



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de los cambios en la composición química en el interior de una picadura en función de la longitud en una tubería de acero de una vivienda utilizando el método de redes

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: **Adolfo Chumilla Pujante**
Director: **Juan Francisco Sánchez Pérez**

Cartagena, 22 de Abril de 2015



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de final de carrera es el resultado de muchos años de dedicación y esfuerzo personal. Al empezar no podía apenas imaginar todo lo que aprendería, tanto en lo personal como en lo profesional, me siento muy orgulloso por lo conseguido y me gustaría agradecer a toda persona que me ha ayudado por hacerme esta etapa de mi vida algo más cómoda y llevadera. Especialmente a Adri, Alex y Ro pero sobre todo a Verónica por estar ahí siempre apoyándome todos estos años.

Me gustaría agradecer al director del proyecto D. Juan Francisco Sánchez Pérez todo el esfuerzo y predisposición que me ha brindado estos meses para poder terminar este trabajo de una forma satisfactoria.

Por último me gustaría agradecerse a mis padres por darme la oportunidad de llegar donde estoy ahora mismo y bien saben ellos que sin su apoyo, paciencia y comprensión hubiera sido imposible.

A mis padres

INDICE

INDICE

1	Introducción y objetivos.....	8
1.1	Introducción	11
1.2	Objetivos	11
2	Fundamentos teóricos.....	13
2.2	Historia sobre tuberías en viviendas.	15
2.2	Corrosión que se pueden dar en las tuberías de una vivienda	16
2.2.1	<i>Corrosión galvánica</i>	16
2.2.2	<i>Corrosión generalizada</i>	17
2.3	Fundamentos básicos sobre corrosión por picadura.	17
2.4	Modelos de oxidación	20
2.4.1	<i>Oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico</i>	20
2.5	Legislación sobre la utilización de materiales para tuberías en viviendas.....	22
2.6	Legislación sobre las características del agua de consumo humano. BOE. Datos introducidos al programa.....	23
2.7	Método de simulación por redes (MESIR)	23
2.5.1	<i>Introducción</i>	23
2.5.2	<i>El modelo en red</i>	23
2.5.3	<i>Componentes del modelo en red</i>	24
2.5.4	<i>El MESIR como método numérico</i>	27
2.5.5	Simulación mediante el programa PSPICE.	28
3	El programa Oxipsis_12	31
3.1	<i>Introducción</i>	33
3.2	Entrada de datos	34
3.3	Corrosión por picadura en Oxipsis_12.	42
4	Análisis de los resultados.....	49
4.1	Introducción	51
4.2	Desviaciones de concentración de la distribución general.	53
4.2.1	<i>Estudio con 1 cm de profundidad</i>	53
4.2.2	<i>Estudio con 1.25 cm de profundidad</i>	55
4.2.3	<i>Estudio con 1.5 cm de profundidad</i>	58
4.2.4	<i>Comparaciones entre cada profundidad</i>	60

4.3 Distribución de las concentraciones	61
4.3.1 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1 cm. ...	61
4.3.2 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1.25 cm.	64
4.3.3 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1.5 cm.	68
4.3.4 Análisis de las distintas profundidades de picadura.	72
5.- Valoraciones finales	75
6.-Bibliografía	73

1 Introducción y objetivos

1.- Introducción y objetivos

1.1 Introducción

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada que produce pequeños agujeros en un metal. Este tipo de corrosión es muy destructivo para las estructuras de ingeniería si provoca perforación del metal. Sin embargo, si no existe perforación, a veces se acepta una mínima picada en los equipos de ingeniería. Frecuentemente la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños agujeros pueden ser tapados por los productos de la corrosión.

Se estudiará el impacto y la variación de la composición química en una picadura de una tubería de acero en una vivienda doméstica atendiendo a la variación en la profundidad y temperatura en la misma.

Cabe destacar que el estudio se hará acorde al *“Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.”*, es decir obteniendo los parámetros químicos del tipo de agua que tenemos en España, estos datos serán detalladamente explicados en el segundo punto.

El estudio de las variaciones de la composición química se hará empleando el programa OXIPSIS_12 ©, que es un software de simulación numérica que permite obtener resultados numéricos sobre procesos de oxidación empleando el método de redes

1.2 Objetivos

El objetivo global de este trabajo es el estudio del efecto de la profundidad de la picadura en la corrosión por picadura. Este objetivo global deberá ser el resultado de la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la composición química del agua en la tubería de una vivienda.
- Instalación y adecuación del software OXIPSIS_12.
- Estudio del proceso de corrosión por picadura en función de la longitud de la picadura manteniendo constantes el resto de variables.
- Estudio de la variación de las concentraciones de todas las especies involucradas en el proceso de corrosión en el interior de la picadura en función de la longitud de la picadura manteniendo constantes el resto de variables.

- Estudio de la capa protectora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en el proceso de corrosión por picadura en función de la longitud de la picadura manteniendo constantes el resto de variables.
- Establecimiento de conclusiones y elaboración de la Memoria del trabajo realizado.

2 Fundamentos teóricos

2.- Fundamentos teóricos.

2.1 Historia sobre tuberías en viviendas.

La plomería es la actividad de instalación de sistemas de agua corriente, esta palabra está en desuso y se denomina actualmente como fontanería. La instalación de estas tuberías se originó en la antigua Roma donde se usaban tuberías de plomo para la conducción del agua. Esta era utilizada para las termas romanas.



Figura 2.1 Tuberías de plomo romanas destinadas a la conducción de agua. Asamblea de Murcia, Murcia y agua. (2015)

Avanzando hasta el siglo XX; hasta los años 70 era común utilizar tuberías de plomo en el interior de las casas y en las conexiones de las líneas de servicio (acometidas) que llevaban el agua desde las instalaciones públicas de agua a las viviendas, pero el plomo es un material muy perjudicial para el medio ambiente, la tierra, el aire y para las personas por lo que se prohibió, ya que podía provocar entre otras enfermedades la plumbosis o intoxicación por plomo.

La procedencia del plomo en el agua de una vivienda viene de las tuberías o soldadura de las mismas en la vivienda. La causa más común es corrosión, una reacción del agua y el plomo de las tuberías o de la suelda. El oxígeno disuelto, un pH bajo (acidez) y un bajo contenido de minerales en el agua son causas comunes de corrosión.



Figura 2.2 Tuberías de plomo en viviendas. Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos(2014)

Al ser prohibidas a partir de los años 70 fueron sustituidas en todas las instalaciones y viviendas por tuberías de hierro y cobre. Actualmente se instalan tuberías de poliplásticos o PVC, pero en la mayoría de las viviendas en España tenemos tuberías de cobre o hierro fundido en función del uso que se le dé por lo que para instalaciones de calefacción y agua caliente, es por ello que en este trabajo se estudia la corrosión por picadura en tuberías de hierro, ya que son las más comunes.

2.2 Corrosión que se pueden dar en las tuberías de una vivienda

Atendiendo a una clasificación superficial, las más importantes para las tuberías de las viviendas son la galvánica, la uniforme y la corrosión por picadura, esta última se explicará en un apartado posterior por ser el objeto de estudio de este trabajo.

2.2.1 Corrosión galvánica

Uno de los problemas de corrosión que pueden aparecer en las tuberías en una vivienda es el contacto del cobre con el hierro, una de las corrosiones que se deben evitar es la galvánica, que se da cuando dos o más metales están en contacto y en presencia de un conductor electrolítico. Para valorar el comportamiento de un par galvánico se tiene que tener en cuenta la serie electroquímica de los metales, ordena estos de mayor a menor nobleza, definiendo, igualmente, los potenciales de oxidación-reducción de cada uno de ellos (como referencia se toma el hidrógeno como potencial cero)

+1.50V	+0.87V	+0.80V	+0.34V	+0.00V	-0.13V	-0.14V	-0.23V	-0.43V	-0.73V	-1.67V
Au	Pt.	Plata	Cobre	H	Pb	Sn	Ni	Fe	Zn	Al
Oro	Platino			Hidrógeno	Plomo	Estaño	Niquel	Hierro		
METALES NOBLES					METALES MENOS NOBLES					

Figura 2.3 serie electroquímica. Blog de Aring, consultores (2014)

Esto indica que un metal que está en una cierta posición de la tabla, no puede atacar a un metal que esté situado en una posición más elevada, mientras que puede reaccionar y destruir al metal que está en posición inferior, pero eso sí, dependiendo de factores como la conductividad eléctrica de la solución, la presencia de aire y agentes oxidantes, etc.

La corrosión más frecuente que se presenta en la realización de una instalación de fontanería o de calefacción es cuando se ejecutan circuitos mixtos cobre-hierro.

Así, si en un circuito se colocan piezas de hierro y de cobre en contacto, se crea una pila electroquímica en la que el hierro es el ánodo (menos noble), el cobre es el cátodo (metal noble) y el agua el electrolito conductor de la corriente de corrosión.

Si existe una instalación recorrida por agua en que primero encuentra una tubería de cobre y luego de hierro, las partículas de cobre en forma de iones precipitarán sobre el hierro y lo corroerán.

Este tipo de corrosión se impide con instalar el hierro aguas arriba del cobre, con relación al sentido de circulación del agua. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2014).

2.2.2 Corrosión generalizada

Es la más común y a la vez la más inofensiva, ya que se da en todo el material y es fácilmente detectable y se cambia antes de que produzca fallo, esta corrosión produce una pérdida de espesor en el material, el cual pierde su brillo y se vuelve rugoso.

Para la corrosión por picaduras, ya que es el objeto de estudio se le dedicará el siguiente apartado para poder explicarla con mayor detenimiento.

2.3 Fundamentos básicos sobre corrosión por picadura.

Como ya se explicó en la introducción, la corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada que produce agujeros en zonas de la tubería provocando la rotura con el paso de tiempo, lo más peligroso es que se producen fallos inesperados en la tubería, y estos pueden derivar en problemas más graves en una vivienda o en una instalación industrial en general.

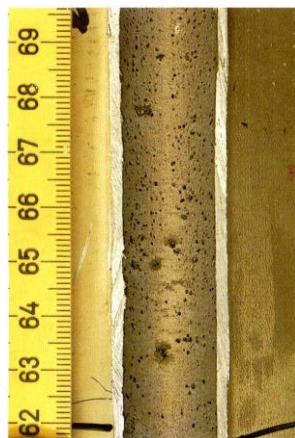


Figura 2.4 Corrosión por picadura en una tubería de hierro fundido (acero). Blog de Aring, consultores (2014)

Este tipo de corrosión ocurre en metales pasivos, en presencia de ciertos iones agresivos, los metales más expuestos son los aceros (hierro), aluminio y sus aleaciones, y entre los iones agresivos más frecuentes tenemos los cloruros, presente el cloro en el agua de consumo humano, junto con el sodio será uno de los elementos a estudiar en este trabajo.

El mecanismo de corrosión por picadura tiene varias partes:

- Nucleación, es el período de “nacimiento” y estabilización de la picadura
- Crecimiento, la reacción anódica progresa a alta velocidad en el interior de la picadura, la reacción catódica se da en el exterior, la hidrólisis conduce al aumento de la acidez.

Medidas preventivas:

Seleccionar el material en función de medio corrosivo y las condiciones de servicio. Para los aceros inoxidable se puede añadir un 2% de Mo.

Ahora se explica de una forma más ilustrada y detallada el proceso de formación de los agujeros en una corrosión por picadura.

Los agujeros empiezan en aquellos lugares donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión. Inclusiones, otras heterogeneidades estructurales y heterogeneidades en la composición sobre la superficie del metal son lugares comunes donde se inicia el agujero. Las diferencias entre las concentraciones de iones y oxígeno crean celdas de concentración que también pueden ser el origen de las perforaciones.

La propagación de un agujero trae consigo la disolución del metal en el mismo, mientras se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del hoyo, este proceso para una tubería ferrosa como las que tenemos en las tuberías de una vivienda aparece ilustrado en la figura 2.5. Bermúdez Olivares, María Dolores (2013)

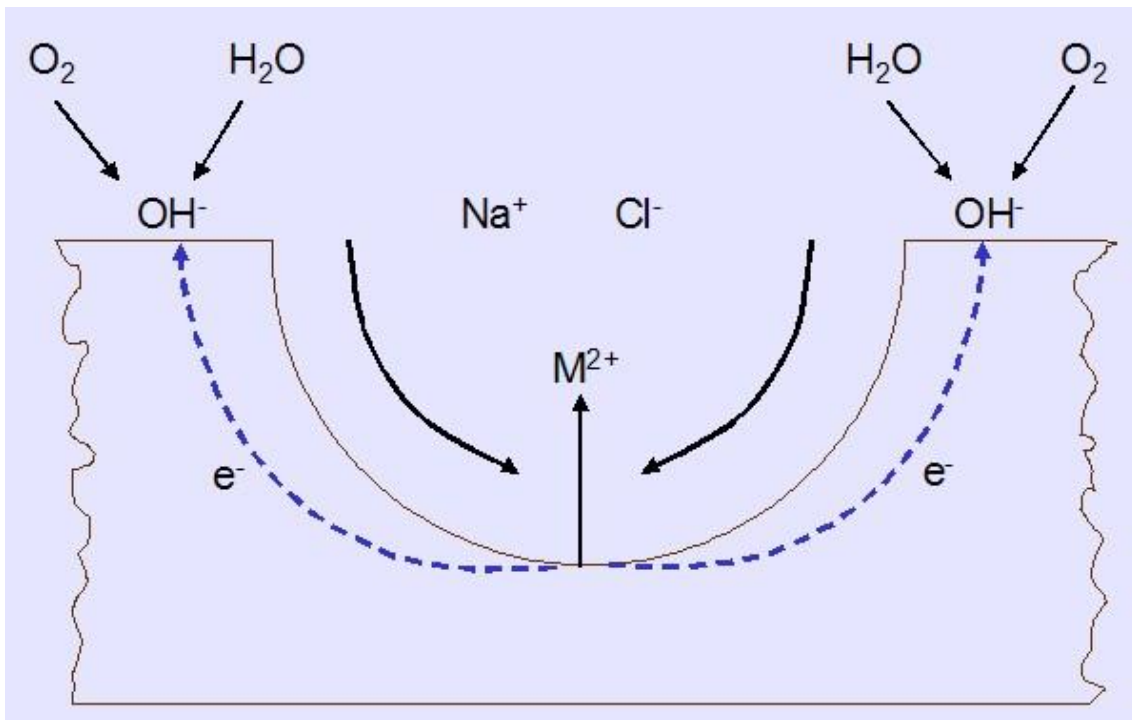
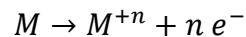
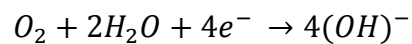


Figura 2.5 proceso electroquímico de la corrosión por picadura en un agujero de una tubería de material ferroso. Universidad Politécnica de Valencia. Área de materiales. (2015)

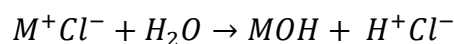
En el ánodo, la reacción del metal en la parte más inferior del agujero es la siguiente:



En el cátodo, la reacción se lleva a cabo en la superficie del metal que rodea al orificio, es la reacción del oxígeno con el agua y los electrones procedentes de la reacción anódica:



De este modo el metal circundante a la picadura está protegido catódicamente. La elevada concentración de iones metálicos en el hueco atrae iones cloruro para mantener neutra la carga. Entonces el cloruro metálico reacciona con el agua para producir el hidróxido metálico y liberar el ácido de la manera siguiente:



De esta manera se acumula una alta concentración de ácido en el fondo del orificio que hace que se incremente la velocidad de reacción anódica, y el proceso global se hace autocatalítico.

La consecuencia del ataque químico es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de masa. Esta circunstancia hace aconsejable, cuando no necesario, adoptar ciertas medidas de protección, así como realizar ensayos de los que obtener información acerca del estado del material. Universidad Politécnica de Valencia. Área de materiales. (2015)

2.4 Modelos de oxidación

Puede resultar más adecuado clasificar los tipos de corrosión centrándonos en la interfase y en los compuestos q intervienen en la reacción química.

Suponiendo soluciones diluidas ideales, la velocidad de una reacción química homogénea puede expresarse como:

$$v = (-1)^p \frac{1}{a_j} \frac{dc_j}{dt} \Big|_{R. química} = k_f \prod_{i=1}^{n_r} c_{r,i} - k_b \prod_{i=1}^{n_p} c_{p,i}$$

donde p toma el valor cero cuando la especie j es un producto, y la unidad cuando es un reactivo; a_j es el coeficiente estequiométrico para la especie j ; k_f y k_b son las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa; $c_{r,i}$ es la concentración de la especie i de los reactivos, y $c_{p,i}$ es la concentración de la especie i de los productos.

La constante de velocidad de la reacción directa, k_f , depende generalmente de la temperatura, relación que se suele ajustar mediante la siguiente expresión, Anderko y Young [1999], Comprehensive Chemical Kinetics [1972], Nestic y Lee [2002], Nestic et al. [2001] y Palmer y van Eldik [1983]:

$$\log_{10}(a_1 \cdot k_f) = a_2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot T^3 + a_6 \cdot \log_{10} T + a_7 / T$$

donde a_j representa cada uno de los coeficientes de ajuste.

2.4.1 Oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico

Se han desarrollado varios modelos para el análisis de la corrosión por picadura, Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988], White et al. [2000], Hebert y Alkire [1983], Williams et al. [1985], Engelhard et al. [2008], Walton [1990], Alkire y Lott [1990], Alkire y Siitari [1982] y Evitts [1997].

Estos modelos de predicción se pueden clasificar en tres categorías: mecanicista, semi-empírico y empírico. Solo algunos de los modelos más recientes se han basado en una descripción mecanicista de los procesos subyacentes de la corrosión por picadura, Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988], Walton [1990], Engelhard et al. [2008] y Sanchez-Perez [2012].

Este tipo de modelo describe ampliamente los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-líquido en ausencia de películas protectoras. El efecto de estas capas supondría una ralentización de los procesos de transporte y químicos en la capa límite. El ambiente químico dentro de una cavidad donde tiene lugar la corrosión localizada es a menudo muy diferente del que se produce en el exterior de la misma.

El objetivo común de los modelos mecanicistas es expresar las concentraciones de especies en la solución atrapada en la cavidad como función de los parámetros físicos y químicos del sistema, tales como las dimensiones de la grieta y la composición en el seno de la disolución. Por tanto, una descripción completa del sistema debe incluir la distribución compleja de la composición de la solución hacia dentro de la grieta, Figura 2.6, las velocidades de las reacciones electroquímicas, la migración de los iones y gradientes de potencial, y el efecto de la forma y dimensión de la grieta. A su vez la velocidad de las reacciones electroquímicas depende de parámetros tales como el potencial electrostático y el pH de la solución.

En la Figura 2.6 se observan los diferentes procesos en la corrosión por picadura. Sánchez-Pérez (2012)

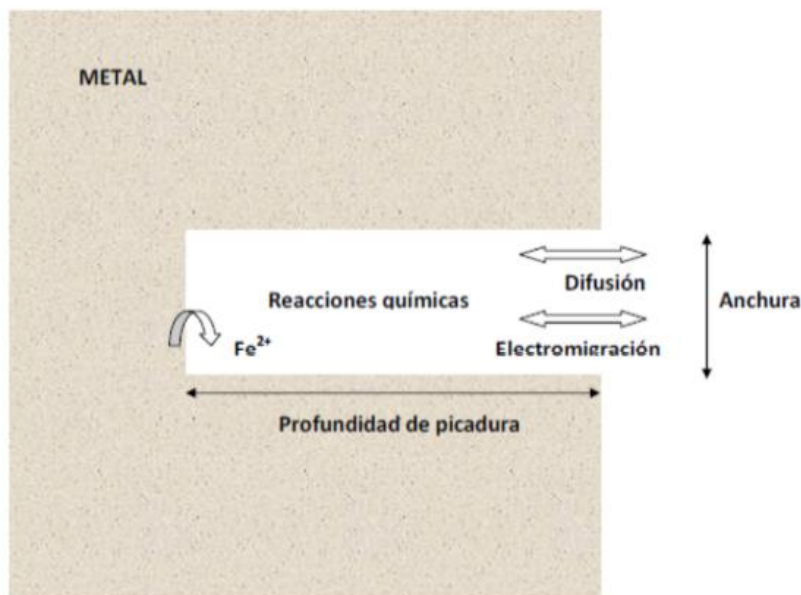


Figura 2.6 Esquema de los diferentes procesos en la corrosión por picadura. Sánchez-Pérez (2012)

2.5 Legislación sobre la utilización de materiales para tuberías en viviendas.

En el código técnico de edificación vienen recogidas las normas que deben cumplir cualquier instalación de una vivienda en España. El extracto sobre la legislación vigente es la siguiente:

- 1 El agua de la instalación debe cumplir lo establecido en la legislación vigente sobre el agua para consumo humano.
- 2 Las compañías suministradoras facilitarán los datos de caudal y presión que servirán de base para el dimensionado de la instalación.
- 3 Los materiales que se vayan a utilizar en la instalación, en relación con su afectación al agua que suministren, deben ajustarse a los siguientes requisitos:
 - a) para las tuberías y accesorios deben emplearse materiales que no produzcan concentraciones de sustancias nocivas que excedan los valores permitidos por el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero;
 - b) no deben modificar la potabilidad, el olor, el color ni el sabor del agua;
 - c) deben ser resistentes a la corrosión interior;
 - d) deben ser capaces de funcionar eficazmente en las condiciones de servicio previstas;
 - e) no deben presentar incompatibilidad electroquímica entre sí;
 - f) deben ser resistentes a temperaturas de hasta 40°C, y a las temperaturas exteriores de su entorno inmediato;
 - g) deben ser compatibles con el agua suministrada y no deben favorecer la migración de sustancias de los materiales en cantidades que sean un riesgo para la salubridad y limpieza del agua de consumo humano;
 - h) su envejecimiento, fatiga, durabilidad y las restantes características mecánicas, físicas o químicas, no deben disminuir la vida útil prevista de la instalación.
- 4 Para cumplir las condiciones anteriores pueden utilizarse revestimientos, sistemas de protección o sistemas de tratamiento de agua.
- 5 La instalación de suministro de agua debe tener características adecuadas para evitar el desarrollo de gérmenes patógenos y no favorecer el desarrollo de la biocapa (biofilm).

2.6 Legislación sobre las características del agua de consumo humano. BOE.

Datos introducidos al programa.

Actualmente las aguas de consumo humano tienen que cumplir ciertos requisitos de salubridad, olor, sabor agentes patógenos... estos valores y procedimientos en la forma de analizar... la misma vienen recogidos en el *“Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.”*,

Los datos más importantes para nuestro trabajo tienen que ser el PH del agua, la cantidad de sodio y cloruros disueltos en la misma, el coeficiente de permeabilidad..., es decir los valores que le tendremos que meter al software para realizar los cálculos mediante el método de redes, son los siguientes:

Tabla 2.1 Parámetros introducidos en el software Oxipsis_12. Real Decreto 140/2003 (2003).

Variable a estudiar	Valor introducido al programa
Temperatura (°C)	25-35
PH	7.8-8.1
Concentración de NaCl (Molar)	0.0075
Concentración de O ₂ (Molar)	0.00021875
Coeficiente de permeabilidad (cm/s)	0.000001

2.7 Método de simulación por redes (MESIR)

2.7.1 Introducción

El método de simulación por redes (MESIR) es una herramienta que permite estudiar cualquier proceso que pueda definirse mediante un modelo matemático. El procedimiento consta de dos fases: en primer lugar la elaboración de un modelo en red o circuito eléctrico equivalente del proceso y posteriormente, la simulación del proceso obteniendo la solución del modelo en red mediante el programa adecuado de resolución de circuitos eléctricos.

2.7.2 El modelo en red.

Un modelo en red se considera equivalente a un determinado proceso cuando las ecuaciones del modelo matemático discretizado y las ecuaciones del modelo en red para un elemento del volumen correspondiente a variables análogas coinciden.

La técnica consiste en reticular el espacio en elementos de volumen o celdas elementales. Al aplicar a estas celdas de tamaño finito las ecuaciones diferenciales, se obtienen un conjunto de ecuaciones diferenciales en diferencias finitas. Una vez que se ha establecido la correspondencia entre variables dependientes del problema y variables eléctricas, los resultados de la simulación pueden interpretarse en términos del proceso que se modela. La asociación de celdas según la geometría del problema configura el modelo en red correspondiente a todo el medio finito. El modelo será más preciso cuanto mayor sea el número de celdas.

2.5.3 Componentes del modelo en red

A la red se le asocia un conjunto de flujos que obedecen a una ley de balance local y un conjunto de fuerzas que satisfacen la condición de unicidad. Las leyes de Kirchhoff establecen relaciones entre flujos y fuerzas por separado, pero no expresan ningún tipo de relación de flujos y fuerzas entre sí. Las relaciones entre el par conjugado flujo-fuerza se conocen como ecuaciones constitutivas y definen los elementos del circuito que expresan características de cada proceso. Las relaciones constitutivas se pueden establecer entre las variables de un par flujo-fuerza, se denominan monpuertas.

2.5.3.1 Monpuertas pasivas.

Los elementos pasivos no generan potencia (o bien la disipan en una transformación energética o bien almacenan y/o la entregan a la red), constituyen las monpuertas pasivas. En función de la relación existente entre las variables que obedecen a la ley de corrientes de Kirchhoff LCK y a la ley de voltajes de Kirchhoff LVK, existen las siguientes monpuertas pasivas:

- Monpuerta resistiva: es un elemento de circuito asociado a una relación entre las derivadas temporales de las variables flujo y fuerza de una misma rama mediante una función independiente del tiempo que es la resistencia R

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{RdJ(T)}{dt}$$

Una monpuerta resistiva es lineal si también lo es la relación entre las variables $X(t)$ y $J(t)$, en este caso R es una constante. Su acción es instantánea y carecen de memoria. Las monpuertas resistivas no lineales se definen a través de las funciones:

$$J(t) = Fr^{-1}(X)$$

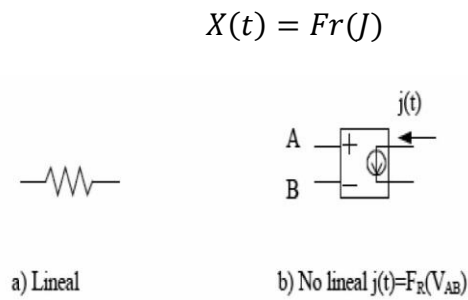


Figura 2.7 Representación de monopuertas resistivas. M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),

- Monopuerta capacitiva: es un elemento de circuito asociado a una relación entre la variable flujo y la derivada temporal de la variable fuerza en una misma rama mediante una función independiente del tiempo que es la capacidad C.

$$J(t) = CdX(t)/dt$$

En las monopuertas capacitivas se produce algún tipo de almacenamiento sin pérdidas. Su estado tiene en cuenta todas las operaciones hechas con anterioridad, de manera que tiene memoria.

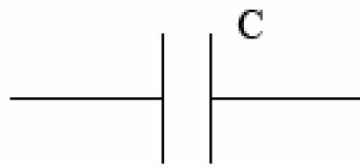


Figura 2.8 Representación de una monopuerta capacitiva. M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),

- Monopuerta inductiva: es un elemento de circuito asociado a una relación entre la variable fuerza y la derivada temporal de la variable flujo de una misma rama mediante una función independiente del tiempo que es la inductancia L

$$X(t) = LdJ(t)/dt$$

Al igual que en la monopuerta capacitiva, se produce un almacenamiento de energía sin pérdidas y su estado tiene memoria.



Figura 2.9 Representación de una monopuerta inductiva lineal M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),

2.5.3.2 Monopuertas activas.

Las fuentes de tensión y corriente son elementos activos que generan potencia según una determinada ley, son las monopuertas activas. En ellas se produce una aportación o extracción de energía al sistema. Hay tres tipos de monopuertas activas:

- Fuentes constantes: se definen con las expresiones $F_j(J) = 0$ y $F_x(X) = 0$ en fuentes de flujo y fuerza respectivamente. Tienen asignado un sentido que indica por donde fluye la energía. Corresponden a pilas o generadores de corriente constante.
- Fuentes dependientes del tiempo: la relación constitutiva entre las variables tiene la forma $X=X(t)$ y $J=J(t)$ según se trate de fuentes fuerza o flujo. También tiene asignado un sentido que indica la dirección en que fluye la energía.
- Fuentes controladas: son monopuertas especiales asociadas a relaciones constitutivas entre variables (conjugadas o no) expresadas mediante cualquier función que no contiene explícitamente el tiempo. Se trata de elementos de entradas múltiples con una única salida que corresponde a un flujo o una fuerza que depende de otros flujos o fuerzas de distintas ramas y nudos, del mismo o diferente circuito. Estas fuentes permiten especificar acoplos energéticos de distinto tipo.

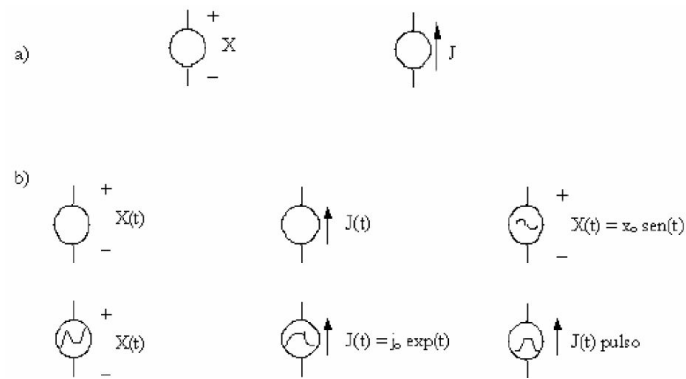


Figura 2.10 Representación de monopuertas activas: a) fuentes constantes, b) fuentes dependientes del tiempo. M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),

2.5.4 El MESIR como método numérico.

En el MESIR, el punto de partida es un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales (EDP) espacio-temporales. La única transformación que se hace en las ecuaciones es la discretización de la variable espacial que permite establecer la red eléctrica equivalente.

El modelo en red es la forma que se le da al modelo matemático para poder introducirlo en el software de resolución de circuitos eléctricos PSPICE, que resuelve las ecuaciones de la red y proporciona la solución numérica del modelo matemático.

La elaboración del modelo en red implica la reticulación espacial, pero no temporal. Se parte de un sistema EDP cuya reticulación espacial las convierte en ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo, que son las correspondientes al circuito de una celda elemental. La diferencia esencial es que en los métodos numéricos ordinarios se realiza una reticulación simultánea de las dos variables independientes espacio y tiempo, mientras que en el MESIR la reticulación es sucesiva: primero se realiza una etapa de reticulación espacial que da como resultado el modelo en red y en segundo lugar, una reticulación temporal que realiza el software PSPICE durante el proceso de simulación.

2.5.5 Simulación mediante el programa PSPICE.

Una vez que se ha traducido el modelo a un lenguaje PSPICE puede interpretarse, el programa simula el proceso y arroja los resultados. La simulación está estructurada en cinco subprogramas principales (entrada, organización, análisis, salida y utilidades) que interactúan entre ellos a través de una estructura de datos. El subprograma de entrada lee el archivo, construye una estructura de datos y chequea el circuito. El de organización construye las estructuras adicionales de datos que serán requeridas en el programa de análisis. El subprograma de salida genera y organiza en la memoria central los resultados solicitados por el usuario en forma tabulada o gráfica.

El subprograma análisis es la parte más importante del programa de simulación. Ejecuta los análisis del circuito requeridos según las indicaciones del archivo de entrada. La información resultante se almacena en la memoria central para su posterior procesamiento en los archivos de salida.

En el proceso de simulación se obtiene la solución numérica de la representación matemática del modelo en red, esta representación contiene: las ecuaciones matemáticas de los diferentes tipos de monpuertas, solución de ecuaciones lineales, solución de ecuaciones no lineales e integración numérica. M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),



Figura 2.11 Diagrama de bloques del programa de simulación de circuitos PSPICE. Sánchez-Pérez (2012),

El uso cada vez más extendido de PSPICE demuestra su capacidad para el tratamiento de una extensa variedad de problemas en simulación de circuitos, resolviendo respuesta en corriente continua, respuesta transitoria en el tiempo y análisis de Fourier en el dominio de la frecuencia y análisis de pequeña señal en corriente alterna y distorsión. M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012),

3 El programa Oxipsis_12

3.- El programa Oxipsis_12

3.1 Introducción

Oxipsis_12 es un programa de simulación de procesos de oxidación que nos permite obtener una solución numérica a este tipo de problemas mediante el método de redes. Los modelos de oxidación que abarca el software, en función de las interfases implicadas, son:

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

El software surgió por la necesidad que se tenía en el grupo de investigación Método de Simulación por Redes de la UPCT para aplicar las rutinas de MATLAB con tiempos de computación lo más bajos posibles y que a la vez se cogieran el número de celdas necesarias para trabajar de una forma precisa, y obtuviera una representación gráfica que arrojase una rápida solución.

Esto solo podía satisfacerse mediante un programa de computación que permitiera disponer de una plataforma potente para reducir los tiempos requeridos, tanto en el diseño y preparación de los modelos como en el procesado de los resultados de simulación, de aquí surgió Oxipsis_12.

Las siglas de este acrónimo corresponden a “*Oxidation Processes Simulation Software*” y el número hace referencia al año 2012. El programa que contiene el archivo ejecutable del software ha sido desarrollado en MATLAB. El funcionamiento básico del software se basa básicamente en el siguiente diagrama de bloques: Sánchez-Pérez. (2012)

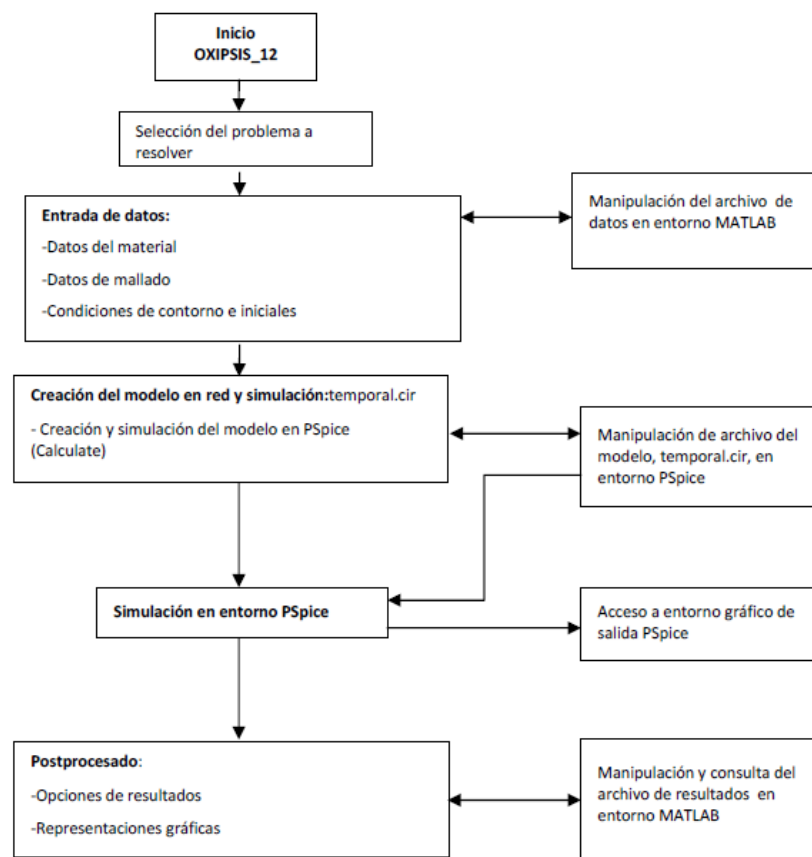


Figura 3.1 Diagrama de Bloques de Oxipsis_12. Sánchez-Pérez (2012)

3.2 Entrada de datos

La pantalla de inicio de Oxipsis_12 muestra una menú en el que aparece diferentes problemas a resolver, al escoger una opción de oxidación, muestra el formato del módulo de cálculo correspondiente a dicha opción. Al entrar en cualquiera de ellos tendremos la opción “file” situada en la parte superior con las siguientes opciones:

- i) generar el modelo de un nuevo problema, “New”,
- ii) salvar el modelo con el que se está trabajando, “Save”,
- iii) cargar un modelo ya programado, “Load” y
- iv) cargar un gráfico de resultados ya guardado, “Load Figure”,

El anagrama del programa y la pantalla de inicio aparecen abajo en las figuras 3.2 y 3.3 respectivamente:



Figura 3.2 Anagrama de Oxipsis_12. Sánchez-Pérez(2012)

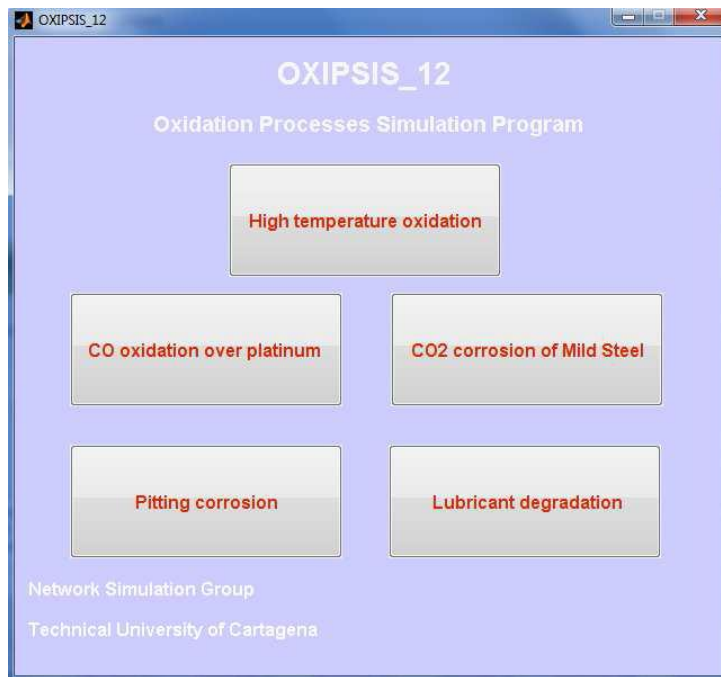


Figura 3.3 Pantalla de inici. Sánchez-Pérez (2012)

Dentro de la opción 'Load', el programa incluye 8 modelos ya programados, estos son:

- Ejemplo de oxidación ácida del hierro – Concentraciones.
- Ejemplo de oxidación ácida del hierro – Velocidad de corrosión.
- Ejemplo de oxidación de monóxido de carbono.
- Ejemplo de oxidación por picadura – Concentraciones, figura 3.4a.
- Ejemplo de oxidación por picadura – Velocidad de corrosión, figura 3.4b.
- Ejemplo degradación aceite CT 5213.
- Ejemplo frontera móvil – Evolución.
- Ejemplo frontera móvil – Posición.

a)

b)

Figura 3.4 Ejemplo de los modelos de oxidación por picadura: a) Concentraciones, b) Velocidad de corrosión. Sánchez-Pérez (2012)

La opción 'Model' de la barra de menú nos permite realizar las siguientes acciones:

- Selección del módulo de oxidación a alta temperatura, 'High temperaturaoxidation':
 - Cálculo de la posición de la frontera móvil a un determinado tiempo, 'Position of moving oxidation front'.
 - Determinación de la evolución de la frontera móvil, 'Evolution of moving oxidation front'.
- Selección del módulo de oxidación de monóxido de carbono sobre platino, 'Carbonmonoxide oxidation'.
- Selección del módulo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido, 'Carbon dioxide oxidation of mild Steel':
 - Cálculo de la distribución de las concentraciones de las especies, 'Distribution of species concentration'.
 - Predicción de la velocidad de corrosión, 'Corrosion rate prediction'.

- Selección del módulo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico '*Pitting corrosion of mild Steel*':
 - Cálculo de la distribución de las concentraciones de las especies, '*Distribution of species concentration*'.
 - Predicción de la velocidad de corrosión, '*Corrosion rate prediction*'.

- Selección del módulo de oxidación de lubricante a alta temperatura, '*Lubricant oxidation at high temperature*'.

Por último, pulsando en "Analysis" aparecen tres opciones, "Options", "Advanced options" y por último opciones de representación gráfica, "Figure options".

Entrando en la primera de ellas, "Options", aparece una nueva ventana en la que aparecen dos nuevas ventanas para poder introducir datos, estas son el número de elementos de volumen y número de longitud de elementos de volumen, la siguiente imagen muestra esto:

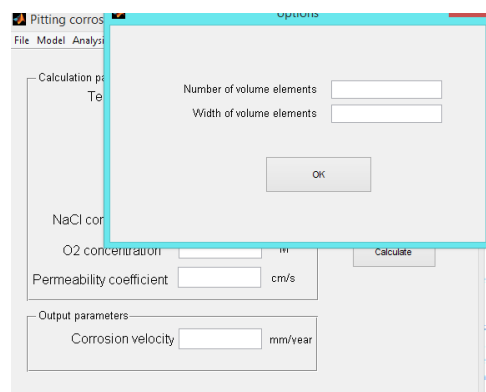


Figura 3.5 Ventana del menú opciones

Al hacer clic sobre la segunda de ellas, es decir, opciones avanzadas, aparece una nueva ventana en la que aparecen otros recuadros para rellenar con información, esta ventana ha sido la más usada en este trabajo debido a que, como ya se comentará de forma más detallada en siguientes capítulos, aparecieron multitud de inestabilidades a la hora de obtener resultados del programa y se fueron probando diferentes grados de precisión así como cambiando el valor de algunos valores para redondeos, obtener decimales significativos... los parámetros que se pueden ir variando son los siguientes:

- Número de decimales, aquí se tiene en cuenta el número de decimales que tenemos que tomar como significativo.
- RELTOL, referido a parámetros internos del programa OXIPSIS_12, establece una relación entre la precisión de los resultados y el tiempo de computación.
- Resistencia cero, es el valor que tiene que tomar, referida a los parámetros del circuito que se simula en OXIPSIS_12, para una resistencia muy pequeña para estabilizar los circuitos programados.
- Resistencia infinita, referida a parámetros de los circuitos del programa OXIPSIS_12, establece un valor alto para una resistencia que permite la continuidad en corriente continua para el modelo de redes.
- Número de dígitos significativos, referida a parámetros internos del programa OXIPSIS_12, define el número de cifras significativas con las que se escriben los resultados tabulados del archivo de salida que nos proporciona OXIPSIS_12.

Este cuadro se muestra en la figura 3.6:

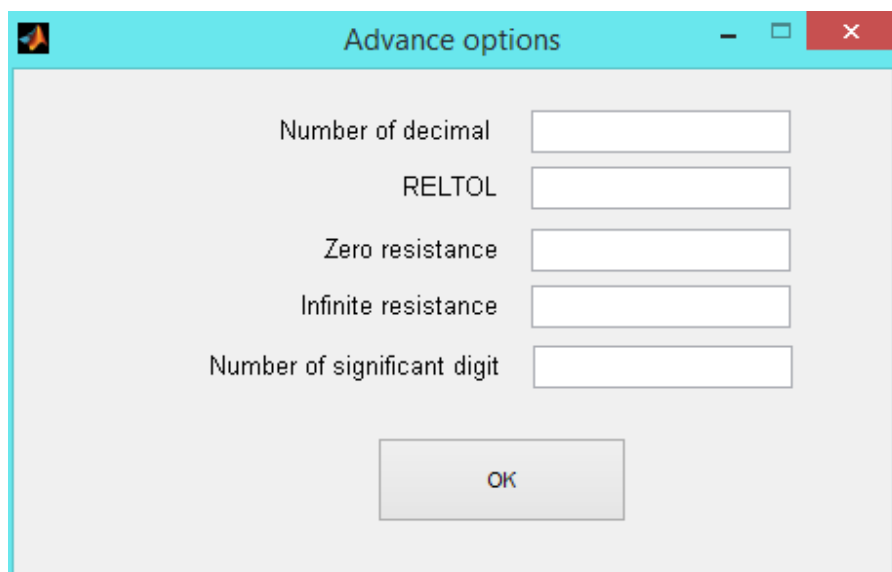


Figura 3.6 Ventana del menú de opciones avanzadas

Por último, está la opción de representación gráfica, esta parte trata de una ventana que nos permite establecer el color que determine a cada variable en la representación gráfica, una vez que sea resuelto el problema el programa y dibujado por OXIPSIS_12. Esta ventana la podemos ver en la siguiente figura 3.7, donde se pueden ver los colores que puede mostrar el programa.

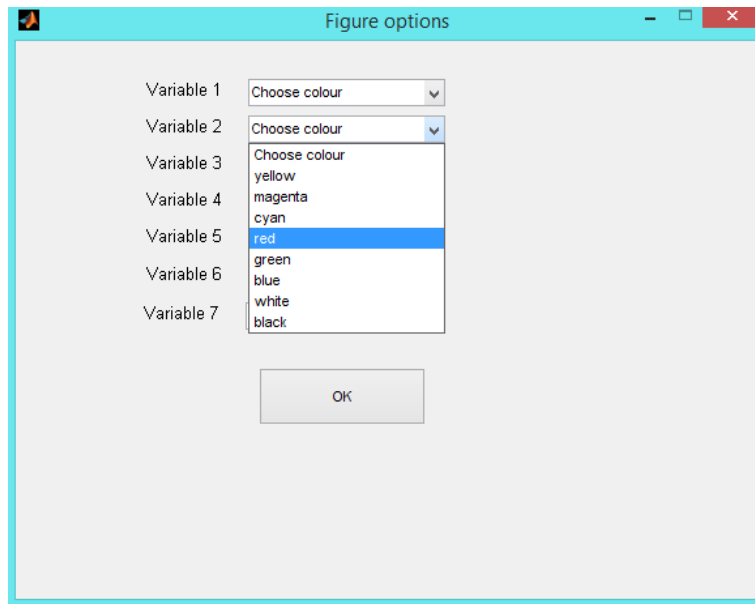


Figura 3.7 Ventana del menú de representación gráfica

De las 5 opciones que aparecen en el menú principal sólo se utilizó la de corrosión por picadura, por lo que esa se explicará con más detalle en el siguiente apartado, se presentará ahora una breve pasada por los otros 4 tipos de oxidación posibles para estudiar con el programa, para entender aunque sea de forma breve la profundidad del mismo.

El primero que aparece es el de oxidación a alta temperatura, "*high temperatura oxidation*". Nos aparece la siguiente ventana donde hay q rellenar los datos:

Figura 3.8 Pantalla de entrada de datos de oxidación a alta temperatura

En segundo lugar aparece oxidación del monóxido de carbono sobre platino, “CO oxidation over platinum”. El menú de entrada de datos es el siguiente:

Figura 3.9 Pantalla de entrada de datos de oxidación de CO sobre platino

El tercer caso es corrosión de CO₂ sobre acero dulce (con poco contenido de carbono), “CO₂ corrosion of mild Steel”, la pantalla de entrada de datos es la siguiente:

Figura 3.10 Pantalla de entrada de datos de corrosión de acero bajo en carbono con CO₂

El última caso de los que no se desarrollaran por no competir en este trabajo es la degradación de lubricante, “Lubricant degradation”: Sánchez-Pérez (2012)

Figura 3.11 Pantalla de entrada de datos en degradación de lubricante

3.3 Corrosión por picadura en Oxipsis_12.

Este módulo corresponde al problema de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico.

Una vez nos encontramos en esta ventana se puede calcular la distribución espacial de las concentraciones de las especies, se accede de la siguiente manera:

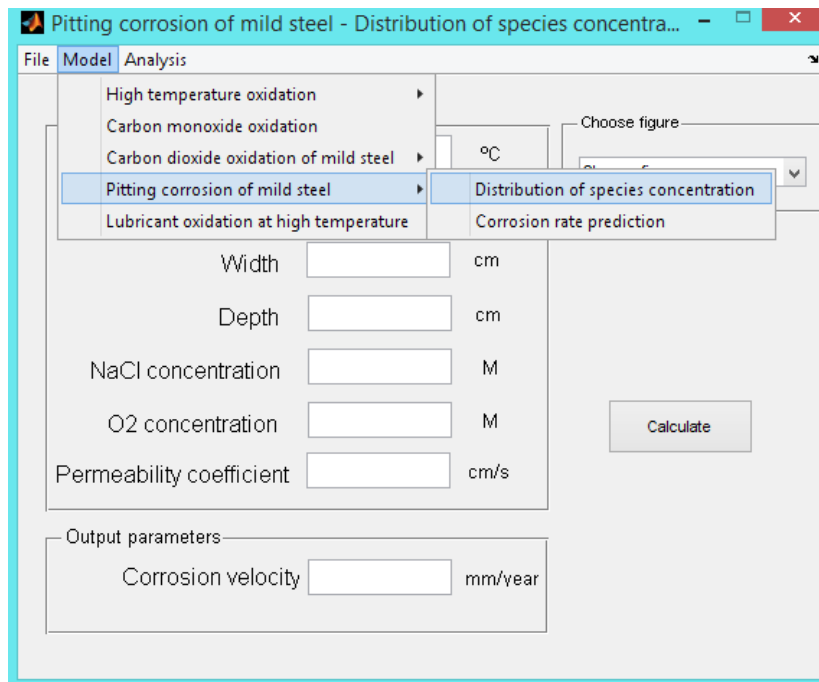
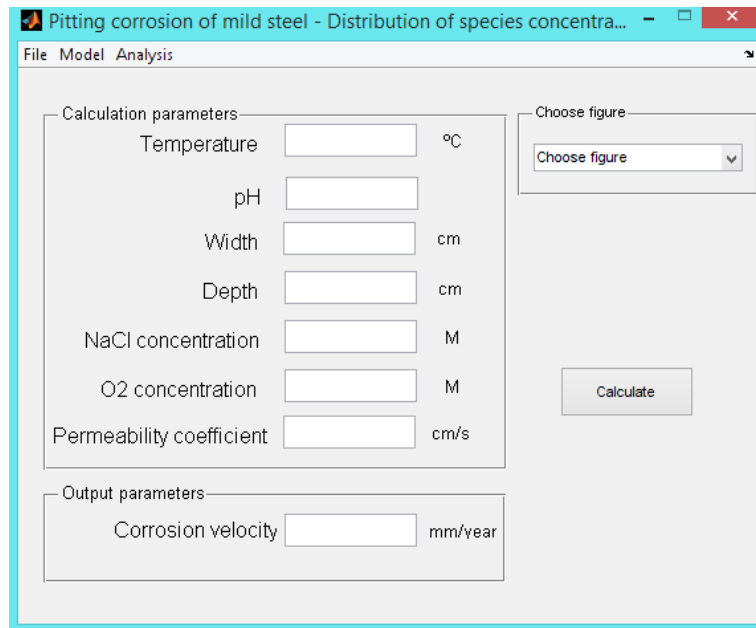


Figura 3.12 Como acceder a la pantalla de distribución espacial de las concentraciones de las especies

Una vez que se accede nos encontramos en la siguiente ventana:



Pitting corrosion of mild steel - Distribution of species concentra...

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature °C

pH

Width cm

Depth cm

NaCl concentration M

O₂ concentration M

Permeability coefficient cm/s

Choose figure

Choose figure

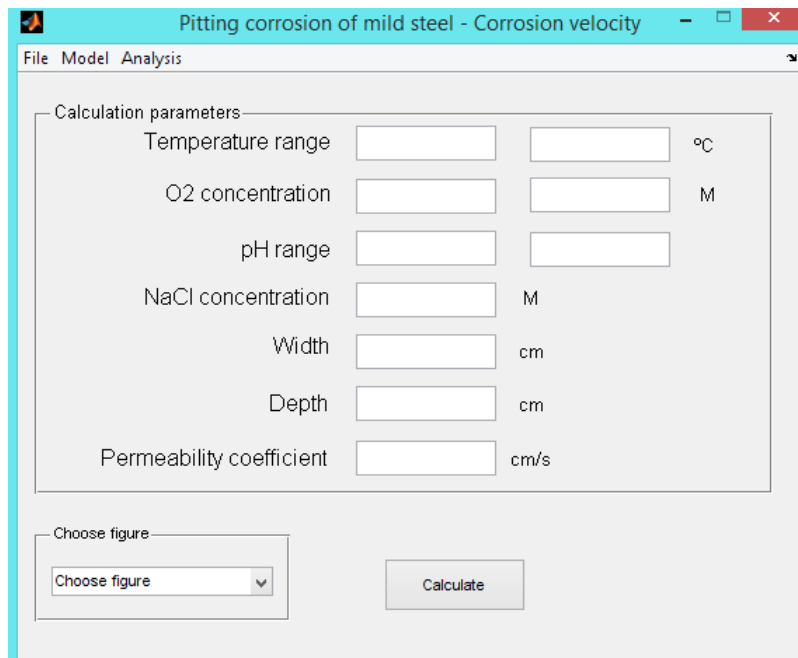
Calculate

Output parameters

Corrosion velocity mm/year

Figura 3.13 Pantalla de entrada de datos de corrosión por picadura.

Si clicamos en la otra opción nos encontramos en la ventana del modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico- Predicción de la corrosión. La ventana es la siguiente:



Pitting corrosion of mild steel - Corrosion velocity

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature range °C

O₂ concentration M

pH range

NaCl concentration M

Width cm

Depth cm

Permeability coefficient cm/s

Choose figure

Choose figure

Calculate

Figura 3.14 Modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico- Predicción de la corrosión

La opción de ventana que permite calcular la distribución espacial de las concentraciones requiere introducir los datos de temperatura, pH, anchura de la picadura, profundidad de la picadura, concentración del oxígeno en el seno de la disolución, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución y coeficiente de permeabilidad. Esta opción permite seleccionar la distribución de las concentraciones de cada una de las especies, así como la desviación de las mismas respecto de la existente en el seno de la disolución.

Una vez se ejecuta el modulo, dentro de esta opción, se obtienen dos tipos de resultados:

- Las concentraciones o su desviación
- Distribución del potencial
- Velocidad de corrosión

La opción de ventana que permite calcular la evolución de la corrosión requiere introducir los intervalos de pH, temperatura y concentración del oxígeno en el seno de la disolución, así como anchura de la picadura, profundidad de la picadura, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución y coeficiente de permeabilidad.

Estas dos opciones, podemos verlas representadas en estos dos ejemplos (imagen 3.15 e imagen 3.16):

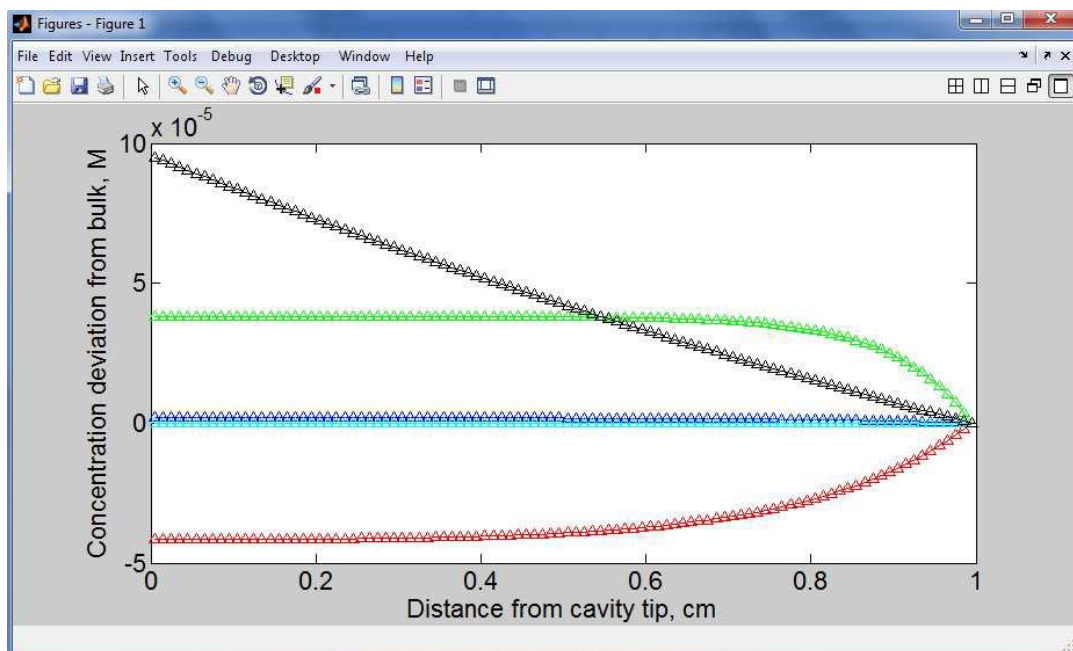


Figura 3.15.1 Ventana de representación gráfica – Distribución de la desviación de las especies respecto del seno de la disolución

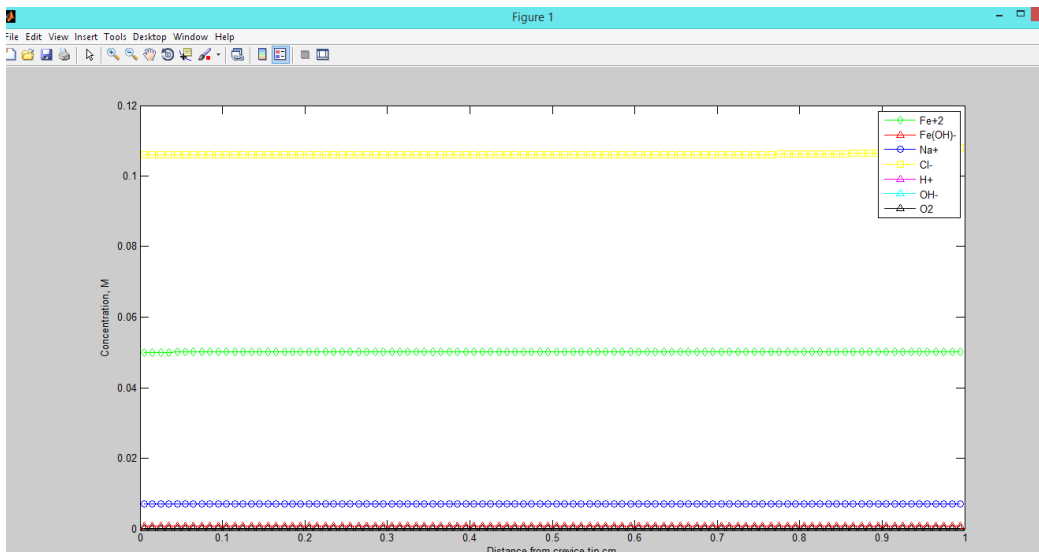


Figura 3.15.2 Ventana de representación gráfica-Concentración

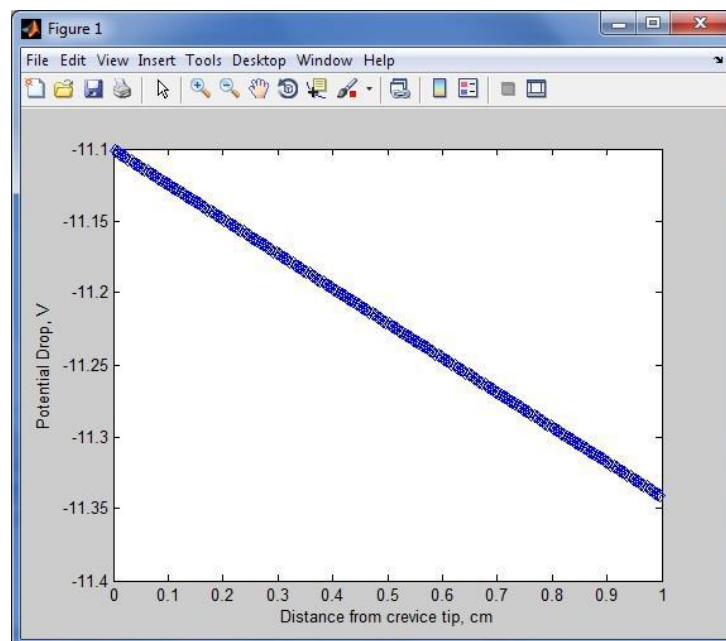


Figura 3.15.3 Ventana de representación gráfica- Potencial

Para la predicción de corrosión aparecen diferentes formas de observar la gráfica, utilizaré parámetros aleatorios para describirlas, parecidos a los que se pueden encontrar en una situación de una tubería de una vivienda en condiciones de primavera, con una temperatura de 20/25 grados centígrados y un PH del agua dentro del rango de valores que tenemos en la Región de Murcia.

En primer lugar se muestra una representación función de la temperatura y la concentración de oxígeno en el agua. Obviamente a mayor cantidad de oxígeno

tendremos una mayor corrosión por oxidar mucho más rápido gracias al mismo Sánchez-Pérez (2012).

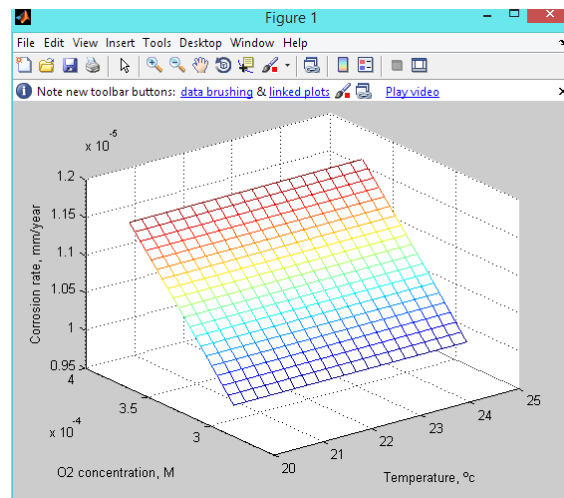


Figura 3.16.1 Ventana de representación gráfica – Predicción de corrosión concentración de oxígeno frente a temperatura.

En segundo lugar se representa la gráfica, función de la temperatura y el PH:

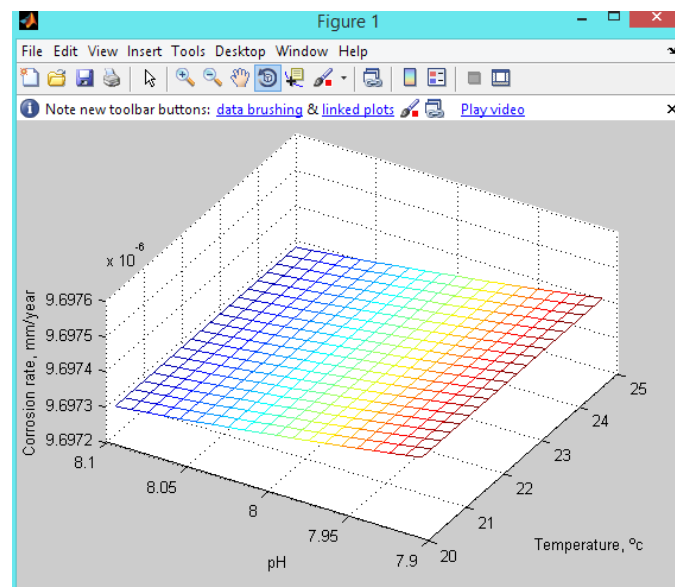


Figura 3.16.2 Ventana de representación gráfica - Predicción de corrosión pH frente a temperatura.

Por último podemos obtener la misma gráfica función de la concentración de oxígeno y el pH:

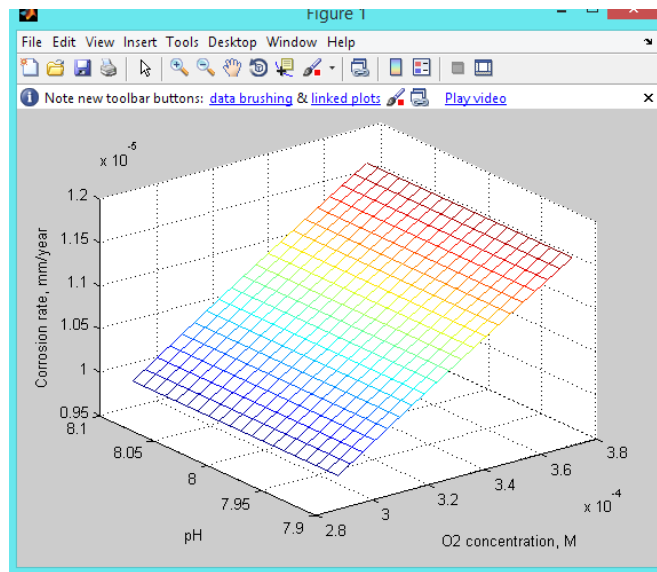


Figura 3.16.2 Ventana de representación gráfica- Predicción de corrosión, pH frente a concentración de oxígeno.

4 Análisis de los resultados

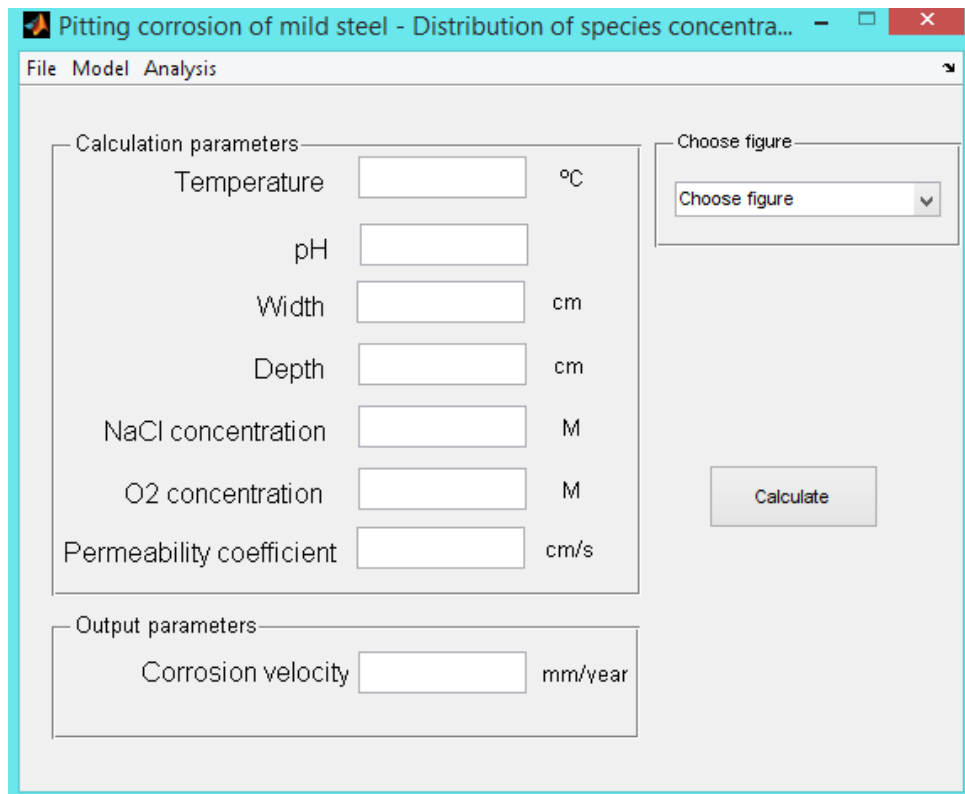
4.- Análisis de los resultados

4.1 Introducción

Para este trabajo se utilizó, como se ha comentado antes, el apartado del programa Oxipsis_12 llamado *pitting corrosión*. En este apartado se estudiaron los cambios en la composición química en el interior de una picadura en función de la longitud en una tubería de acero de una vivienda utilizando el método de redes, es decir, se ha estudiado que tipo tubería se usa en la construcción de viviendas, como ya se explicó en anteriores capítulos, y tras una fase de investigación se obtuvieron los datos reales medios calculados que se dan en tubería de viviendas en la Región de Murcia para el caso que nos interesa, es decir los datos de composiciones químicas en el agua que dan lugar a este tipo de picadura.

En este trabajo se ha estudiado los cambios en la composición química en una picadura en función de la profundidad de la picadura y para tener un estudio mucho más preciso y realmente apuntar con precisión a los cambios en dichas composiciones se ha realizado dicho estudio atendiendo a un caso real con dos temperaturas distintas. Este caso de temperaturas se ha escogido para un caso de primavera al sol con unas temperaturas que se dan en esta región con mucha repetitividad.

En la parte del programa de *pitting corrosion*, nos aparecía la siguiente ventana:



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

- Calculation parameters:** A group box containing seven input fields with units:
 - Temperature: °C
 - pH:
 - Width: cm
 - Depth: cm
 - NaCl concentration: M
 - O2 concentration: M
 - Permeability coefficient: cm/s
- Output parameters:** A group box containing one input field:
 - Corrosion velocity: mm/year
- Choose figure:** A dropdown menu with the text "Choose figure" and a downward arrow.
- Calculate:** A button located below the "Choose figure" dropdown.

Figura 4.1 Pantalla de entrada de datos de corrosión por picadura.

Los valores que se introdujeron al programa para el cálculo de las distintas gráficas que se estudiarán y analizarán en este capítulo más adelante son, (Real Decreto 140/2003):

Tabla 4.1- Valores introducidos al software Oxipsis_12

Variable a estudiar	Valor introducido al programa
Temperatura (°C)	25 - 35 para cada estudio
pH	8
Anchura (cm)	0.1
Profundidad (cm)	1 - 1.25 - 1.5
Concentración de NaCl (M)	0.007
Concentración de O ₂ (M)	0.00021875
Coeficiente de permeabilidad (cm/s)	0.000001

Por otro lado, debido al cúmulo de inestabilidades y no convergencias del programa en abundantes casos, hizo falta recurrir en numerosas ocasiones a opciones avanzadas para introducir manualmente los parámetros de precisión para la simulación con el software OXIPSIS_12, para obtener correctamente las gráficas proporcionadas por OXIPSIS_12. La ventana de opciones avanzadas.

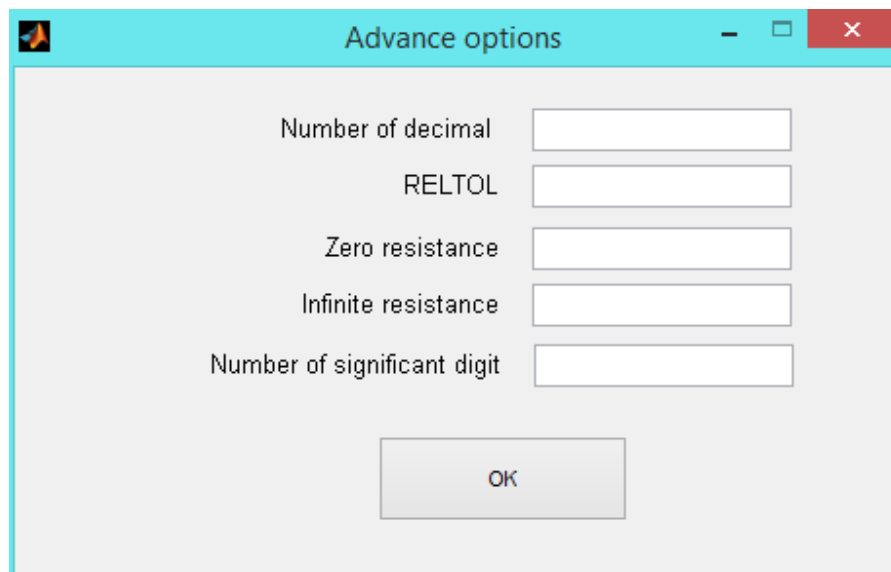


Figura 4.2 Ventana del menú de opciones avanzadas

Al mejorar la precisión del software, se pudieron solventar las inestabilidades producidas por las ecuaciones implementadas en el mismo, y así, obtener las gráficas correctas. Los parámetros de precisión ajustados fueron los siguientes:

Tabla 4.2- Parámetros introducidos para la precisión del software Oxipsis_12

Variable	Valor introducido al programa
Número de decimales	8
RELTOL	$10e^{-6}$
Resistencia cero	$10e^{-6}$
Resistencia infinita	$10e^{+8}$
Número de dígitos significativo	8

4.2 Desviaciones de concentración de la distribución general.

La desviación estándar, también llamada desviación típica, es una medida de dispersión que nos dice cuánto tienden a alejarse los valores de un punto en concreto, en este caso lo que se hace es ir restando los valores en cada punto, respecto al valor que tienen en la parte menos profunda de la picadura.

En primer lugar voy a mostrar los valores de desviación obtenidos para una picadura de 1 cm de profundidad y sobre ellos, profundizar en las diferencias que aparecen en función de si estamos a 25 o 35°C.

4.2.1 Estudio con 1 cm de profundidad.

En primer lugar se comenzará explicando las formas de las gráficas para cada especie, todas ellas, tanto para 25 como para 35°C se observa que todas decrecen de forma logarítmica, para el caso del hidróxido, del hidrógeno y del hidróxido de hierro se da un aumento de la desviación de la concentración, esto es debido a que en el fondo de la picadura hay mucha menor concentración que en la más superficial de la misma. Por otro lado se puede decir que el oxígeno es la única especie que decrece de forma lineal.

La siguiente tabla arroja los valores sobre la desviación de las concentraciones en el fondo de la picadura que permite atisbar a primera vista las sustancias que aumentarán ligeramente, se mantendrán constantes o decrecerán a medida que aumenta la temperatura.

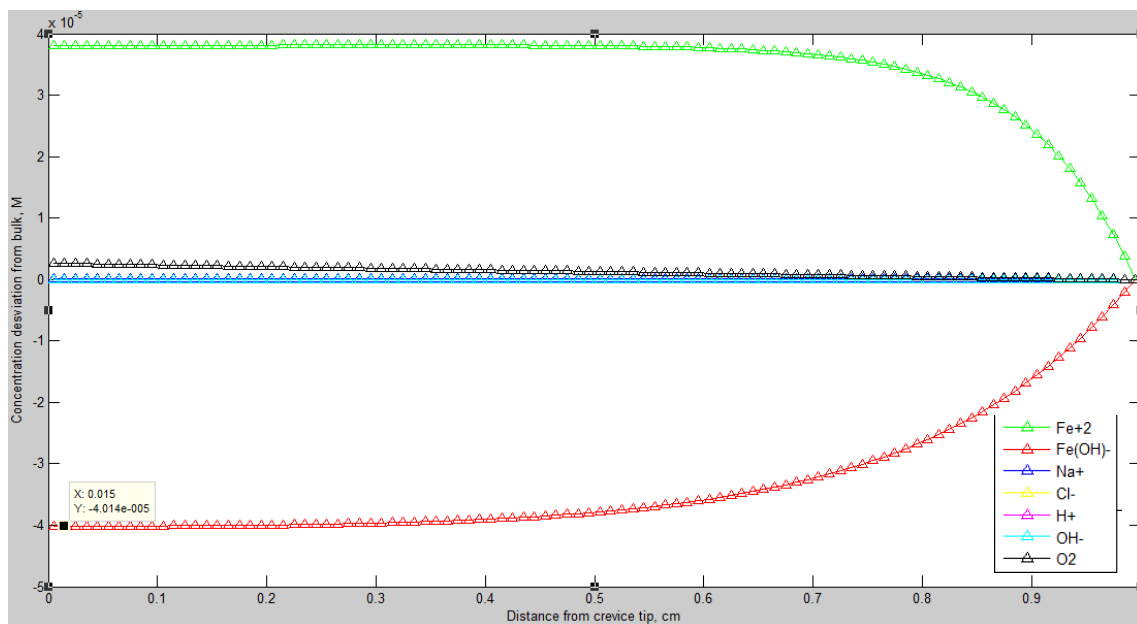
Respecto a la diferencia de desviación de concentraciones en la especie se observa que se mantienen todas prácticamente constantes para ambas temperaturas, hay una pequeña variación en el oxígeno, debida a que en el aumento de la temperatura hace disminuir la concentración de oxígeno, y por ello, también disminuye ligeramente la desviación de la concentración de hidróxido. Esto quiere decir, que hay una mayor diferencia molar de hidrógeno e hidróxido entre el fondo de la picadura y la superficie del metal.

Tabla 4.3 Desviación de la concentración en el fondo de la picadura para 1 cm de profundidad

1cm de profundidad de picadura		
Elementos	25°C	35°C
Fe^{+2}	$3.81 \text{ e}^{-5} \text{ M}$	$3.81 \text{ e}^{-5} \text{ M}$
Fe(OH)^+	$-4 \text{ e}^{-5} \text{ M}$	$-4 \text{ e}^{-5} \text{ M}$
Na^+	$1.33 \text{ e}^{-7} \text{ M}$	$1.33 \text{ e}^{-7} \text{ M}$
Cl^-	$3 \text{ e}^{-8} \text{ M}$	$2 \text{ e}^{-8} \text{ M}$
H^+	$-5 \text{ e}^{-10} \text{ M}$	$-5 \text{ e}^{-10} \text{ M}$
OH^-	$-2.3 \text{ e}^{-10} \text{ M}$	$-1.672 \text{ e}^{-10} \text{ M}$
O_2	$2.63 \text{ e}^{-6} \text{ M}$	$2.07 \text{ e}^{-6} \text{ M}$

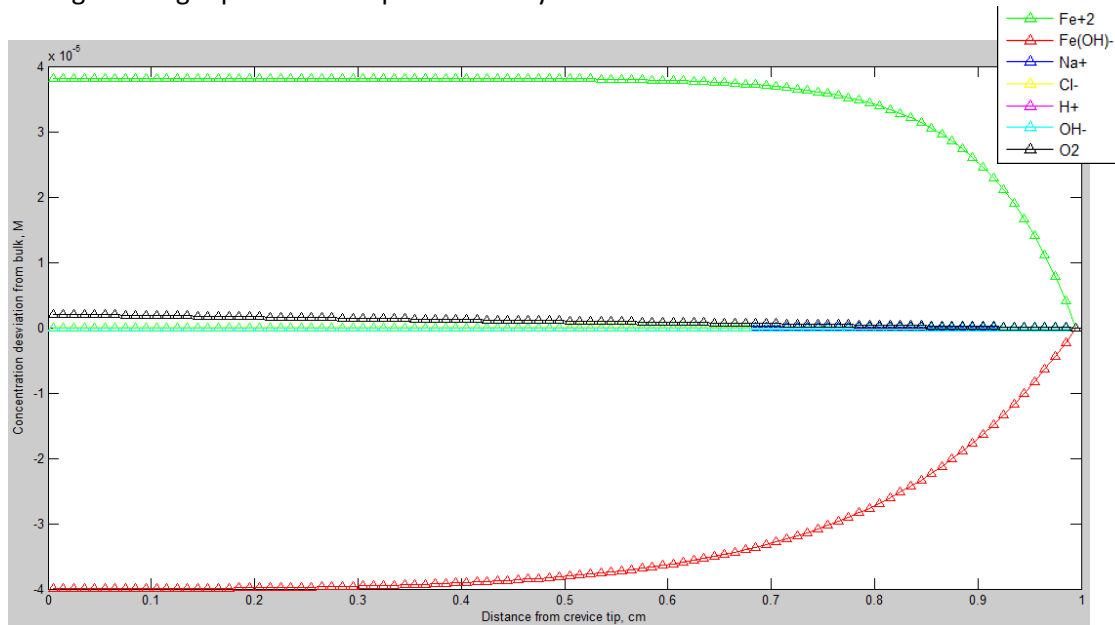
Las gráficas que se obtuvieron con el programa Oxipis_12 fueron las siguientes:

En primer lugar para 1 cm de profundidad de picadura y 25°C:



Gráfica 4.1. Temperatura de 25°C y 1 cm de profundidad.

En segundo lugar para 1 cm de profundidad y 35°C.



Gráfica 4.2 Temperatura de 35°C y 1 cm de profundidad

4.2.2 Estudio con 1.25 cm de profundidad.

Se procederá de la misma forma que se hizo en el sub-apartado anterior. Por lo tanto la tabla que muestra los valores en el fondo de la picadura es la siguiente:

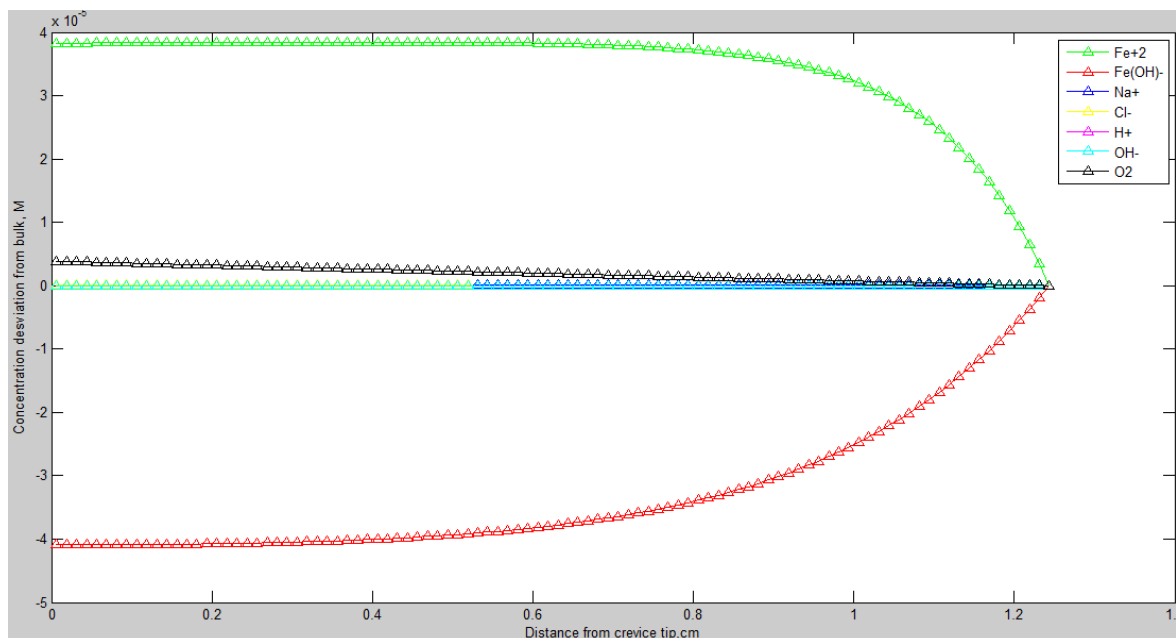
Tabla 4.4 Desviación de la concentración en el fondo de la picadura para 1.25 cm de profundidad

1.25 cm de profundidad de picadura		
Elementos	25°C	35°C
Fe^{+2}	$3.83 \text{ e}^{-5} \text{ M}$	$3.812 \text{ e}^{-5} \text{ M}$
Fe(OH)^+	$-4.1 \text{ e}^{-5} \text{ M}$	$-4.02 \text{ e}^{-5} \text{ M}$
Na^+	$1.34 \text{ e}^{-7} \text{ M}$	$1.3 \text{ e}^{-7} \text{ M}$
Cl^-	$6 \text{ e}^{-8} \text{ M}$	$4 \text{ e}^{-8} \text{ M}$
H^+	$-5.1 \text{ e}^{-10} \text{ M}$	$-5.1 \text{ e}^{-10} \text{ M}$
OH^-	$-3.5 \text{ e}^{-10} \text{ M}$	$-2.5 \text{ e}^{-10} \text{ M}$
O_2	$3.9 \text{ e}^{-6} \text{ M}$	$2.12 \text{ e}^{-5} \text{ M}$

Para la temperatura de 25°C Se observa una disminución logarítmica del hierro conforme nos alejamos de la parte más profunda de la picadura, es decir aparece una mayor desviación de la concentración en la zona más profunda de a picadura, justo lo contrario que ocurre con el caso del hidróxido de hierro, la gráfica es igual pero a la inversa, aparece una menor concentración de hidróxido en las partes más profundas de la picadura.

El sodio también decrece de forma logarítmica al igual que el cloro, el oxígeno en cambio lo hace de forma lineal. Por otro lado las desviaciones de las concentraciones de hidrógeno e hidróxido en el fondo de la picadura son negativas, debido a que hay más concentración de ambas en la parte menos profunda de la picadura, ambas crecen de forma logarítmica.

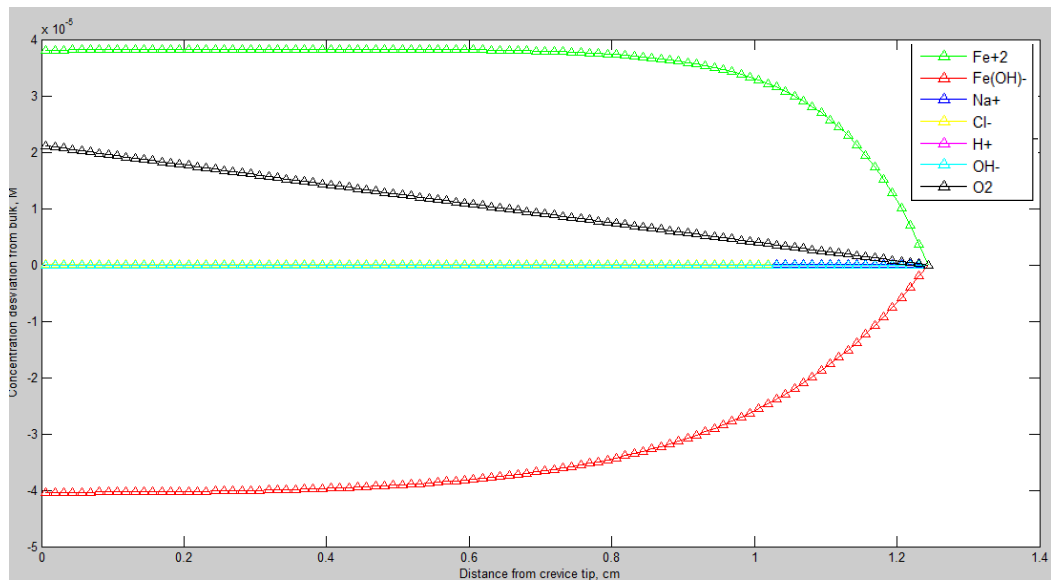
La gráfica correspondiente a esta temperatura y profundidad es la siguiente:



Gráfica 4.3 Temperatura de 25°C y 1.25 cm de profundidad

Para 1.25cm de profundidad y 35°C las formas de las líneas son exactamente iguales, es decir como para la temperatura de 25°C. Por otro lado aparece un dato muy interesante para el caso de 35°C y es que la concentración de la desviación de oxígeno es mayor que la de 25°C, esto es debido al aumento de la profundidad, por lo que para este caso aumenta bastante el ligero aumento de la profundidad en cuanto a la diferencia de oxígeno a lo largo de la picadura se refiere.

El resto de parámetros apenas cambian con el aumento de la temperatura. La gráfica es la siguiente:



Gráfica 4.4 Temperatura de 35°C y 1.25 cm de profundidad

4.2.3 Estudio con 1.5 cm de profundidad.

Se procederá de la misma forma que se hizo en el sub-apartado anterior. Por lo tanto la tabla que muestra los valores en el fondo de la picadura es la siguiente:

Tabla 4.5 Desviación de la concentración en el fondo de la picadura para 1.5 cm de profundidad

1.5 cm de profundidad de picadura		
Elementos	25°C	35°C
Fe⁺²	3.88 e ⁻⁵ M	3.87 e ⁻⁵ M
Fe(OH)⁺	-4.23 e ⁻⁵ M	-4.14 e ⁻⁵ M
Na⁺	1.35 e ⁻⁷ M	1.35 e ⁻⁷ M
Cl⁻	9 e ⁻⁸ M	6 e ⁻⁸ M
H⁺	-5.32 e ⁻¹⁰ M	-5.2 e ⁻¹⁰ M
OH⁻	-4.98 e ⁻¹⁰ M	3.45 e ⁻¹⁰ M
O₂	5.3 e ⁻⁶ M	4.11 e ⁻⁶ M

La forma de las gráficas es exactamente igual que para el caso anterior.

Para una temperatura mayor la concentración de oxígeno disminuye, la desviación del hierro decrece en forma de recta, aunque esta es algo más acusada en el caso de 25°C, en detrimento de la de 35°C.

Por otro lado para la temperatura de 35°C, las desviaciones de las concentraciones tanto de hidróxido, como de cloro o sodio decrecen levemente, esto es debido a la menor concentración de oxígeno con la temperatura.

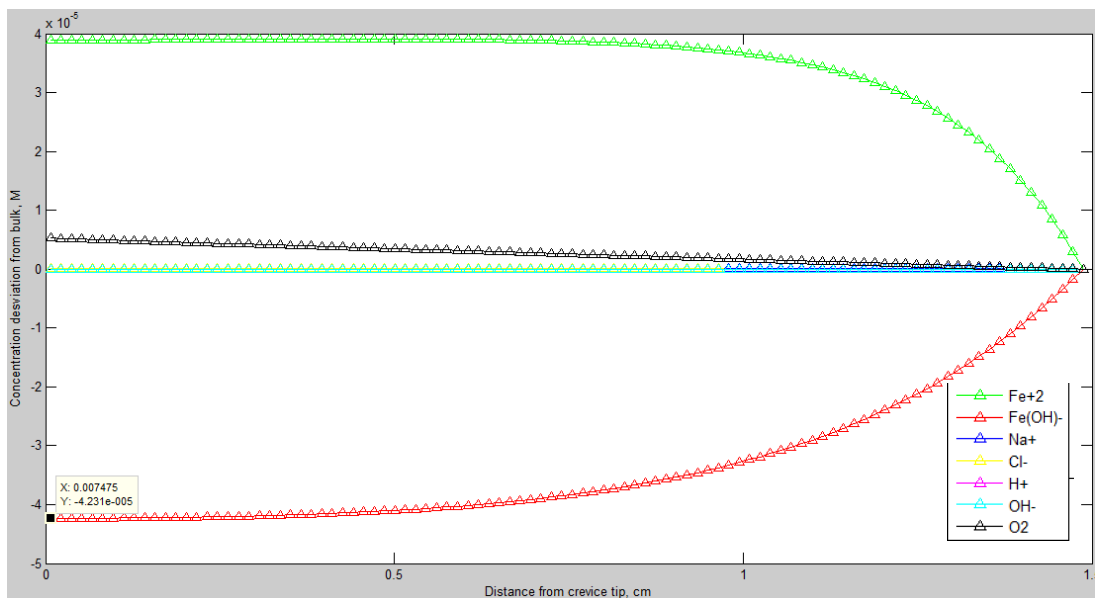
La explicación se debe a que el potencial eléctrico en la superficie del metal debido a las reacciones electroquímicas es menor, ya que también lo es la concentración de oxígeno. Este potencial afecta a la electromigración de las especies cargadas, como son en este caso el cloro y el sodio, haciendo que disminuyan las concentraciones de los mismos.

Para el caso del oxígeno, después de todo lo comentado resulta evidente la disminución de oxígeno al aumentar la temperatura.

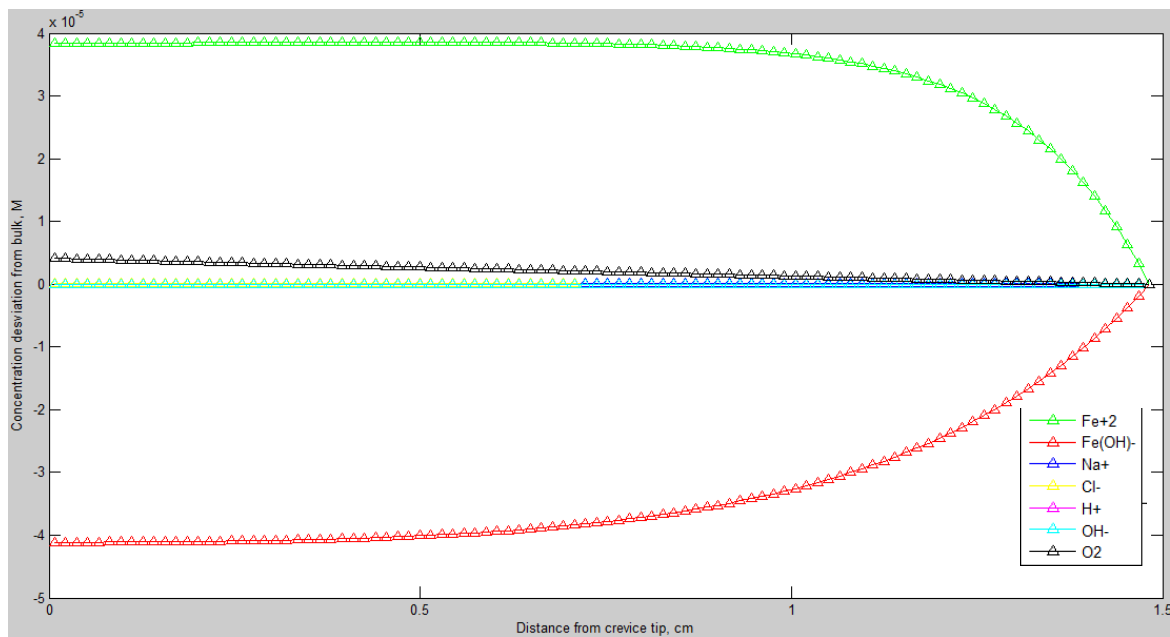
En resumen se puede enunciar una idea global a cerca de la comparación de desviaciones con una picadura entre dos temperaturas distintas:

- Al aumentar la temperatura del agua hace disminuir el oxígeno disuelto.
- Este hecho trae consigo una disminución de la viscosidad del agua junto con un aumento de la solubilidad.
- Todo lo comentado se traduce en una disminución de las concentraciones de cloro y sodio en el fondo de la picadura a mayor temperatura del agua junto con un aumento de la cantidad de película protectora (hidróxido de hierro) para ese aumento.

Las gráficas para este caso de 1.5 cm de profundidad y 25- 35°C son, respectivamente:



Gráfica 4.5 Temperatura de 25°C y 1.5 cm de profundidad



Gráfica 4.6 Temperatura de 35°C y 1.5 cm de profundidad

4.2.4 Comparaciones entre cada profundidad.

Observando especie a especie, se puede observar en primer lugar que las desviaciones de las concentraciones son mayores, de forma general, conforme se va produciendo un aumento de la profundidad de picadura. Esto quiere decir que, para los casos en que salen positivas las desviaciones de las concentraciones, hay una mayor concentración de esa especie en el fondo de la picadura. Esto sucede para el caso del hierro, del sodio y del cloro, estas especies a medida que se aumenta la profundidad de la picadura crecen en cuanto a concentración se refiere. Sin embargo, para el hidróxido de hierro, el hidrógeno y el hidróxido se produce un efecto contrario, la desviación de la concentración disminuye, esto quiere decir, que para un aumento de la profundidad de la picadura hay una menor concentración de estas especies.

Todas estas comparaciones son descensos o crecimientos muy pequeños, pero al igual que el aumento que se va dando a la profundidad de la picadura, por lo que en definitiva, para un aumento de la profundidad de la picadura, se produce una disminución de las concentraciones en el fondo de la misma tanto de hidróxido de hierro, como de hidrógeno e hidróxido y a la misma vez, conforme se aumenta la profundidad se produce también un aumento de las concentraciones de hierro, sodio, cloro y oxígeno.

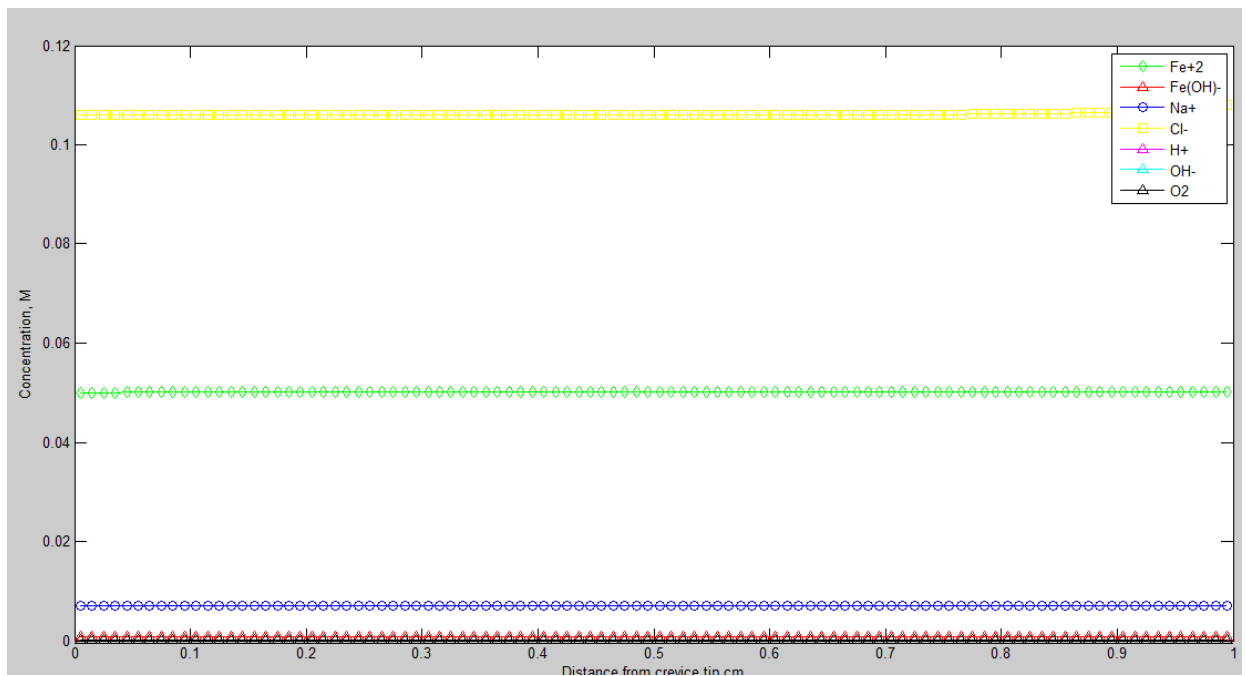
4.3 Distribución de las concentraciones

Este apartado se centra en el aumento o disminución y estudio del hierro y del hidróxido de hierro ya que son las especies vinculadas con la corrosión. Se analizarán de forma breve el aumento o disminución de las otras especies, pero se hará hincapié en estos dos parámetros.

4.3.1 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1 cm.

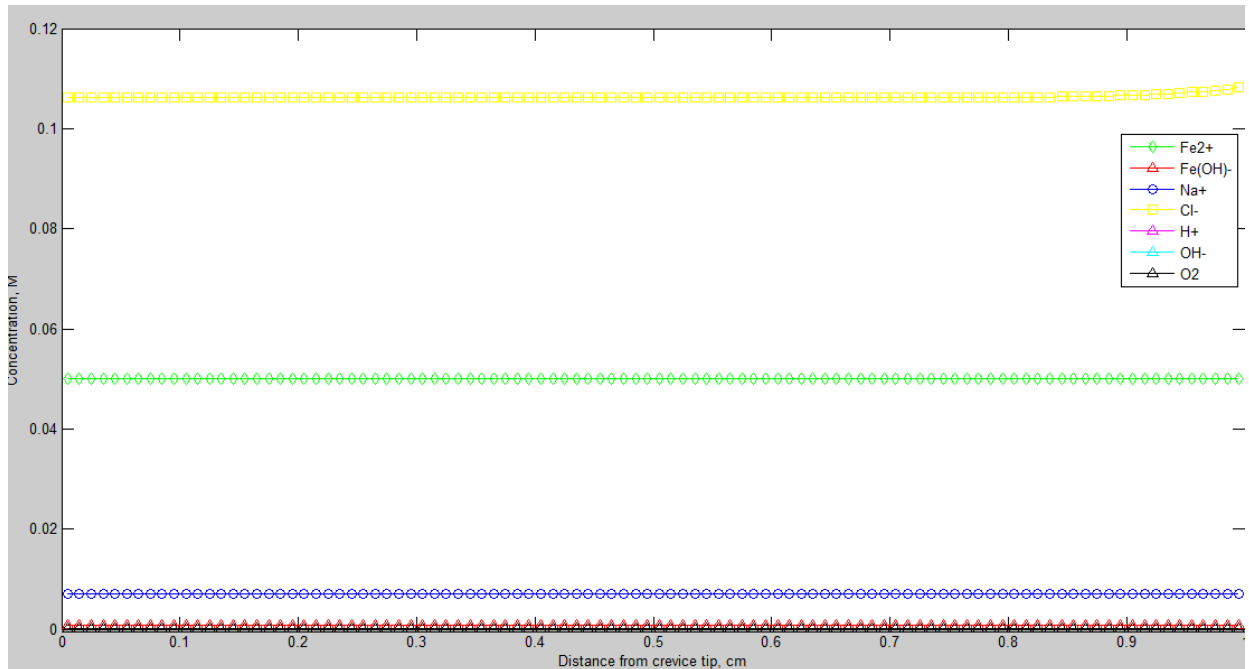
En primer lugar se observarán las gráficas tal y como se obtienen del programa OXIPSIS_12:

Para la distribución de concentraciones para una profundidad de 1 cm y 25°C:



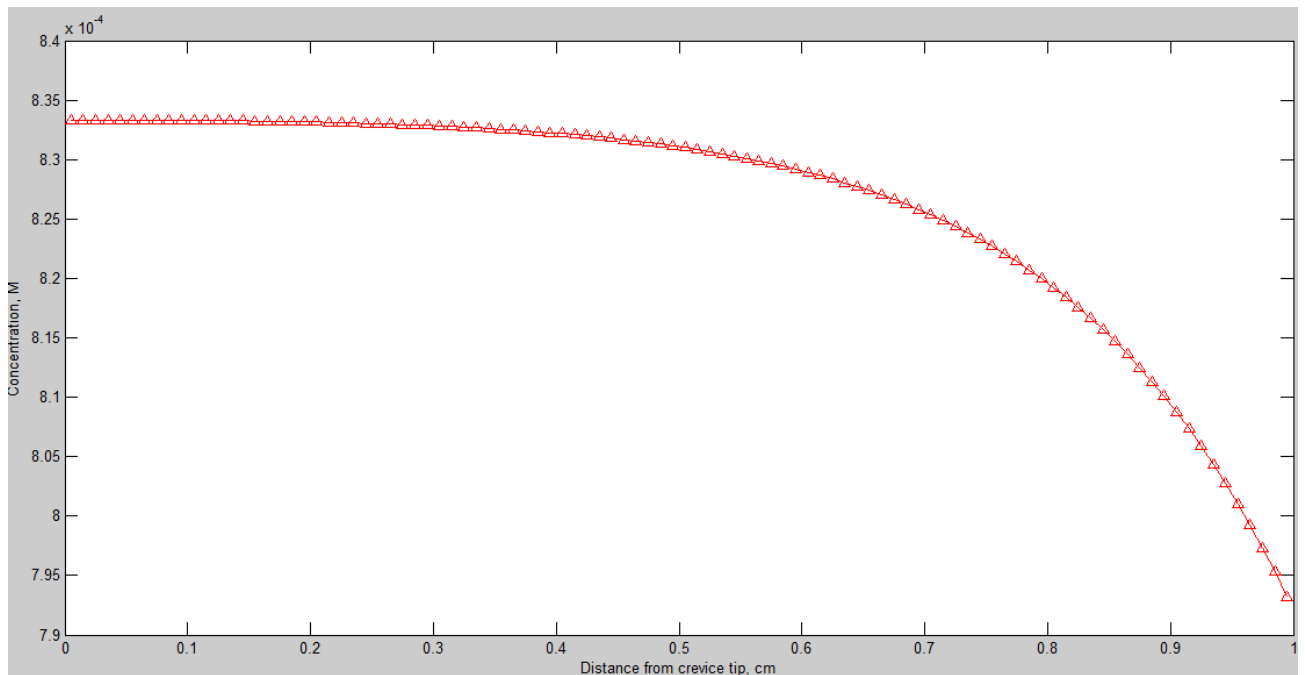
Gráfica 4.7 Concentración de todas las especies para 25°C 1cm de profundidad

Para la distribución de concentraciones para una profundidad de 1 cm y 35 grados centígrados:



Gráfica 4.8 Concentración de todas las especies para 35°C 1cm de profundidad

En el eje de abscisas se represente la distancia desde la punta de la grieta, en centímetros, y en el eje de ordenadas se representa la concentración de las especies en Molar. Para proceder al estudio y la comparación del hidróxido de hierro se tendrán que eliminar el resto de especies de la gráfica., al realizar esto para 25 y 35°C se observa lo siguiente:

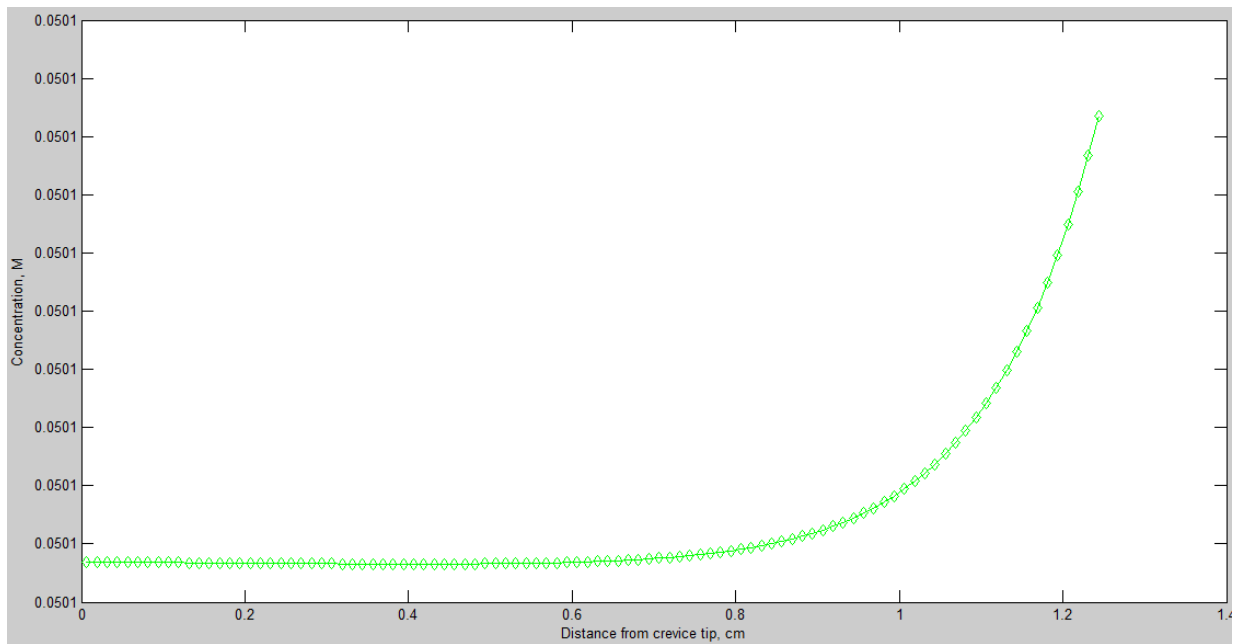


Gráfica 4.9 Concentración del hidróxido de hierro para 1cm de profundidad

Ambas gráficas son exactamente iguales, es decir, se produce una mínima disminución de concentración de hidróxido de hierro conforme se avanza por la picadura.

Lo importante es entender el porqué de la disminución del hidróxido de hierro a medida que nos alejamos del fondo de la picadura, esto tiene una explicación muy sencilla, es debido a que en las partes de mayor profundidad de la picadura se concentra la capa de hidróxido de hierro antes comentada que actúa como un protector para el metal, ayudando a que sea más lenta la corrosión del metal, y a medida que nos vamos alejando del fondo de la picadura esta capa protectora decrece por tener mayor cantidad de agua y existiendo una pérdida de electrones y metal por parte de la tubería.

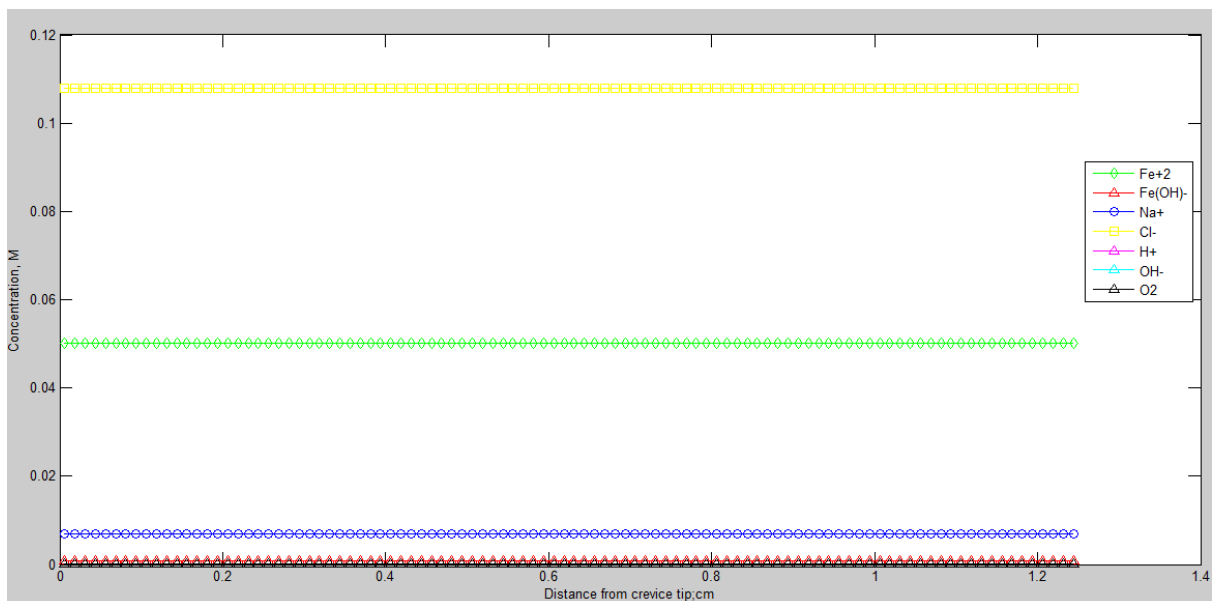
Para el caso del hierro se mantiene constante la concentración a lo largo de la picadura y para ambas temperaturas, así, queda:



Gráfica 4.10 Profundidad de 1.5 cm para el hierro.

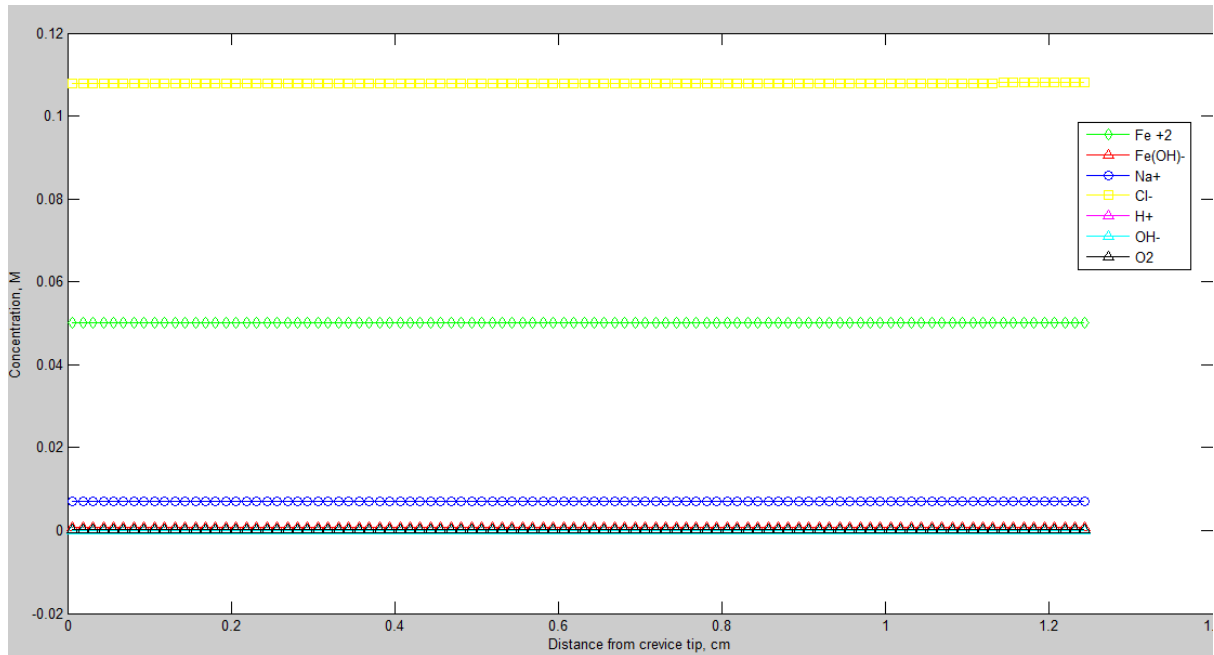
4.3.2 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1.25 cm.

Para una temperatura de 25°C, tenemos la gráfica en la forma:



Gráfica 4.11 Concentración de todas las especies para 25°C 1.25cm de profundidad.

Y para una temperatura de 35°C:

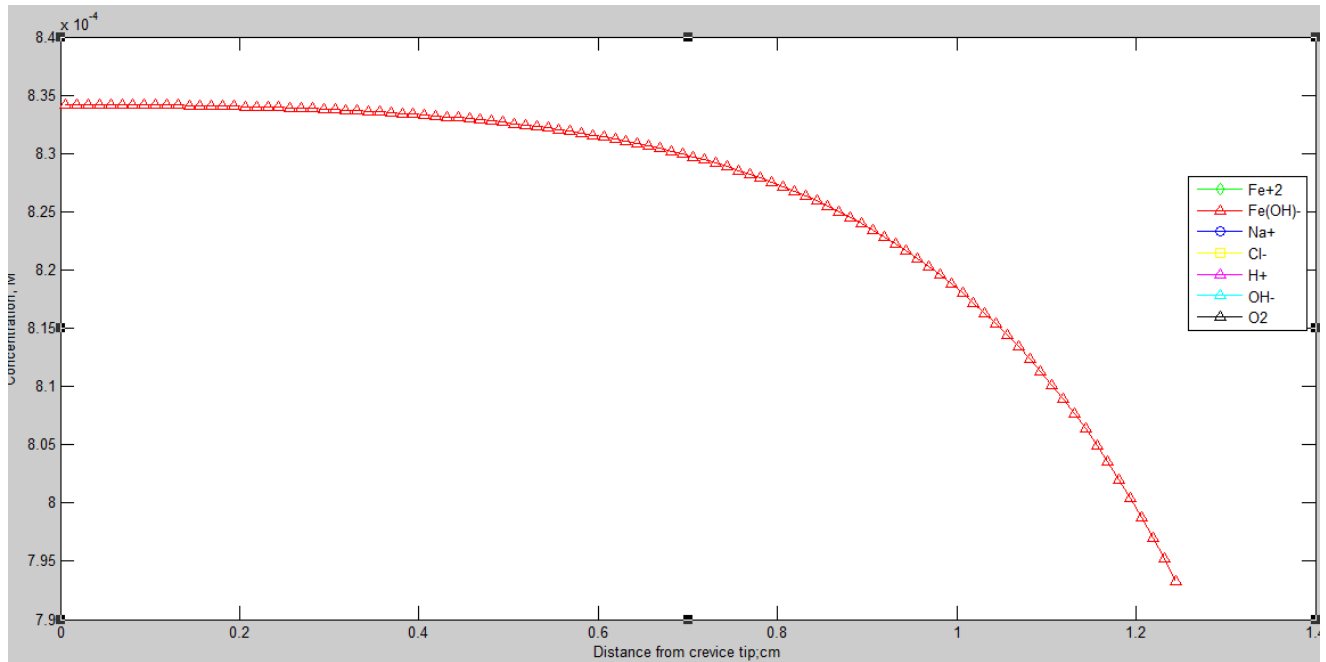


Gráfica 4.12 concentración de todas las especies para 35°C 1cm de profundidad

En ambas gráficas, puede observarse que todas las especies aparecen constantes a lo largo de toda la profundidad de la picadura y el catión hierro se mantiene constante en las dos temperaturas a 0.05 Molar.

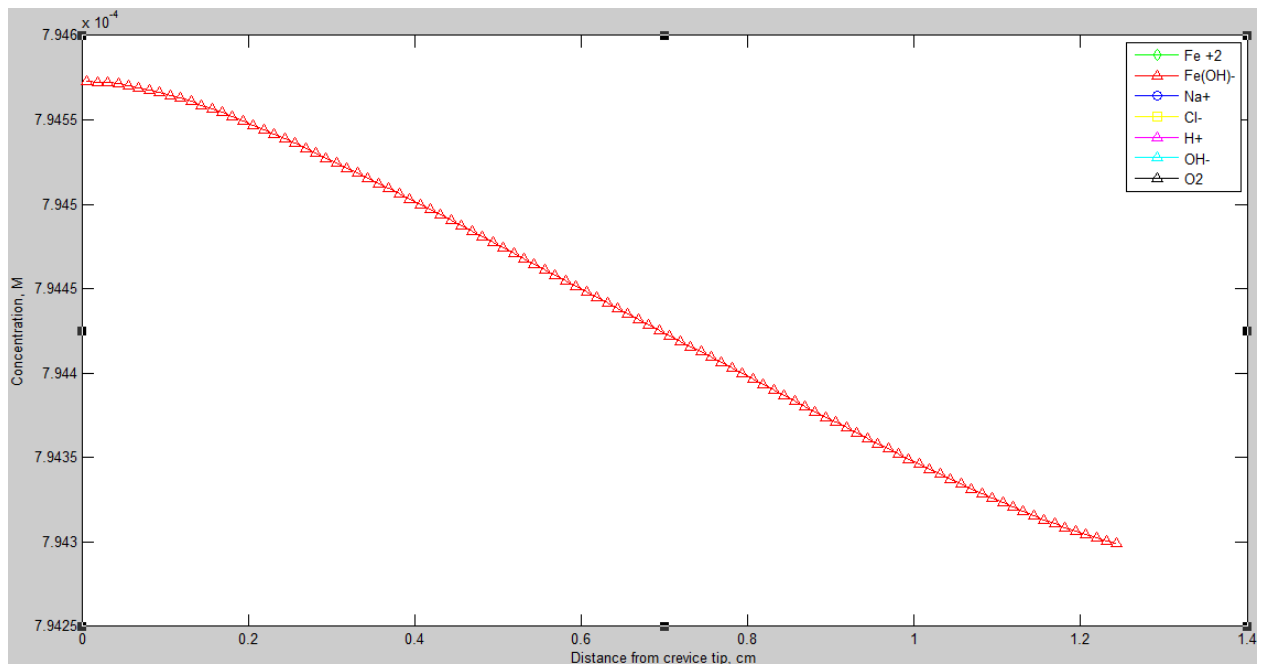
Para observar el hidróxido de hierro se trabajará como en el apartado anterior, es decir se eliminarán el resto de especies para ser más preciso a la hora de obtener los resultados.

La gráfica para el hidróxido de hierro para 25°C es la siguiente:



Gráfica 4.13 Concentración del hidróxido de hierro para 1.25cm de profundidad y 25°C

Y para 35°C:

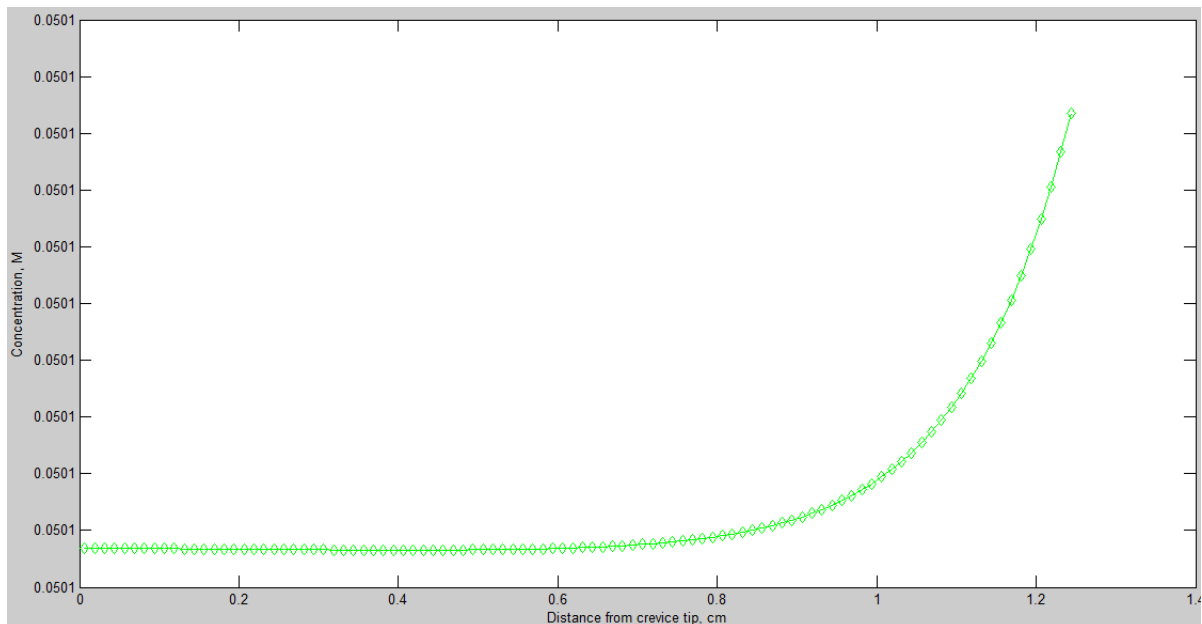


Gráfica 4.14 Concentración del hidróxido de hierro para 1.25cm de profundidad y 35°C

Se tiene una concentración en el fondo de la picadura para 25°C de $8.348 \cdot 10^{-4}$ Molar que va disminuyendo de forma logarítmica hasta descender a un valor muy próximo de $7.933 \cdot 10^{-4}$.

Vemos que la concentración de hidróxido de hierro es algo mayor para el caso de 25°C que para el de mayor temperatura, esto es debido a una menor temperatura hay menos solubilidad y menor cantidad de oxígeno.

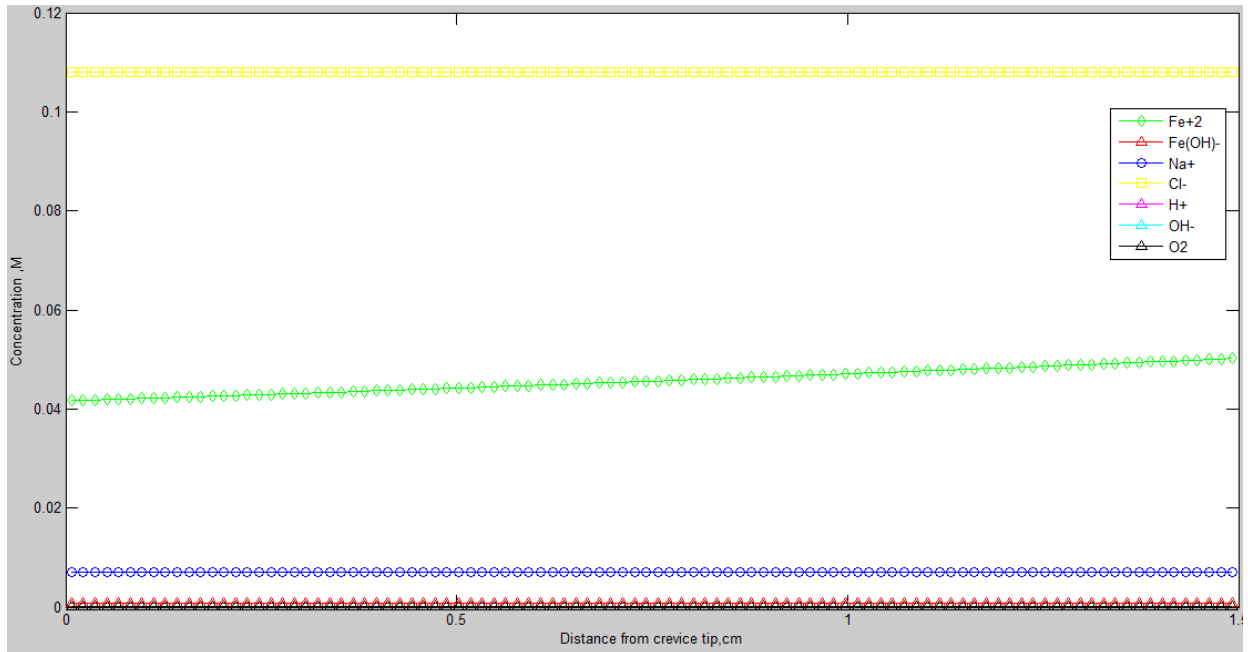
Respecto a la concentración del hierro aparece la misma situación que para el caso anterior, es decir aparece una concentración constante a lo largo de toda la picadura y para ambas temperaturas, este valor constante es de 0.0501 M.



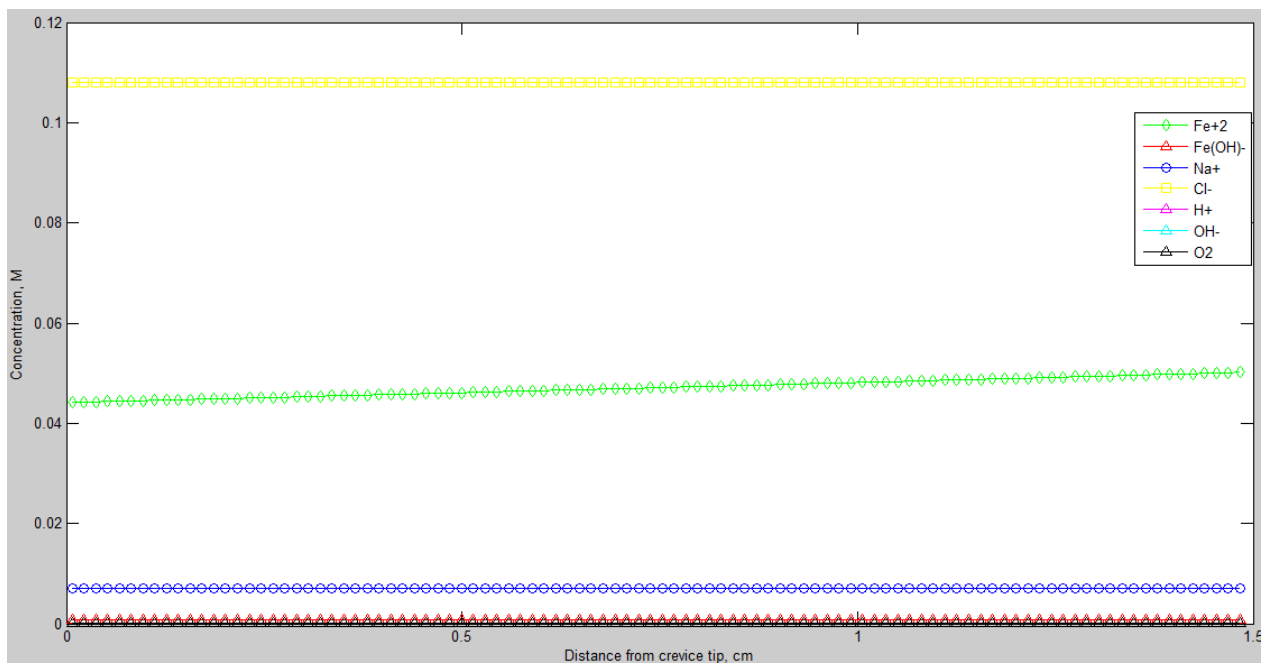
Gráfica 4.15 Temperatura de 25°C y 1.5 cm de profundidad para el hierro.

4.3.3 Estudio de la distribución de las concentraciones para una profundidad de 1.5 cm.

Para esta última profundidad se muestra la gráfica de todas las especies tanto para 25 como para 35°C:



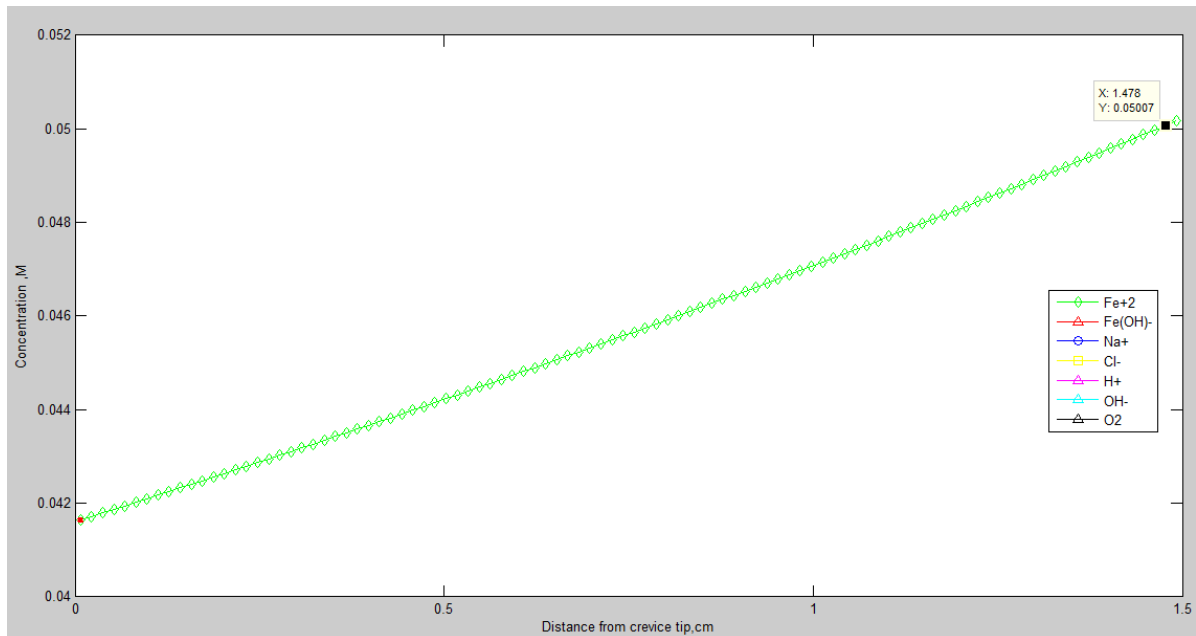
Gráfica 4.16 Temperatura de 25°C y 1.5 cm de profundidad



Gráfica 4.17 Temperatura de 35°C y 1.5 cm de profundidad

Una vez observada la similitud que aparece en ambas gráficas se procederá al análisis detallado de las dos especies.

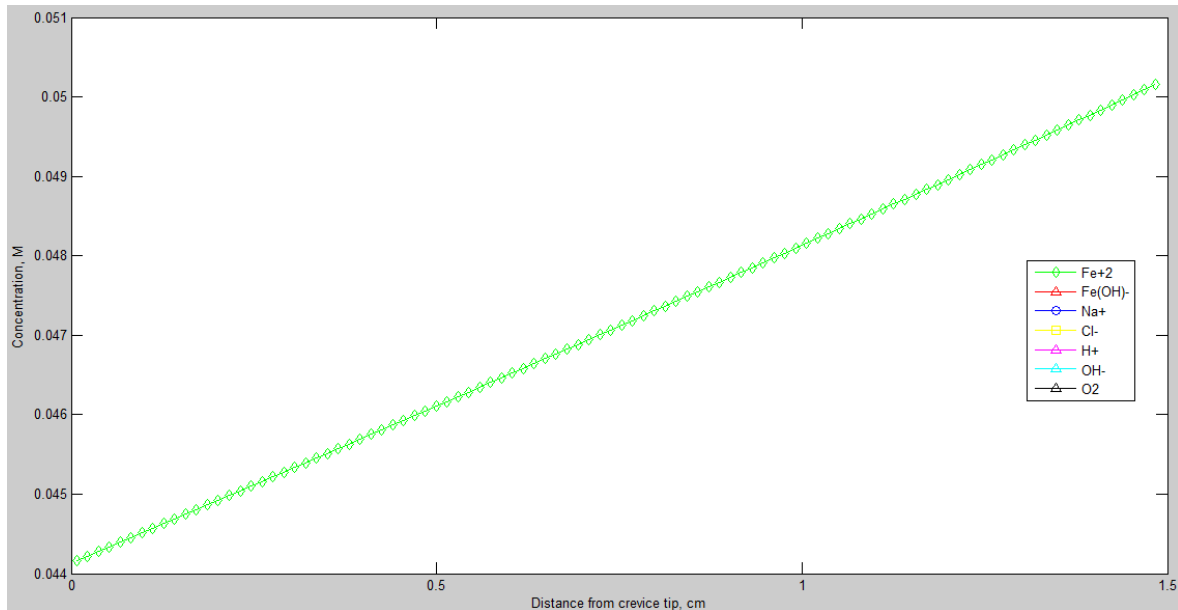
En primer lugar aislando el hierro se obtienen las dos siguientes gráficas:



Gráfica 4.18 Temperatura de 25°C y 1.5 cm de profundidad para el hierro.

Hay un máximo de 0.05 molar en la parte más cercana a la grieta, correspondiente con la parte de desviaciones donde se veía que iba disminuyendo. En el punto más profundo de la picadura hay una concentración de 0.0419 molar de hierro, que como se ha dicho va aumentando hasta alcanzar ese valor de 0.05 molar, esto es debido a que a medida que nos acercamos a lo más profundo de la picadura el hierro se asocia con el hidróxido para dar lugar al hidróxido de hierro y es por ello que en el fondo hay menor concentración del mismo.

Para la temperatura de 35°C se tiene la siguiente gráfica:

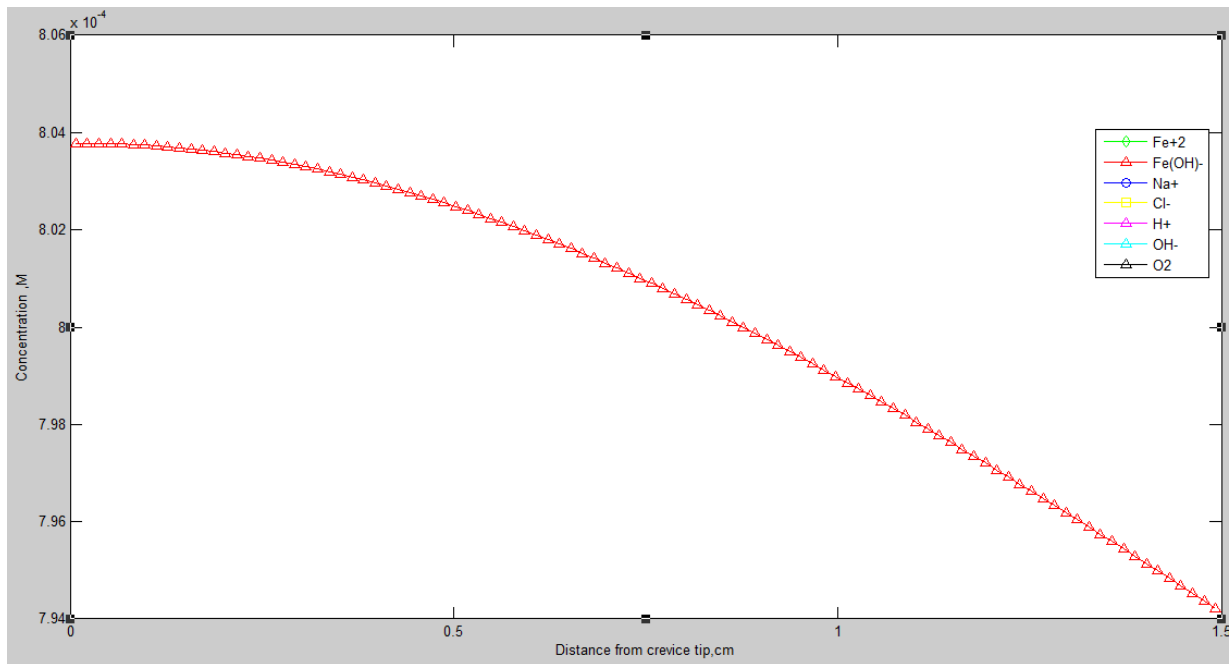


Gráfica 4.19 Temperatura de 35°C y 1.5 cm de profundidad para el hierro.

Para este caso, se vuelve a dar de forma clara lo que se esperaba, es decir, un aumento de la concentración de hierro a medida que nos alejamos del fondo de la picadura, ya que en el fondo de la misma se transforma todo el hierro en hidróxido de hierro dando lugar a ese compuesto, que actúa como capa protectora, como se ha mencionado anteriormente.

Debido a la temperatura aparece una mayor cantidad de hierro en el fondo y al mismo tiempo una mayor cantidad en las partes más exteriores de la picadura.

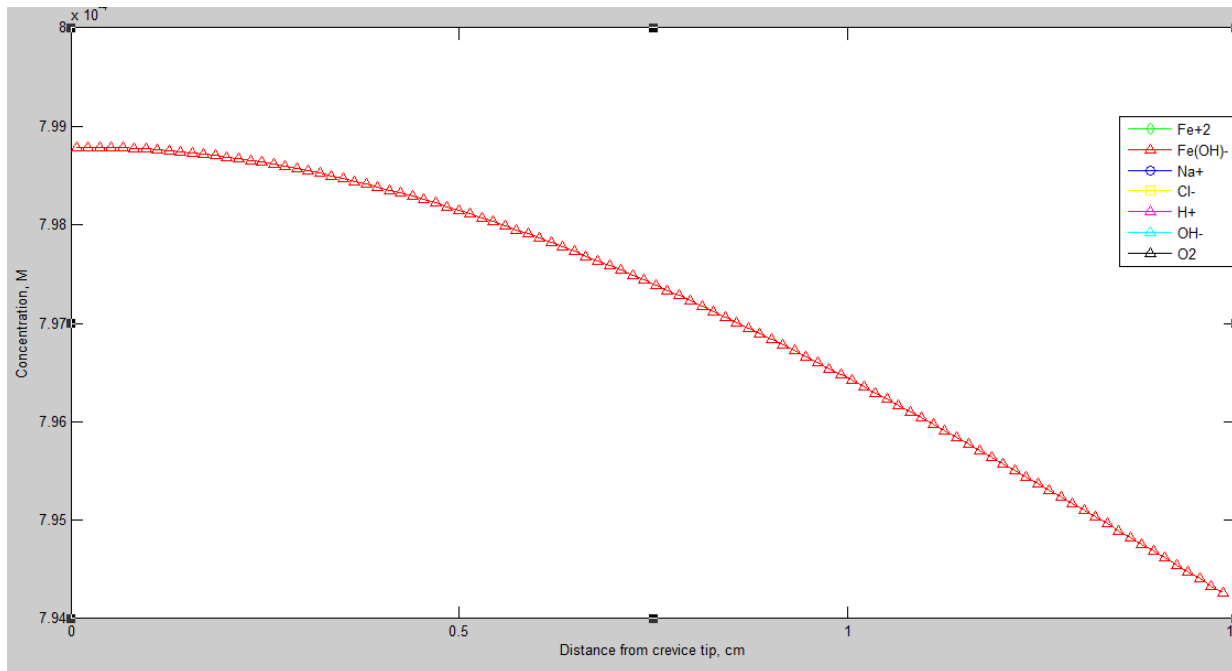
Por otra parte se aislará el hidróxido de hierro para ambas temperaturas, en primer lugar para una temperatura de 25°C :



Gráfica 4.20 Temperatura de 25°C y 1.5 cm de profundidad para el hidróxido de hierro.

Como se dijo anteriormente, el hidróxido de hierro donde más presente está es en el fondo de la picadura, disminuyendo su concentración a medida que te alejas del mismo.

Para el caso de 35°C:



Gráfica 4.21 Temperatura de 35°C y 1.5 cm de profundidad para el hidróxido de hierro.

Para la gráfica de 35°C se observa que se tiene una concentración inicial menor de hidróxido de hierro, esto es debido a la disminución de oxígeno por el incremento de temperatura. Por lo demás se produce una reducción de manera logarítmica como en los casos anteriores de concentraciones con hidróxido de hierro.

4.3.4 Análisis de las distintas profundidades de picadura.

En primer lugar cabe analizar la variación producida por el hierro debido a la variación de la profundidad de cada picadura.

Se puede afirmar que la variación de la picadura no supone una variación significativa en la concentración del hierro, ya que para las tres profundidades no hay variación significativa de hierro, y observando para las dos temperaturas se fortalece esta hipótesis de que varía levemente la concentración de hierro en la picadura.

Teniendo en cuenta la variación de la temperatura para el análisis del hierro, se observa que a mayor temperatura se produce una mayor concentración de hierro en el fondo de la picadura, y por tanto algo mayor también en las partes más exteriores de la misma, esto se da para las tres profundidades de la misma forma. Por lo tanto a mayor temperatura mayor concentración de hierro. Como se ha dicho ya esto es debido a la disminución de oxígeno y al aumento de la solubilidad, haciendo que se tenga una capa protectora de hidróxido de hierro menor y por lo tanto una mayor concentración de hierro.

Ha quedado ya expuesto en el párrafo anterior la variación de hidróxido de hierro, por lo que falta explicar y analizar el efecto del aumento de la profundidad en cuanto a la concentración de hidróxido de hierro se refiere.

Las formas de la gráfica son todas muy similares, pero la gran diferencia que se puede observar en cuanto a las profundidades es que para la profundidad de 1 cm no hay apenas variación de hidróxido de hierro en toda la picadura, y a partir de 1.25 cm es cuando se empieza a notar la variación de concentración en hidróxido de hierro entre el fondo de la picadura y la parte más exteriores, se puede establecer de una forma intuitiva que para profundidades de 1 cm o inferiores no hay una variación significativa en la concentración de hidróxido de hierro a la vez que para profundidades de 1.25 y 1.5 como son los otros dos casos si se puede ver esa variación.

5 Valoraciones finales

5.- Valoraciones finales

- **Valoración sobre el software utilizado.** Se ha realizado un estudio detallado sobre la utilización de una parte del programa, la de corrosión por picadura, que trabajando con ella se han podido estudiar y analizar perfectamente todas las especies que aparecen en nuestro caso, por lo que es un software muy preciso y de gran utilidad para el estudio de este tipo de casos, arrojando rápidamente resultados y conclusiones de que otra forma sería mucho más difícil obtener.

- Una de las partes más importantes es la **puesta en práctica por parte del alumno** para trabajar con un software de análisis y predicción basado en ecuaciones de gran complejidad pudiendo el mismo, ser capaz de sacar conclusiones dando a entender por tanto que el trabajo ha sido cumplido con un gran éxito, ya que se ha analizado un caso real y el alumno ha adquirido los conocimientos y ha sido capaz de aplicarlos para un caso práctico.

- **Conclusiones para diferentes temperaturas en las desviaciones.** Al aumentar la temperatura disminuye el oxígeno disuelto, a la vez, aumenta la solubilidad y la viscosidad del agua. Esto se traduce en una disminución muy ligera de las concentraciones de cloro y sodio principalmente a mayor temperatura y un aumento de la película protectora

- **Conclusiones para diferentes profundidades de picadura en las desviaciones.** Observando especie a especie, se puede observar en primer lugar que las desviaciones de las concentraciones son mayores, de forma general, conforme se va produciendo un aumento de la profundidad de picadura. Esto quiere decir que, para los casos en que salen positivas las desviaciones de las concentraciones, hay una mayor concentración de esa especie en el fondo de la picadura. Esto sucede para el caso del hierro, del sodio y del cloro, estas especies a medida que se aumenta la profundidad de la picadura crezcan en cuanto a concentración se refiere. Sin embargo, para el hidróxido de hierro, el hidrógeno y el hidróxido se produce un efecto contrario, la desviación de la concentración disminuye, esto quiere decir, que para un aumento de la profundidad de la picadura hay una menor concentración de estas especies.

Todas estas comparaciones son descensos o crecimientos muy pequeños, pero al igual que el aumento que se va dando a la profundidad de la picadura, por lo que en definitiva, para un aumento de la profundidad de la picadura, se produce una disminución de las concentraciones en el fondo de la misma tanto de hidróxido de hierro, como de hidrógeno e hidróxido y a la misma vez, conforme se aumenta la profundidad se produce también un aumento de las concentraciones de hierro, sodio, cloro y oxígeno.

-Conclusiones sobre el efecto de la temperatura en la corrosión por picadura en tuberías de acero. Se ha observado que para una misma profundidad de picadura, con un pH, anchura, concentración de cloruro de sodio y oxígeno constantes se producen varianzas en relación a la concentración de hidróxido de hierro y de hierro según se varíe la temperatura. Esto es debido a que para una mayor temperatura baja la concentración de oxígeno y al mismo tiempo aumento la solubilidad por lo que se forma menor cantidad de hidróxido de hierro en el fondo de la picadura conforme aumenta la temperatura, hay que recordar que esta capa de hidróxido es la que protege el material de la tubería por lo que a mayor temperatura también habrá una mayor velocidad de corrosión.

De forma general la concentración de hierro aumenta conforme vamos hacia la superficie de la picadura, esto es debido a que cuanto más al fondo nos encontremos en la picadura se forma más hidróxido de hierro y por lo tanto disminuye la concentración de hierro en el fondo de la misma. Por otro lado al haber una mayor solubilidad en la temperatura de 35°C existe un ligero incremento en la concentración de hierro respecto de la concentración existente para la temperatura de 25 °C.

- Conclusiones sobre el efecto de la profundidad de picadura en las concentraciones. La concentración de hierro no se ve influida en ningún momento por la profundidad de la picadura, esto puede ser debido a la pequeña variación que se fijó de profundidades de picadura.

Respecto a las valoraciones en relación a la profundidad de la picadura para el hidróxido de hierro, para la profundidad de 1 cm no hay variación en la concentración de hidróxido de hierro en toda la picadura, apareciendo prácticamente la misma concentración a lo largo de la misma, es cuando aumentamos la profundidad de la picadura cuando empieza a diferenciarse distintas concentraciones a lo largo de la profundidad de la picadura, esto ocurre para las profundidades de 1.25 y 1.5cm. Sin embargo no hay apenas variación de concentración de hidróxido de hierro entre las picaduras de profundidad de 1.25 y 1.5 cm.

6 Bibliografía

6.-Bibliografía

Ministerio de Sanidad y Política Social. (2009). Guía de Desalación: aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano. Madrid, Spain.

Real Decreto 140/2003 (2003), por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Salud pública del ayuntamiento de Madrid (2011). Código técnico de edificación y agua de consumo humano. http://www.madridsalud.es/temas/codigo_tecnico_edificios.php.

Universidad Politécnica de Valencia. Área de materiales. (2015) http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_3.html.

Sánchez-Pérez, (2012). Solución numérica de problemas de oxidación mediante el método de simulación por redes, PhD Thesis, Technical University of Cartagena, Spain.

Engelhard G.R., McMillion L.G. y Macdonald D.D. (2008) A mathematical model for crevice corrosion under porous deposits. Journal of Nuclear Materials 379, pp. 48–53.

Bermúdez Olivares, María Dolores, (2013). Apuntes de Tecnología de materiales, ETSII, UPCT. Unidad 6: Corrosión.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2014). Lo que usted puede hacer para reducir el plomo en el agua potable. <http://www.epa.gov/espanol/saludhispana/plomo-en-el-agua.html>

Blog de Aring, consultores (2014). Contacto del cobre con el hierro: corrosión. <http://aringconsultores.com/wp/?p=51>

Ministerio de Economía y Competitividad (2010). Código técnico de la edificación. <http://www.codigotecnico.org/web/recursos/documentos/dbhs/hs4/>

M. Cánovas, F. Alhama, I. Alhama, M. Alcaraz (2012), Departamentos de física aplicada y de ingeniería minera, geológica y cartográfica de la UPCT
<http://repositorio.bib.upct.es/dspace/bitstream/10317/2955/1/msr.pdf>

Asamblea de Murcia, Murcia y agua. (2015)
www.asambleademurcia.es/murcia_agua/cap14.3