperatura entre 10 y 25°C
Diluyente/Limpieza	R10334D0500
Método de adherencia	ASTM D4541
Resultado adherencia	20 kg/cm ²
Método de Flexibilidad	ASTM D522
Resultado de Flexibilidad	10%
Método Resistencia al impacto directo	ASTM D2798
Resultado Resistencia al impacto directo	10 lb/pulg

4.1.10 Tela de Lino

El lino se refiere a un tejido natural hecho de las fibras más largas de la planta de lino. Dentro de las propiedades del lino, se incluye la durabilidad y resistencia a la abrasión (ver Fig. 4.11). Dispone de un factor de resistencia igual a dos veces la fuerza del algodón. También absorbe bien los tintes y se adapta así a diversos productos textiles manufacturados. De acuerdo al estudio realizado por Jun Chet et al [36], y se determinó que al poseer mayores propiedades de absorción que otras telas, el lino puede ser utilizado como una capa protectora en la zona intermareal que ayudará a que el electrolito siempre rodee la zona, evitando la ciclicidad seco-húmedo. En este trabajo se evaluó el efecto de emplear un lino sobre las probetas pintadas en la eficiencia de protección.



Figura 4.11. Tela de lino.

4.2 Técnicas de caracterización

A continuación, se presenta una breve reseña de las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo experimental de la presente memoria [37].

4.2.1 Ensayos electroquímicos

La realización de los ensayos electroquímicos, se realizaron cada 1,7,14,21 y 28 días de exposición con el medio corrosivo. Los ensayos realizados en la presente memoria, corresponden a curvas de potencial abierto y ensayos de impedancia. Para su realización se utilizó un sistema formado por un potencióstato con electrodo de referencia de

calomelano y contraelectrodo de platino, aislados dentro de una caja Faraday para la reducción de ruidos externos en la medición, el software utilizado para la toma de datos fue el EC Lab.

Existen diversos métodos gráficos para representar EIS, sin embargo, para efectos de la presente memoria, los diagramas utilizados, son los de Bode, uno de Frecuencia (f) en Hz versus Módulo de Z ($|Z|$) en $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ y el otro corresponde al de Frecuencia (f) en Hz versus ángulo de fase (Φ) en grados., para lo cual, primero se requiere de un gráfico OCP, el que determina un E_{corr} de equilibrio, el que se ingresa como valor inicial utilizado para un posterior análisis EIS. Al realizar este tipo de gráficas en función del tiempo, se puede extrapolar su comportamiento futuro.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM por su sigla en inglés)

Al poseer un análisis cuantitativo sobre el comportamiento de las probetas metálicas en función del tiempo, es requerida la caracterización superficial de cada una de ellas para tener un mayor entendimiento de lo que en ellas sucede, este tipo de análisis, nos entrega micrografías superficiales de las probetas y la cantidad de elementos encontrados sobre ellas, lo que complementa los resultados de los análisis electroquímicos. Con la ayuda de un equipo SEM LEO 1420VP se analizaron cada una de las probetas y sus respectivos duplicados. La imagen se obtuvo rastreando la superficie de la muestra con un haz electrónico. Este haz de electrones incidió sobre la muestra e interactuó con los átomos de dicha muestra, gracias a esto se generaron señales que fueron captadas por alguno de los detectores del microscopio.

4.2.3 Difracción de rayos X (XRD por su sigla en inglés)

Al finalizar el análisis SEM, este nos entrega los distintos elementos asociados a la muestra, pero no, los compuestos formados, esto, es fundamental para entender la corrosión metálica de la probeta, y sus propiedades, ya que, en este instrumento, se analizan muestras sólidas para determinar la estructura cristalina asociada, es decir, el

ordenamiento de los átomos en el espacio, lo que permite asociar los compuestos formados a las distintas reacciones que ocurren dentro de la muestra. Con la ayuda de un difractómetro y el software Xpert High Score, se determinaron los distintos patrones asociados para cada probeta, en donde cada pick de la curva se asoció a diferentes compuestos.

4.3 Procedimiento Experimental

Para caracterizar la zona intermareal en el laboratorio, se cortan probetas de acero A36, que según norma ASTM A252, la cual rige la composición de pilotes portuarios, cumple con los requisitos en cuanto a las propiedades químicas, no así al de las propiedades mecánicas, por lo que esta memoria no cubre pruebas mecánicas sobre las probetas.

4.3.1 Probetas

Las probetas fueron fabricadas utilizando un acero al carbono A36 a partir de una barra de 2 m de largo y 3/8" de diámetro y se obtuvieron probetas de 8 mm de diámetro y 5mm de largo cada una. Luego, las probetas fueron sometidas a distintos medios corrosivos y algunas de ellas se recubrieron, obteniéndose los siguientes sistemas (ver Fig.4.12):

- 1) Probetas desnudas en agua de mar filtrada
- 2) Probetas desnudas en solución 3.5% p/V NaCl
- 3) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy en agua de mar filtrada
- 4) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy en solución 3.5% p/V NaCl
- 5) Probetas desnudas en agua de mar filtrada con inyección de oxígeno
- 6) Probetas desnudas en solución 3.5% p/V NaCl con inyección de oxígeno
- 7) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy en agua de mar filtrada con inyección de oxígeno
- 8) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy en solución 3.5% p/V NaCl con inyección de oxígeno

- 9) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy y lino en agua de mar filtrada con inyección de oxígeno
- 10) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy y lino en solución 3.5% p/V NaCl con inyección de oxígeno
- 11) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy y lino en agua de mar filtrada
- 12) Probetas con recubrimiento coaltar epoxy y lino en solución 3.5% p/V NaCl

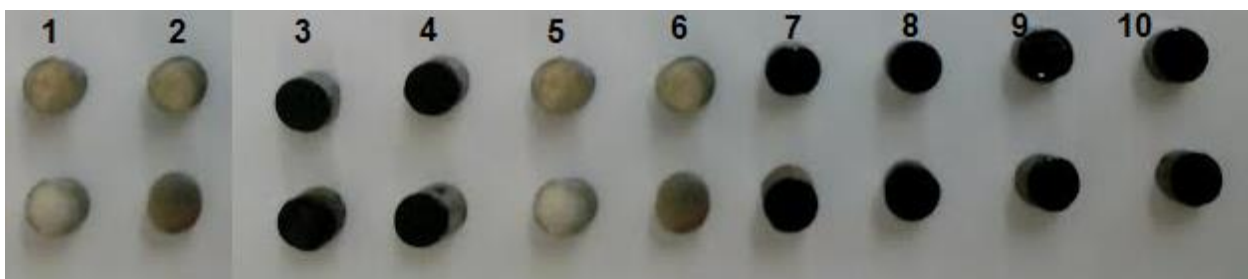


Figura 4.12. Vista superior de algunas de las probetas y sus respectivos duplicados.

Cada par de probetas se somete a dos medios diferentes, con su respectivo duplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados, éstos se mencionan a continuación:

4.3.2 Solución agua de mar

Una de las soluciones más difíciles de replicar en laboratorio es el agua de mar debido a la gran cantidad de compuestos y sales que esta posee, la que además varía dependiendo de la locación geográfica en la que nos encontremos. Una aproximación realista de la composición de agua de mar es la que se muestra en el esquema presentado en la Fig. 4.13. Pese a que la norma ASTM D1141 [38] rige la preparación de agua de mar simulada en laboratorio, se prefirió trabajar con agua de mar obtenida de las costas de Valparaíso filtrada, para eliminar cualquier tipo de impureza que pueda afectar posteriormente en el proceso de medición. Las probetas 1, 3, 5, 7 y 9 se expusieron a este medio.

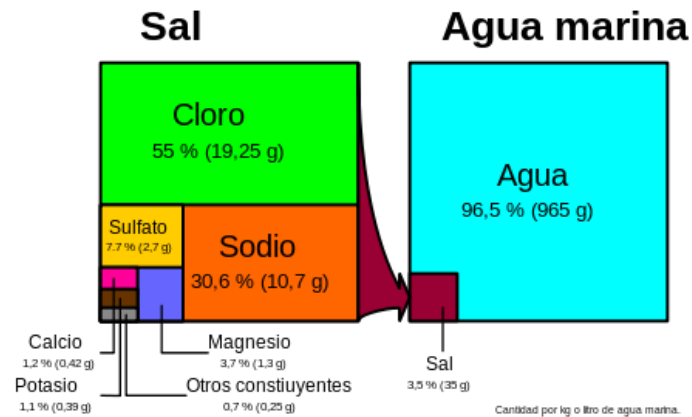


Figura 4.13. Composición química del agua de mar.

4.3.3 Solución 3.5% NaCl

Uno de los factores que se estudió en este trabajo fue el efecto corrosivo que provoca el ión cloruro. Por esto, se elaboró una solución de 3.5% p/V de NaCl, concentración cercana a la realidad de las costas del país, como se indica en la Figura 4.14. Las probetas 2, 4, 6, 8 y 10 se expusieron a este medio.

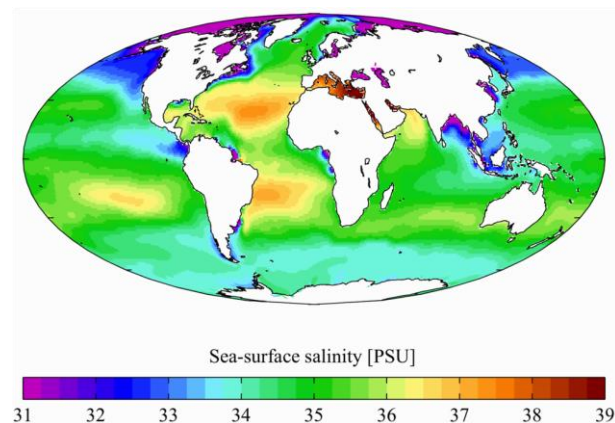


Figura 4.14. Salinidad Media anual superficial para los océanos en PSU².

²PSU: Unidades prácticas de salinidad, 1 PSU=1 gramo de sal por litro de solución
Camila Pickert Álvarez

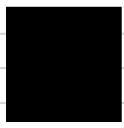
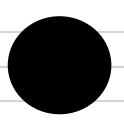
CAPITULO 5. RESULTADOS

5.1 Resultados electroquímicos

Como se mencionó previamente, a través de técnicas electroquímicas fue posible estimar el E_{corr} y V_{corr} de cada sistema. Cabe señalar que, al mantener la velocidad de rotación constante a 500 rpm, la reacción catódica asociada a la reacción de reducción de O_2 , permitió mantener controlado el efecto atribuido al transporte de masa durante el desarrollo del proceso de corrosión. Por lo que, las variaciones de la V_{corr} podrían ser asociadas principalmente a la reacción anódica, que es este caso correspondió a la reacción de disolución del hierro, por ser el elemento principal del acero, sin embargo, esto no implica que otras reacciones anódicas también ocurran en paralelo, pero influenciarán en menor proporción el proceso de corrosión.

5.1.1 Resultados de E_{corr}

Tabla 5.1. Variación del potencial de corrosión

Acero	Forma		Tipo de Solución	Día 1	Día 7	Día 14	Día 21	Día 28
Desnudo		1	Agua de mar s/O ₂	-0,5676	-0,6395	-0,6212	-0,6511	-0,6338
		2	Sol. Simulada s/O ₂	-0,521	-0,599	-0,678	-0,685	-0,674
		5	Agua de mar c/O ₂	-0,6011	-0,6123	-0,6124	-0,6235	-0,6498
		6	Sol. Simulada c/O ₂	-0,5027	-0,6067	-0,5318	-0,614	-0,614
Coal tar Epoxy		3	Agua de mar s/O ₂	-0,6238	-0,6589	-0,609	-0,6119	-0,6141
		4	Sol. Simulada s/O ₂	-0,6027	-0,6293	-0,5754	-0,6148	-0,601
		7	Agua de mar c/O ₂	-0,6426	-0,6162	-0,6062	-0,6603	-0,684
		8	Sol. Simulada c/O ₂	-0,6008	-0,6301	-0,6209	-0,6091	-0,643
Coal tar Epoxy+ Lino		11	Agua de mar s/O ₂	-0,553	-0,562	-0,5692	-0,5882	-0,5867
		12	Sol. Simulada s/O ₂	-0,5641	-0,5781	-0,5671	-0,5435	-0,5678
		9	Agua de mar c/O ₂	-0,5763	-0,585	-0,6031	-0,6063	-0,6183
		10	Sol. Simulada c/O ₂	-0,548	-0,5503	-0,5623	-0,5089	-0,611

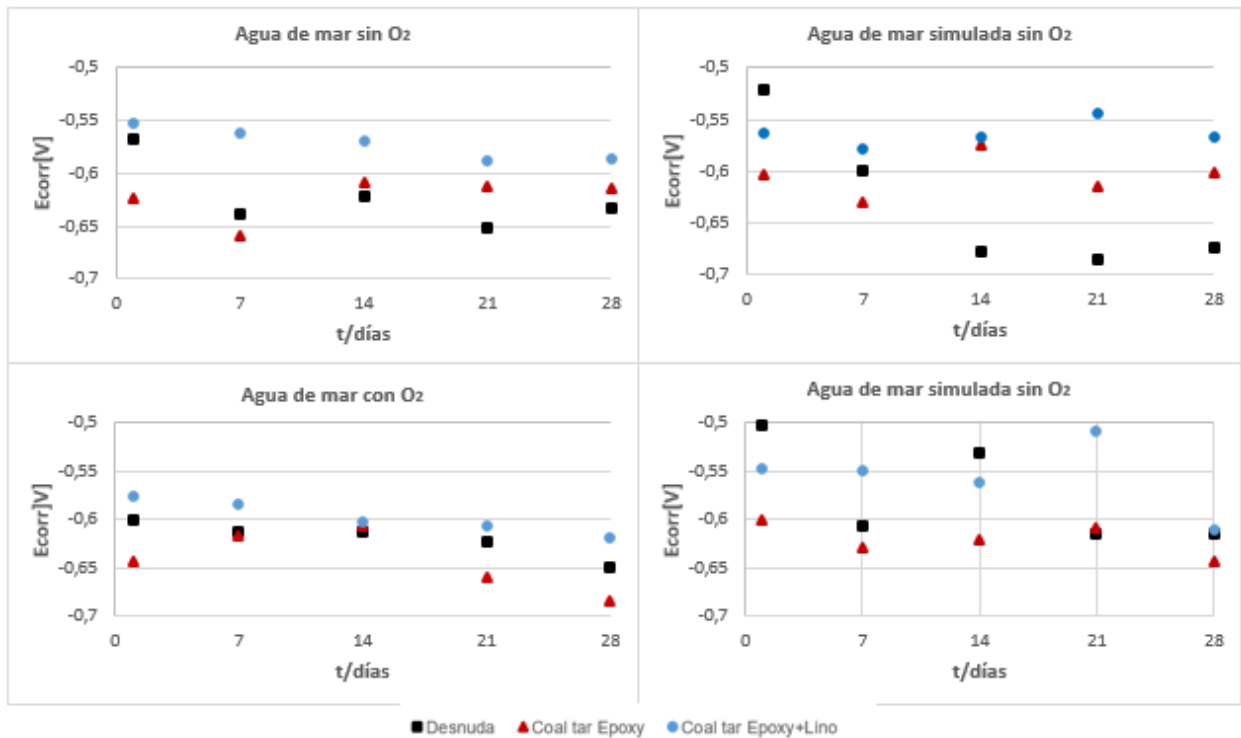


Figura 5.1. Variabilidad de E_{corr} para cada grupo de probetas durante el mes de exposición

En la Tabla 5.1 se muestra la variación de E_{corr} , obtenidos a partir de las curvas de OCP realizadas a diferentes tiempos de exposición. Como se aprecia, la gran mayoría de los sistemas no mostraron fluctuaciones significativas en el E_{corr} luego de casi un mes de exposición, lo que podría indicar que el proceso de corrosión en estos sistemas es termodinámicamente estable. Esto debido a que la energía libre de Gibbs o entalpía libre de un sistema se define según:

$$\Delta G_{ox} = -nF\Delta E$$

En donde n , son los electrones asociados a la reacción de oxidación del acero, el cual es un valor constante durante la reacción según $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$, de igual manera la constante de Faraday F posee un valor de 96500 [C], entonces, la diferencia de potencial de cada una de las mediciones durante el mes de exposición es mínima, tendiendo a cero en muchos de los casos, lo que determinaría que el sistema es termodinámicamente estable ($\Delta G_{ox} = 0$), en aquellos casos en que $\Delta G_{ox} < 0$ implica que el proceso corrosivo

ocurre espontáneamente y que para que este sistema logre el equilibrio, requerirá un mayor tiempo de medición de potencial de corrosión, para que así $\Delta E \rightarrow 0$.

Por su parte, en los sistemas tal como las probetas desnudas en agua de mar y solución simulada, los valores del E_{corr} fueron levemente desplazado hacia valores más negativos, lo que se puede observar claramente en la gráfica, en donde los círculos hacen referencia a todas las probetas desnudas expuestas en el electrolito y toman lugar en valores más electronegativos comparados con el resto de las probetas. Al realizar un análisis en función de un diagrama de Evans, se puede observar, que en este caso al mantener constante la velocidad de rotación del electrodo durante las mediciones, la reacción catódica asociada la reacción de reducción del oxígeno también permanece constante, por lo que la reacción anódica dominará la tendencia del sistema, entonces para aquellas probetas con valores de E_{corr} más electronegativos, indicaron una mayor densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) implicando una menor resistencia a la polarización (R_p) del metal, lo que finalmente se traduce a mayores velocidades de corrosión (V_{corr}) para casos como la probeta 1,2 y 5, caso contrario son aquellas probetas recubiertas doblemente con coal tar epoxy y lino (9,10,11 y 12) que muestran valores de E_{corr} más electropositivos, lo que indicaría una mayor resistencia a la polarización del acero.

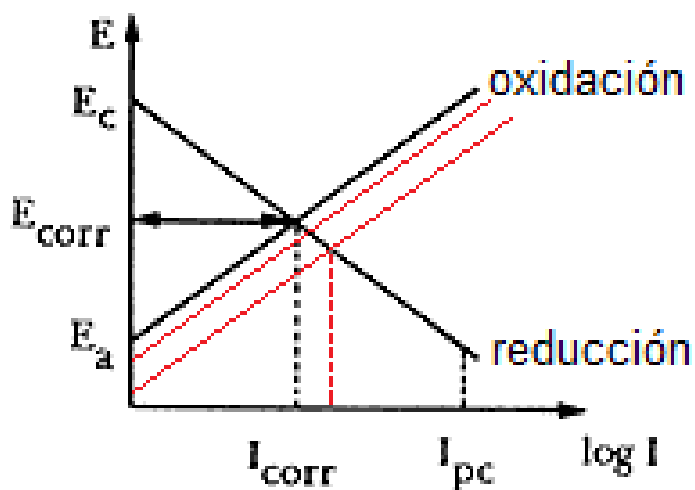


Figura 5.2. Diagrama cualitativo de Evans para procesos de corrosión electroquímica

Según norma NACE referente a la protección de aceros sumergidos en agua de mar se define un rango de $[-0,77V, -0,96V]_{Hg_2Cl_2}$ como potenciales de corrosión típicos, por lo tanto todos las probetas al encontrarse bajo este rango, se asumen fuera de un rango riesgoso, esto debido al poco tiempo de exposición de todas ellas, lo que se podría comparar con los valores asociados al reporte técnico para pilotes de muelle de punta Totoralillo en el Anexo D asociado a reporte de mediciones electroquímicas de potencial en las distintas zonas de los pilotes después de 6 años de exposición.

5.1.2 Resultados EIS

La Fig. 5.3 muestra de los resultados obtenidos desde las mediciones de EIS como graficadas de Bode, en este caso en particular se muestra a modo de ejemplo la respuesta del acero desnudo expuesto en agua de mar que en el presente trabajo se llamó Probeta 1, a través de dos gráficas que en su conjunto componen los diagramas de Bode. Por una parte, la variación del módulo de la impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia (f) y la variación de la fase de la impedancia Φ en función de la frecuencia. Como se aprecia en la Fig. 5.3, el módulo de impedancia muestra un comportamiento asintótico en la zona de altas frecuencias (AF) que permite estimar el valor de la resistencia del electrolito (R_e) en la interface aleación metálica/solución, los cuales no mostraron diferencias significativas, ya que, las soluciones en estudio solo se trataron de medios marino real y simulado, excepto en los casos en que ocurrió un proceso de evaporación por no haber controlado adecuadamente la temperatura del ensayo. Luego se aprecia un comportamiento lineal en la región de medias frecuencias (MF) asociado a la posible formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica, cuyas diferencias podrían ser asociadas a la estabilidad de los productos de corrosión formados sobre las superficies metálicas, los que, a tiempos de exposición dados podrían ofrecer cierto grado de protección, pero posteriormente disolverse, dejando descubierta la superficie metálica. En la zona de bajas frecuencias (BF) se observa en la gran mayoría de los casos un comportamiento asintótico bien definido, el cual, permitió estimar el valor de la sumatoria de las resistencias involucradas, que, en este caso, puede ser la R_e , resistencia de un film protector (R_f), resistencia de un óxido (R_{ox}), etc., se denominó

resistencia a la polarización (R_p), que fue utilizada para estimar el valor de V_{corr} . Por otra parte, la variación de la fase en función de la frecuencia mostró una constante de tiempo en el rango de MF, revelando valores cercanos a 50° y desplazamientos de la frecuencia característica en función del tiempo de exposición. Adicionalmente, el ángulo de la fase mostró valores cercanos a 0° tanto a BF como AF, lo que confirmaría la dinámica comentada anteriormente relacionada con el compromiso entre las velocidades de formación y disolución de los productos de corrosión formados sobre el metal. Todos los resultados EIS representados como diagramas de Bode se muestran en el ANEXO A) Resultados Electroquímicos.

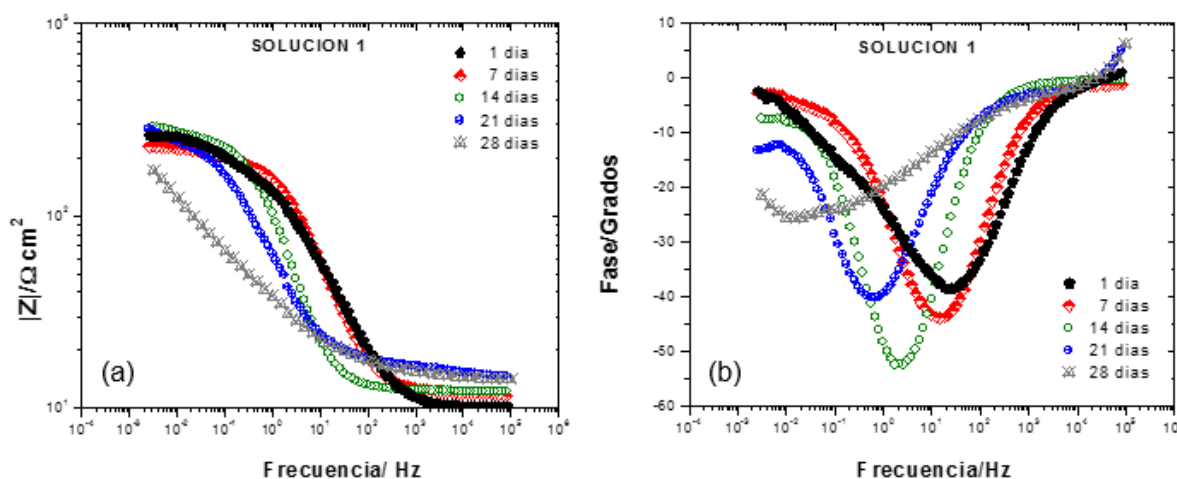


Figura 5.3. Diagramas de Bode del acero desnudo expuesto a agua de mar

5.1.2 Velocidades de corrosión

La estimación de la V_{corr} fue realizada mediante método electroquímico definido en 3.4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los valores de V_{corr} para las probetas desnudas, tal como la 1 y 2 fueron cercanos a los 1000 [$\mu\text{m/año}$] y los valores más bajos de V_{corr} fueron para las probetas 9,10,11 y 12, las que fueron recubiertas con coal tar epoxy+lino, alcanzando valores promedios de 600 [$\mu\text{m/years}$]. Para el resto de las probetas se estimaron valores entre estos dos valores, los que además no variaron significativamente en función del tiempo de inmersión, tal como se puede observar en la

Tabla 5.2. Cabe señalar que en aquellas probetas en donde se inyectó O_2 no se observaron valores muy diferentes a sus símiles sin inyección.

Tabla 5.2. Velocidades de corrosión [$\mu\text{m}/\text{año}$]

	Día 1	Día 7	Día 14	Día 21	Día 28
Solución 1	1161	1310	1034	1089	1761
Solución 2	1072	1476	888	806	922
Solución 3	737	583	650	657	911
Solución 4	502	778	751	880	958
Solución 5	1027	1381	1168	1247	2401
Solución 6	1494	928	781	662	951
Solución 7	423	649,6	683	437	525
Solución 8	650	1149	1209	1117	1370
Solución 9	537	283	440	586	534
Solución 10	475	577	369	679	555
Solución 11	608	628	891	1052	1282
Solución 12	487	551	553	513	610

5.1.3 Efecto ion cloruro

De los resultados expuestos, se puede concluir que para el acero A36, el ion cloruro es el agente corrosivo principal, pero adicionalmente podría existir un efecto sinérgico con algún otro componente del agua de mar real que aumenta la V_{corr} , tal como lo muestra la Fig. 5.4, donde se aprecia la variación de la V_{corr} en función del tiempo de exposición, como las probetas desnudas sin oxígeno y con oxígeno, probetas con coal tar epoxy+lino sin oxígeno, en donde la V_{corr} asociada al resto de las sales se hace mayor a mayores tiempos, este efecto se podría atribuir principalmente al ion de sulfato (SO_4^{2-}) el cual posee altas composiciones dentro del agua de mar y tiende a alcalinizar localmente al metal, a tiempos cortos no alcanzaría la interface metálica, y por ello este efecto se observaría a tiempos. En el caso de las probetas doblemente protegidas, este efecto no se observa debido a la barrera protectora que impide el paso de este anion, excepto en aquellas probetas sin oxígeno, en donde a partir del día 7 de medición la probeta sufrió desprendimiento de la pintura epóxica por lo cual se observaron valores elevados de V_{corr} .

Estudio de la corrosión en zona intermareal en pilotes de acero

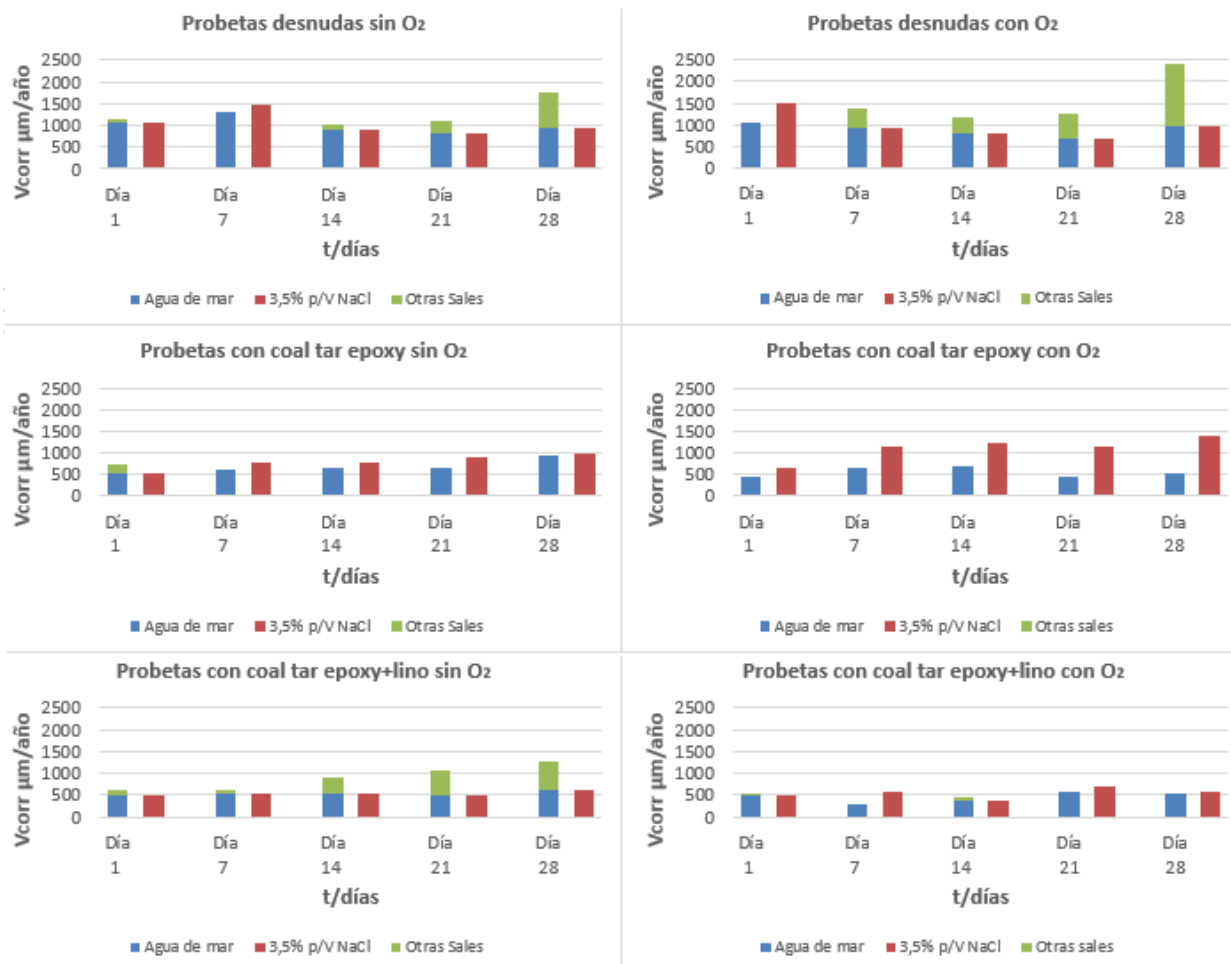


Figura 5.4. Gráficos comparativos de todas las soluciones para determinación de efecto corrosivo en ión cloruro y otras sales asociadas al agua marina.

5.1.4 Efecto coal tar epoxy

Tal como se aprecia en la Fig. 5.5, la V_{corr} para probetas recubiertas con coal tar epoxy fueron considerablemente menores que las probetas de acero desnudo expuestas en soluciones de agua de mar filtrada y simulada, lo que indicaría que el recubrimiento de coal tar epoxy mostró un efecto protector. Cabe destacar que se observó un caso excepcional en las probetas desnudas en agua de mar con oxígeno la cual podría ser asociada a problemas de adhesión del recubrimiento, que generó posteriormente un desprendimiento de la película protectora de pintura epóxica. Con estos resultados no es válido predecir un modelo predictivo de V_{corr} debido a que un mes de exposición no se considera un tiempo considerable para hacerlo. Las variabilidades de los valores de velocidades de corrosión se asociaron a la poca adhesión de los elementos de corrosión formados, es por esto que se justifica los diversos métodos protectivos asociados a los pilotes.

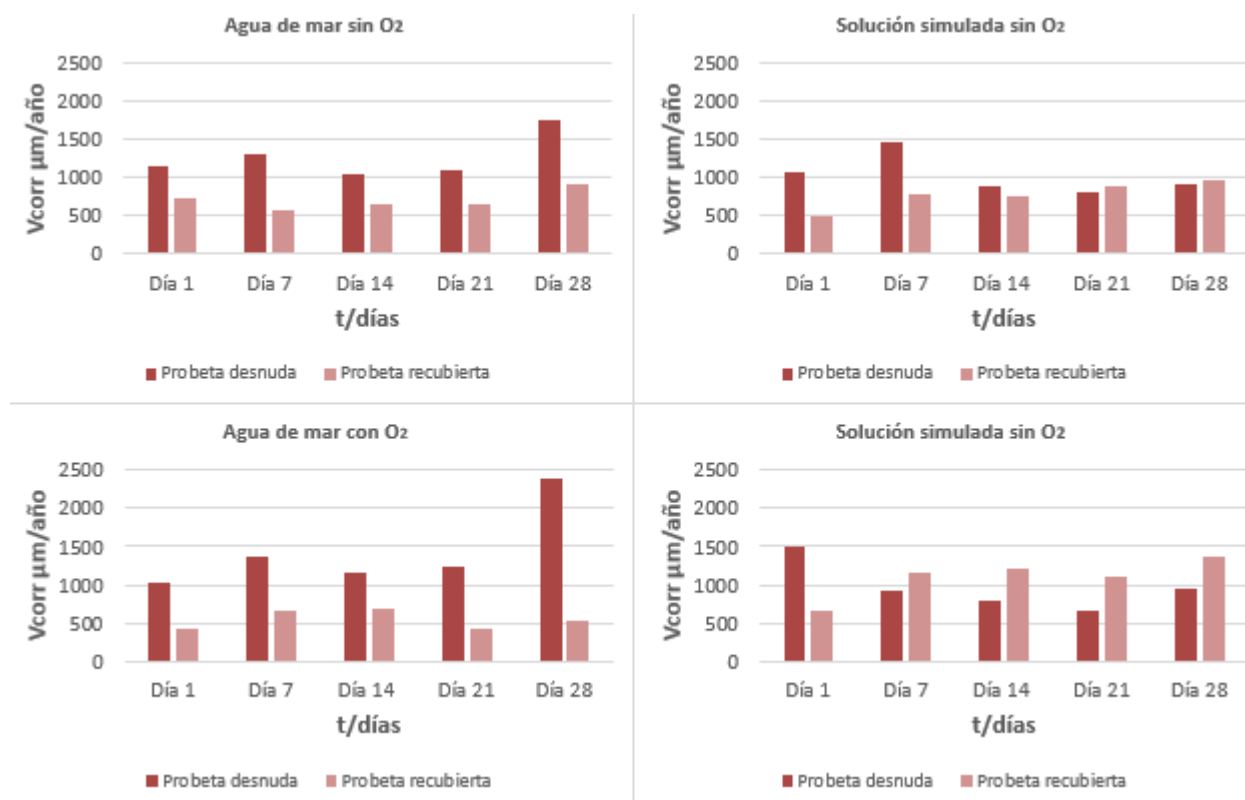


Figura 5.5. Gráficos comparativos entre probetas desnudas y recubiertas bajo las mismas condiciones.

5.1.5 Efecto Lino

En la Fig. 5.6 se presentan la comparación de las mismas probetas en su estado desnudo, recubierta con pintura de coal tar epoxy y recubierta con pintura de coal tar epoxy+lino, con y sin oxígeno en agua de mar real y simulada. Tal como se aprecia en la Fig. 5.6, la presencia del lino en el recubrimiento mostró una considerable disminución de V_{corr} , lo que permitiría sugerir un efecto adicional protector del lino en la zona intermareal, en el caso excepcional de la solución simulada sin oxígeno se asocia al desprendimiento de la pintura epóxica durante el día 7 de medición.

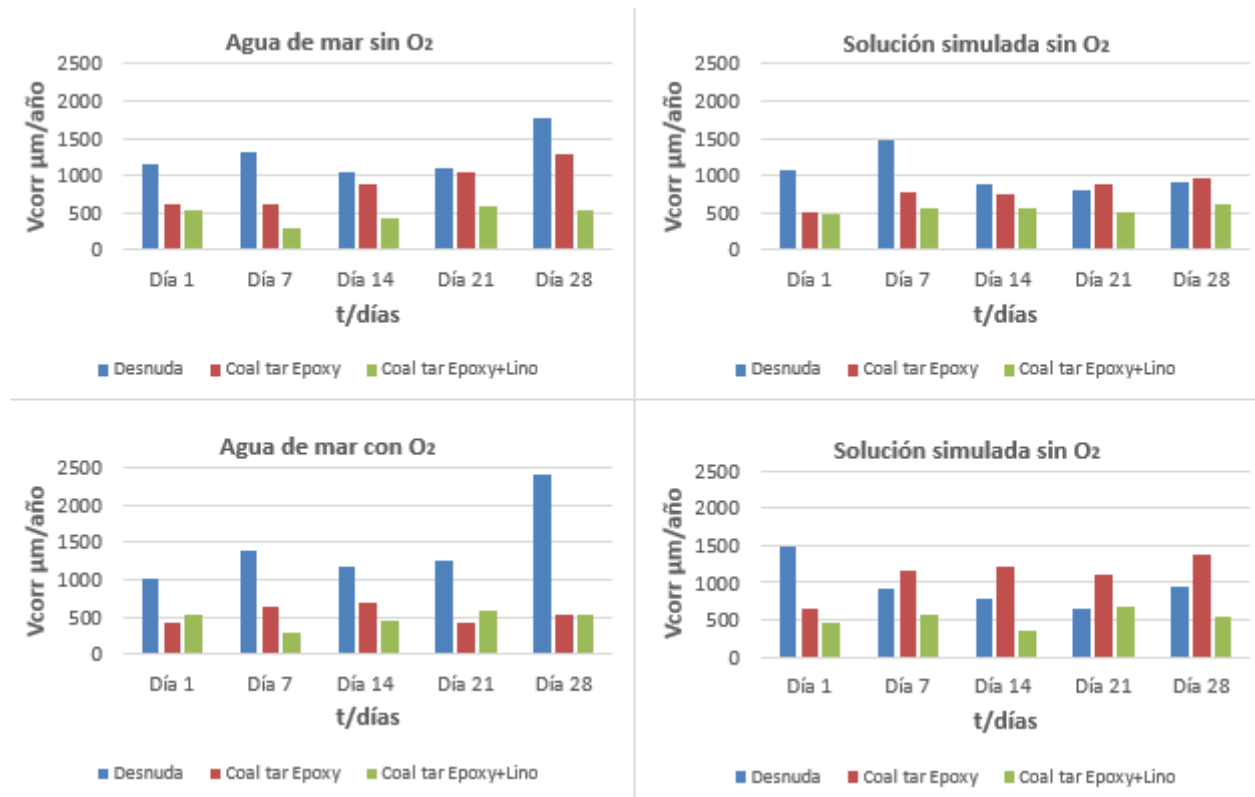


Figura 5.6. Probetas desnuda, con pintura de coal tar epoxy y con pintura más lino bajo las mismas condiciones.

5.1.6 Efecto Oxígeno

Se ha reportado una relación directa entre el contenido de O_2 en una solución y la velocidad de corrosión, lo que supondría que las soluciones con inyección de O_2 presentarían V_{corr} mayores, lo que se dio en aquellos casos en donde las probetas se sumirgieron en agua de mar real, esto debido a que a mayores concentraciones de oxígeno dentro de la solución, la reacción catódica asociada es mediante $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$, lo que implicaría una alcalinización localizada en el acero al asociarse con aniones como SO_4^{2-} y por ende mayores velocidades de corrosión. Sin embargo, en agua de mar simulada, la tendencia no muestra variaciones significativas en los sistemas con y sin oxígeno, aunque los primeros días de medición no es así, por lo general debido a la inestabilidad del sistema, estos no son considerados relevantes para demostrar la tendencia del comportamiento del metal.

Estudio de la corrosión en zona intermareal en pilotes de acero

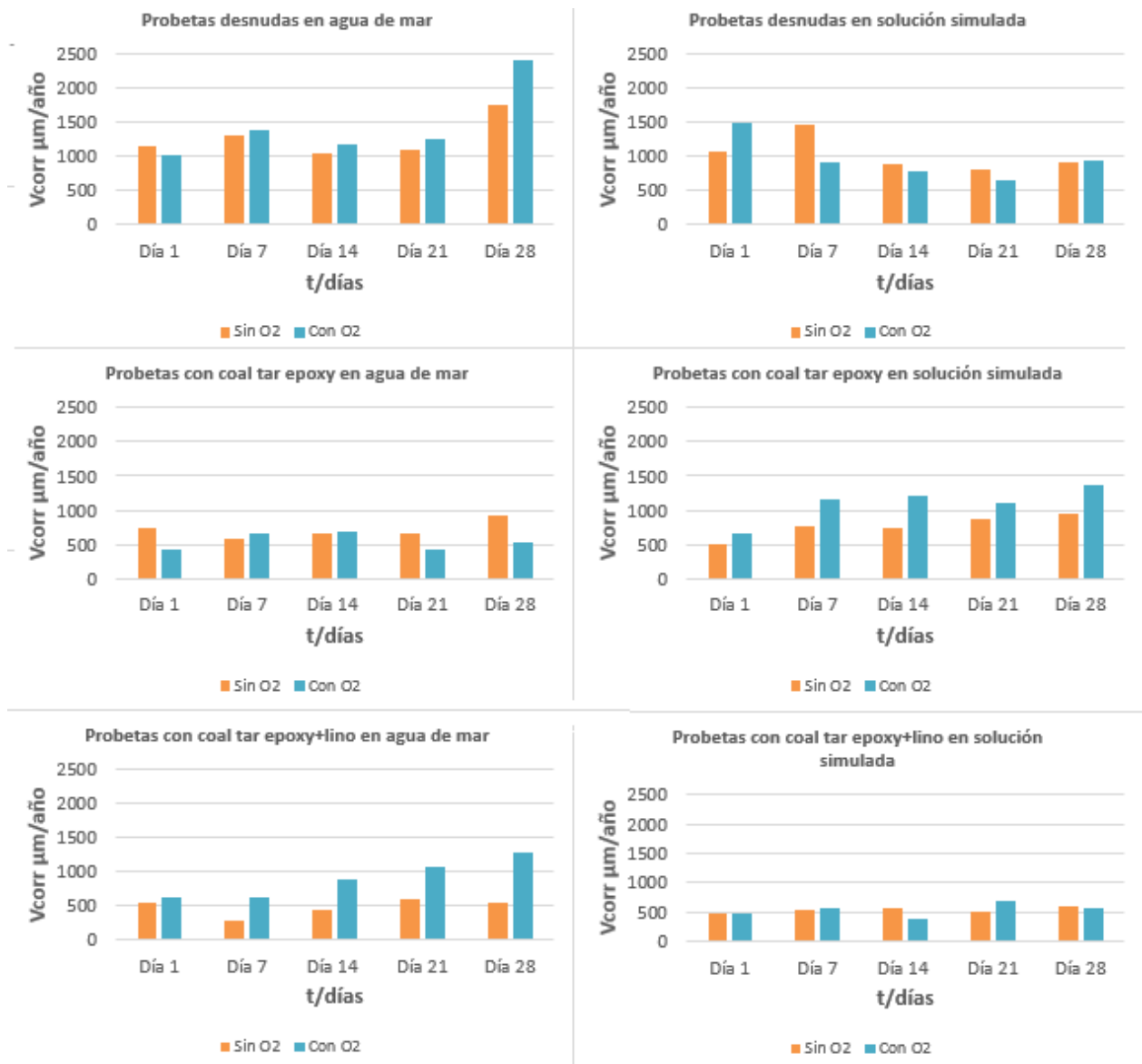


Figura 5.7. Probetas con y sin inyección de oxígeno en zona intermareal.

5.2 Resultados de Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante este método se caracterizó la superficie de las distintas probetas estudiadas, analizando tanto la morfología como la composición química de los productos de corrosión formados, los cuales mostraron una dependencia según el medio expuesto. A continuación, se presentan dos de los resultados obtenidos, uno correspondiente a la probeta desnuda y otro a la probeta recubierta con coal tar epoxy+lino, los que fueron expuestos a agua de mar real. Cabe destacar que los resultados obtenidos en los casos de agua simulada son muy similares, observándose algunas diferencias en la cantidad de elementos detectados por el análisis. La totalidad de los resultados se muestran en el Anexo B) Resultados Análisis SEM.

5.2.1 SEM Solución 1 Probeta de acero desnuda en agua de mar

Las micrografías presentadas en la Figura 5.6 presentan el efecto corrosivo observado en la probeta desnuda, revelando la formación de productos de corrosión de manera (ver Fig 5.6 a) irregular. Es necesario mencionar que se observaron zonas de diferente comportamiento, algunas de ellos sugiriendo una posible pérdida de masa y otras donde se pudieron formar distintos tipos de producto de corrosión (ver Fig. 5.5 b, c y d). En la Tabla 5.1 se muestra la variación de la composición química (en peso atómico) de todos los elementos encontrados en la superficie de la probeta. Cuando las probetas fueron expuestas a agua de mar real y simulada se determinó principalmente la presencia de Fe y O, pero además en el agua de mar real filtrada se estimó la presencia de una mayor diversidad de elementos, lo que se corroboró con un análisis de DRX, que se discutirá en la siguiente sección.

Estudio de la corrosión en zona intermareal en pilotes de acero

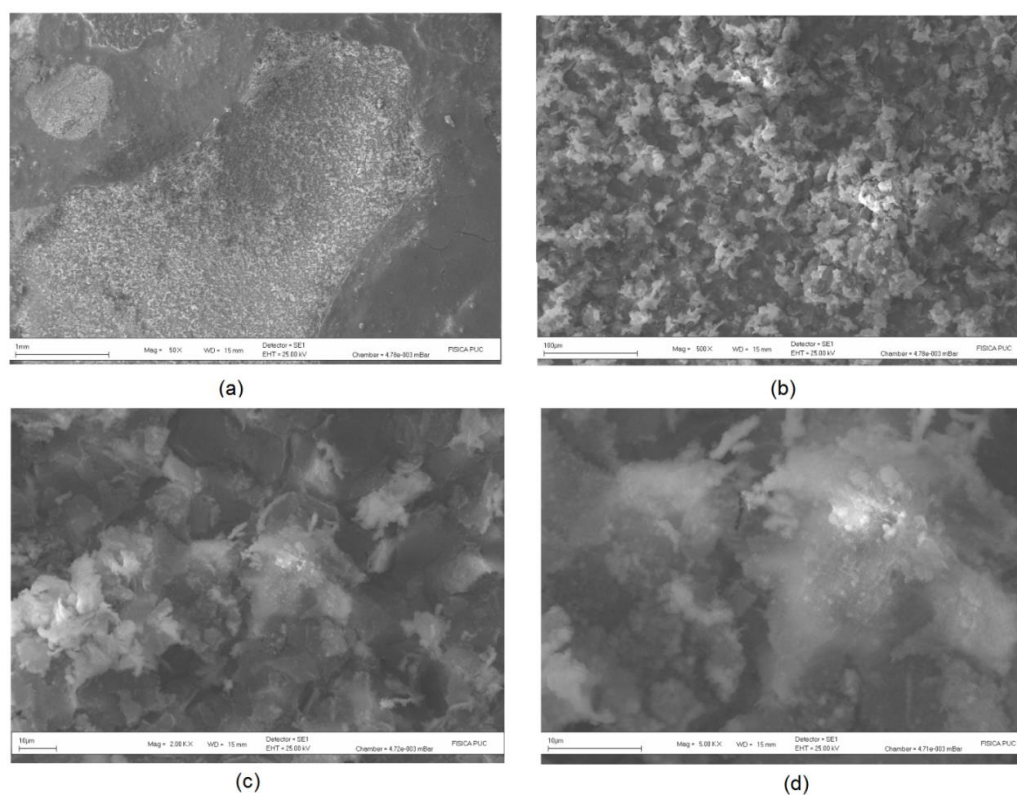


Figura 5.8. Micrografías SEM de de acero desnuda sumergida en agua de mar durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 5.1. Analisis EDX de acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.

Probeta desnuda en agua de mar		
Probeta solución 1		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	32.13	61.67
Mg	1.26	1.59
Ca	0.42	0.32
Mn	1.71	0.95
Fe	64.48	35.46

5.2.2 SEM Solución 11 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en agua de mar biofiltrada

En la Figura 5.7 se muestran imágenes SEM de la probeta de acero recubierto con coal tar epoxy+lino, apreciándose una capa oscura asociada al coal tar epoxy irregular (ver Fig. 5.7a). Cabe destacar que el método de aplicación del recubrimiento realizado para este trabajo fue realizado manualmente, lo que es evidenciado en algunas zonas que es posible observar desprendimiento y/o mala aplicación de la pintura epóxica. En la Fig. 5.7b, c y d se observaron diversos productos de tamaño más regular sobre la superficie del sistema en estudio que podría corresponder a productos depositados provenientes del medio. Adicionalmente, en la Tabla 5.3 se muestra todos los elementos encontrados en la probeta, asociados al agua de mar, observándose igualmente un elevado contenido de elementos como el Fe y el O, lo que estaría de acuerdo a la irregularidad del recubrimiento aplicado.

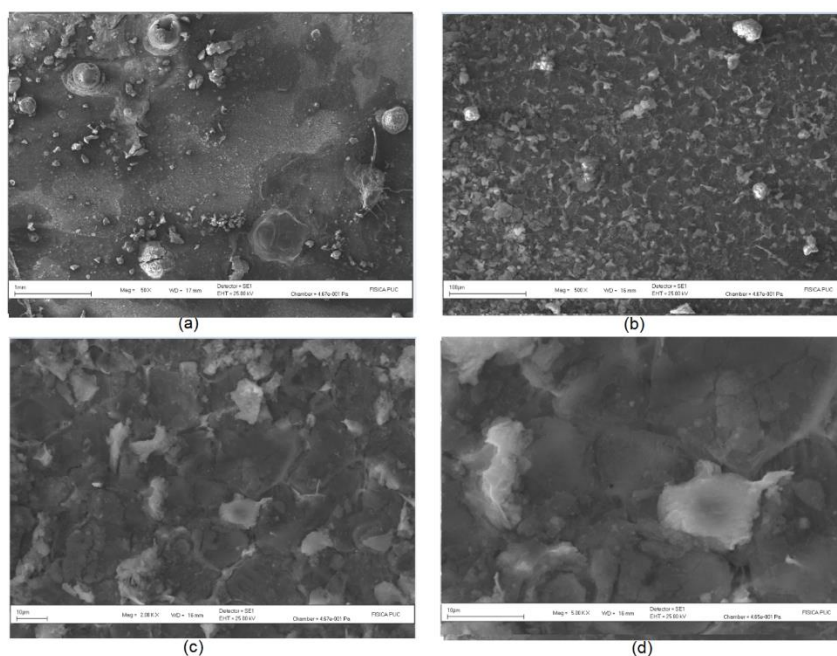


Figura 5.9. Micrografías SEM de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar biofiltrada durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 5.2. Análisis EDX acero recubierto con coal tar epoxy y lino sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE y lino en agua de mar		
Probeta solución 11		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	26.21	56.54
Mg	0.97	1.38
Si	0.26	0.33
Cl	0.41	0.40
Ca	0.36	0.31
Mn	0.80	0.50
Fe	70.99	40.55

Los análisis SEM/EDX del acero expuestos a los distintos elementos encontrados en la superficie del metal del resto de las probetas que se muestran en los anexos, son similares a los recién discutidos, en donde se encontraron comúnmente productos de corrosión formados por Fe y O, productos depositados compuestos fundamentalmente por elementos como Na y Cl para todas soluciones pares y adicionalmente elementos como Mg, S, Mn, Ca, Na, Ni, S para todas aquellas soluciones impares, ya que estas sales corresponden típicamente a las características del medio marino real. Por su parte, las imágenes SEM, en todos los casos mostraron la formación de productos de corrosión, algunos de diferentes tonalidades y forma, tal como se muestra en el Anexo B) Resultados Análisis SEM. Algunos óxidos se presentaron en forma de hojuelas y en otros en forma de gránulo, lo cual indicaría la formación de óxidos de diferente composición química que no fue posible distinguir por EDX. La película de color negro se observó para las probetas pintadas con coal tar epoxy, observándose además la adhesión de impurezas en la superficie (pelos de pincel, pelusas, hilachas).

5.3 Resultados de Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos por la DRX fueron analizados por el software Xpert High Score™, con el cual, se comparó cada patrón de los posibles elementos y compuestos previamente discutidos por el análisis SEM. Esta técnica complementaria permitió identificar la composición de los productos de corrosión en cada uno de los sistemas. A continuación, se presentan los resultados más representativos para el acero desnudo y recubierto (coal tar epoxy+ lino) en agua de mar. La totalidad de los resultados se adjunta en el ANEXO C) Resultados Análisis DRX.

5.3.1 DRX Solución 1 Probeta de acero desnuda en agua de mar

La DRX mostró dos clases de óxidos formados en la probeta óxido férrico y de hierro Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , estos resultados, tienen relación con los diagramas de Bode asociados a la probeta 1, en los que se observó la existencia de dos fases el día 21, y el resto de los días de medición solo una fase.

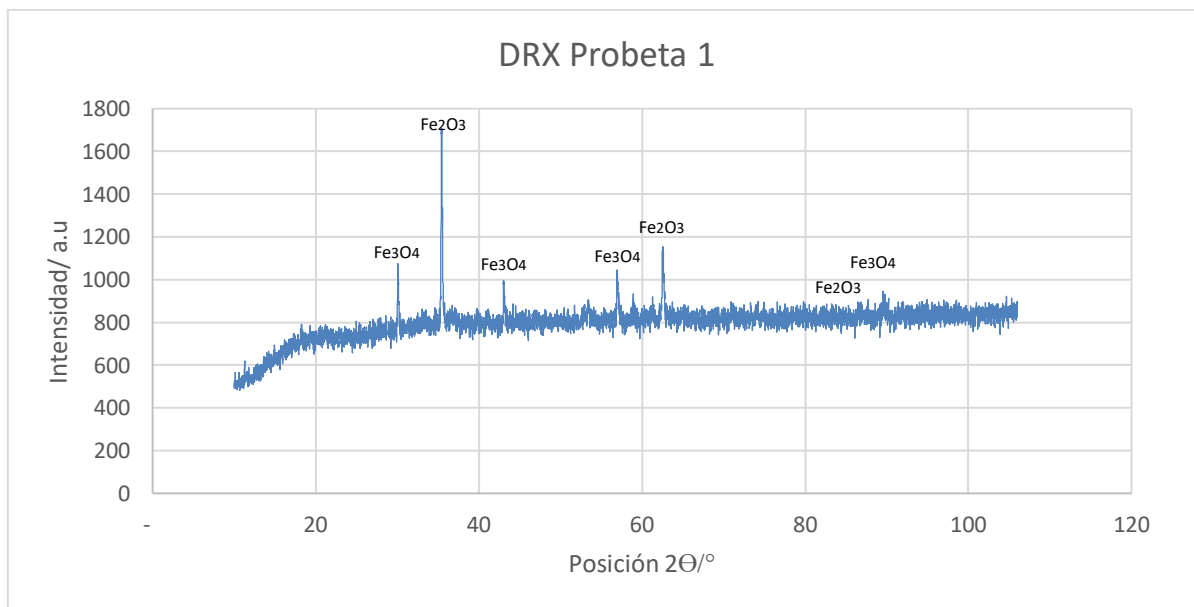
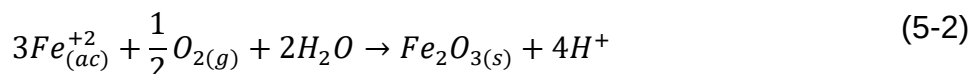
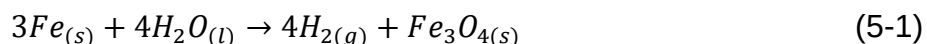


Figura 5.10. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 1 probeta de acero desnuda en agua de mar biofiltrada.

De acuerdo a las siguientes reacciones, se formaron los distintos tipos de óxidos en la superficie del metal



5.3.2 DRX Solución 11 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en agua de mar

La DRX mostró que, en este caso en particular, que la doble protección cumplió con su función, ya que, el patrón encontrado solo mostró la presencia del elemento base Fe y la inexistencia de productos de corrosión, si bien, los análisis SEM asociados mostraron una elevada presencia de elementos como el Fe y O, estos no se vieron reflejados en compuestos oxidados de Fe sobre la superficie, y si bien existen, el análisis DRX los consideró despreciables.

Otro factor a considerar, es que el lino puede considerarse como una capa pasivante (protectora), en la cual, todos los productos asociados a la corrosión se formaron sobre ella y no sobre la superficie del metal.

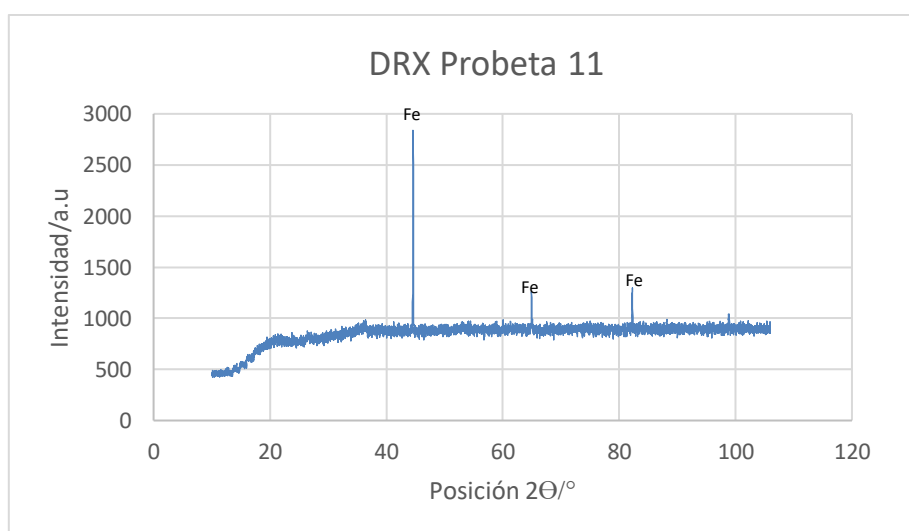


Figura 5.11. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición Solución 11 recubierta (coal tar epoxy+lino) en agua de mar

El resto de las probetas, mostradas en el ANEXO C) Resultados Análisis DRX, indicaron que en el caso de de la probeta 2 (7.2.1 DRX Solución 2 Probeta de acero desnuda en solución simulada al 3,5% p/V) se encontró óxido férrico (Fe_3O_4) y hierro (Fe) en su superficie, esto debido a que la reacción no se produjo completamente. La probeta 3 (7.2.2 DRX Solución 3 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en agua de mar) mostró la formación de dos productos de corrosión diferentes, óxido de hierro II (FeO) y óxido de hierro III hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), lo cual se condice con su diagrama de Bode, en el que se observaron dos fases el día 21. La probeta 4 no fue medida por el difractor de rayos X. La probeta 5 (7.2.4 DRX Solución 5 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en agua de mar) indicó la formación de óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la presencia de Fe en su estado puro. En la probeta 6 (

7.2.5 DRX Solución 6 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl) sólo se llevó a cabo una reacción, al igual que en el caso anterior, se observó la formación de óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), y la presencia de hierro en su estado puro, ésto debido a la naturaleza de la probeta. La probeta 7 (7.2.6 DRX Solución 7 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en agua de mar biofiltrada.) indicó la existencia de dos productos de corrosión, óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y óxido de hierro (Fe_3O_4), esto debido al desprendimiento de la capa pasivante. La probeta 8 (7.2.7 DRX Solución 8 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl) mostró solo un tipo de compuesto oxidado formado en la superficie de la probeta $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La probeta 9 (7.2.8 DRX Solución 9 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino con inyección de oxígeno en agua de mar) mostró solo un tipo de compuesto oxidado formados en la superficie de la probeta $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (producto típico de corrosión en aceros). La probeta 10 (7.2.9 DRX Solución 10 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino con inyección oxígeno en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl) pese a que probeta está doblemente protegida, igualmente la corrosión tuvo efecto con solo un tipo de compuesto oxidado formado en la superficie de la probeta, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Finalmente, la probeta 12 (7.2.10 DRX Solución 12 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en solución simulada de agua de mar.) mostró que la doble protección cumplió con su función, ya que, el patrón encontrado solo mostró la presencia del elemento base Fe y la inexistencia de productos de corrosión, al igual que la Probeta 11.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo a escala laboratorio se analizaron algunos efectos corrosivos en la zona intermareal de un pilote de acero expuesto a ambiente marino, focalizándose principalmente en el efecto del ion cloruro, oxígeno disuelto y eficiencia protectora de un recubrimiento. Las probetas de acero fueron expuestas a agua de mar real de las costas de Valparaíso biofiltradas y una solución 3,5% p/V de NaCl. El efecto del oxígeno disuelto en agua de mar fue estudiado inyectando deliberadamente aire a ciertas soluciones para así simular la zona intermareal. La eficiencia protectora de una pintura comercial de coal tar epoxy fue aplicada a algunas probetas de acero y adicionalmente se estudió si al aplicar lino mejoraba su eficiencia.

Desde los resultados electroquímicos, los valores de E_{corr} entregados, al no poseer diferencias significativos entre ellos, se concluyó que todos los sistemas son termodinámicamente estables, esto debido a la relación $\Delta G = -nF\Delta E$, en donde $\Delta E \rightarrow 0$ y por ende, $\Delta E \rightarrow 0$ implicando que la reacción de corrosión en todos los sistemas es termodinámicamente estable, comprobándose con el diagrama de Evans que en aquellos sistemas desnudos, la densidad de corriente de corrosión I_{corr} aumenta levemente, implicando una menor Resistencia de polarización del metal con el medio expuesto, lo que se comprobó posteriormente con los sistemas en los tiempos de exposición estudiados que mostraron rangos de velocidades de corrosión, tal como se muestra en la Tabla 6.1, en donde se aprecia que una disminución significativa de la velocidades de corrosión en aquellas probetas que se encontraban recubiertas con coal tar epoxy, aumentando la eficiencia de protección la presencia del lino en su superficie.

Tabla 6.1. Rango de velocidades de corrosión de las distintas probetas estudiadas

Probeta	Rango de velocidad de corrosión [$\mu\text{m/año}$]
P1	1000-1700
P2	800-1500
P3	600-900
P4	500-1000
P5	1000-2000
P6	700-1500
P7	400-700
P8	600-1300
P9	300-600
P10	400-700
P11	600-1200
P12	500-600

El análisis del efecto del ion cloruro mostró que en los sistemas desnudos, el ion cloruro es el agente corrosivo principal pero en probetas recubiertas podría existir un efecto sinérgico con algún otro componente del agua de mar real que influencia el proceso de corrosión y su deterioro no sólo se debe al ion cloruro.

Los resultados electroquímicos revelaron que para la mayoría de las probetas recubiertas valores de velocidad de corrosión menores y que probablemente aquellos días en que se estimó un comportamiento inverso, se debió al desprendimiento de la película protectora de pintura de coal tar epoxy, debido a una errónea preparación superficial de las probetas, ya que al pulirlas se dejaron con poca rugosidad, lo que implicó una mala adherencia de la pintura de coal tar epoxy, además de una pobre aplicación de ésta al no poseer los instrumentos especificados en la ficha técnica del product para su óptima aplicación . Sin embargo, es necesario destacar que pese a esto, el recubrimiento coal tar epoxy retrasa notoriamente la velocidad de corrosión.

Por otra parte, el uso del lino redujo en aproximadamente un 30% la velocidad de corrosión en comparación a aquellas probetas que solo se utilizó una capa de coal tar epoxy, en aquellas mediciones en que esto no sucedía, fue por el desprendimiento de la

capa epóxica. De este modo, la adición de esta tela podría ser escalable a casos reales, no obstante, es necesario estudiar un método de fijación.

Al analizar el efecto del oxígeno disuelto se observó que si bien en ciertos casos la tendencia fue aumento de la velocidad de corrosión al inyectar aire y producir burbujeo, no fue una tendencia definida en todos los casos, lo que podría estar asociado a que al trabajar en pequeños volúmenes de solución, la saturación de oxígeno se alcanza muy rápido, si bien este es uno de los factores preponderantes del efecto corrosivo en la zona intermareal de los pilotes, no fue escalable en el laboratorio por los pequeños volúmenes con los que se trabajó.

Por otro lado, mediante método SEM se caracterizó la superficie de las probetas de acero, revelando la formación de productos de corrosión, incluso en las probetas que estaban doblemente protegidas, lo que podría estar asociado a fallas en el recubrimiento aplicado. Por lo que es necesario que tanto el tratamiento superficial como la aplicación del recubrimiento sea cuidadosamente realizado. Adicionalmente, a partir de los análisis SEM/EDX se determinó en las superficies de las probetas sumergidas en solución simulada de agua de mar elementos como Na, Cl, Fe y O y para aquellas probetas sumergidas en agua de mar biofiltrada elementos como Mg, S, Ca, Mn, Ni, Na, Cl, K en bajas cantidades, siendo esperable debido a las diversas sales que componen el agua marina. Las imágenes SEM de todas aquellas probetas protegidas con coal tar epoxy mostraron también irregularidades en su superficie, principalmente elementos contaminantes y fisuras en la pintura. En todas aquellas soluciones en que se inyectó deliberadamente aire no se determinaron grandes diferenciales de oxígeno encontrado en su superficie, esto debido a los resultados en sus velocidades de corrosión, en comparación a las otras probetas en que esto no se realizó, lo que se asoció al límite de saturación de oxígeno en agua.

A partir de los análisis DRX, se determinó que los principales productos de corrosión encontrados en la superficie de las probetas de acero estaba el óxido de hierro hidratado o herrumbre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), óxido de hierro (II) FeO , óxido de hierro (III) Fe_2O_3 , óxido férrico Fe_3O_4 , Fe en su estado puro que es el elemento base de las probetas de acero.

Los análisis de DRX determinaron distintos patrones para cada una de las probetas y sus resultados estaban bien relacionados con los resultados de diagram de Bode, ya que en

aquellas probetas en donde se determinó más de una constante de tiempo en el gráfico de la variación de la fase de la impedancia, se encontró más de un producto de corrosión formado sobre la superficie de la probeta.

En los casos particulares de P11 y P12 en donde se utiliza doble protección de coal tar epoxy más lino los patrones DRX obtenidos solo mostraron la presencia del elemento base de Fe lo que demuestra la efectividad de la protección obtenida, lo cual, se condice con las bajas velocidades de corrosión obtenidas en estos casos, pese a que la inspección visual determinó la oxidación del metal (color amarillo de la solución), se comprobó que ésta fue mínima comparada con el resto de las probetas y por lo tanto, la efectividad de la combinación de ambos recubrimientos.

Si bien las probetas P9 y P10 están bajo las mismas condiciones que las mencionadas en el punto anterior, estas recibieron para cada medición inyección deliberada de aire, los patrones de DRX para ambos casos muestran la aparición de herrumbre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), por lo que se concluyó que el efecto del oxígeno si aceleró la oxidación del acero en este caso, pese a que las velocidades de corrosión fueron unas de las más bajas de todas (P9 300-600 [$\mu\text{m}/\text{año}$] y P10 400-700 [$\mu\text{m}/\text{año}$]).

Es importante señalar que para efectos de esta memoria, los resultados de las velocidades de corrosión no se ven afectados por el efecto de borde de las probetas, debido al uso del portamuestra rotatorio.

Para trabajos futuros se recomienda realizar mediciones in situ, para determinar los efectos reales de las distintas variables a estudiar, sobretodo el efecto del oxígeno disuelto, que según diversas investigaciones es uno de los efectos más determinante en materia de corrosión, y a escala laboratorio no se demostró. La aplicación de una capa protectora de lino sobre la zona intermareal a escala real sería apropiada para verificar sus grandes efectos protectivos determinados en el laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.-B. y. E.Attiobe, "Proc.Int Conference," in *CONSEC'95*, Sapporo, Japón, 1995.
- [2] G. L.Wey, "Corrosion studies of steel piling in sea water in Boston Harbor," Boston, Massachusets, EUA, 1995.
- [3] F. LaQue, in *Marine Corrosion and Prevention*, New York, Wiley, 1975, p. 116.
- [4] V. Burt, "Corrosion of oil and gas offshore productions plataforms," in *Corrosion in the Petrochemical Industry*, Estados Unidos, ASM International, 2015, pp. 281-283.
- [5] R. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, New York: Jhon Wiley & Sons, 2005.
- [6] J. Molina, "Diseño de sistema de protección catódica de pilotes metálicos tipo Frodingham en muelles portuarios," Escuela Superior Politécnica del Litoral , Guayaquil, 2007.
- [7] M. T. M. J.L Cifuentes, "Propiedades químicas del agua de mar: salinidad, clorinidad y pH," in *Ciencias del Mar: Oceanografía, Geología y Oceanografía Química*, Ciudad de México, UNAM, 1997.
- [8] P. Grossman, "Investigation of atmospheric exposure factors that determine time of wetness of outdoor structures," in *American Society for Testing and Materials, ASTM STP 646*, Philadelphia, 1978.
- [9] B.Phull, *Marine Corrosion*, Wilimngton: Elsevier, 2010.
- [10] D. H. M.N. James, "Case studies in marine concentrated corrosion," Elsevier, England, 2014.
- [11] K. M. W.G. Characklis, *Biofilms*, New York: Wiley and Sons, 1990.
- [12] R. Melchers, "Effect of Temperature on the marine immersion corrosion of carbon steels," Nace Internationa, Corrosion Science, NewCastle, 2002.
- [13] L. W. H. Wall, "Corrosion rate measurements in steel sheet pile walss in a marine environment," Elsevier, Sweden, 2013.
- [14] G.Korbin, "Microbiologically Influenced Corrosion," NACE International, Houston Texas, TX, 1993.

- [15] D. M. Whitfield, in *Marine Electrochemistry, A practical Introduction*, New York, Wiley and Sons, 1981, p. 513.
- [16] A. R. K. Elmounaden, "Microbiological Pollution of Marine Environment of the Coastal of Agadir. Impact on the corrosion of Mild Steel.," *International Journal of Electrochemical Science*, Agadir, Marruecos, 2015.
- [17] J. X. Y. B. L. Yu, "Electrochemistry Communications," Shanghai, 2013.
- [18] Y. T. Tezdogan, "An Overview of Marine Corrosion Protection With A Focus On Cathodic Protection And Coatings," *Shipbuilding*, vol. 65, no. 2, 2014.
- [19] O. Ingeniería, "Mantenimiento sistema de protección catódica Muelle de Totoralillo," CAP Minería, Caldera, 2013.
- [20] O. Ingeniería, "Protección catódica Puerto Totoralillo, procedimiento de puesta en marcha," Antofagasta, 2007.
- [21] J. G. Javier Ávila, *Más allá de la herrumbre*, México D.F: Fondo de cultura económica, 1987.
- [22] A. [et al.], "El uso de una pintura rica en Zinc como sistema de protección catódica en concreto," Secretaría de comunicaciones y transportes, Querétaro, México, 2002.
- [23] L. Molina, "Estudio Avanzado de la Corrosión," ETSEIB, Barcelona, 2013.
- [24] S. P. Philip A, in *Paint and Coatings: Application and corrosion Resistance*, New York, CRS Press- Taylor & Francis Group, 2006, pp. 88-95.
- [25] J. Y. Huang, "The Development of an Anti-Corrosion Wrapping Tape and its Corrosion Protection Effect Evaluation on Mild Steel in Marine Splash Zone," *International Journal of Electrochemical Science*, Qingdao, China, 2012.
- [26] Alacero, "Arquitectura+Acero Libertad & Diseño," Estructuras , 2011. [Online]. Available: <http://www.arquitecturaenacero.org>. [Accessed 03 Febrero 2015].
- [27] M. Pach, "Corrosión por Cavitación," in *Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo*, 2008.
- [28] ASTM, "ASTM G-15 Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing".

- [29] ASTM, "ASTM G-5, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing," 1994.
- [30] M. S. J. M. M. Guillermany, "Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de sólidos urbanos," *Revista de Metalurgia*, vol. 44, no. 4, 2008.
- [31] S. C. B.S. Corvino, ASM Handbook Volume 13b, ASM Handbook, 2005.
- [32] U. P. d. Valencia, "Microscopía electrónica de barrido," in *Servicio de Microscopía Electrónica*, Valencia, 2012.
- [33] D. R. Askeland, "Difracción de Rayos X," in *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Missouri, International Thomson Editores, 1998, p. 65.
- [34] B. MG, A design for a saturated calomel electrode, New York NY: PubMed, 1941, pp. 601-602.
- [35] E. V. Lopez, "Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso," Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, 2010.
- [36] Y. H. X. D. Jun Chen, "Study on the splash zone corrosion protection of carbon steel by sacrificial anode," Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, Qingdao, China, 2012.
- [37] J. G. Fernandez, Control de corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989.
- [38] A. International, "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water," ASTM INTERNATIONAL, Reapproved 2013.
- [39] I. y. C. O. L. Consultoría, "Sistema de Protección Catódica Minera Hierro Atacama (MHA)," Talcahuano, 2013.
- [40] J. J. Ávila, "¿Por qué existe la corrosión?," in *Más allá de la herrumbre*, México D.F, Fondo de Cultura económica, 1986, pp. 15-16.
- [41] C. d. E. I. región, "Resolución ambiental Proyecto Modificación Puerto Punta Totoralillo," República de Chile, Atacama, 2011.

- [42] G. J. Tejo, "Evaluación de alternativas de pilotes para obras civiles portuarias bajo tres condiciones de suelos," Universidad de Santiago de Chile, Santiago, 2007.
- [43] C. Minería, "Página oficial de CAP Minería," 2014. [Online]. Available: <http://www.capmineria.cl/operacione/valle-de-copiapo/>. [Accessed 13 Febrero 2015].
- [44] J. A. M. Gomez, Diseño de Sistema de Protección Catódica de Pilotes Metálicos Tipo Frodingham en Muelles Portuarios, Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2007.
- [45] J. A. Fernandez, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989.
- [46] C. W. T. A. Oliva J, "Biología reproductiva e histológica de gónadas en peces," Trujillo, Editorial Bioscience, 1986, p. 151.
- [47] J. W. McDonald J.R., "Fundamentals of Impedance Spectroscopy," in *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, New Jersey, John Wiley & sons Inc., 2005, pp. 1-26.
- [48] J. L. Valencia, "Empleo de la Técnica de EIS para la caracterización de biomateriales," in *Tesis de Master*, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 2007, pp. 11-13.
- [49] A. U. Sale A. Al Fozan, "Effect of seawater level on corrosion behavior off different alloys," Saline Water Conversion Corporation, Arabia Saudita, 2007.
- [50] Y. G. A. Z. G. W. C. Guedes Soares, "Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere," ELSEVIER, Lisboa, 2009.
- [51] F. M. P. D. G. S. Hoerle, "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanisitic modeling of wet-dry cycles," *Coorosion Science* , vol. 46, no. 6, pp. 1431-1465, 2004.

CAPITULO 7. ANEXOS

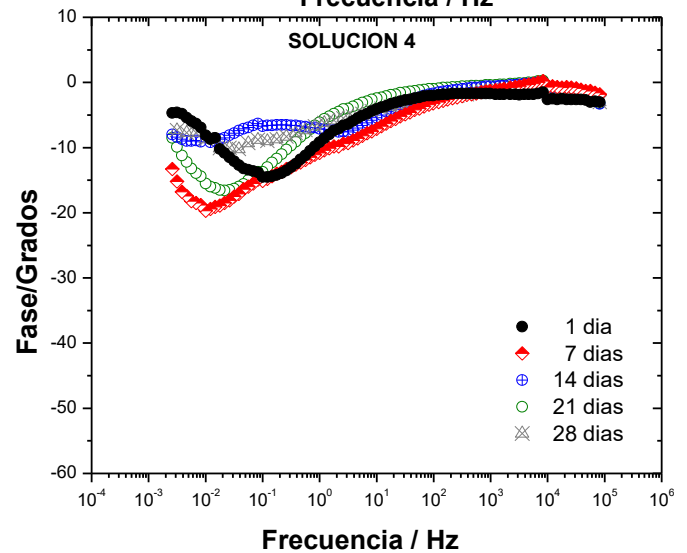
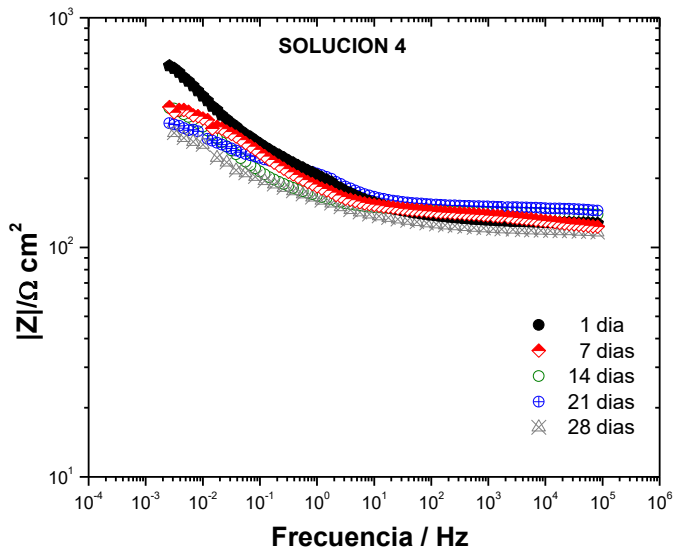
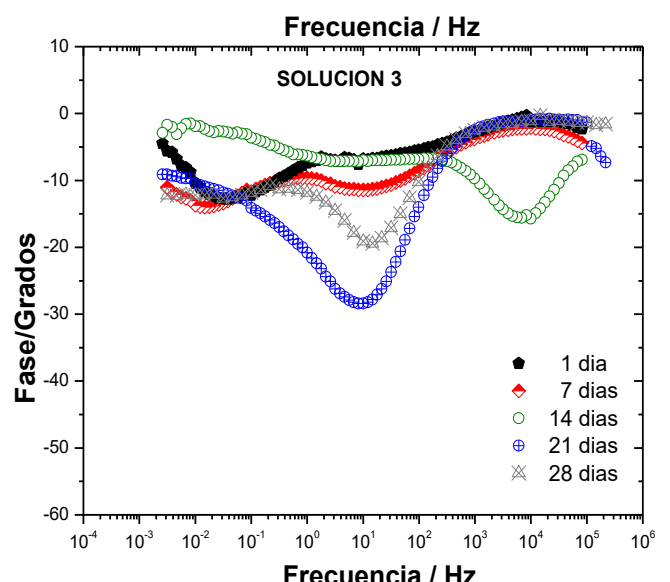
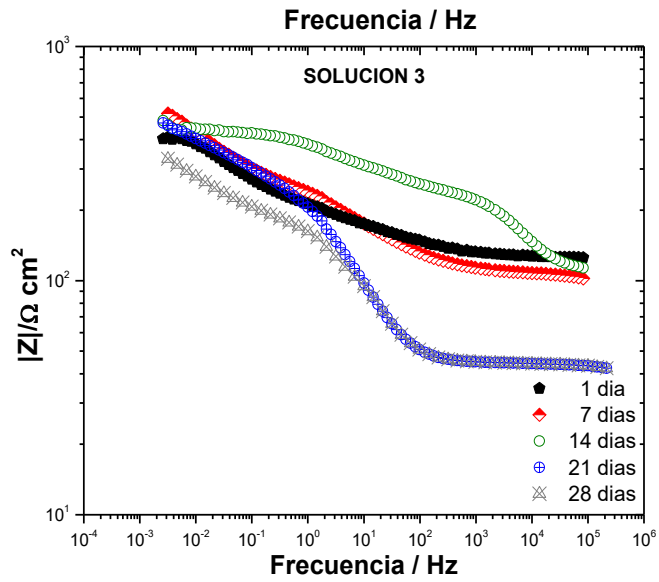
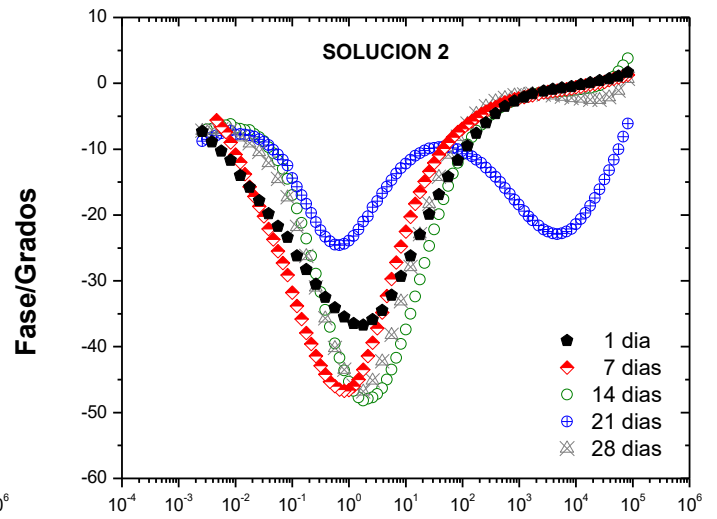
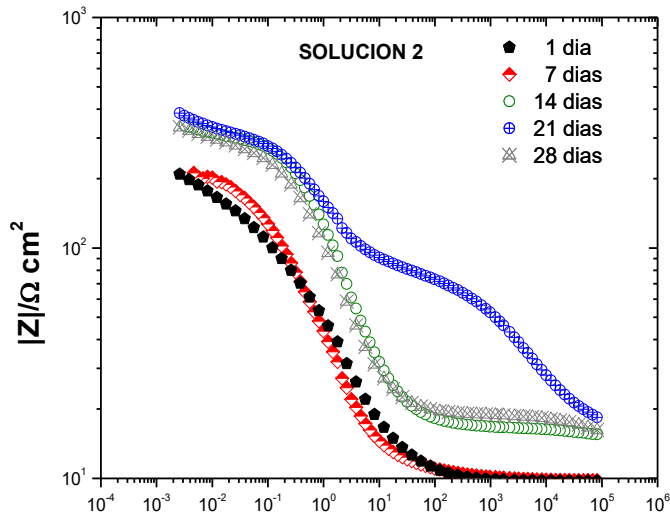
ANEXO A) Resultados Electroquímicos

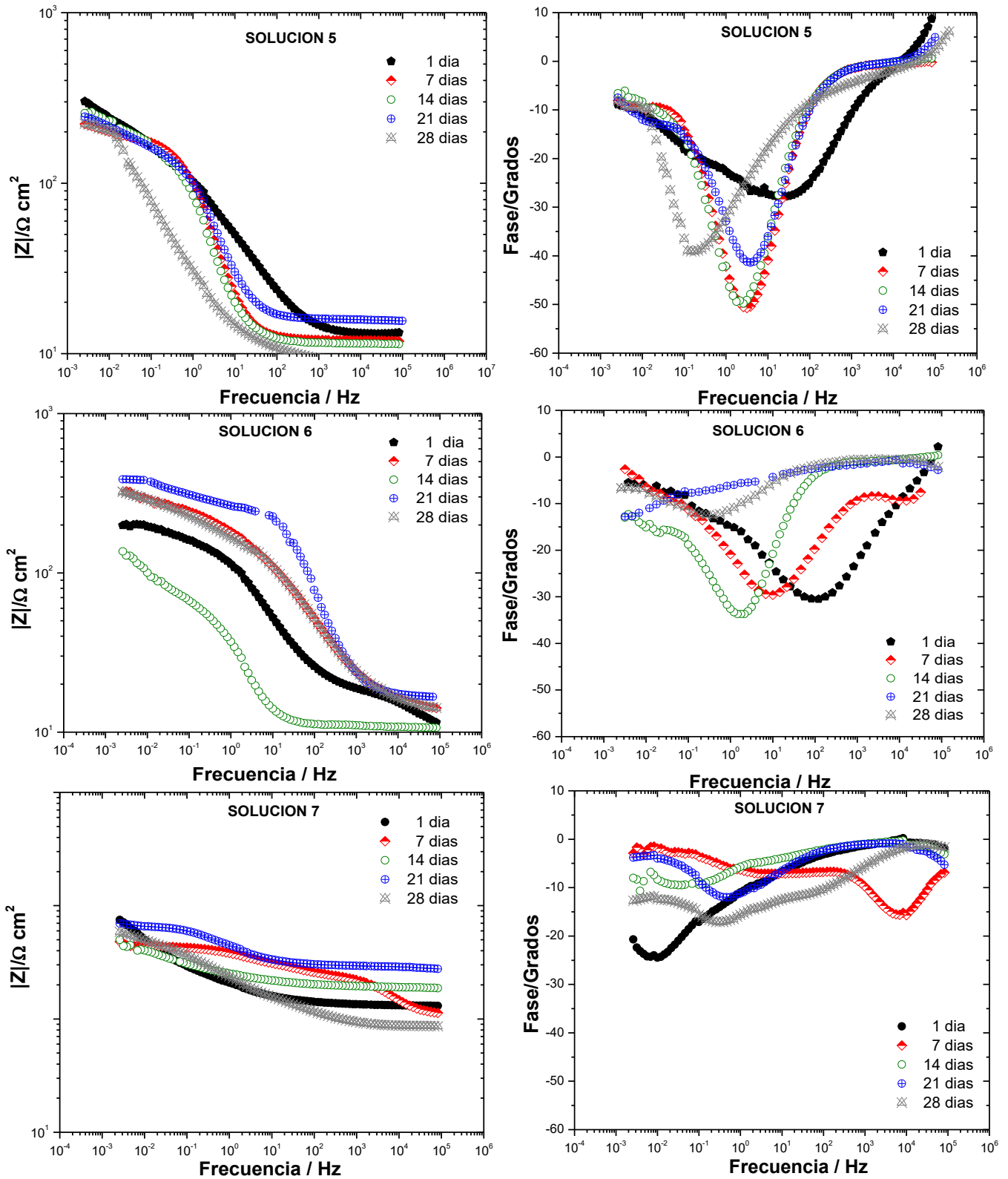
- (a) En el diagrama de Bode de la solución 2, se puede observar dos fases diferentes los días 14 y 21, aunque el día 21 es más notoria, por lo que se puede concluir que se formaron dos capas de óxidos distintos, la primera sufrió desprendimiento y luego el segundo óxido tomó su lugar.
- (b) En el diagrama de Bode la solución 3, probeta recubierta con coal tar epoxy mostró que todos los días de mediciones se observaron más de dos fases, pese a que la probeta se encontraba recubierta con coal tar epoxy, la aplicación de éste no fue la apropiada, por lo que, la pintura se desprendió constantemente del metal, no logrando inhibir los distintos tipos de óxidos en el metal. Debido a que la probeta en solución 3 poseía recubrimiento, en el diagrama de módulo de impedancia no se observó el mismo origen en la zona de alta frecuencia (comportamiento clásico de las probetas con recubrimiento).
- (c) En el diagrama de Bode asociado a la probeta en solución 4 mostró que todos los días en que se realizaron mediciones, solo existió una fase, es decir, un solo tipo de producto de corrosión asociado, a diferencia del caso anterior que se encontraba igualmente recubierta, esto debido a que la aplicación de la pintura en la superficie del metal tuvo mejor adhesión, debido a que la probeta poseía recubrimiento, el diagrama de módulo de impedancia no tiene el mismo origen en la zona de alta frecuencia.
- (d) En el diagrama de Bode de la probeta en solución 5, mostró que todos los días existió solo una fase, esto se tradujo, en que se formó solo un tipo de producto de corrosión, el cual, actuó como capa pasivante en la probeta. El diagrama de módulo de impedancia mostró en la zona de alta frecuencia del gráfico que las asíntotas comenzaron prácticamente en el mismo origen.
- (e) En el diagrama de Bode de la probeta sumergida en solución 6, se observó que todos los días solo existió una fase, esto se tradujo, a que se formó solo un tipo de producto de corrosión, el cual, actuó como capa pasivante en la probeta de acero,

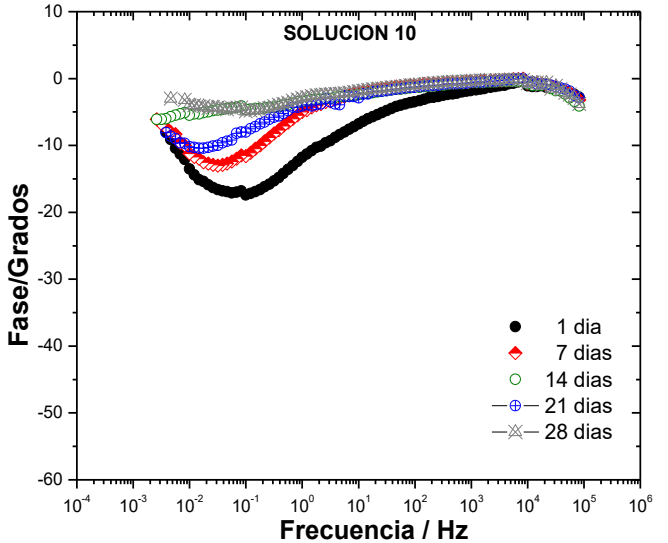
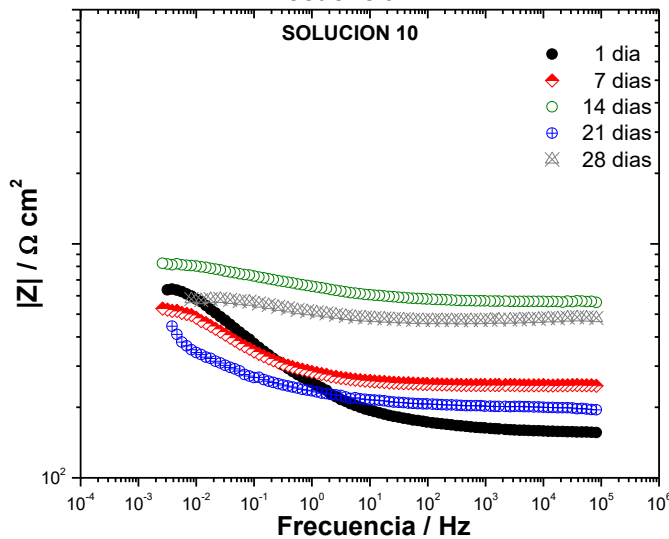
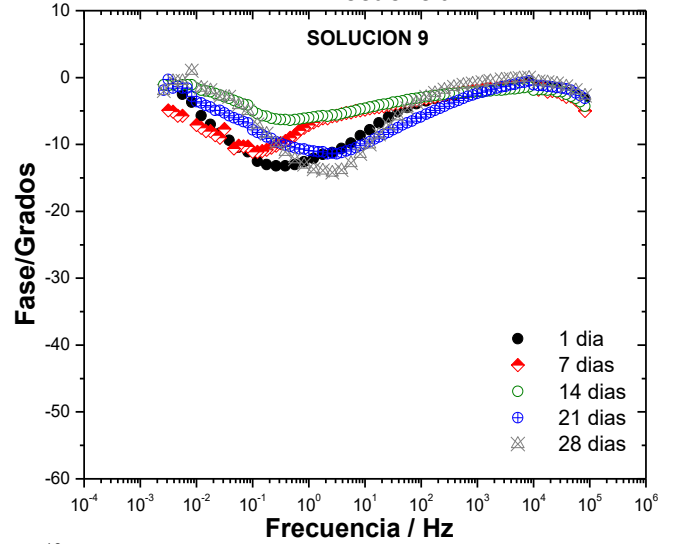
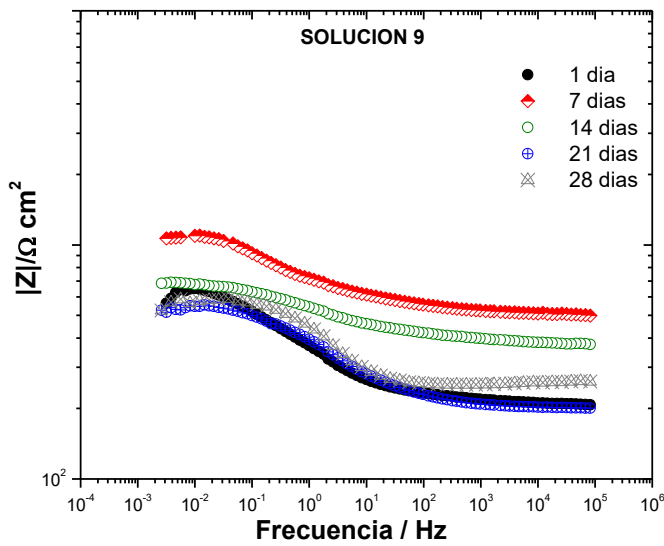
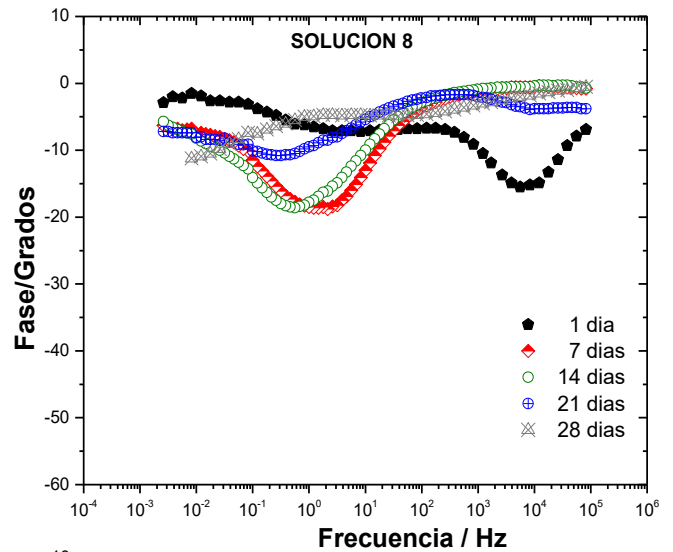
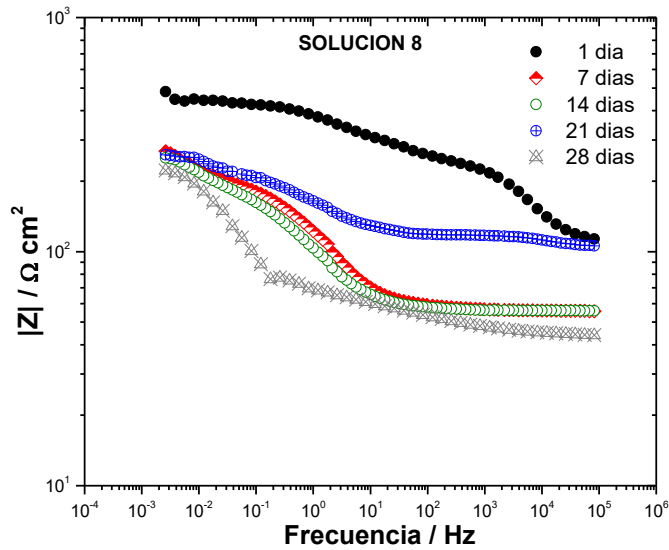
situación similar al caso anterior, debido a que ambas probetas se encontraban desnudas en solución.

- (f) En el diagrama de Bode de la solución 7 se observó que el día 1 solo hay una fase, y al encontrarse ésta en la zona de baja frecuencia, indicó que el producto de corrosión se formó al final de la medición, a diferencia de la medición del día 7, en que se mostraban dos fases, siendo la más notoria al comienzo de la medición, probablemente, al ser muy pobre la adhesión de la capa pasivante, ésta se desprendió del acero, dando paso a una nueva reacción, y por ende, a un nuevo producto de corrosión, el cual, se mantuvo durante el resto del tiempo, ya que, el diagrama de fases del día 14, 21 y 28 sólo mostró una sola fase.
- (g) En el diagrama de Bode en solución 8, mostró que en el día 1 solo hubo una fase, y al encontrarse ésta en la zona de baja frecuencia, indicó que el producto de corrosión se formó al final de la medición, probablemente, se mantuvo la capa pasivante formada el día 1, ya que, en todas las demás curvas se observó una sola fase.
- (h) En el diagrama de Bode en probeta en solución 9, indicó que se produjo solo un tipo de producto de corrosión en cada uno de los días medidos. Se pudo concluir que la probeta sumergida en la solución 9 tuvo un comportamiento estable a lo largo del tiempo, esto, se pudo atribuir a la doble protección asociada al acero (coal tar epoxy+lino)
- (i) En el diagrama de Bode de la probeta en solución 10, indicó que se produjo solo un tipo de producto de corrosión, esto debido a que solo se observó una fase en cada caso, pese a que se hace menos notoria en algunos casos como en el día 14 y 28, comportamiento similar a su similar, la solución 9.
- (j) En el diagrama de Bode de la probeta en solución 11, muestra que para el caso particular del día 7 se observan dos fases distintas, esto quiere decir que se forman dos tipos de productos de corrosión.

- (k) En el diagrama de Bode de la probeta en solución 12, muestra que para todos los días que se realizaron mediciones se observa solo una fase, aunque sin duda en el caso del día 21 y 28 éstas son más notorias.







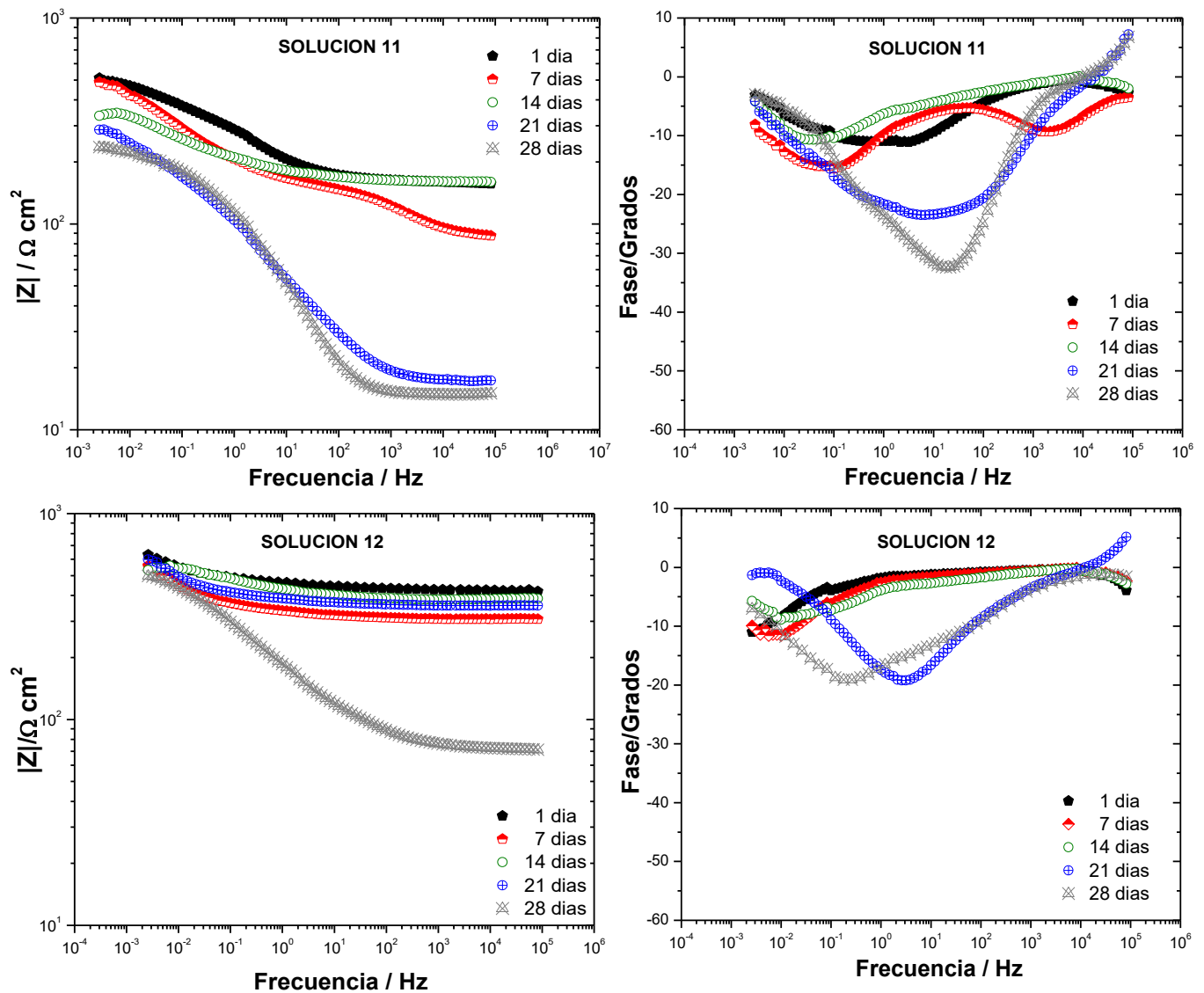


Figura 7.1. Diagramas de Bode de fases y módulo de impedancia para las probetas en solución de la 2 a la 12

ANEXO B) Resultados Análisis SEM

7.1.1 SEM Solución 2 Probeta de acero desnuda en solución simulada al 3,5% p/V

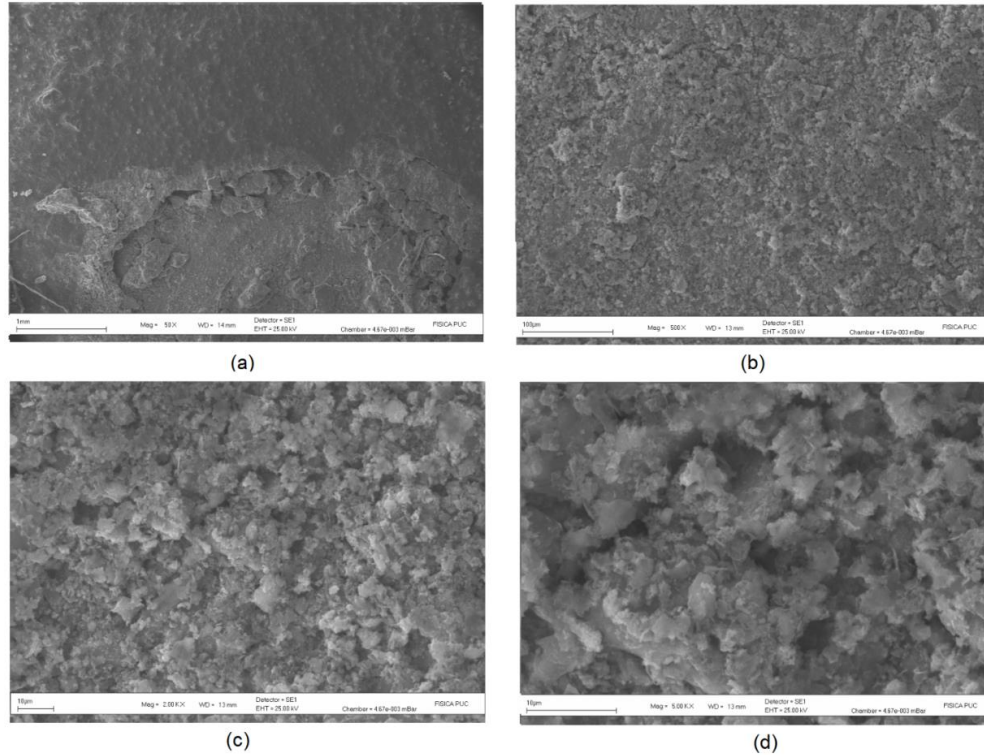


Figura 7.2. Micrografías SEM de Solución 2 Probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.1. Elementos encontrados en superficie de Probeta 2, acero desnudo sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V NaCl durante un mes de exposición

Probeta desnuda en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 2		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	38.62	68.34
Cl	1.89	1.51
Fe	59.49	30.15

7.1.2 SEM Solución 3 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en agua de mar

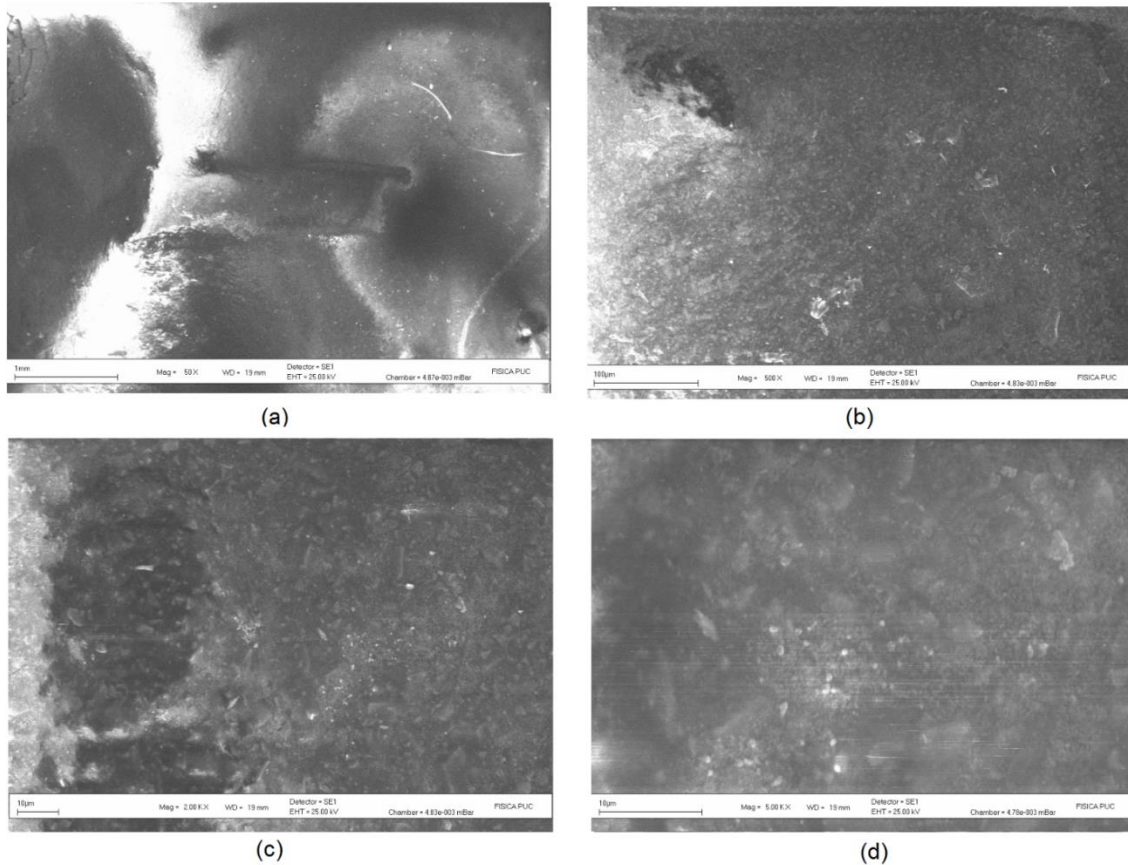


Figura 7.3. Micrografías SEM de Solución 3 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.2. Elementos encontrados en superficie de Probeta 3, acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE en agua de mar		
Probeta solución 3		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	38.39	68.12
Cl	1.89	1.51
Mn	0.41	0.21
Fe	59.32	30.15

Camila Pickert Álvarez

7.1.3 SEM Solución 4 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en solución simulada al 3,5% p/V NaCl

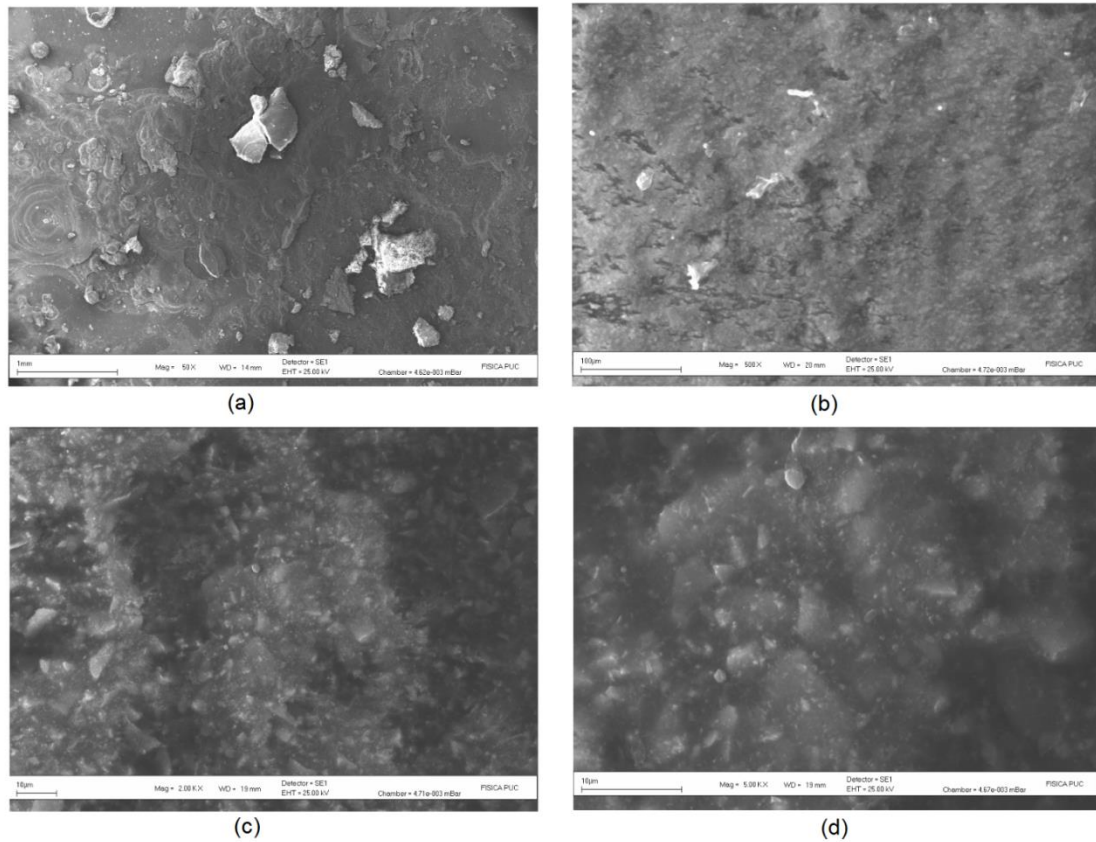


Figura 7.4. Micrografías SEM de Solución 4 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.3. Elementos encontrados en superficie de Probeta 4, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V NaCl durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 4		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	33.74	64.00
Fe	66.26	36.00

7.1.4 SEM Solución 5 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en agua de mar

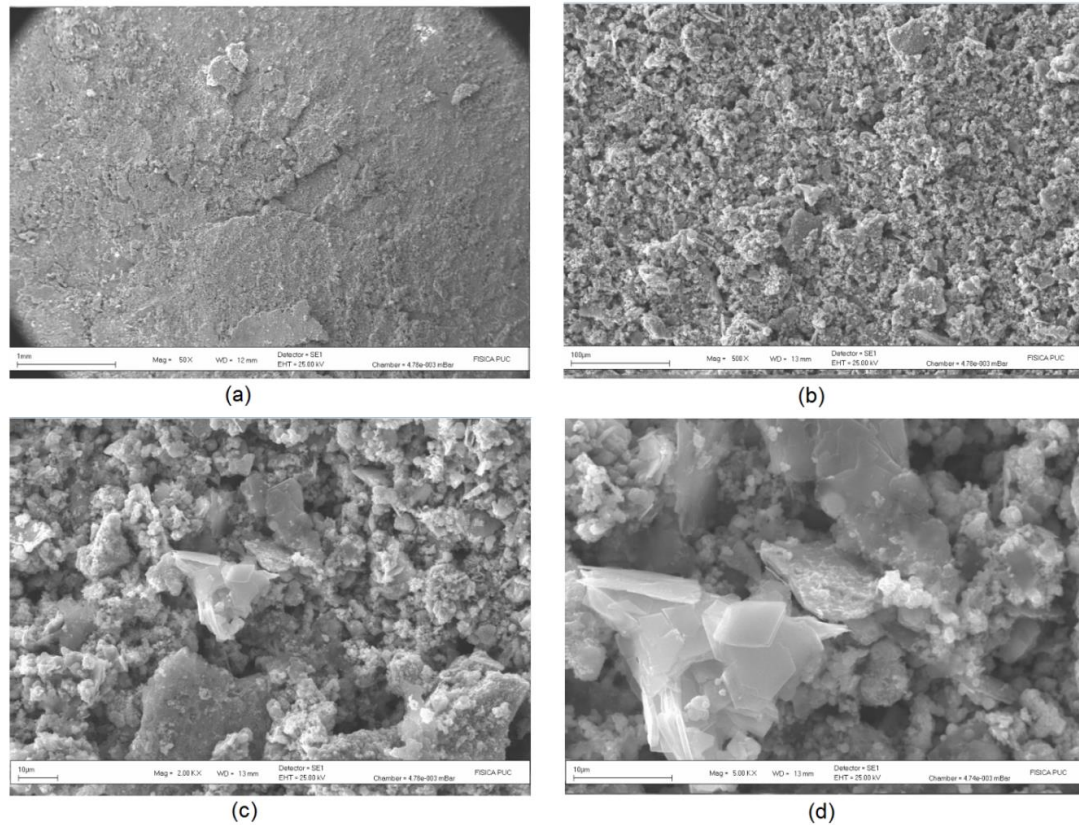


Figura 7.5. Micrografías SEM de Solución 5 Probeta de desnuda sumergida en agua de mar filtrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X

Tabla 7.4. Elementos encontrados en superficie de Probeta 5, acero desnudo sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta desnuda con oxígeno en agua de mar		
Probeta solución 5		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	30.06	59.43
Mg	0.85	1.11
S	0.24	0.23
Cl	0.50	0.45
Ca	0.25	0.19
Mn	0.39	0.22
Fe	67.72	38.36

Camila Pickert Álvarez

7.1.5 SEM Solución 6 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl

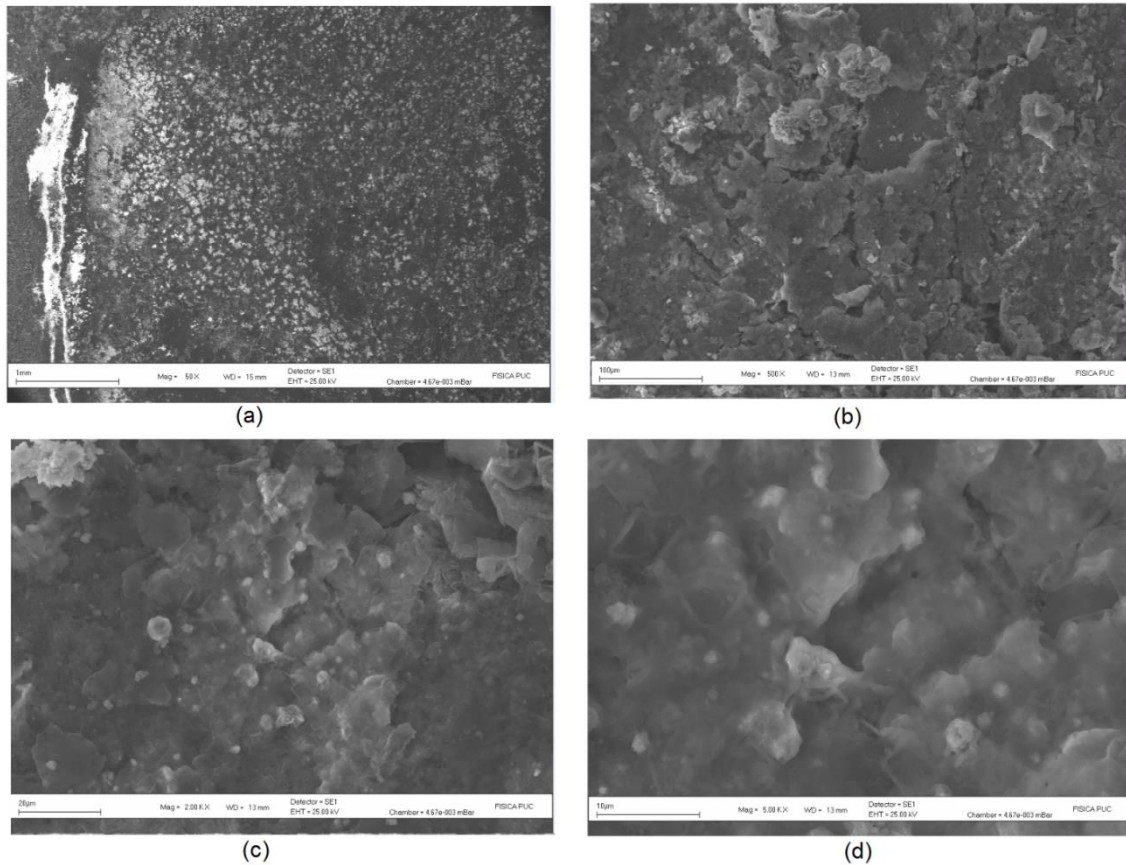


Figura 7.6. Micrografías SEM de Solución 6 Probeta de desnuda sumergida en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.5. Elementos encontrados en superficie de Probeta 6, acero desnudo sumergido simulada al 3,5%p/V de NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta desnuda con oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 6		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	28.77	52.37
Na	8.02	10.16
Cl	15.00	12.32
Mn	0.25	0.13
Fe	47.96	25.01

Camila Pickert Álvarez

7.1.6 SEM Solución 7 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en agua de mar

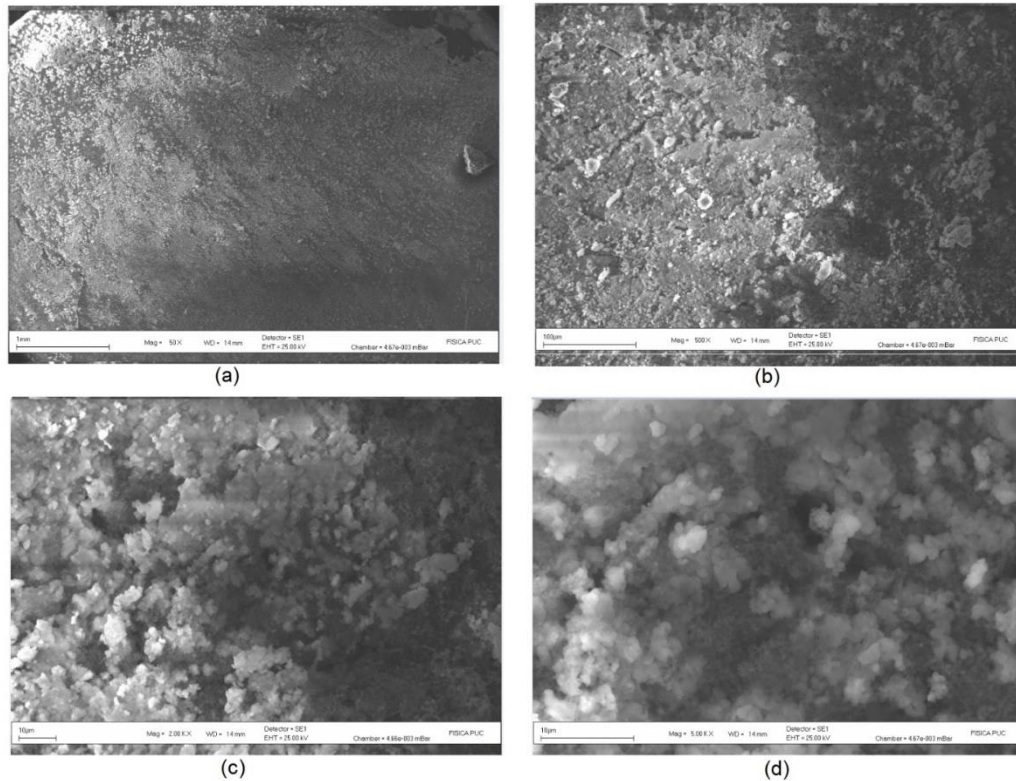


Figura 7.7. Micrografías SEM de Solución 7 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.6. Elementos encontrados en superficie de Probeta 7, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE, con oxígeno en agua de mar		
Probeta solución 7		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	27.67	46.11
Na	21.40	24.82
Cl	17.34	13.04
Fe	33.59	16.03

7.1.7 SEM Solución 8 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl

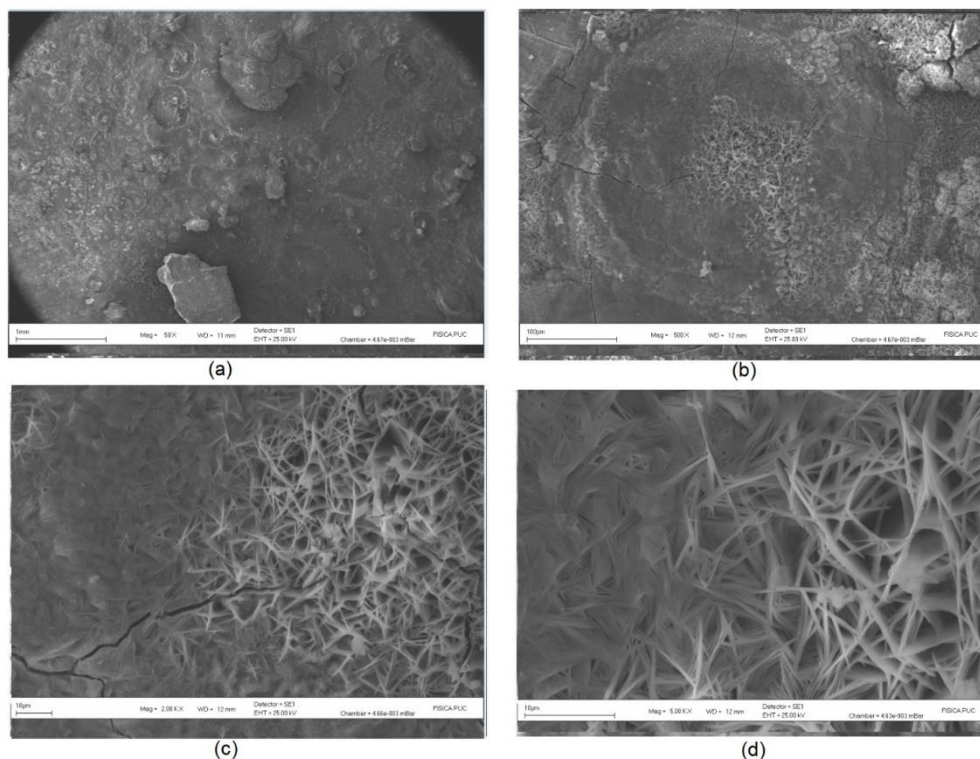


Figura 7.8. Micrografías SEM de Solución 8 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy sumergida en solución simulada de agua de mar al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.7. Elementos encontrados en superficie de Probeta 8, acero recubierto con Coal tar Epoxy sumergido en solución simulada de agua de mar al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE, con oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 8		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	27.31	56.35
Cl	2.06	1.92
Fe	70.63	41.74

7.1.8 SEM Solución 9 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino con inyección de oxígeno en agua de mar

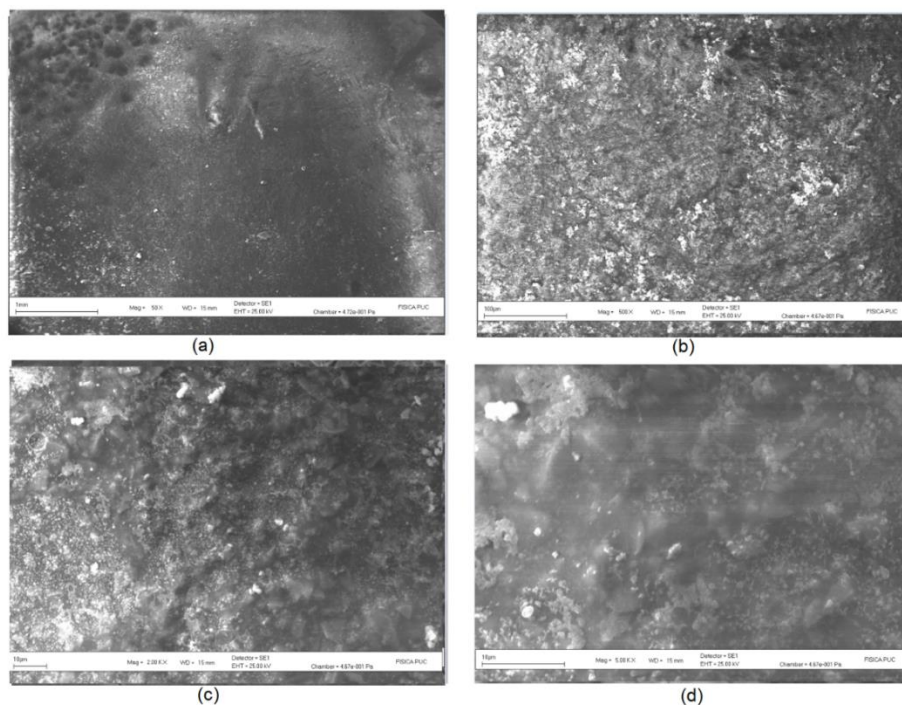


Figura 7.9. Micrografías SEM de Solución 9 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X .

Tabla 7.8. Elementos encontrados en superficie de Probeta 9, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar biofiltrada con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE, lino y oxígeno en agua de mar		
Probeta solución 9		
Elemento	%Peso	%Atómico
C	0.95	0.25
O	37.87	34.50
Mg	0.71	0.42
Si	11.82	6.14
Cl	0.44	0.18
Fe	48.21	58.51

7.1.9 SEM Solución 10 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino con inyección oxígeno en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl

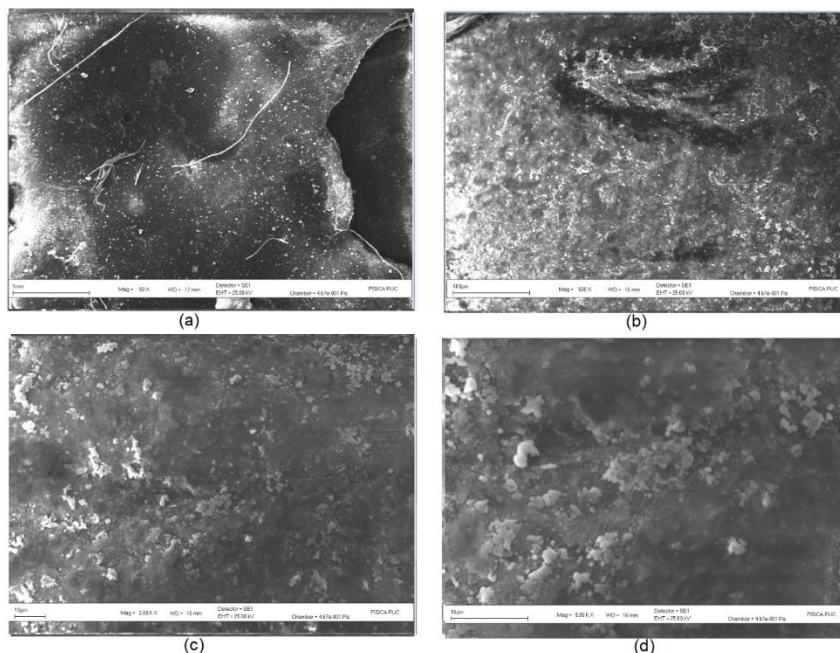


Figura 7.10. Micrografías SEM de Solución 10 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.9. Elementos encontrados en superficie de Probeta 10, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl con inyección de oxígeno durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE, lino y oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 10		
Elemento	%Peso	%Atómico
C	52.02	61.79
O	33.29	30.31
Na	0.16	0.10
Cl	0.68	0.28

7.1.10 SEM Solución 12 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino en solución simulada 3,5% p/V NaCl

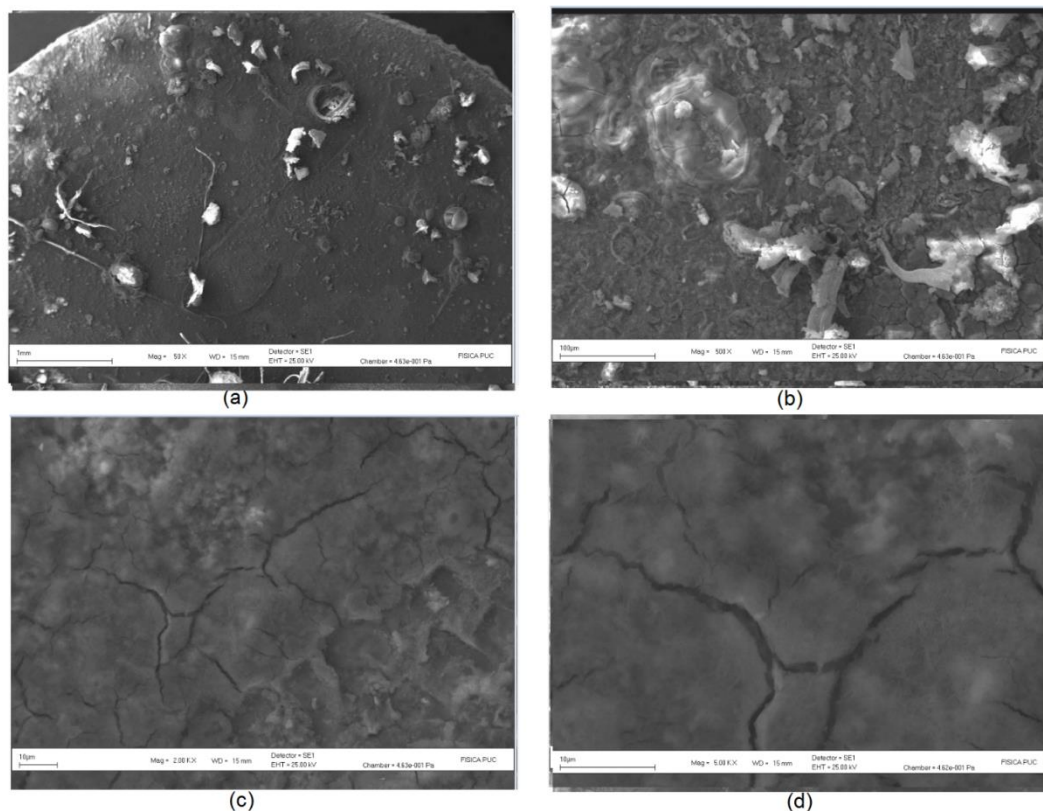


Figura 7.11. Micrografías SEM de Solución 12 Probeta de acero recubierta con Coal tar Epoxy y lino sumergida en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl durante 1 mes de exposición (a) 50X, (b) 500X, (c) 2000X, (d) 5000X.

Tabla 7.10. Elementos encontrados en superficie de Probeta 12, acero recubierto con Coal tar Epoxy y lino sumergido en agua de mar simulada al 3,5%p/V de NaCl durante un mes de exposición.

Probeta con recubrimiento CE y lino en solución simulada 3,5% p/V NaCl		
Probeta solución 12		
Elemento	%Peso	%Atómico
O	30.42	59.42
Na	1.33	1.81
Cl	0.37	3,01
Fe	63.91	35.76

ANEXO C) Resultados Análisis DRX

7.2.1 DRX Solución 2 Probeta de acero desnuda en solución simulada al 3,5% p/V

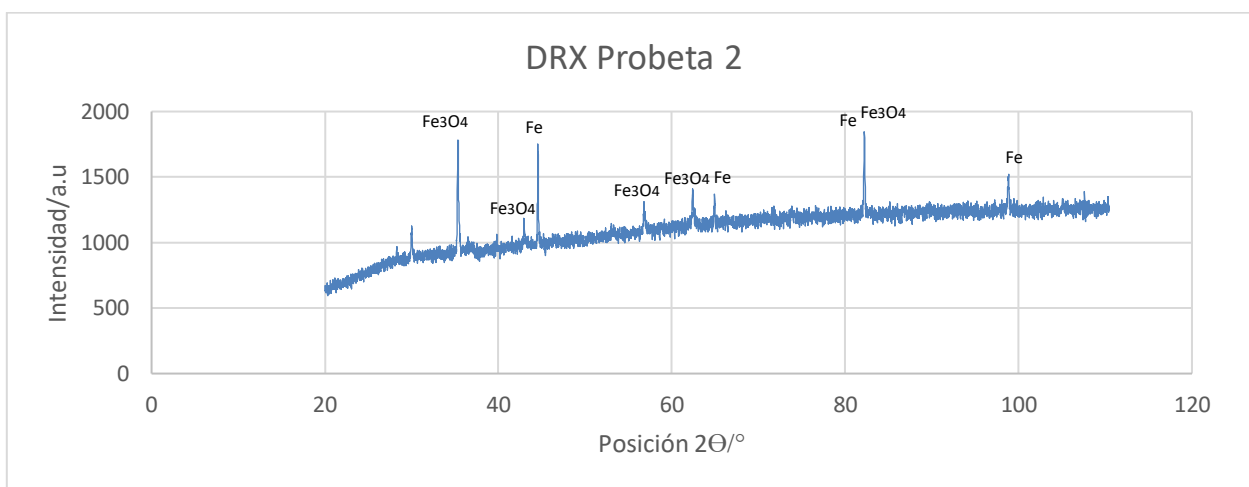


Figura 7.12. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 2 probeta de acero desnuda en agua de mar simulada en solución al 3,5% p/V NaCl.

7.2.2 DRX Solución 3 Probeta de acero recubierta con coaltar epoxy en agua de mar

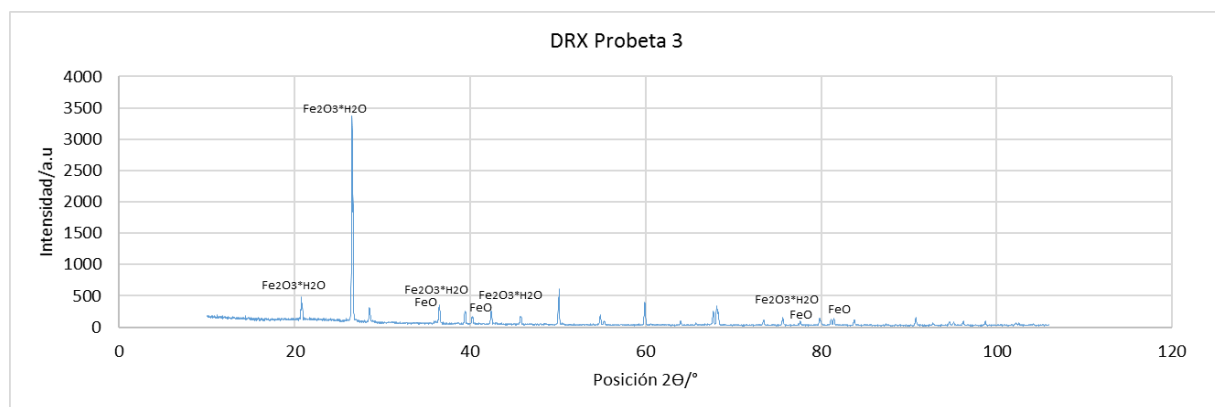


Figura 7.13. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 3 probeta de acero recubierta con coal tar epoxy sumergida en agua de mar biofiltrada.

7.2.3 DRX Solución 4 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy sumergida en solución simulada al 3,5% p/V NaCl

Probeta no medida.

7.2.4 DRX Solución 5 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en agua de mar

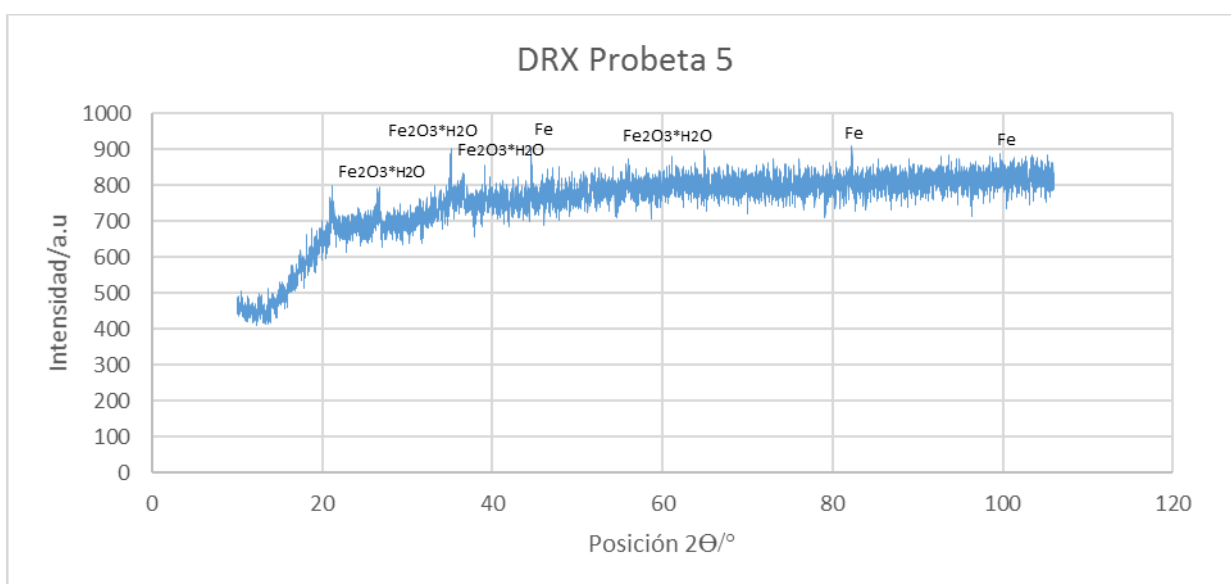


Figura 7.14. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 5 probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar biofiltrada.

7.2.5 DRX Solución 6 Probeta de acero desnuda con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaCl

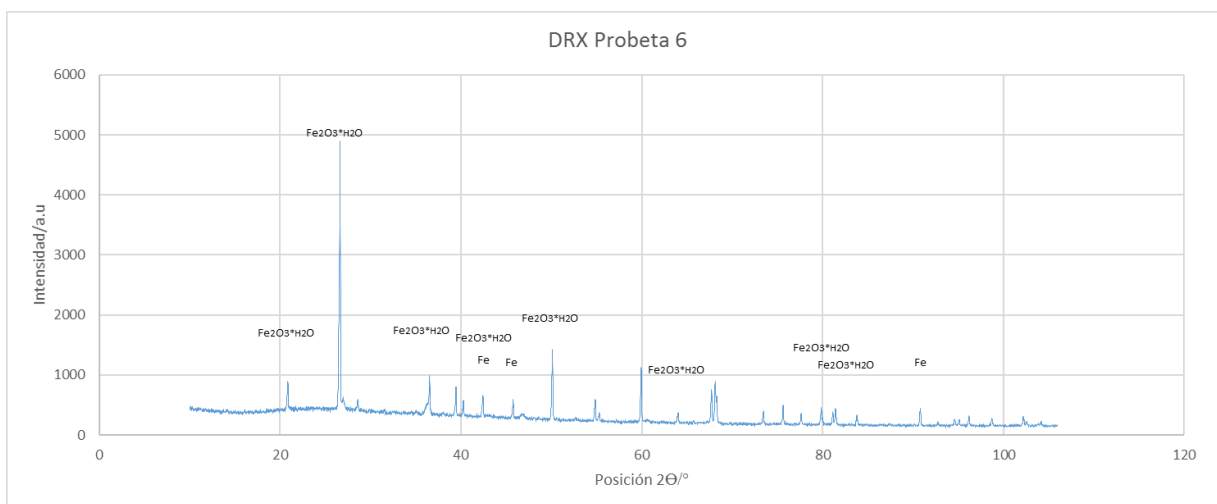


Figura 7.15. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 6 probeta de acero desnuda sumergida en agua de mar biofiltrada.

7.2.6 DRX Solución 7 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en agua de mar biofiltrada.

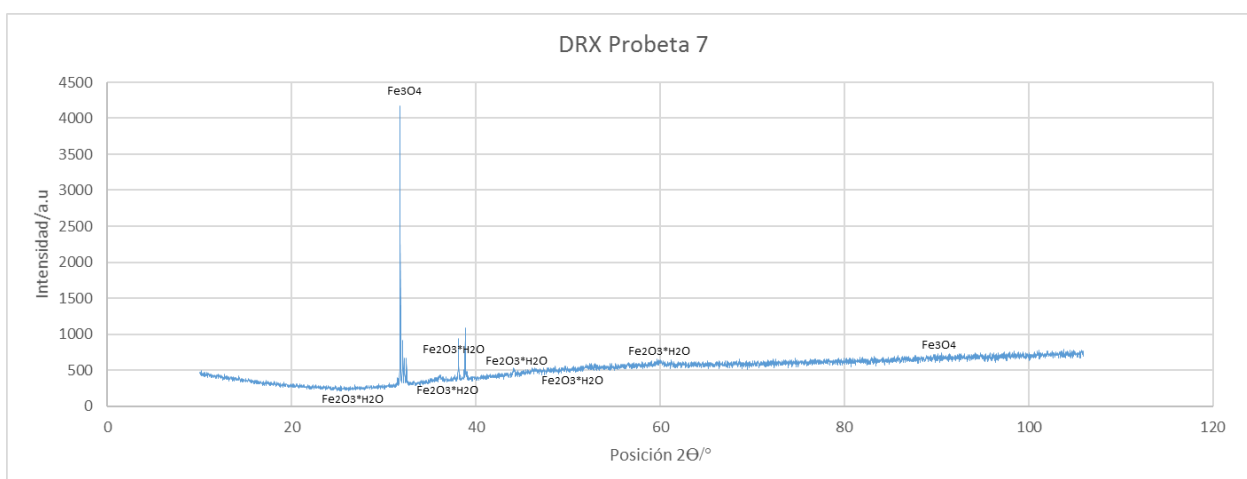


Figura 7.16. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 7 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy e inyección de Oxígeno sumergida en agua de mar biofiltrada.

7.2.7 DRX Solución 8 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy con inyección de oxígeno en solución simulada 3,5% p/V NaC

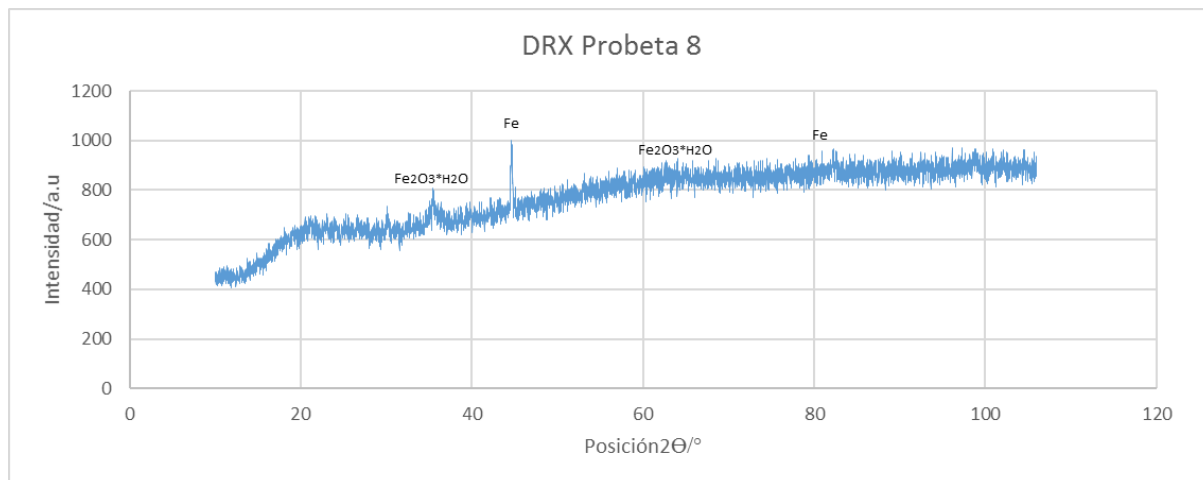


Figura 7.17. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 8 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy e inyección de Oxígeno sumergida en solución simulada de agua de mar.

7.2.8 DRX Solución 9 Probeta de acero con recubrimiento de coal tar epoxy y lino con inyección de oxígeno en agua de mar

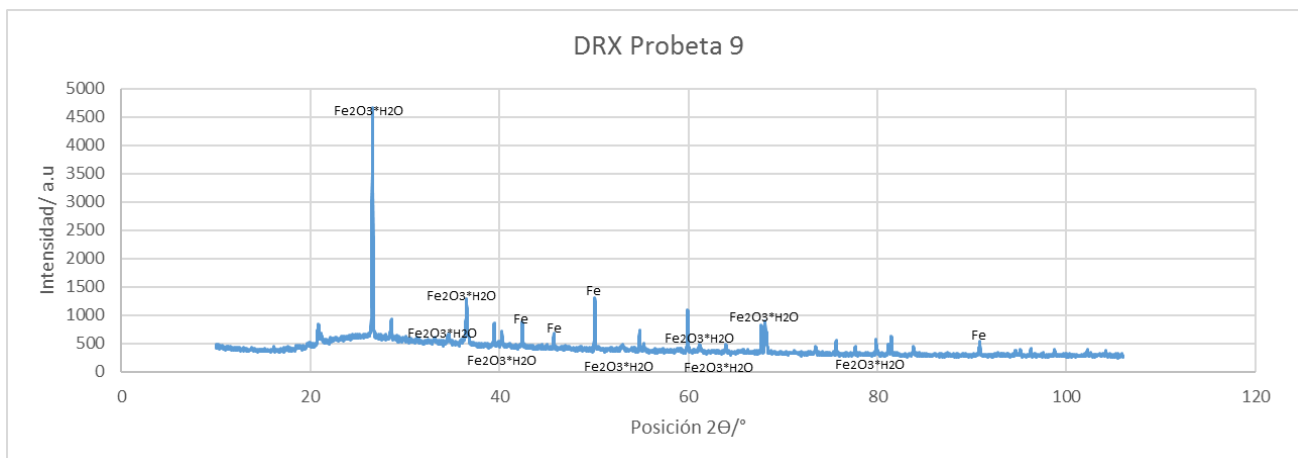


Figura 7.18. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 9 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, con inyección de oxígeno sumergida en agua de mar.

7.2.9 DRX Solución 10 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino con inyección oxígeno en agua de mar simulada al 3,5% p/V NaCl

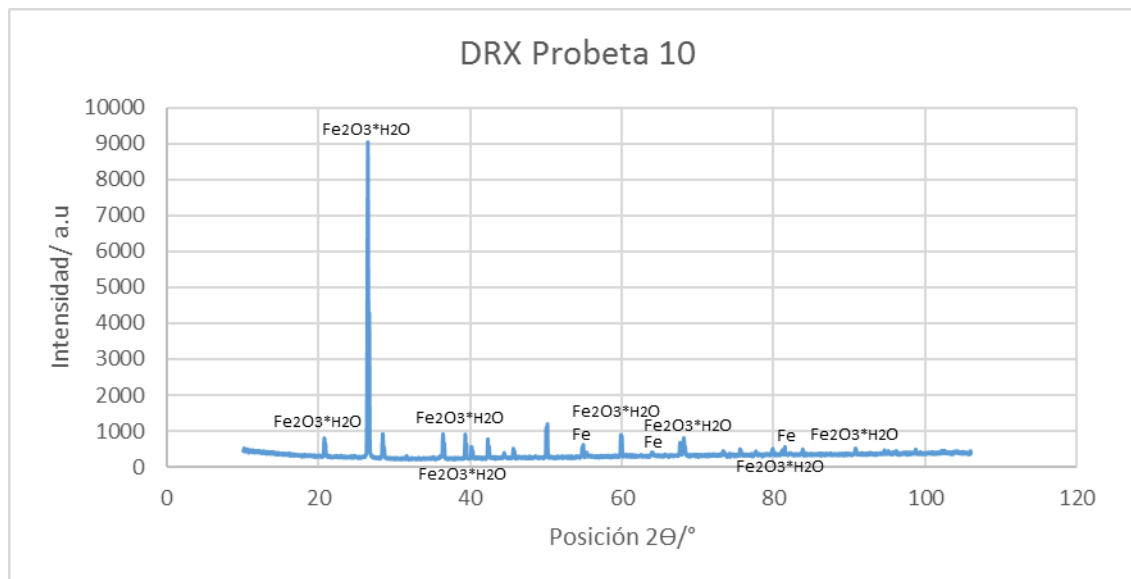


Figura 7.19. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 10 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, con inyección de oxígeno sumergida en agua de mar simulada.

7.2.10 DRX Solución 12 Probeta de acero con recubrimiento coal tar epoxy y lino en solución simulada de agua de mar.

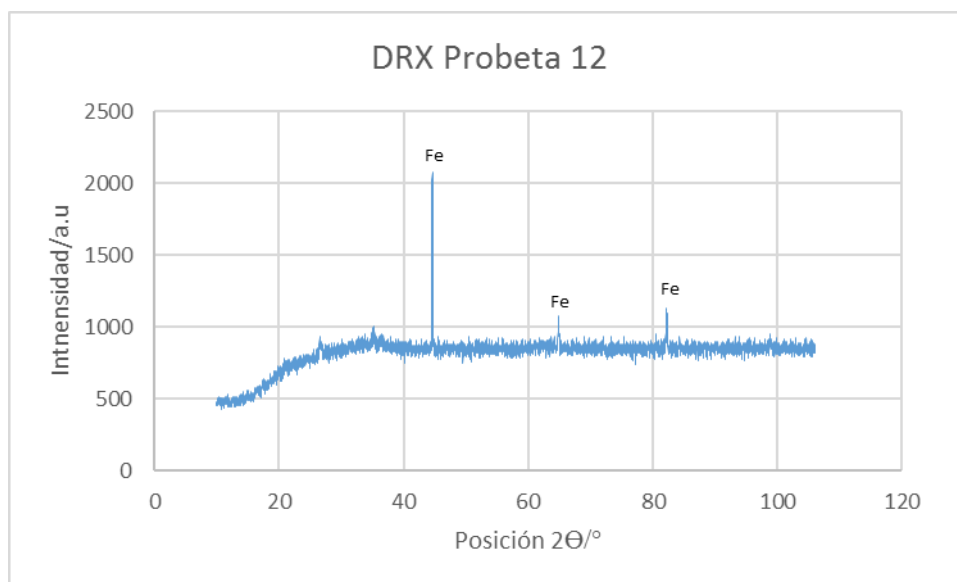


Figura 7.20. Patrón DRX de productos de corrosión después de 1 mes de exposición de Solución 12 probeta de acero recubierta con coal tar Epoxy y lino, sumergida en solución simulada de agua de mar.

ANEXO C) Reporte Técnico asociados a protección catódica de Puerto Punta Totoralillo

ANEXO D) Ficha Técnica Coal Tar Epoxy