

00574  
A  
2e



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIOS DE CORROSION EN UN ACERO  
EMPLEADO PARA TRANSPORTE DE  
HIDROCARBUROS EN ZONA MARINA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN METALURGICA  
P R E S E N T A :

*TEZOMOC PEREZ LOPEZ*

**ASESOR : DR. ENRIQUE A. MARTINEZ MARTINEZ**

MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994





## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

...todavía no se ha resuelto la cuestión de si la locura es o no la forma más elevada de la inteligencia, si mucho de lo glorioso, si todo lo profundo, no surgen de una enfermedad del pensamiento, de *estados de ánimo* exaltados a expensas del intelecto general. Aquellos que sueñan de día conocen muchas cosas que escapan a los que sueñan sólo de noche. En sus grises visiones obtienen atisbos de eternidad y se estremecen, al despertar, descubriendo que han estado al borde del gran secreto.

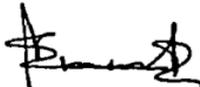
Edgar Allan Poe.

**Jurado asignado:**

**Presidente :** Dr. Joan Genescá Llongueras.  
**vocal :** Dr. Mario Romero Romo.  
**Secretario :** Dr. José María Malo.  
**1er. Suplente :** Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.  
**2do. Suplente" :** Dr. Mauricio Castro Acuña.

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- Facultad de Química, Edificio 'D', Ciudad Universitaria.



**Asesor del tema:** Dr. Enrique A. Martínez Martínez.

**Sustentante:** I. Q. Tezozomoc Pérez López.

## RESUMEN

Los ensayos de corrosión de un acero utilizado en zona marina usando como electrolito agua de mar sintética, permiten observar que las salinidades, temperaturas y esfuerzos cíclicos experimentados no tienen una influencia significativa sobre la velocidad de corrosión en condiciones hidroestáticas. El movimiento del fluido incrementa la velocidad de disolución metálica hasta en un orden de magnitud.

## INDICE

INTRODUCCION.	... 1
OBJETIVOS.	... 3
GENERALIDADES.	... 4
Instalaciones mar adentro (offshore).	... 4
Corrosión.	... 8
Método gravimétrico para la determinación de la velocidad de corrosión.	...16
Métodos electroquímicos para la evaluación de la velocidad de corrosión.	...17
Electrodo de disco rotatorio.	...23
Corrosión-fatiga.	...27
PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.	...31
TECNICA EXPERIMENTAL.	...34
RESULTADOS Y DISCUSION.	...46
CONCLUSIONES.	...87
BIBLIOGRAFIA.	...90

## INTRODUCCIÓN.

### ESTUDIOS DE CORROSIÓN EN UN ACERO EMPLEADO PARA TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS EN ZONA MARINA.

El petróleo es un producto natural no renovable. Químicamente se compone de cadenas de hidrocarburos con diferente longitud, de estructura propicia para ser utilizado como combustible y la elaboración de variados productos. En este siglo se han desarrollado gran cantidad de satisfactores de diversa índole aprovechando sus características. En la actualidad es considerado de las materias primas estratégicas y es elemento clave para la economía de muchos países (entre ellos México).

El petróleo se localiza en mantos subterráneos, tanto en tierra firme como en zonas marinas. En el segundo caso, se requieren dispositivos especiales para la explotación de este mineral. A las estructuras erigidas en mar se les llama plataformas<sup>1</sup>. Las tuberías verticales que conducen petróleo desde el fondo marino hasta la plataforma son conocidas por el anglicismo "riser", que comprende tres zonas:

- Aérea: es la parte superficial del tubo.
- Submarina: se ubica bajo el nivel del mar.
- Marea: es la región localizada entre las anteriores.

La zona de variación de marea es uno de los medios naturales más hostiles y corrosivos para las estructuras marinas. En esta región se conjuntan ondas de impacto, diferencia de concentración de oxígeno, salpicado intermitente y abrasivo debido a sólidos dispersos<sup>2</sup>.

Las condiciones de servicio en el mar imponen esfuerzos de manera intermitente. Los cambios en los oleajes son funciones de diversos factores como la posición geográfica y la velocidad de los vientos entre otros. Se cuenta con modelos que intentan predecir el comportamiento del oleaje, pero

\*Riser. Columna ascendente (of gas); tubo de subida (pipe).

Ramón García-Pelayo. Diccionario Larousse, English-Spanish; 30<sup>va</sup> reimpresión, 1992.

no son completamente confiables. Así mismo, los "risers" están sujetos a tensiones producidas por su disposición vertical. La combinación de éstas fuerzas con la salinidad y temperatura, inducen fallas en las tuberías.

Cualquier falla que se presente en los "risers" repercutirá en los ámbitos económicos, ambiental y humano. Debido a las consecuencias mencionadas, se han realizado estudios para mantenerlos protegidos en operación. Se han ensayado recubrimientos epóxicos, metalizados, sistemas combinados de los dos anteriores y no se ha podido asegurar que funcionen con toda eficiencia<sup>3</sup>.

El trabajo que se presenta reúne resultados de una serie de pruebas experimentales que intentan reproducir diferentes variables reportadas para la Sonda de Campeche<sup>4</sup>.

Fueron ensayadas las técnicas: Pérdida de Peso, Extrapolación de Tafel, Resistencia de Polarización ( $R_p$ ) en condiciones estáticas; también se realizaron polarizaciones en probetas sometidas a esfuerzos cíclicos (corrosión-fatiga) y en condiciones hidrodinámicas (electrodo de disco rotatorio). Se fijaron como variables dos salinidades y tres temperaturas. Las mediciones se llevaron a cabo de manera continua en distintos lapsos.

Los resultados obtenidos muestran que la temperatura y la salinidad no tienen una influencia considerable en la velocidad de la corrosión del acero estudiado. Los esfuerzos cíclicos duplican los valores en la rapidez de una disolución metálica. El movimiento del electrolito incrementa notablemente la cinética de corrosión, hasta en un orden de magnitud.

## OBJETIVOS.

Realizar ensayos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión en un sistema que intenta reproducir condiciones de operación de una estructura de acero en zona de marea y oleaje.

Observar y analizar el efecto que tienen las variables: temperatura, salinidad, esfuerzos cíclicos y condiciones hidrodinámicas sobre la velocidad de disolución metálica en el sistema hierro-agua de mar sintética.

Conocer los alcances de las técnicas de polarización electroquímica de alto y bajo campo en el estudio del proceso de corrosión del acero en agua de mar sintética.

## CAPÍTULO I.

### GENERALIDADES.

#### 1.1.- INSTALACIONES MAR ADENTRO (OFFSHORE).

Las plataformas marinas surgen como un imperativo ante la creciente demanda de petróleo. Es así como se desarrollan tecnologías para las diferentes fases en la obtención del hidrocarburo: explotación, perforación e instalación y producción. Para estos propósitos, es necesario contar con implementos adecuados en cada caso. Las plataformas pueden ser: de perforación, semifijas o fijas, según sea requerido.

El uso del acero en la construcción de la plataformas ha originado inconvenientes, debido a lo agresivo del medio. Se han implantado diferentes formas de protegerlas, desde alquitrán y aceites, carbón o asfalto, hasta recientes desarrollos de resinas y otros sistemas de polímeros complejos<sup>3,5</sup>. Sin embargo, aún se mantienen índices de riesgo de falla, motivando que la National Association of Corrosion Engineers (NACE), haya convocado la creación de un capítulo dedicado al estudio de corrosión en la zona de mareas<sup>6</sup>.

De la figura 1 se puede apreciar que la acción conjunta de factores mecánicos y químicos afecta a la vida útil de las instalaciones. Se aprecia que en la piezas llamadas "risers", se conjuntan diferentes esfuerzos mecánicos producidos por las corrientes marinas y el oleaje superficial, así como un ambiente sumamente corrosivo debido a la salinidad, aireación diferencial y temperatura diferencial en la interfase aire-mar.

Para el diseño de los "risers", se toma en cuenta el criterio de 100 años de tormenta, que ha sido fijado en diferentes regiones de intensa actividad petrolera en el mundo (tablas 1-3 y figura 2). Las condiciones de fatiga estarán en función de la altura de oleaje y la periodicidad con que se presenten las ondas de impacto<sup>1</sup>.

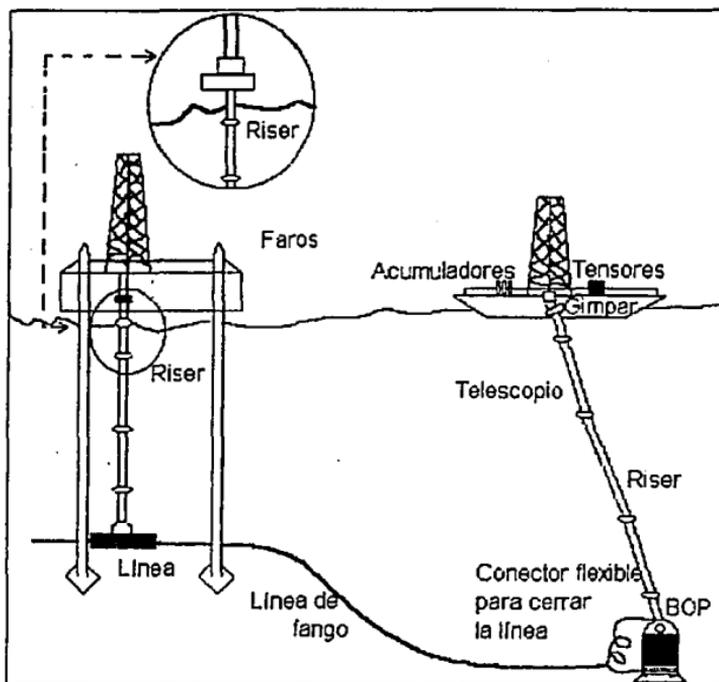


Figura No. 1.- Riser en Plataforma Fija.

Actualización de altura de olas con criterio de 100 años de tormenta.

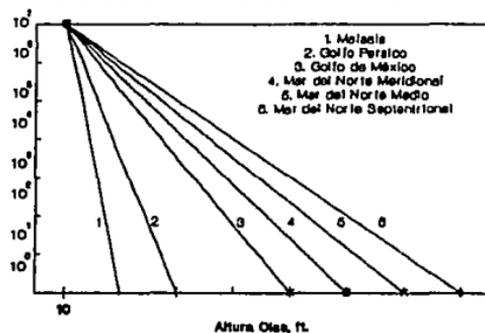


Figura No. 2.- Altura y Número de Ondas.

**Criterio de diseño de una tempestad a 100 años.**

Caso de tormenta Área	1	2	3	4	5	6
	Malasia	Golfo Persico	Golfo de México	Mar del Norte Meridional	Mar del Norte Medio	Mar del Norte Septentrional
Altura máxima de olas,ft	33	35	39	50	75	100
Máxima ráfaga de viento por min, nudos	62	53	74	100	100	100
Relación de severidad comparada con:						
Malasia	1.00	0.92	1.15	1.56	1.83	2.08
Golfo Pérsico	1.09	1.00	1.25	1.70	2.00	2.27
Golfo de México	0.87	0.80	1.00	1.36	1.60	1.82
Mar Meridional Norte	0.64	0.59	0.73	1.00	1.17	1.33
Mar Medio Norte	0.54	0.50	0.63	0.86	1.00	1.14
Mar Septentrional Norte	0.48	0.44	0.55	0.75	0.88	1.00

Tabla 1. Condiciones máximas de altura de onda.

**Añualización de altura de ola para el criterio de 100 años de tormenta.**

Número de olas	Tamaño de olas, ft					
	Malasia	Golfo Persico	Golfo de México	Mar del Norte Meridional	Mar del Norte Medio	Mar del Norte Septentrional
$10^7$	4	4	4	4	4	4
$10^6$	8	9	9	10	14	18
$10^5$	12	13	14	17	24	31
$10^4$	16	17	19	22	34	45
$10^3$	21	22	24	30	44	59
$10^2$	25	26	29	37	55	73
$10^1$	29	30	34	44	65	86
$10^0$	33	35	39	50	75	100

Nota. Asuma unos 10 minutos máximo de tormenta durante 100 años.  
(Referencia 3)

Tabla 2.- Altura y número de ondas.

**Anualización de altura de ola para el criterio de 100 años de tormenta.**  
Tensión, ksi.

Número de olas	Malasia	Golfo Persico	Golfo de México	Mar del Norte Meridional	Mar del Norte Medio	Mar del Norte Septentrional
$10^7$	3.6	3.4	3.1	2.4	1.6	1.2
$10^6$	7.3	7.7	6.9	6.0	5.6	5.4
$10^5$	10.9	11.1	10.8	10.2	9.6	9.3
$10^4$	14.5	14.6	14.6	13.2	13.6	13.5
$10^3$	19.1	18.9	18.5	18.0	17.6	17.7
$10^2$	22.7	22.3	22.3	22.2	22.0	21.9
$10^1$	26.4	25.7	26.1	26.4	26.0	25.8
$10^0$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0

(Referencia 3).

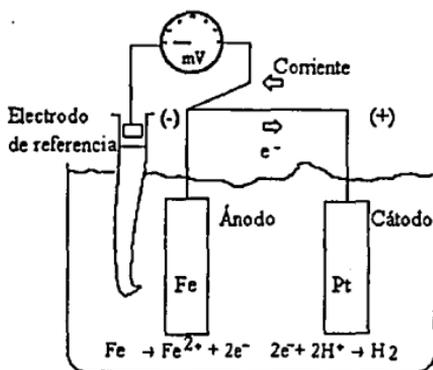
**Tabla 3.- Número de ondas y tensiones producidas.**

En la bibliografía se reportan diversos estudios de instalaciones en zona marina, algunos enfocados desde el punto de vista mecánico<sup>7-9</sup>, y otros hacia corrosión<sup>10-12</sup>. Es importante conjuntar ambos campos y así conocer la contribución de cada elemento en la degradación de las estructuras colocadas en mar.

## 1.2.- CORROSIÓN.

La corrosión se define como el deterioro de los metales debido a las interacciones con el medio, repercutiendo en sus propiedades originales de diseño. Los altos costos que representan las fallas originadas por esta causa<sup>13-14</sup>, hace que su estudio sea de relevante importancia.

La corrosión se analiza como un fenómeno de tipo electroquímico, lo cual establece la existencia de: dos núcleos electroactivos (ánodo y cátodo), un conductor eléctrico (el propio metal), un conductor iónico o electrolítico y una diferencia de potencial. Esto constituye una celda galvánica en la cual se lleva a cabo un flujo eléctrico (figura 3).



$$E_a < E_c$$

Celda de Corrosión

Figura 3. Celda Electroquímica.

La corrosión puede presentarse en diferentes formas de acuerdo a las condiciones tanto del metal como de su entorno. Es así como surgen clasificadas corrosión en suelo, atmosférica, en condiciones marinas, etc. También la manera en como se presenta un ataque sobre el metal conlleva a la clasificación de corrosión en: generalizada y localizada (picaduras, hendidura, etc).

## TERMODINÁMICA.

Los aspectos de posibilidad de ocurrencia de un fenómeno de corrosión, quedan englobados en la *termodinámica*, que proporciona el estudio de los cambios energéticos producidos por las reacciones de interés. Posteriormente la cinética suministra la información de la rapidez a la cual se llevan a efecto dichos cambios.

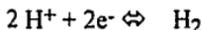
En la literatura referente al tema, se encuentra reportada información acerca de la termodinámica de sistemas ya estudiados, entre la que figura la siguiente:

### i).- *Serie electromotriz de los potenciales.*

Al sumergir un metal en un electrolito se origina un campo eléctrico, el cual provoca una serie de reacciones en la interfase metal-electrolito; este campo eléctrico no puede medirse, pero sí su potencial.

Un voltímetro mide la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, esto es, entre un metal (1)/electrolito y un metal (2)/electrolito, conectados en una celda de corrosión. Por esta razón es necesario utilizar electrodos de referencia y poder medir el potencial de electrodo, ya que el potencial de éstos no cambia a determinados intervalos de temperatura.

Por convención el potencial de la reacción electroquímica



tiene un valor de cero volts cuando la fugacidad del hidrógeno y la actividad de los protones son unitarias. Esto es lo que constituye el electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

Existen electrodos de referencia utilizados en la práctica, de los cuales se presentan tres ejemplos en la tabla 4<sup>15</sup>.

A la lista de equilibrio y sus potenciales estándar de electrodo, es decir, a 25 °C y una atmósfera de presión obtenidos al medirlos con respecto al EEH se le llama usualmente serie electromotriz, de la cual la Tabla 5 presenta una versión breve<sup>16</sup>.

Los metales cuyos potenciales son más negativos tienen mayor facilidad de corroerse y se denominan activos, mientras que en los metales con mayor valor de potencial, este fenómeno resulta difícil y se les llama nobles. Por esta razón los ánodos de sacrificio están constituidos de Zn, Al y Mg, ya sea como materiales puros o bien como aleaciones.

#### ii).- *Diagramas de Pourbaix.*

Aunque con ciertas limitaciones, los diagramas de Pourbaix son una herramienta útil para conocer el equilibrio que se genera en un medio dado entre metales y sus compuestos estables en solución acuosa, en función del pH y del potencial<sup>17</sup>.

En las figuras 4 y 5 se presenta el diagrama de Pourbaix para el hierro.

La figura 5 marca las zonas de inmunidad, pasividad y corrosión. Para que una estructura de hierro se encuentre protegida debe hallarse en la zona de "inmunidad". El valor de potencial en esta zona es de -0.550 mV o más negativo con respecto al EEH.

En cuanto a la región de pasividad, se caracteriza por la formación de óxidos o hidróxidos en la superficie del metal provocando un aumento en la resistencia al paso de corriente, y con ello la disminución de la velocidad de disolución del metal. En la zona de disolución existen iones metálicos en disolución acuosa .

Los diagramas de Pourbaix están hechos para metales puros, a una temperatura de 25 °C y una presión de una atmósfera.

Tabla 4		
Ejemplo de electrodos de referencia		
SISTEMA	ELECTROLITO	POTENCIAL vs EEH (mV)
Hg/ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> ( Calomel )	KCl sat	242
Ag/ AgCl/ Cl <sup>-</sup> ( Plata-Cloruro de plata )	KCl 3M	207
Cu/ CuSO <sub>4</sub> /Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> sat	320

Tabla 5	
Versión breve de la serie electromotriz	
Reacción en equilibrio	E ( Volts)
Au <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Au <sup>o</sup>	+ 1.70
1/2 O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O	+ 1.23
Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pt <sup>o</sup>	+ 1.20
Ag <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ag <sup>o</sup>	+ 0.80
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu <sup>o</sup>	+ 0.34
2 H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> <sup>o</sup>	0.00
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>o</sup>	- 0.34
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn <sup>o</sup>	- 0.76
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al <sup>o</sup>	- 1.66
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg <sup>o</sup>	- 2.38
Li + e <sup>-</sup> ⇌ Li <sup>o</sup>	- 3.05

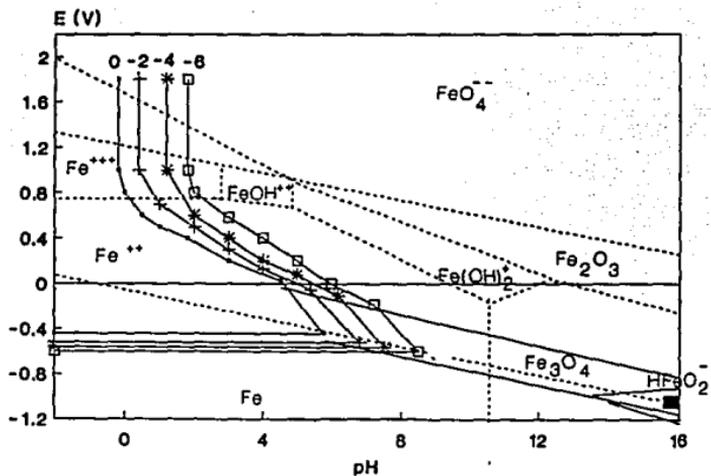


Figura No. 4.- Diagrama de Pourbaix (potencial ph) para el Hierro.

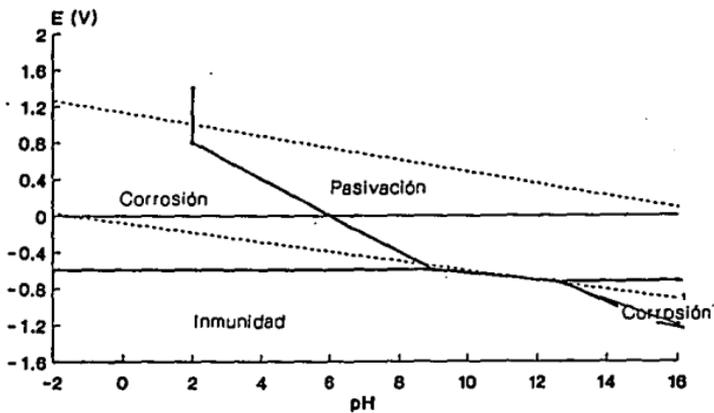


Figura No. 5.- Forma Simplificada del Diagrama de Pourbaix para el Hierro.

## Cinética de Corrosión.

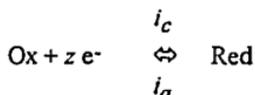
Los fenómenos de corrosión en medio acuoso que afectan a los materiales metálicos, son de la naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de la medición de variables eléctricas<sup>18</sup>.

La cinética es una herramienta necesaria para evaluar si un material es adecuado para uso determinado. Con el conocimiento de los parámetros cinéticos puede ser estudiada la velocidad de reacción anódica, catódica y en forma global.

En la superficie del ánodo de una celda electroquímica, los átomos metálicos se oxidan a iones, lo que constituye un serio desgaste en el material y provoca alteraciones en sus propiedades de diseño. La reacción se puede representar como:



donde  $z$  es el número de electrones intercambiados en la reacción. La electroneutralidad de la materia exige que en el cátodo se reduzca alguna sustancia del medio en contacto con el metal. Ambas etapas parciales o semireacciones anódicas y catódicas completan el proceso global de corrosión. Tales semireacciones pueden expresarse en forma general de la manera siguiente:



la intensidad anódica y catódica,  $i_a$ ,  $i_c$ , son proporcionales a la velocidad del proceso ( $v_1$ ,  $v_2$ ), que sigue la expresión de Arrhenius:

$$v_1 = k_1 a_o \quad \dots(1.a)$$

$$v_2 = k_2 a_r \quad \dots(1.b)$$

en donde  $v_1$  y  $v_2$  son las constantes de velocidad en ausencia de potencial,  $a_o$  y  $a_r$  son las actividades de las especies oxidada y reducida.

Las constantes de velocidad tienen las siguientes expresiones:

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp \left[ \frac{\Delta G^\circ_1}{RT} \right] \quad \dots(2a)$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp \left[ \frac{\Delta G^\circ_2}{RT} \right] \quad \dots(2b)$$

Cuando toma parte en la reacción especies cargadas, como es en el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que deben vencer es afectada por el campo eléctrico y puede ser demostrado<sup>19</sup> que debido a este efecto, las densidades de corriente parciales para las dos direcciones de la reacción se adaptan a las expresiones:

$$i_c = i_o \left[ - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad \dots(3a)$$

$$i_a = i_o \left[ \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad \dots(3b)$$

Por conversión, es común expresar la corriente neta de la siguiente forma<sup>18</sup>:

$$i_T = i_c - i_a \quad \dots(4)$$

así, sustituyendo las ecuaciones anteriores en la expresión (4) se obtiene la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_o \left[ \left[ \exp \left[ \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right] \right] \quad \dots(5)$$

siendo  $F$  la constante de Faraday,  $\alpha$  y  $(\alpha-1)$  son coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo,  $\eta$  el sobrepotencial aplicado ( $E' - E_{cor}$ ) e  $i_o$  la densidad de corriente de intercambio.

Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido, será el paso controlante en la reacción, por lo que la concentración de las especies reaccionantes será la misma en el electrodo expuesto que en el seno de la disolución. Esto significa que la ecuación de Butler-Volmer correlaciona la velocidad de un proceso electroquímico con una desviación del potencial de equilibrio<sup>19</sup>.

i).- Aproximación de Bajo Campo.

Cuando se aplica un sobrepotencial de  $\pm 10$  mV se obtienen las siguientes expresiones:

$$i = -i_o \frac{zF\eta}{RT} \quad \dots( 6 )$$

$$\eta = - \frac{RT}{zFi_o} i \quad \dots( 7 )$$

Las ecuaciones anteriores expuestas indican que el sobrepotencial aplicado es directamente proporcional a la densidad de corriente. Con estas relaciones se puede calcular la velocidad de corrosión, bajo la técnica denominada resistencia de polarización.

ii).- Aproximación de Alto Campo.

Si se aplica un sobrepotencial de al menos 120 mV<sup>18</sup> ya sea en dirección anódica o catódica, se obtienen las expresiones que a continuación se presentan:

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \log i_o \quad \dots( 8 )$$

$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \quad \dots( 9 )$$

$$\eta = a - b \log i_o \quad \dots( 10 )$$

la ecuación (10) relaciona el sobrepotencial a la densidad de corriente catódica y es conocida como ecuación de Tafel. Esta ecuación permite apreciar que a valores altos de sobrepotencial, éste es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

En el comportamiento anódico se tiene:

$$a' = - \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha) z F} \log i_o \quad \dots( 11 )$$

$$b' = \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha) z F} \quad \dots( 12 )$$

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad \dots( 13 )$$

la ecuación (13) es la de Tafel para el comportamiento anódico.

### 1.3.- MÉTODO GRAVIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Uno de los factores que más han contribuido al extenso uso que se hace de los métodos gravimétricos para la valoración cuantitativa de la corrosión, es la disponibilidad general, en la mayoría de los laboratorios, de aparatos apropiados para este fin, tales como las balanzas analíticas que garantizan una buena exactitud en muchos ensayos de corrosión. Estos métodos gravimétricos son de poca utilidad, cuando el interés primordial es el proceso de picado o corrosión estructural, tal como el ataque intercristalino; no obstante, la determinación de pérdida o ganancia de peso resulta a veces muy conveniente cuando se trata de medir la corrosión general y superficial.

La determinación de pérdida de peso es más útil y apropiada cuando la muestra retiene todos sus productos de corrosión y no esta contaminada por materias extrañas. Cuando el producto de corrosión es adherente y de composición constante, el método de incremento de peso permite determinaciones periódicas exactas sobre la misma muestra, resultando muy apropiado para el estudio de las curvas de corrosión contra tiempo.

Las determinaciones de la pérdida de peso pueden utilizarse en una variedad de condiciones mucho más amplia que la ganancia, si bien la exactitud puede ser menor si es necesario limpiar la muestra después de la exposición. Este método es empleado normalmente en la medición gravimétrica del metal que resulta después de la prueba de corrosión<sup>20</sup>.

#### 1.4.- MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos, como las mediciones de pérdida de peso o bien los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas, requieren de tiempo relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relaciona el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta confiabilidad y la posibilidad que ofrece de controlar la corrosión de manera continua<sup>18</sup>. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema en corrosión,

mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la adsorción y absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de adsorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinéticas de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio<sup>21</sup>.

De las técnicas electroquímicas más utilizadas, se mencionan la Resistencia a la Polarización y el Método de Extrapolación de Tafel, que a continuación se describen.

#### 1.4.1.- Método de Extrapolación de Tafel.

La extrapolación de Tafel anódica y/o catódica correspondiente a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , en el potencial de corrosión,  $E = E_{corr}$  (figura 6).

La velocidad de corrosión se calcula mediante la relación:

$$\text{velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 \cdot i_{corr} \cdot \frac{P.E.}{d} \quad \dots(15)$$

donde :

mpy.- milipulgadas por año.

P.E.- peso equivalente de la especie que se corroe, en gramos.

d.- densidad, en gramos/cm<sup>3</sup>.

$i_{corr}$ - densidad de corriente de corrosión, en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

La recta Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log i / i_{corr} \quad \dots(16)$$

$$\text{ó} \quad \eta = b (\log i - \log i_{corr}) \quad \dots(17)$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general de  $y = bx + a$ . Luego, una representación gráfica de  $\eta$  vs  $\log i$  debe ser una línea de pendiente  $b$  y ordenada en el origen  $a$ .

Las pendientes de Tafel anódica y catódica  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica de  $\eta$  vs  $\log i$ . Por lo general, se expresa en unidades de mV/década (ver figura 6).

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de la reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, dada por la ecuación (18). Para  $\eta > 120$  mV se tiene:

$$i = i_{cor} \exp \left[ \frac{\alpha z F \eta a}{RT} \right] \quad \dots (18)$$

$$\log i = \log i_{cor} + \left[ \frac{\alpha z F \eta a}{RT} \right] \quad \dots (19)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \log \frac{i}{i_{cor}} \quad \dots (20)$$

$$\eta a = b \log i / i_{cor} \quad \dots (21)$$

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales en que  $\eta \gg RT$ . Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, este método, es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en

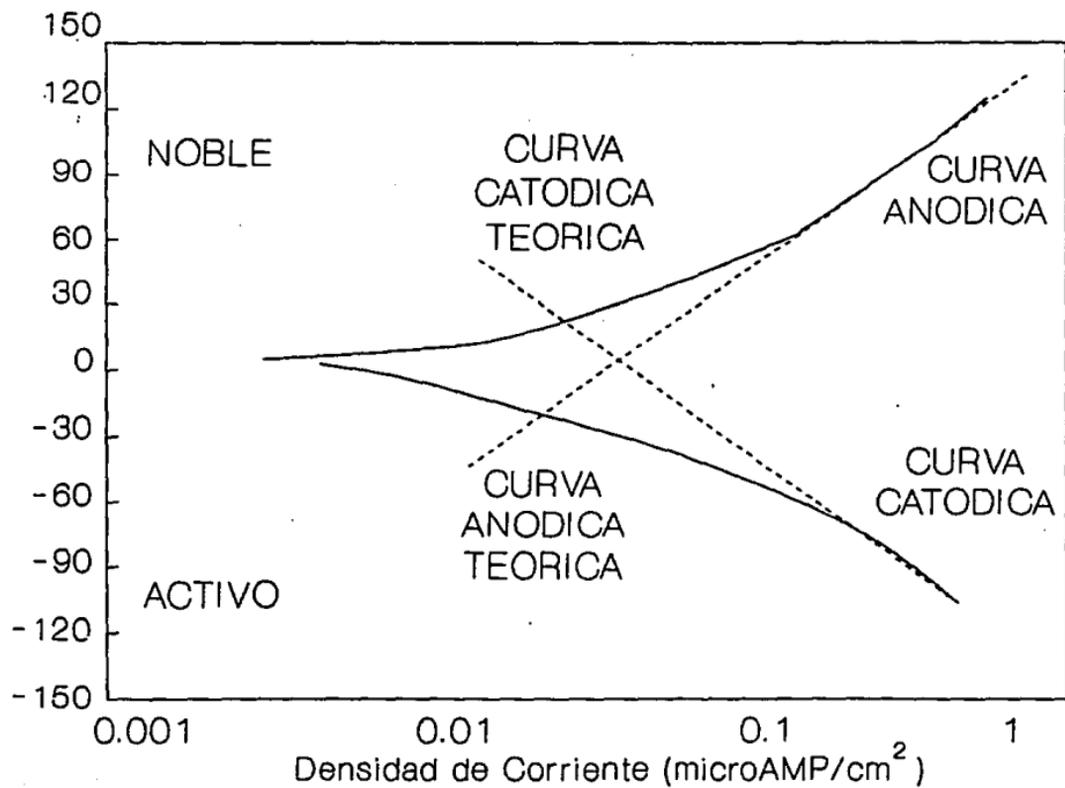


Figura 6. Curva de Extrapolación de Tafel.

disoluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción de oxígeno, el cual está controlado por difusión

$$i_{corr} = i_{l, O_2} \quad (E = E_{corr}) \quad \dots(22)$$

donde  $i_{l, O_2}$  es la capacidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo estas condiciones, se forman sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta ciertamente difícil.

#### 1.4.2.- Resistencia de Polarización (Rp).

Desde que en 1957 Stern y Geary dieron forma al método, la medida de la " Resistencia de Polarización " ha sido una técnica que ha contribuido notablemente al avance de los estudios de la corrosión. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de  $E_{cor}$ , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Teniendo en cuenta que, en el límite, para  $x \rightarrow 0$ ,  $e^x = 1+x$ , y  $e^{-x} = 1-x$ , la expresión (5) se reduce a:

$$i = i_o \left[ \left[ \frac{\alpha z F}{RT} + \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \right] \right] \quad \dots(23)$$

y considerando los valores de la pendiente de Tafel,

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 \left[ \frac{1}{ba} + \frac{1}{bc} \right]} \frac{d i}{d \eta} \quad \dots(24a)$$

$$i_{corr} = \frac{ba * bc}{2.3 [ba + bc]} \frac{d i}{d \eta} \quad \dots(24b)$$

y para mayor simplicidad:

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad \dots( 25 )$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o  $\Delta E$  de  $\pm 10$  a  $25$  mV generalmente y se mide al  $\Delta i$  correspondiente, dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del cociente sean las de una resistencia.

El valor de la constante

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.3 ( b_a + b_c )} \quad ( 26 )$$

de la fórmula de Stern varía entre límites estrechos, pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de la pendiente de Tafel y figuran además en el numerador y denominador.

Las ventajas esenciales de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo. También es más general que el de extrapolación, pues en el supuesto que la reacción catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se vea influenciada por un proceso de pasividad, entonces  $b_c$  o  $b_a$  se hacen infinitamente grandes, quedando:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.3 R_p} \quad \dots( 27a )$$

o bien ,

$$i_{corr} = \frac{b_c}{2.3 R_p} \quad \dots( 27b )$$

puediendo utilizarse el método cuando el de extrapolación resulta inaplicable<sup>18</sup>.

### 1.5.- ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

Las mediciones electroquímicas son ampliamente usadas en el campo de la corrosión, aportando valiosa información acerca del fenómeno. La mayor parte de los estudios involucran una interacción entre el metal expuesto y su entorno en condiciones estáticas. La imposición de factores hidrodinámicos modifican de manera notoria los procesos que se llevan a cabo en la interfase metal-medio ambiente<sup>22</sup>.

El efecto del flujo en movimiento ha sido advertido durante algún tiempo, pero se carecía en mucho de la evaluación cuantitativa y el entendimiento de la mecánica<sup>23</sup>. El papel de la transferencia de masa en la corrosión ha recibido atención recientemente, particularmente en el campo de las aguas salinas y en la protección de las instalaciones cercanas al mar<sup>24</sup>.

El transporte de masa en la corrosión es de gran peso, puesto que involucra la remoción de productos superficiales de la corrosión anódica hacia el seno de la disolución, o bien, la transferencia de masa del agente oxidante catódico desde el seno de la disolución a la interfase metálica. Es claro que la hidrodinámica de un fluido influirá notablemente en ambos mecanismos, afectando la cinética de las reacciones en cuestión.

Un dispositivo práctico para el tratamiento de la corrosión metálica cuando un electrolito está en movimiento, es un Electrodo de Disco Rotatorio (EDR). La ecuación de transporte de masa fueron desarrolladas por Levich en los años 40 <sup>25</sup> siendo utilizadas en diversos campos de investigación.

La teoría del EDR se aplica a una superficie plana, que se hace girar a una velocidad constante en un eje perpendicular al plano. El patrón de flujo de fluido sobre la superficie es dado de la siguiente forma: al rotar el disco, el líquido adyacente forma una capa, adquiriendo el movimiento rotacional del disco. El líquido puesto en movimiento de esta forma tiene una velocidad tangencial debido a la fuerza centrífuga y de igual manera desarrolla una

velocidad radial desde el centro del disco hacia su orilla. Este patrón hidrodinámico, el cual mueve al líquido horizontalmente requiere de un líquido axial perpendicular a la superficie del electrodo para suplir al fluido que ha sido expulsado.

Dentro de una capa límite hidrodinámica,  $\delta_o$ , que se forma en la superficie del electrodo, las velocidades tangenciales y radiales del fluido decrecen como una función de la distancia perpendicularmente al plano.

Para una reacción reversible controlada únicamente por el transporte de masa, Levich propone que la corriente límite en un EDR quede expresada por la reacción:

$$i_L = 0.62nFAC_B D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \dots (28)$$

donde:

$n$ : número de partículas intercambiadas.

$F$ : constante de Faraday.

$A$ : área del electrodo.

$\omega$ : velocidad angular del disco;  $\omega = 2\pi f$ , con  $f = \text{rpm}$ .

$\nu$ : viscosidad cinemática,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$C_B$ : concentración de las especies electroactivas,  $\text{mol/l}$ .

$i_L$ : corriente límite, mA.

$D$ : coeficiente de difusividad ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).

Como  $n$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $C_B$ ,  $D$  y  $\nu$  son constantes a una misma temperatura, la ecuación de Levich se reduce a:

$$i_L = K \omega^{1/2} \quad \dots (29)$$

siendo la corriente límite función de la velocidad angular, con una pendiente  $K$  (figura 7).

En caso de contar con los valores de  $n$ ,  $A$ ,  $C_B$  y  $\nu$ , se pueden igualar al valor de la pendiente de la gráfica experimental  $K$ :

$$K = 0.62nFAC_B D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad \dots (30)$$

y despejar el valor de la constante de difusividad<sup>26</sup>.

En la práctica el diámetro del disco rotatorio toma valores desde 1 mm hasta varios centímetros rotados a una velocidad constante en un recipiente de uso común, por ejemplo un vaso de precipitados de 50 ml a 100 ml (figura 8).

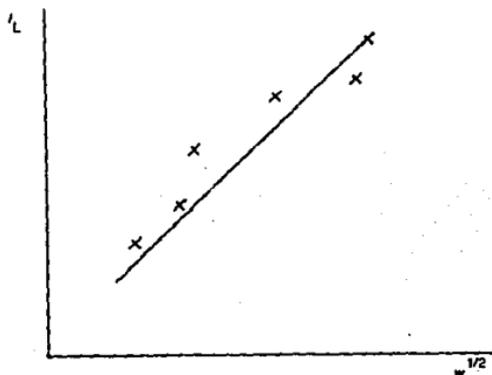
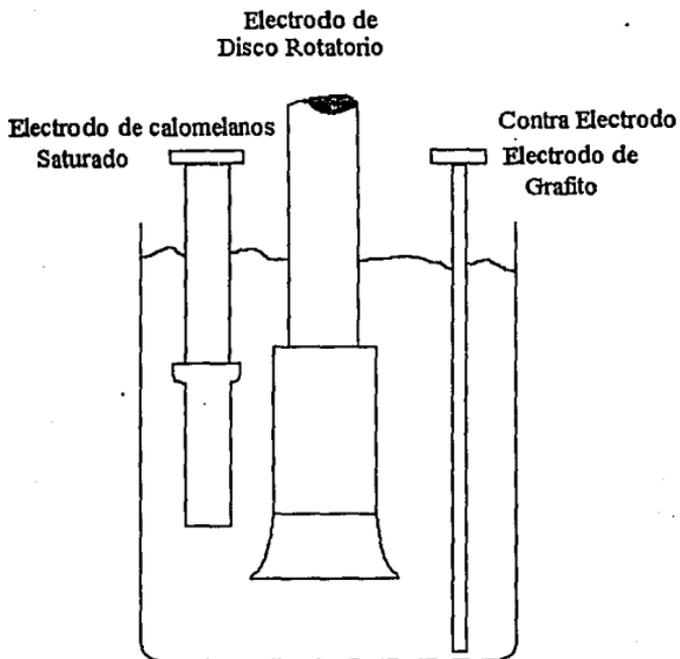


Figura No. 7.- Gráfica  $i_L$  contra  $\omega^{1/2}$ .



**Figura 8.- Celda para ensayo con E.D. R.**

## 1.6.- CORROSIÓN-FATIGA.

Es común en aplicaciones industriales encontrar componentes que son sometidos a la acción simultánea de carga oscilante y un medio agresivo. Al efecto combinado de los esfuerzos periódicos y el ambiente hostil, se le conoce como corrosión-fatiga y en numerosas ocasiones su efecto es más importante que el esperado de una simple superposición de ambos factores (sinergia)<sup>27-31</sup>.

La corrosión-fatiga tiene gran importancia en numerosas aplicaciones de las distintas ramas de la ingeniería: barcos, aviones, plataformas e instalaciones marinas, torres de comunicación, puentes, tuberías e industria química en general. Las estadísticas revelan que es una causa de fallas en diferentes sistemas, que en un momento se supusieron debido a otras situaciones<sup>32</sup>.

En principio, cualquier material puede ser susceptible a corrosión-fatiga independiente del medio<sup>29,32</sup>. Esto trae consigo que el estudio sea muy laborioso para una aplicación concreta.

En la actualidad, se cuenta con información acerca del comportamiento frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en diversos medios. Gran cantidad de referencias hacen mención a datos en agua de mar, natural o artificial, o soluciones al 3% de NaCl que la aproximan, dado el interés que se tiene por las aplicaciones en ambiente marino<sup>33</sup>.

El tratamiento clásico de la fatiga y consecuentemente de la corrosión-fatiga se ha basado en la obtención de las curvas S-N, que representan el número de ciclos soportados por un material hasta rotura, contra el intervalo de tensiones aplicado. En estas curvas (figura 9), se observa una disminución en el número de ciclos de carga para un intervalo de esfuerzos al imponer un medio agresivo. También se advierte que el límite de fatiga se reduce considerablemente.

Una limitación de las curvas S-N, es no poder separar dos fenómenos distintos: la inicialización y la propagación de la fisura hasta alcanzar un tamaño crítico que origina la fractura. El no diferenciar las dos etapas, no

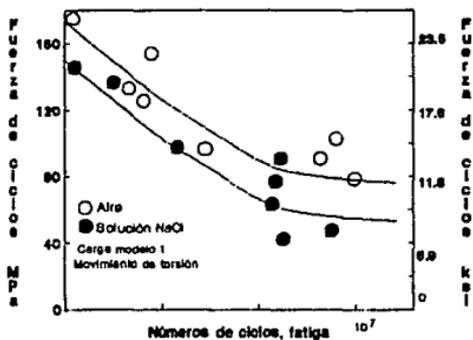
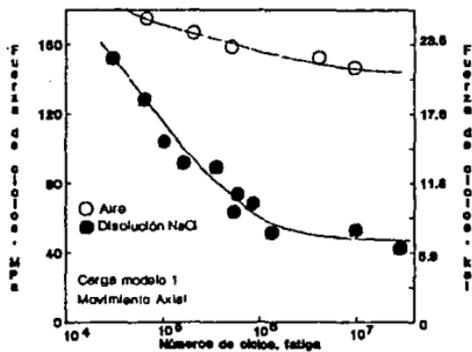


Figura No. 9.- Efecto de un Medio Agresivo en el Tiempo de Vida de un Material Sometido a Condiciones de Fatiga.

permite la posibilidad de la existencia de defectos o concentradores de tensión que reducirán considerablemente los tiempos de iniciación y en consecuencia la vida esperada a partir de curvas S-N.

El desarrollo de la *mecánica de fractura* para el cálculo de estructuras ha introducido diversas consideraciones, en las que se toma en cuenta la presencia de defectos o concentradores de esfuerzo. Aunque la mecánica de fractura tiene aún ciertas limitaciones, es un campo que continúa avanzando y tiene gran aplicación.

El parámetro fundamental en la Mecánica de Fractura Elástica es el factor de intensidad de tensiones:

$$K_I = M \sigma \sqrt{\alpha} \quad \dots( 31 )$$

donde  $\sigma$  es la tensión que actúa sobre la sección,  $\alpha$  es la profundidad de la fisura y  $M$  una constante que depende de la geometría del problema.

El colapso se produce cuando  $K_I$  alcanza un valor crítico  $K_{Ic}$ , que es una propiedad del material utilizado y se denomina tenacidad de fractura.

$$K_I = K_{Ic} \quad (\text{condición de fractura}) \quad \dots(32)$$

Ello puede suceder cuando  $\sigma$  supera un valor crítico  $\sigma_c$  para una profundidad de fisura dada:

$$M \sigma_c \sqrt{\alpha} = K_{Ic} \quad \dots( 33 )$$

pero también es posible que ocurra para un estado de tensiones dado, si la fisura crece con el tiempo hasta alcanzar un tamaño crítico  $\alpha_c$ :

$$M \sigma \sqrt{\alpha_c} = K_{Ic} \quad \dots( 34 )$$

Debido a la oscilación de tensiones, se inducen fisuras (iniciación) que progresan con el tiempo hasta alcanzar el valor crítico de la última expresión (propagación).

Aunque la superficie inicial de la probeta esté perfectamente pulida, la contribución del medio y la tensión alterada ocasionan, al cabo de un

número variable de ciclos, la aparición de pequeñas fisuras. Dependiendo de las condiciones del medio y de la estructura metalográfica, la iniciación puede tener lugar por alguno de los siguientes procesos:

- Picaduras superficiales que generan una concentración de tensiones que a su vez localiza la microfisura en el fondo.

- Disolución preferente de algunas zonas de la superficie, que actúan como ánodos; por ejemplo bordes de grano, que forman una fisura intergranular.

- Rotura de la película pasiva por la deformación plástica, que expone superficies frescas al ataque del ambiente y localiza una fisura.

- Adsorción en la superficie de elementos que reducen la energía de cohesión, como el caso del hidrógeno.

## CAPÍTULO II.

### PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.

Las diferentes variantes que imponen las condiciones marinas fueron mencionadas en la parte introductoria y generalidades. Las que se tomaron para reproducir, son enlistadas a continuación.

#### a).- Temperatura.

La temperatura máxima y mínima reportadas para la zona de la Sonda de Campeche son 32 ° y 13 °C respectivamente<sup>4</sup>. Fué seleccionada como mínima la temperatura ambiente dado que no se cuenta con el equipo para establecer temperaturas inferiores. Se hicieron pruebas a 32 °C. Se consideró como temperatura de prueba 60 °C por que se sabe que la temperatura del petróleo extraído en la región es elevada (cerca a los 80 °C)<sup>10</sup>, y de esta manera, además, es posible conocer el comportamiento del sistema con respecto a esta variable.

#### b).- Salinidad.

La presencia de los iones cloruro afecta la estabilidad de las películas de óxido que se forman sobre la superficie de los metales<sup>34</sup>. La concentración de sales en el mar es función de: la cercanía con la costa y desembocadura de ríos, estación del año y posición geográfica entre otros factores<sup>4,34</sup>. Se tomaron los valores de 32 y 38 gramos de sal/litro de disolución como parámetros de ensayo, que cercanos a los reportados (33 y 37 gramos/litro) para la zona<sup>4</sup>.

#### c).- Fatiga.

Las alturas de oleaje que se alcanzan en la zona de plataformas es de 4 m, oscilando en el transcurso del día y con las estaciones del año<sup>10,11</sup>. El criterio de 100 años de tormenta, fija valores de tensión aplicada sobre las estructuras como función de la altura de ondas. Utilizando las tablas 1, 2 y 3, se ubica que una onda de 14 pies de altura (4.2 m) genera una tensión de 10.8 ksi en el Golfo de México<sup>1</sup>. Con el propósito de observar un efecto de la amplitud de carga sobre la degradación del acero, fueron elegidas cargas

superiores a las que marca el criterio de diseño. Se implantaron cargas de 15, 30 y 45 ksi con una precarga de 20 ksi (en la descripción del equipo se tratará el porqué de la carga inicial). La periodicidad en las cargas es de 20 segundos como parámetro de prueba<sup>1</sup>; por limitación del equipo los ciclos fueron de 40 segundos.

En el caso de corrosión-tensión (stress corrosion cracking) el inicio de los agrietamientos lo marcan factores electroquímicos (figura 10), que después van combinados con los elementos mecánicos hasta rotura de la pieza. Resalta entonces la importancia de conocer variables de tipo electroquímico para reproducir la durabilidad de un material.

Recientes investigaciones<sup>35-37</sup> proponen el uso de variables eléctricas para el seguimiento del crecimiento de grietas, buscando métodos de mayor precisión y de la recolección de datos de manera automatizada a través de paquetes computacionales. En este trabajo se realizaron polarizaciones para estimar la velocidad de corrosión en una probeta sometida a esfuerzos cíclicos.

#### d).- Condiciones Hidrodinámicas.

La variación de las corrientes marinas afecta las condiciones de corrosión de una instalación, debido a que se modifican condiciones de transferencia de masa y erosión por sólido disueltos. En este caso, no se intentó reproducir condiciones naturales, sino hacer un estudio hidrodinámico propuesto en literatura y compararlo con los datos obtenidos con las otras técnicas.

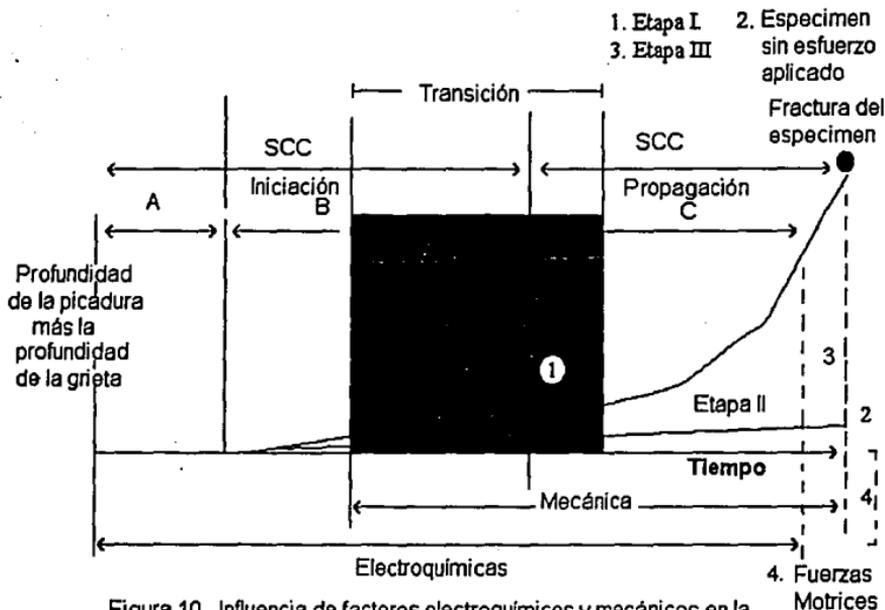


Figura 10.- Influencia de factores electroquímicos y mecánicos en la corrosión y el daño de un material susceptible a corrosión-tensión. El área sombreada representa la transición de la fuerza motriz dominada por factores electroquímicos a la dominada principalmente por factores mecánicos. La separación precisa en las etapas de iniciación y propagación son experimentales de distinguir. La simulación del agrietamiento por hidrógeno atómico puede estar también involucrado en esta región de transición.

- A. Ruptura localizada de la película de óxido.  
 B. Formación de picaduras por corrosión, o fisuras, concentración localizada de esfuerzos y nucleación de corrosión-tensión. La propagación puede efectuarse en dos o tres etapas.  
 C. Propagación (es dominio por el factor mecánico).  
 Referencia 44.

## CAPÍTULO III.

### TÉCNICA EXPERIMENTAL.

#### *Material.*

- Acero al carbón utilizado en ductos petroleros (especificado como API XL 65).
- Resina epóxica.
- Cable de cobre.

#### *Substancias.*

- Agua bidestilada.
- Sales para preparación de agua de mar sintética.  
(Ver tabla 6).

#### *Equipo.*

- Potenciostato Vimar.
- Parrilla eléctrica.
- Termómetro.
- Balanza analítica.
- Electrodo de disco rotatorio.
- Equipo prototipo para realizar ensayos de corrosión-fatiga.

#### *Procedimiento Experimental.*

La composición química del acero se obtuvo por la técnica espectroscopia de flama.

Preparación de la disolución electrolítica. La composición del medio de prueba es la correspondiente a la especificada por la norma ASTM D1141-90<sup>39</sup>, que marca 3.5 g/l de sales disueltas (tabla 6). Un valor similar es reportado en la norma europea<sup>34</sup>. La salinidades S1 y S2 fueron establecidas en proporción a la norma mencionada, para aproximarlas a la máxima y mínima reportadas en la zona de la Sonda de Campeche, en el Golfo de México<sup>4</sup>.

Tabla 6		
Sales utilizadas en la preparación del agua del mar sintética		
Componente	S1 (3.2 g/l)	S2 (3.8 g/l)
NaCl <sup>*1</sup>	22.4000	26.3829
MgCl <sub>2</sub> <sup>*3</sup>	4.7543	5.6457
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>*2</sup>	3.7394	4.4406
CaCl <sub>2</sub> <sup>*3</sup>	1.0606	1.2594
NaHCO <sub>3</sub> <sup>*2</sup>	0.1838	0.2182
KCl <sup>*1</sup>	0.6354	0.7546
KBr <sup>*4</sup>	0.0923	0.1097
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>*1</sup>	0.0247	0.0239
SiCl <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	0.0229	0.0247
NaF <sup>*1</sup>	0.0027	0.0033

\*1 Baker, Reactivo Analítico.

\*2 J V C, Especificación ACS.

\*3 Mallinckrodt, Reactivo Analítico.

\*4 Técnica Química, Reactivo Analítico.

*Diagrama de pruebas.*

Los ensayos llevados a cabo se describen a continuación.

**I.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

Ensayos para la evaluación de la velocidad de corrosión.

I.a.-Gravimétrico: Pérdida de peso vs tiempo.

I.b.-Electroquímico: Extrapolación de Tafel vs tiempo.  
Resistencia de polarización vs tiempo.  
Potencial de corrosión vs tiempo.

Medio: Agua del Mar Sintética.

Variables: Salinidad, Temperatura.

*Descripción del equipo.*

Para las pruebas gravimétricas, fueron sumergidas por duplicado placas de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> de área en un recipiente conteniendo la disolución de prueba. Las temperaturas fueron impuestas mediante el uso de una parrilla (figura 11). La celda para realizar los experimentos electroquímicos es ilustrada en la figura 12. Consta de una celda de tres electrodos: el de trabajo (acero API XL 65), el de referencia (calomelanos saturados) y contraelectrodo (grafito). Los barridos electroquímicos se hicieron potencioestáticos espaciados 20 mV con un tiempo de 30 segundos para cada medición.

I.c.- Electrodo de Disco Rotatorio.

Polarización de al menos 800 mV vs SCE a partir del potencial de corrosión, tanto en sentido catódico, como en sentido anódico. Los barridos fueron potenciodinámicos espaciados 25 mV con tiempos de 30 segundos entre cada medición.

Registro de potenciales de corrosión en función de la velocidad angular.

Medio: Agua de Mar Sintética.

Variabes: Salinidad, Temperatura.

### *Descripción del equipo.*

La figura 15 muestra el dispositivo para los ensayos empleando electrodo de disco rotatorio. La variación de la temperatura se hizo con una parrilla eléctrica.

El diámetro de la pieza metálica que se sometió al ensayo es de 0.32 cm.

Las salinidades son: 3.2 (S1) y 3.8 (S2) g/l de sal, de acuerdo a la norma ASTM (ver tabla 6).

Las temperaturas de trabajo son: ambiente (T1), 32 (T2) y 60 (T3) °C.

## II.- PRUEBA MECÁNICA.

-Corrosión en Condiciones de Fatiga.

a) Ensayos para evaluar la velocidad de corrosión.

-Técnica de Extrapolación de Tafel.

-Resistencia de Polarización.

Registro de potenciales de corrosión.

Condiciones: Tres amplitudes de carga (15, 30 y 45 ksi).

Medio: Agua de Mar Sintética.

Variable: Salinidad.

### *Descripción del equipo.*

Fue utilizado un equipo prototipo<sup>36</sup> de funcionamiento hidráulico para ensayos de corrosión-fatiga (figura 13). Consta de un sistema de bombeo, el cual envía agua desde un recipiente a nivel de piso (A) hacia un receptor a una altura de 2.5 m (B). Del segundo contenedor, fluye el líquido por diferentes conductores hacia un conjunto de garrafones (Gn), que tienen adaptado un sifón, éste dispositivo permite un continuo llevado-vaciado de los garrafones, con lo cual se imponen a la probeta de prueba esfuerzos de manera alternada.

Debido al peso del garrafón y de la canastilla que lo sostiene, se impone una carga inicial de 20 ksi. La celda electroquímica se muestra en la figura 14.

La carga de la probeta fue calculada mediante la relación:

$$\sigma = \frac{6DW}{Bh^2} \quad \dots( 35 )$$

donde :

$\sigma$ : Tensión aplicada

D : Longitud del brazo de palanca

W : Peso impuesto

h: Espesor desde el punto neutro hasta la superficie  
de la zona de prueba

B : Ancho de la probeta

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE PRUEBAS.

L.a. y L.b. - CARACTERIZACION ELECTROQUÍMICA

Tabla 7												
Ensayos Electroquímicos aplicados												
	T1				T2				T3			
S1	Ec	Pp	ET	Rp	Ec	Pp	ET	Rp	Ec	Pp	ET	Rp
S2	Ec	Pp	ET	Rp	Ec	Pp	ET	Rp	Ec	Pp	ET	Rp

Ec: Potencial de corrosión vs tiempo.

Pp: Pérdida de peso vs tiempo.

ET: Extrapolación de Tafel vs tiempo.

Rp: Resistencia de Polarización vs tiempo.

L.c. - ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

TABLA 8					
Velocidades angulares experimentales					
S1	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$
S2	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$

$\omega$  son las diferentes velocidades angulares aplicadas, a las tres temperaturas. ambiente, 32 y 60 °C.

## II- CORROSION-FATIGA.

Tabla 9									
Condiciones de la prueba de corrosión-fatiga									
TEMPERATURA AMBIENTE									
S1	F1			F2			F3		
	Ec	ET	Rp	Ec	ET	Rp	Ec	ET	Rp
S2	F1			F2			F3		
	Ec	ET	Rp	Ec	ET	Rp	Ec	ET	Rp

F1, F2 Y F3 son tres diferentes amplitudes de carga.

$F1 = 15000 \text{ lb/in}^2$  ;  $F2 = 30000 \text{ lb/in}^2$  ;  $F3 = 45000 \text{ lb/in}^2$

Ec : Potencial de corrosión vs tiempo.

ET : Extrapolación de Tafel vs tiempo.

Rp : Resistencia de Polarización vs tiempo.

En la parte I las mediciones de Rp se hicieron a diario por un período de 15 días; las pruebas de ET cada tres días durante el mismo lapso. En cuanto a pérdida de peso, se retiraron probetas a diferentes tiempos con el fin de comparar contra ensayos electroquímicos. La parte Ic fue hecha aplicando las velocidades angulares a las condiciones señaladas.

Para la serie II se hicieron polarizaciones (Rp y ET) simultáneamente con los ciclos de carga aplicados.

1. Solución electrolítica.
2. Muestra para evaluar pérdida de peso.
3. Parrilla.

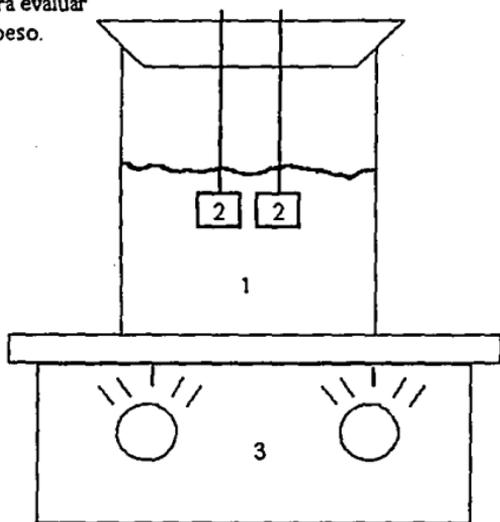


Figura 11.- Montaje experimental.

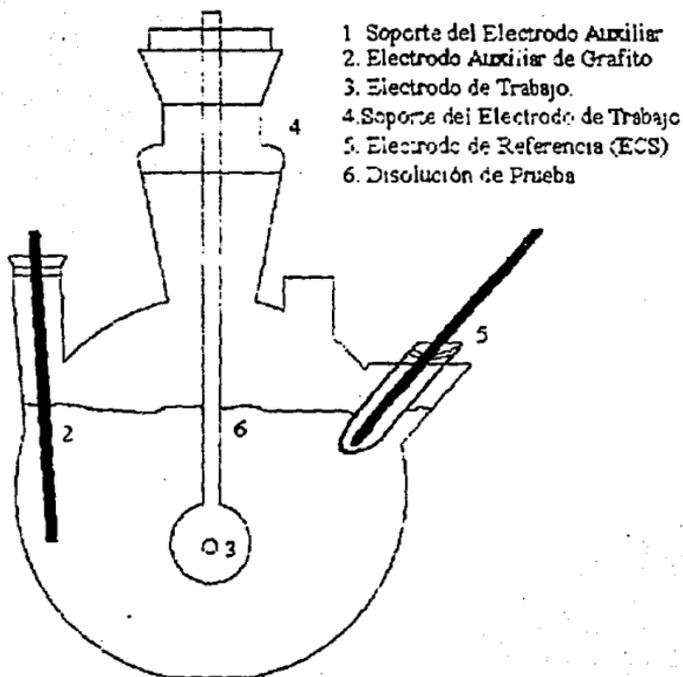


Figura No. 12.- Diagrama Esquemático de la Celda de Polarización.

S. Sifón.  
A. Recipiente de Agua.  
B. Receptor del Agua.  
Gn. Garrafón.

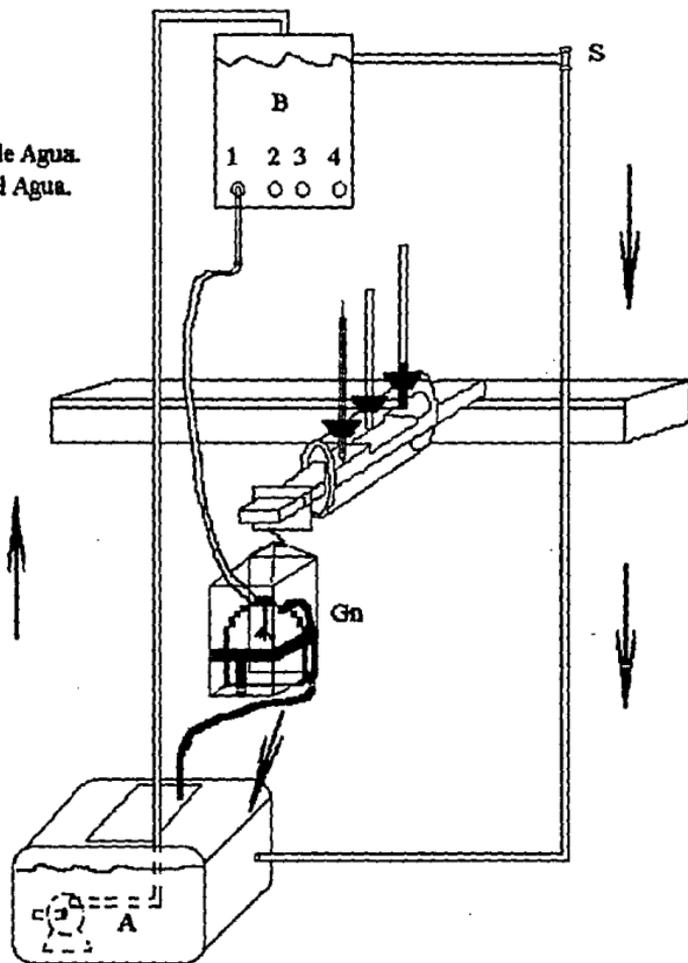


Figura No. 13.- Equipo Prototipo para Pruebas de Corrosión- Fatiga.

1. Electrodo de referencia (ECS)
2. Contraelectrodo (Grafito)
3. Termómetro.

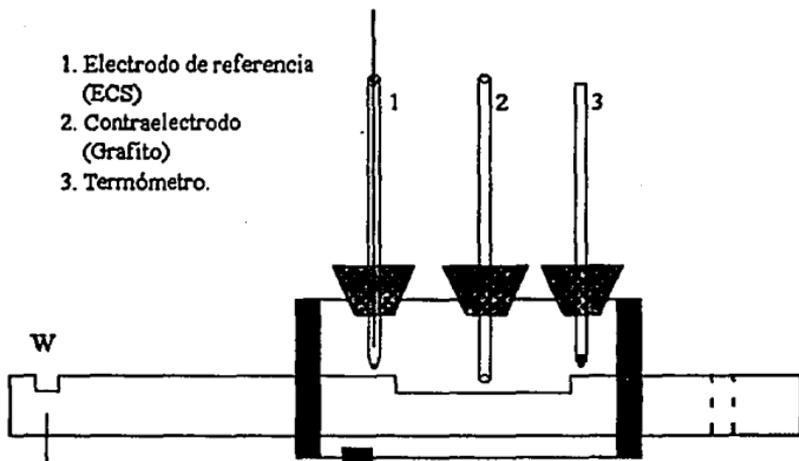
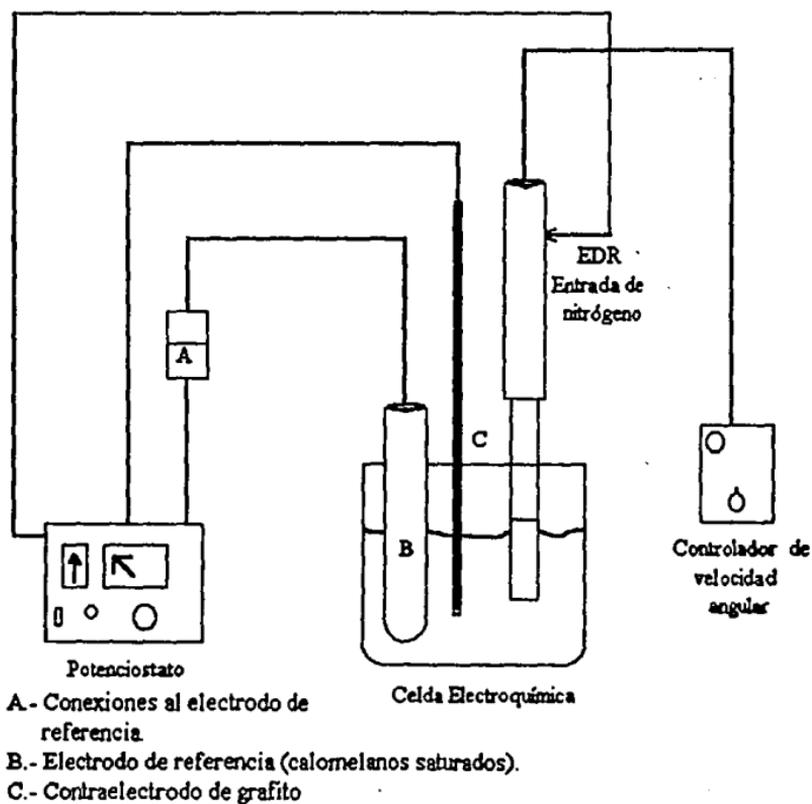


Figura No. 14.- Celda Electroquímica utilizada en Corrosión- Esfuerzos Cíclicos.



**Figura No. 15.- Dispositivo Experimental para los ensayos con E.D.R.**

## CAPÍTULO IV.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos y su discusión son los siguientes:

#### *ANÁLISIS QUÍMICO.*

##### I.- Caracterización electroquímica.

Condiciones de fluido estático.

##### I.a.- Gravimetría.

Pérdida de peso.

##### I.b.- Métodos electroquímicos.

$E_c$  vs tiempo.

Extrapolación de Tafel vs tiempo.

Resistencia de polarización vs tiempo.

##### I.c.- Condiciones de fluido en movimiento.

$E_c$  vs velocidad angular ( $\omega$ ).

$i_{LIM}$  vs  $\omega^{1/2}$ .

$V_{cor}$  vs  $\omega^{1/2}$ .

Análisis hidrodinámico.

##### II.- Condición de fatiga.

$E_c$  vs tiempo.

Extrapolación de Tafel vs tiempo.

Resistencia de polarización vs tiempo.

Comparación de las técnicas y condiciones ensayadas.

## ANÁLISIS QUÍMICO.

Composición química del acero utilizado.

TABLA 10		
ANÁLISIS QUÍMICO		
ELEMENTO	*	API <sup>40</sup>
C	0.18	0.26
Mn	1.46	1.35
Cr	0.07	--
Ni	0.04	--
Mo	0.06	--
Si	0.41	--
P	0.02	0.04
S	0.01	0.05
V	0	0.02
Cu	0.078	--
Al	0.014	--
B	0.0004	--
Nb		0.005

\*Datos proporcionados por la compañía que realizó el análisis (Tremek S.A. de C.V., Querétaro, Qro.).

Del análisis químico, se aprecia que la composición difiere de la estandarizada para cero API XL65, que es la especificación con la que fue recibida la sección de tubería. Es notable la cantidad de silicio, lo que puede ocasionar inclusiones, que actúan como concentradores de esfuerzos en condiciones de corrosión-esfuerzos mecánicos<sup>41,42</sup>.

## CONDICIONES DE FLUIDO ESTÁTICO.

### MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.

#### *Pérdida de Peso.*

Los resultados de la determinación gravimétrica se reportan en la gráfica 1. Se observa que al inicio de la prueba los valores de velocidad de corrosión son elevados, reduciéndose a medida que avanza el tiempo, debido a la formación de compuestos superficiales que actúan como barrera y reduce el proceso de corrosión.

La cercanía y los cruces en la línea de salinidad (S1 y S2), indican que esta variable no impone una influencia marcada para el sistema en estudio. Es importante anotar que a las tres temperaturas el comportamiento es similar.

La velocidad de corrosión aumenta a medida que la temperatura es mayor, siendo ésta una variable determinante durante los primeros catorce días.

### MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

#### *Potencial de Corrosión contra Tiempo (Ecor vs t).*

-Las gráficas 2a y 2b muestran el seguimiento de potencial de corrosión de las probetas en el transcurso del tiempo de ensayo.

En la salinidad 1 (S1), los potenciales quedan establecidos dentro de un intervalo de -700 a -730 mV para las temperaturas ambiente y 32 °C. Las líneas son similares y no muestran tendencia hacia la estabilización.

La línea de salinidad S2 (gráfica 2b) son análogas a la S1 para temperaturas ambiente y 32 °C, puesto que se ubican en un intervalo que en este caso va de -712 a -735 mV.

Para 60 °C, el comportamiento es ondulatorio en ambas salinidades. El Ecorr toma valores máximos y mínimos de manera continua, no como valores súbitos o erróneos. La diferencia de potenciales llega hasta 70 mV. Es

interesante la observación, ya que podría tratarse del caso de un fenómeno de crecimiento-ruptura de algún compuesto pasivante sobre la superficie de manera paulatina.

#### *Extrapolación de Tafel.*

-Las velocidades de corrosión que se obtuvieron por el método de Extrapolación de Tafel en el lapso de prueba se reportan en la gráfica 3. Es posible observar la tendencia a la pasivación en la zona anódica (gráfica 3a) . Coincidentemente se forman productos rojizos en la superficie de las probetas.

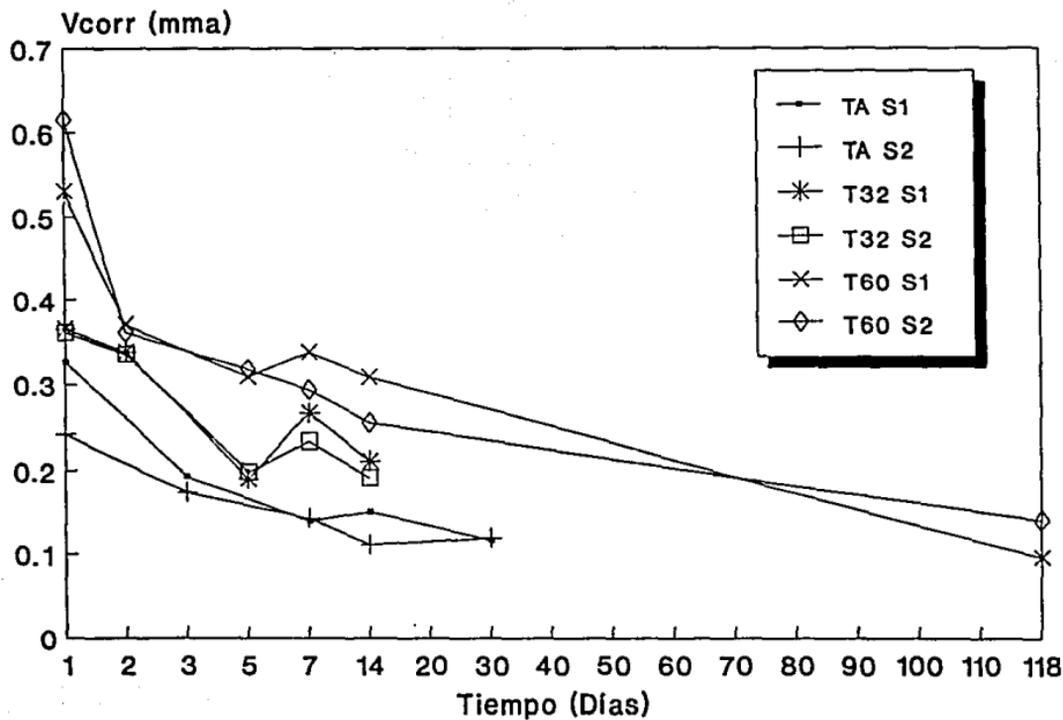
La obtención de  $i_{cor}$  se hizo con la extrapolación de la rama catódica, que describió una región lineal en la mayoría de los casos (gráfica 3a).

En la gráfica de velocidad de corrosión vs tiempo, (gráfica 3) se aprecia que los valores quedan comprendidos entre 7 y 23 mm/año para las tres temperaturas y a las dos salinidades. Debido a los cambios que se presentan y a los cruces de las líneas a las diferentes condiciones, no es posible llegar a confirmar una dependencia directa de la velocidad de corrosión como función de las variables probadas.

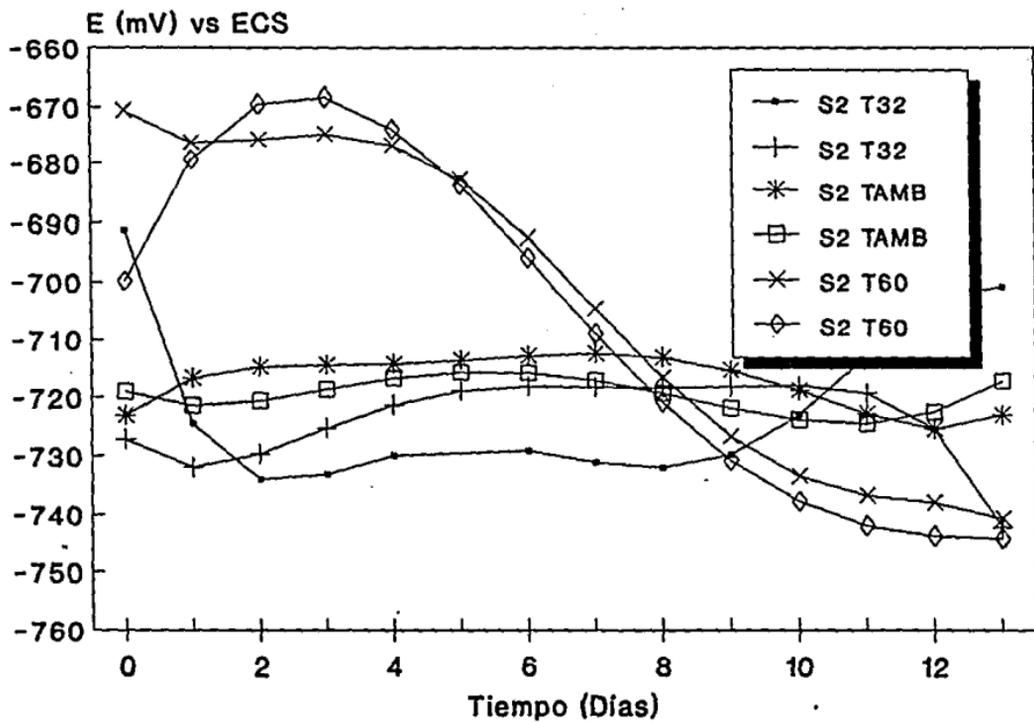
#### *Resistencia de Polarización ( $R_p$ ).*

La gráfica 4 muestra un efecto de la temperatura; a las condiciones ambientales, los valores de  $R_p$  son superiores a  $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , decreciendo hasta el sexto día, a partir del cual tienden a estandarizarse en un intervalo de 600 a  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En las líneas de 32 a  $60^\circ \text{C}$ , se observa una pequeña diferencia, siendo mayor la  $R_p$  en  $32^\circ \text{C}$ .

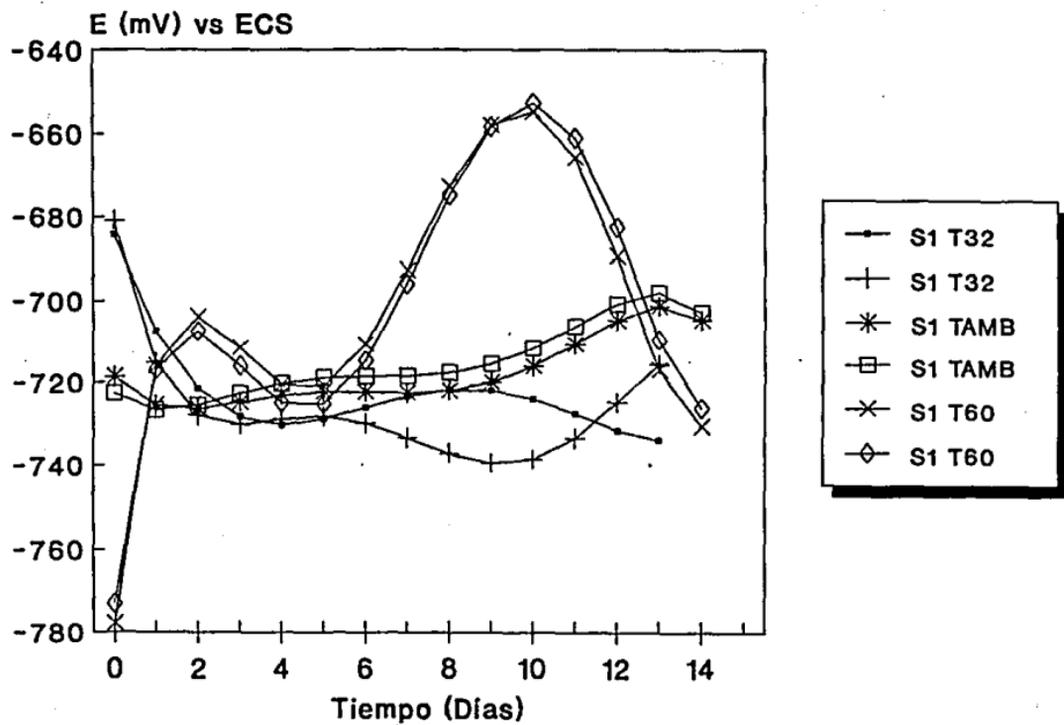
El efecto de la salinidad no es tan notorio, aunque a 32 y  $60^\circ \text{C}$  la  $R_p$  adquiere valores superiores para S2; lo mismo acontece en un intervalo para la línea de temperatura ambiente.



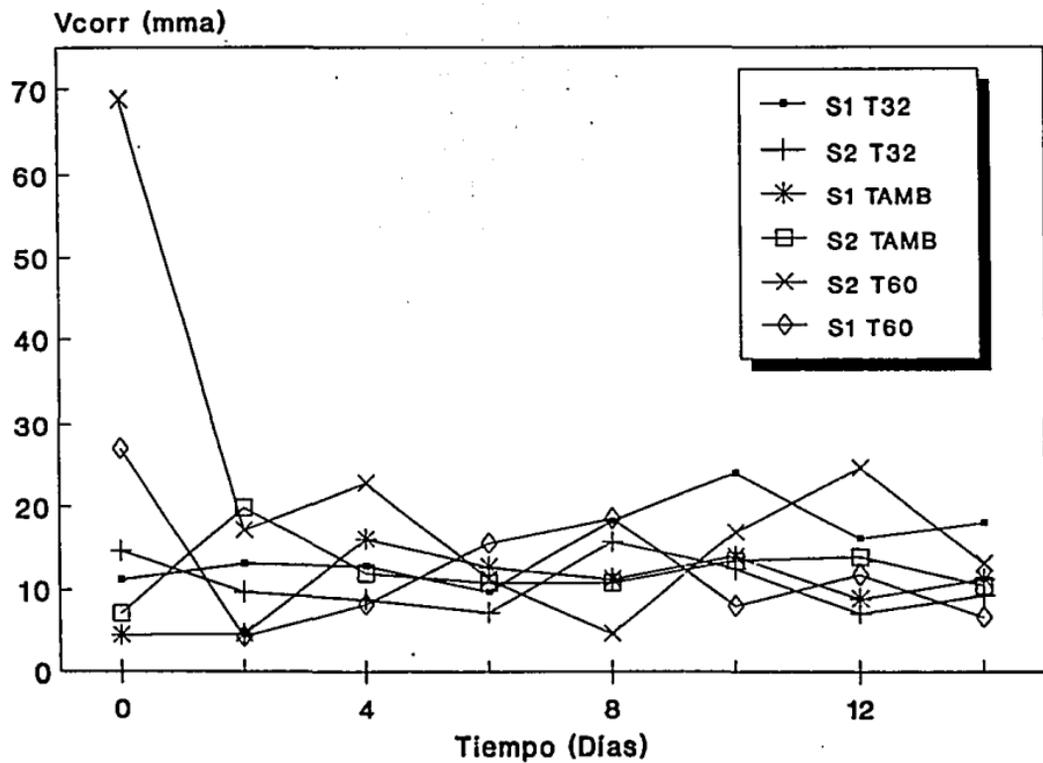
Gráfica No.1.- Velocidad de Corrosión contra Tiempo.  
 Técnica: Pérdida de Peso.  
 mma: milímetros/ año.



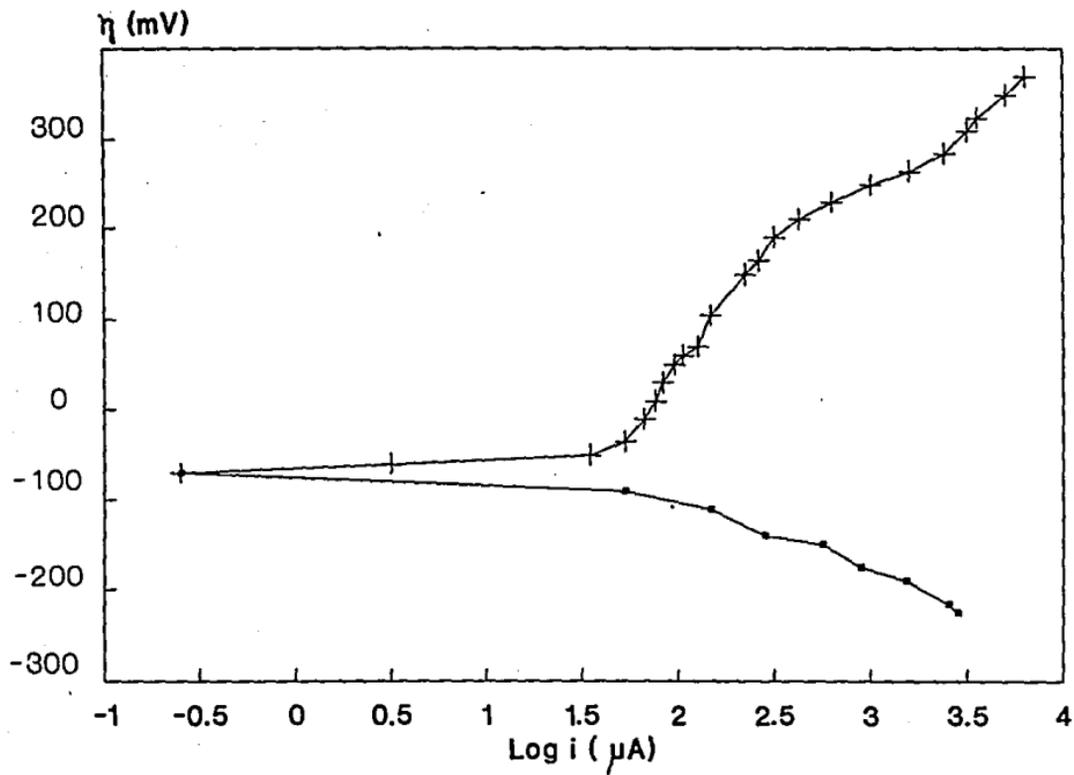
Gráfica No. 2.a.-Potencial de Corrosión contra Tiempo.  
Condiciones: Estáticas. Salinidad I.



Gráfica No. 2.b.- Potencial de Corrosión contra Tiempo.  
Condiciones: Estáticas. Salinidad 2.

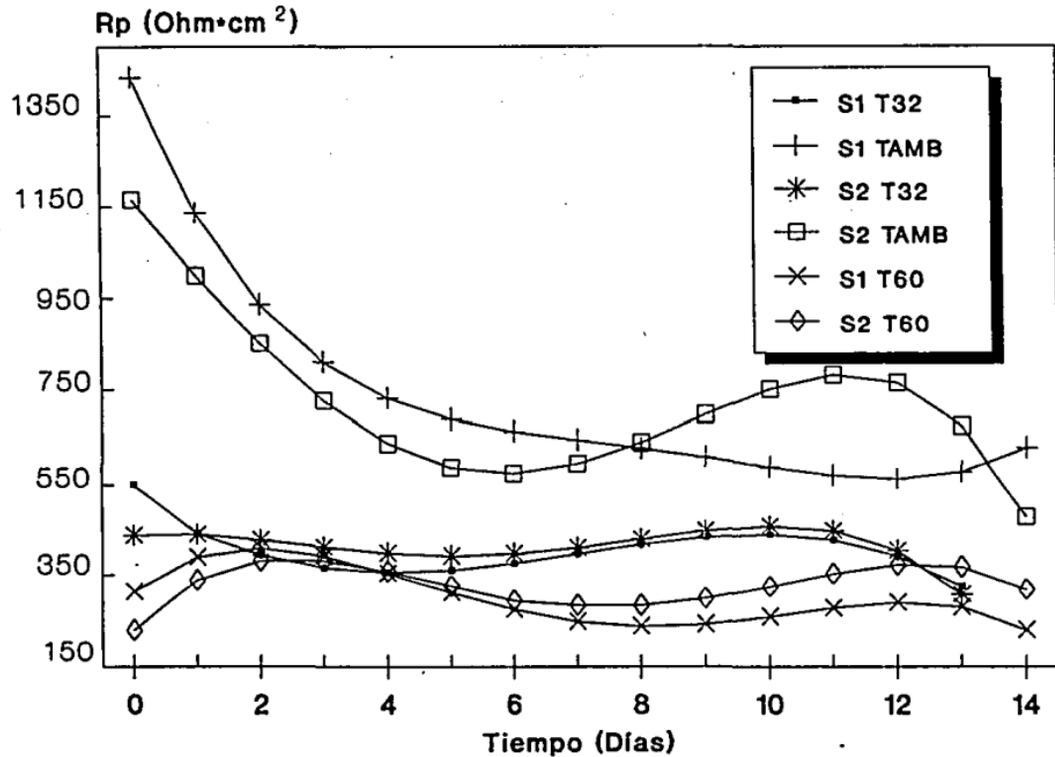


Gráfica No. 3.- Velocidad de Corrosión contra Tiempo.  
Técnica: Extrapolación de Tafel.



Gráfica No. 3.a.- Curva de Extrapolación de Tafel.

Condiciones: Estáticas.



Gráfica No. 4.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.

## ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

-Los resultados de los ensayos hidrodinámicos se ilustran en las gráficas 5, 6 y 7.

### *Potencial de Corrosión.*

Los potenciales quedan establecidos entre -540 y -600 mV dependiendo de la velocidad angular. Se notan pequeñas diferencias con la temperatura y la salinidad (gráfica 5).

### *Velocidad de Corrosión.*

La grafica 8 ilustra el comportamiento de la  $i_L$  contra la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ), de la ecuación de Levich dada por:

$$i_L = 0.62nFAC_B D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \dots (32)$$

se debieran obtener líneas rectas que cortan en el origen. En este caso no ocurre de esta manera, análogamente con otros estudios<sup>44-46</sup>. Es posible una explicación en el hecho de que a  $\omega = 0$  corresponde un valor de  $i_L$ , situación que no es contemplada en la ecuación.

La gráfica 9 permite observar valores de velocidad de corrosión que se incrementan acordes con la velocidad angular. En este caso es claro un efecto de la temperatura sobre la variable cinética; a mayor temperatura, mayor velocidad de corrosión. De igual forma, los valores de velocidad de corrosión son más elevados para la salinidad (S1) que para la (S2), esto debido a que a S2 la disolución está saturada lo cual dificulta la difusión de las moléculas de oxígeno, entorpeciendo la reacción de reducción.

El cambio de pendiente que acontece aproximadamente al sobrepotencial de -600 mV, marca el inicio de la reacción de generación de hidrógeno (gráfica 6). Lo anterior deja ver que, en condiciones naturales, la reacción de reducción corresponde al oxígeno.

En cuanto a la región anódica, el comportamiento es muy peculiar. A bajas velocidades de giro, la línea describe una tendencia hacia la pasivación del metal, mientras que al aumentar la velocidad angular, ese efecto desaparece (gráfica 7). En las mismas gráficas, se advierte que la variable hidrodinámica tiene una marcada influencia hasta un sobrepotencial aproximado de 600 mV, punto en el cual convergen las líneas. Este fenómeno puede ser explicado recurriendo al diagrama de estabilidad termodinámica, en el cual queda establecido que a los potenciales de trabajo, se presenta un óxido que limita la repuesta en corriente al aumentar el sobrepotencial<sup>17</sup>.

Las curvas anódicas parecen indicar un cambio en el mecanismo predominante para el proceso: (a) al inicio de la polarización, queda incluida una zona de activación (o de pasivación a bajas velocidades) y (b) aproximadamente a 600 mV en que la línea tienden a ser verticales. Con lo anterior, puede aseverarse que la variable hidrodinámica queda minimizada frente a la eléctrica al llegar al potencial citado.

Las velocidades de corrosión se reportan en la gráfica 9.

#### *Análisis Hidrodinámico.*

El número de Reynolds es un parámetro adimensional, que relaciona propiedades de un fluido en movimiento con dimensiones del ducto que lo contiene y una variable de transporte (velocidad)<sup>47-50</sup>. Se calcula con la ecuación:

$$Re = \frac{v d \rho}{\mu} \quad \dots ( 36 )$$

donde:

v: Velocidad del fluido (m/s).

d: Diámetro del ducto (m).

$\rho$ : Densidad del fluido (Kg/m<sup>3</sup>).

$\mu$ : Viscosidad (Kg/(m\*s))

Para EDR, el cálculo es con la ecuación:

$$\text{Re} = \frac{r^2 \omega \rho}{\mu} \quad \dots(37)$$

siendo r el radio de la pieza que contiene el electrodo de trabajo y  $\omega$  la velocidad angular impuesta<sup>22</sup>.

En la bibliografía<sup>47-50</sup> se reportan comportamientos del fluido transportado de acuerdo al valor que adquiere el número de Reynolds. Es así como se ha establecido los regímenes de flujo laminar, de transición y turbulento.

En la gráfica 10 se reportan los valores del número de Reynolds como función de la velocidad angular y las temperaturas de prueba. Se advierte un incremento del número de Reynolds al aumentar la velocidad angular; de igual manera la temperatura modifica el número adimensional. A todas las condiciones de temperatura y velocidad angular se mantiene un régimen laminar para las pruebas realizadas.

A similitud del Reynolds, existen los números de Sherwood y de Schmidt, que involucran el transporte de masa. Los tres números se relacionan, para flujo laminar, mediante la ecuación:

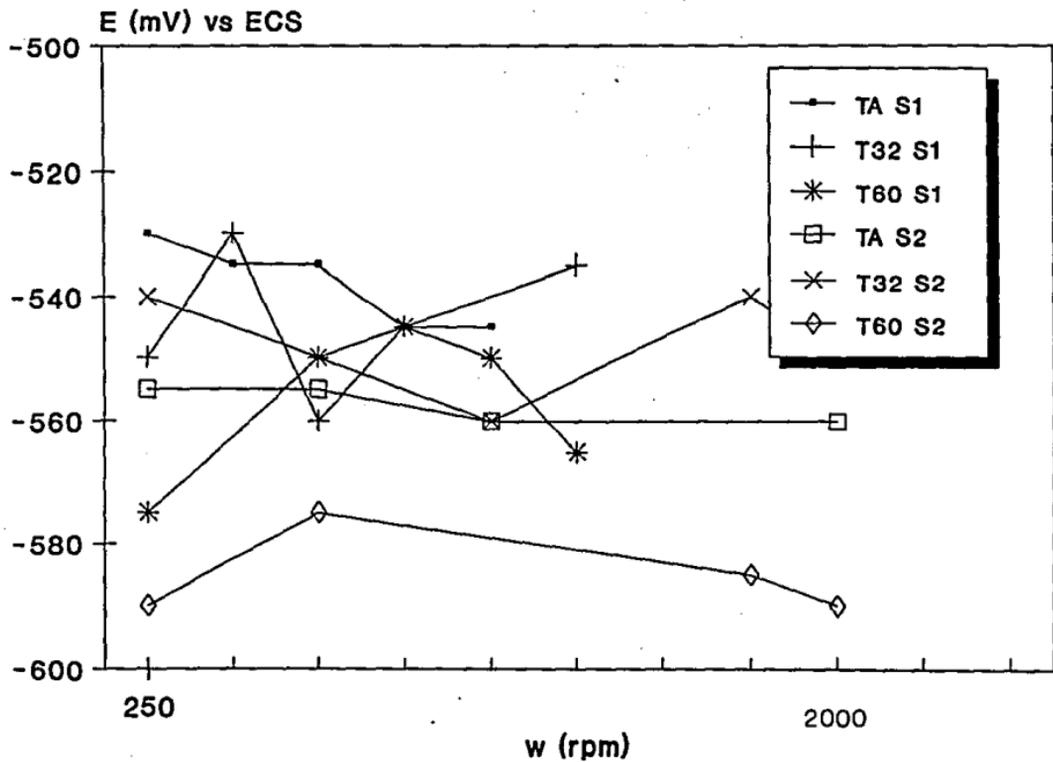
$$\text{Sh} = 0.079 \text{Re}^{0.7} \text{Sc}^{0.356} \quad \dots(38)$$

De la cual se observa que el transporte de masa es función del movimiento del fluido<sup>50-52</sup>. Despejando  $\text{Sc}/\text{Sc}^{0.356}$ , queda:

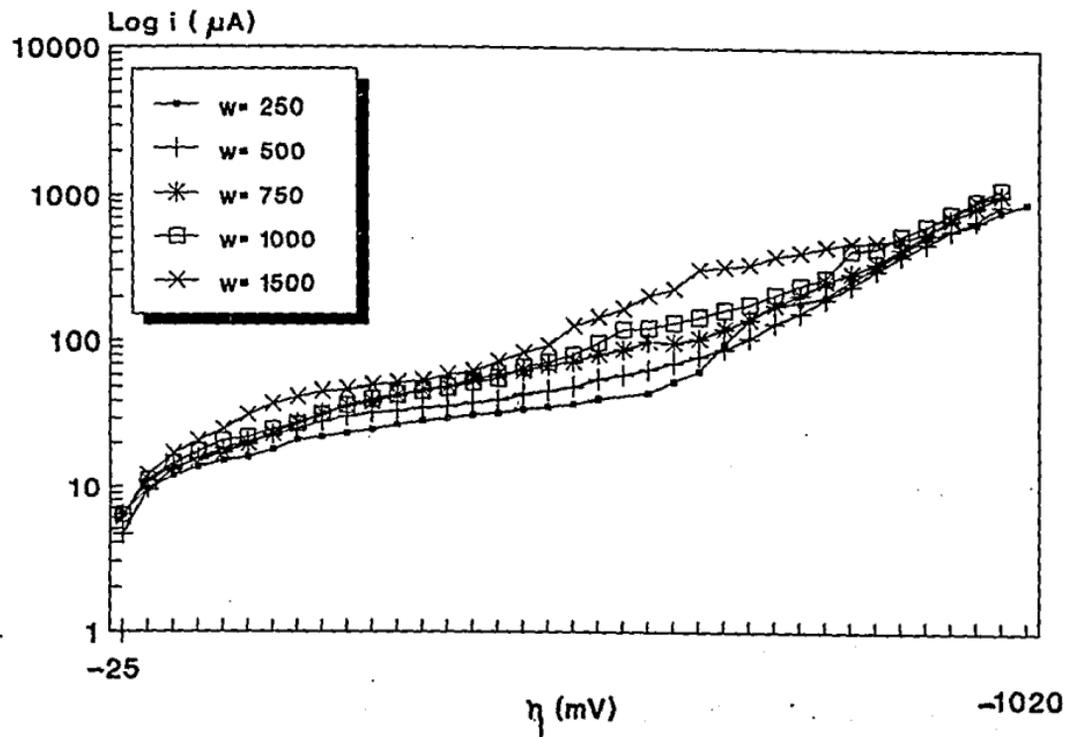
$$0.079 * \text{Re}^{0.7} = \text{Sh} / \text{Sc}^{0.356} \quad \dots(39)$$

La gráfica 11 exhibe el comportamiento de los números que contienen parámetros de transferencia de masa, con la velocidad del fluido. Esto es concordante con la velocidad de corrosión, puesto que se favorece la difusión de oxígeno hacia la interfase (proceso de transferencia de masa) a medida que la velocidad angular incrementa.

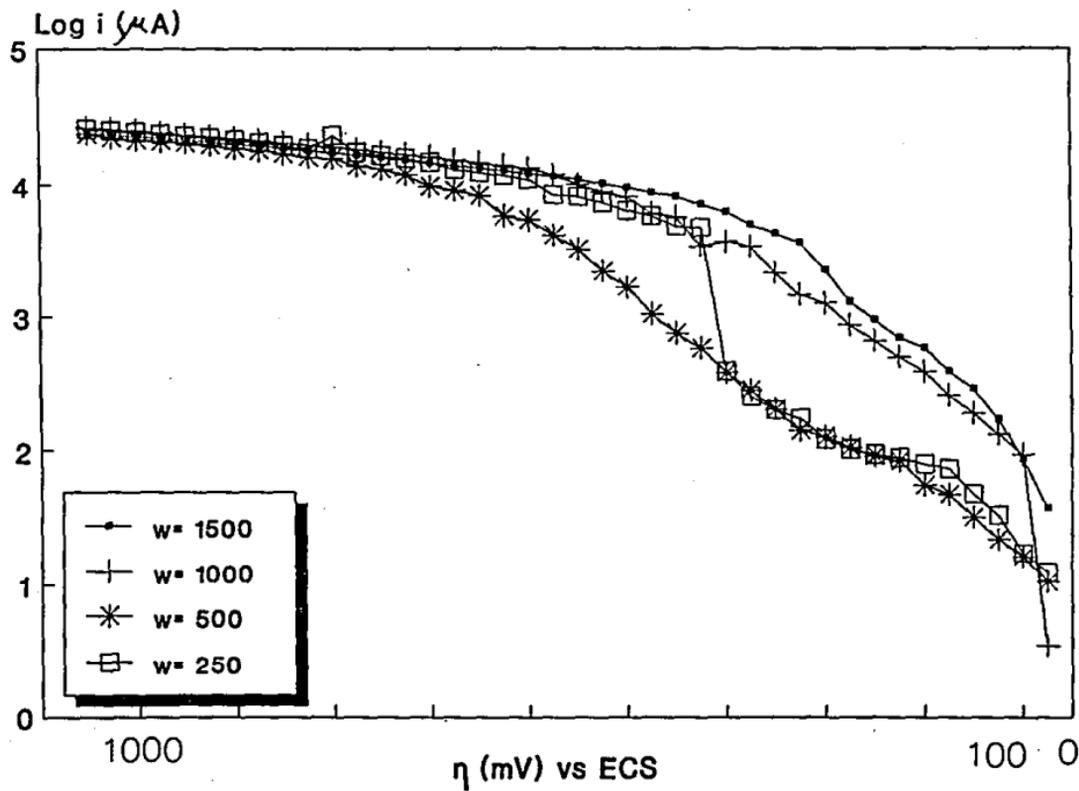
En una investigación similar<sup>52</sup>, se menciona que la relación de número adimensionales presenta desviaciones a partir de valores de Re mayores a  $10^4$ . También hace notar que se cumple la linealidad independiente de la temperatura, de manera análoga a la gráfica 11.



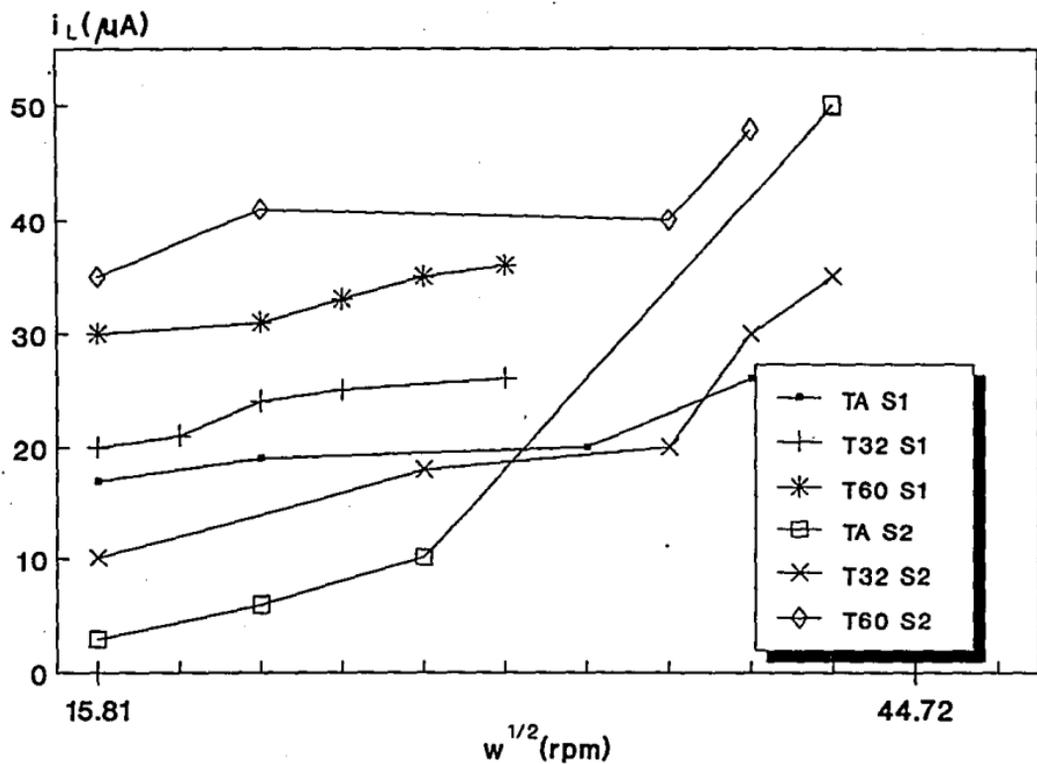
Gráfica No. 5.- Velocidad Angular contra Potencial de Corrosión.  
Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



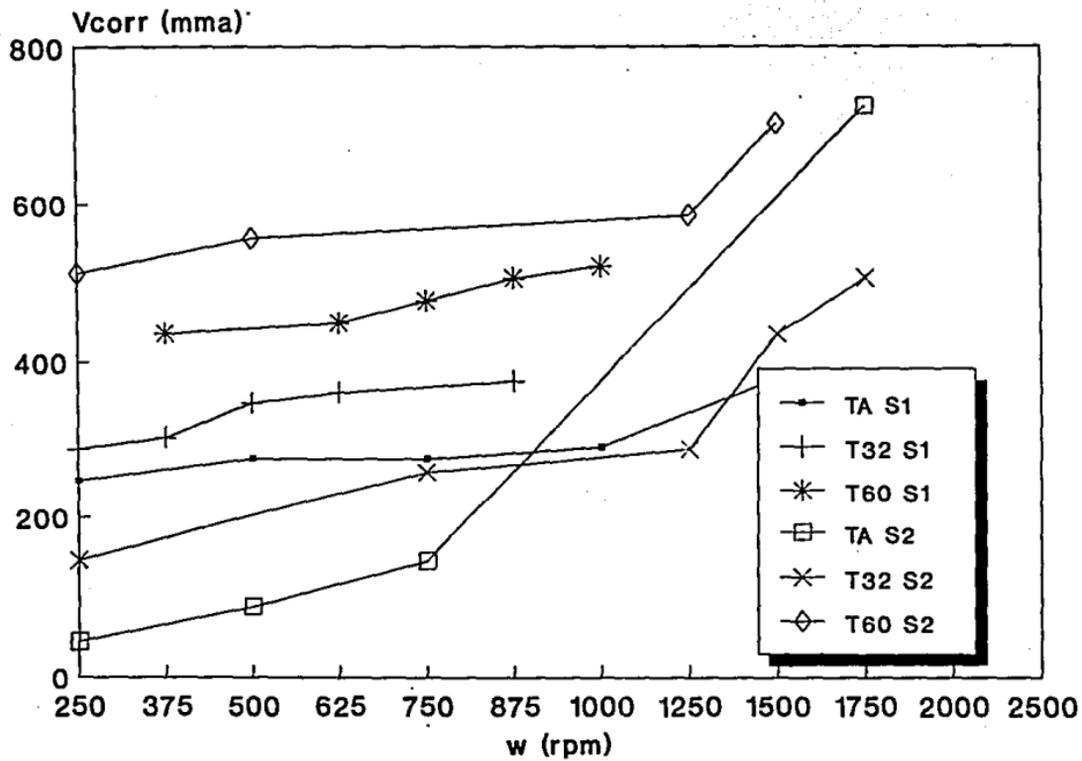
Gráfica No. 6.-Curvas de Polarización Catódica.  
 Temperatura Ambiente. Salinidad 1.  
 Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



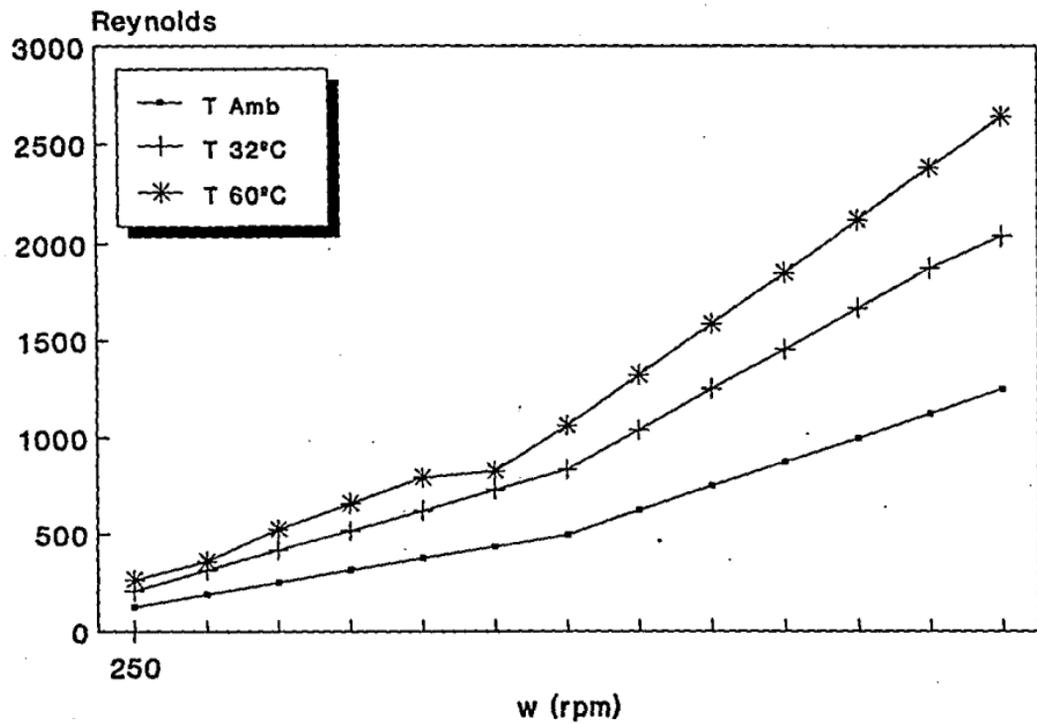
Gráfica No. 7.- Curvas de Polarización Anódicas.  
 Temperatura 32 °C. Salinidad 2.  
 Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



Gráfica No. 8.- Corriente Límite contra  $\omega^{1/2}$ .  
Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



Gráfica No. 9.- Velocidad Angular contra Velocidad de Corrosión.  
Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



Gráfica No. 10.- Velocidad Angular contra Número de Reynolds.  
Técnica: Electrodo de Disco Rotatorio.



## CONDICIONES DE CARGA CÍCLICA.

En esta serie, solo se realizaron ensayos a temperatura ambiente y en condiciones de fatiga para determinar:

### *Potencial de Corrosión vs Tiempo (Ecor vs t).*

-Los potenciales de corrosión en las probetas expuestas a esfuerzos cíclicos-corrosión se muestra en la gráfica 12a y 12b.

En la gráfica 12a el Ecor inicia cercano a los -400 mV, desplazándose hasta -830 mV en el primer día de prueba. Este cambio tan brusco de potencial es debido a que las probetas fueron pulidas a espejo, con el objeto de eliminar concentradores de esfuerzo<sup>30</sup>. El potencial va incrementándose hasta el quinto día, en que tiende a estabilizarse dentro de un intervalo de -650 a -700 mV el resto del ensayo. La línea de salinidad 2 (gráfica 12b) muestra potenciales activos al principio, aumentando su valor hasta el sexto día, después de lo cual tiende a estabilizarse en valores de -630 a -690 mV.

La salinidad y la amplitud de carga no son variables que tengan un efecto notorio sobre el potencial de corrosión.

### *Extrapolación de Tafel.*

-La gráfica 13, 13a y 13b muestra los valores de velocidad de corrosión para las condiciones de corrosión-fatiga.

En la gráfica 13c, Extrapolación de Tafel, aparecen curvas que indican pasivación en la zona anódica, de manera similar a las obtenidas en condiciones estáticas. También se formaron productos de corrosión sobre la superficie del metal.

Se realizó la extrapolación en la región catódica para obtener la  $i_{cor}$  y calcular la velocidad de corrosión.

Los valores de velocidad de corrosión en la salinidad 1 fluctúan entre 10 y 40 mm/año, se observa un comportamiento similar en las tres amplitudes de carga. Para la salinidad 2, la variación de la velocidad de corrosión va de 6

a 35 mm/año. El comportamiento es muy parecido, a excepción de la línea de 15000 libras/in<sup>2</sup>.

No se advierten diferencias debido a las amplitudes de carga impuestas en los experimentos.

#### *Resistencia de Polarización (Rp).*

-Los valores de resistencia de polarización obtenidos son esquematizados en las gráficas 14, 14a y 14b.

Los primeros cuatro días, en la salinidad 1, los valores de Rp se establece entre 300 y 350  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , decreciendo entre el 5° y 6° día, mostrando una estabilidad entre 40 y 60  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  hasta el término de la prueba. La secuencia es muy parecida en las tres cargas, pero el cruce de las líneas indica que no es posible llegar a establecer con seguridad un efecto de la variable mecánica (gráfica 14a).

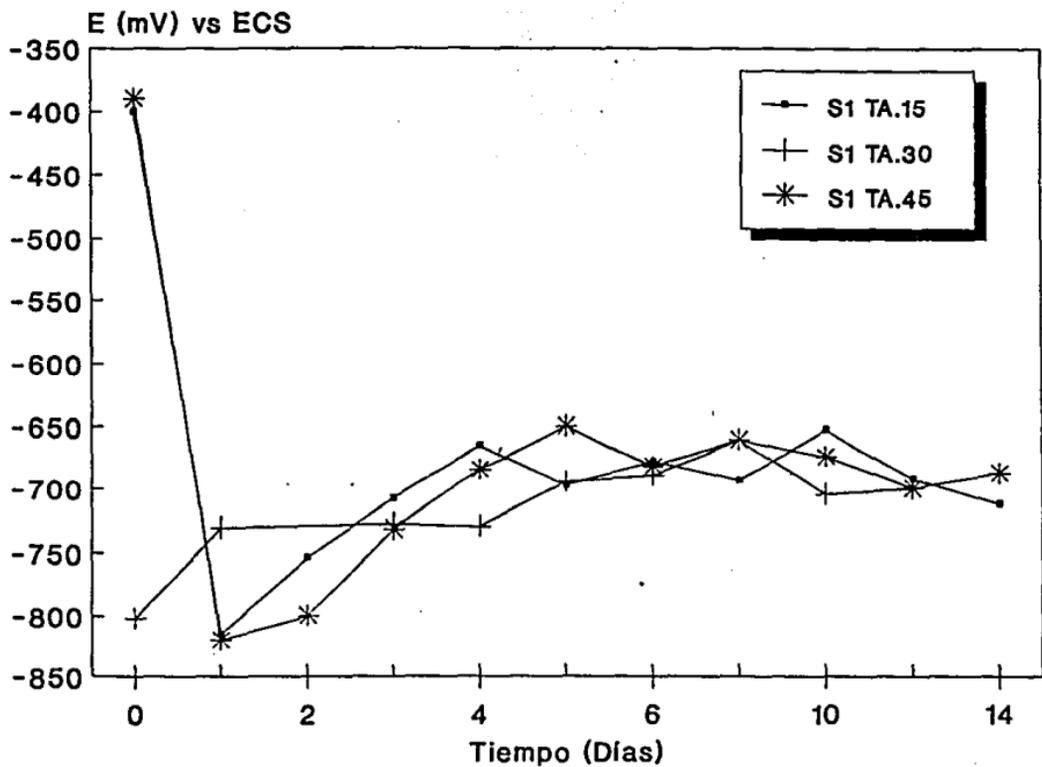
En las líneas de Rp vs tiempo para la salinidad 2 (gráfica 14b), los valores son muy cercanos entre sí, de aproximadamente 200  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Posteriormente adquieren formas desiguales. Con la carga de 30000 PSI la línea es ondulante, con notorios cambios de valores alternadamente. Para 15000 PSI la línea muestra variaciones apreciables, tomando valores cercanos a los 200  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . En 45000 PSI, la Rp es ascendente, llegando alrededor de 500  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

La técnica electroquímica aplicada en condiciones de fatiga no muestran un efecto de la salinidad, al igual que las muestras en condiciones hidroestáticas.

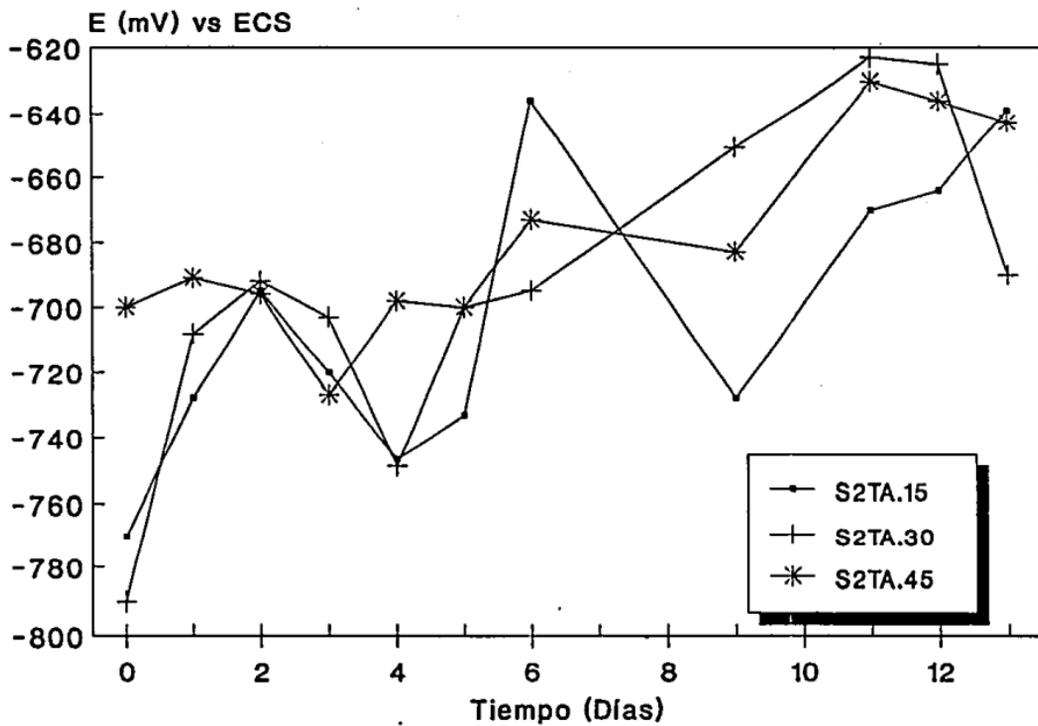
En la figura 10 (página 33) se observan diferentes etapas en el avance de una muestra sometida a corrosión-tensión. Al inicio, el factor principal es el ataque de un agente corrosivo sobre la superficie del metal, provocando picadura o ruptura de películas de óxidos. Los sitios dañados actúan como concentradores de esfuerzos<sup>53-54</sup>. De esta manera se inicia el proceso de corrosión asistido por esfuerzos mecánicos.

En este estudio no fue posible llegar a establecer una influencia de la diferencia de amplitudes de carga ensayadas. La explicación es porque el

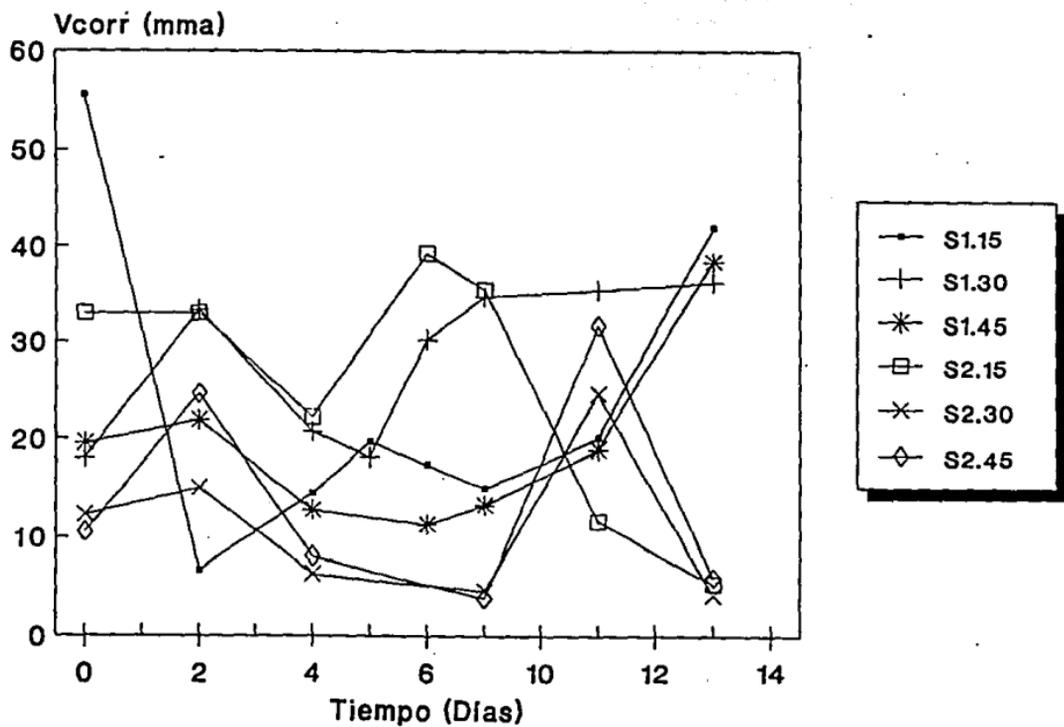
tiempo de prueba no fue suficiente para llegar a la etapa en la cual el elemento mecánico comenzara a manifestarse o bien porque el intervalo de esfuerzos esta por abajo del esfuerzo critico.



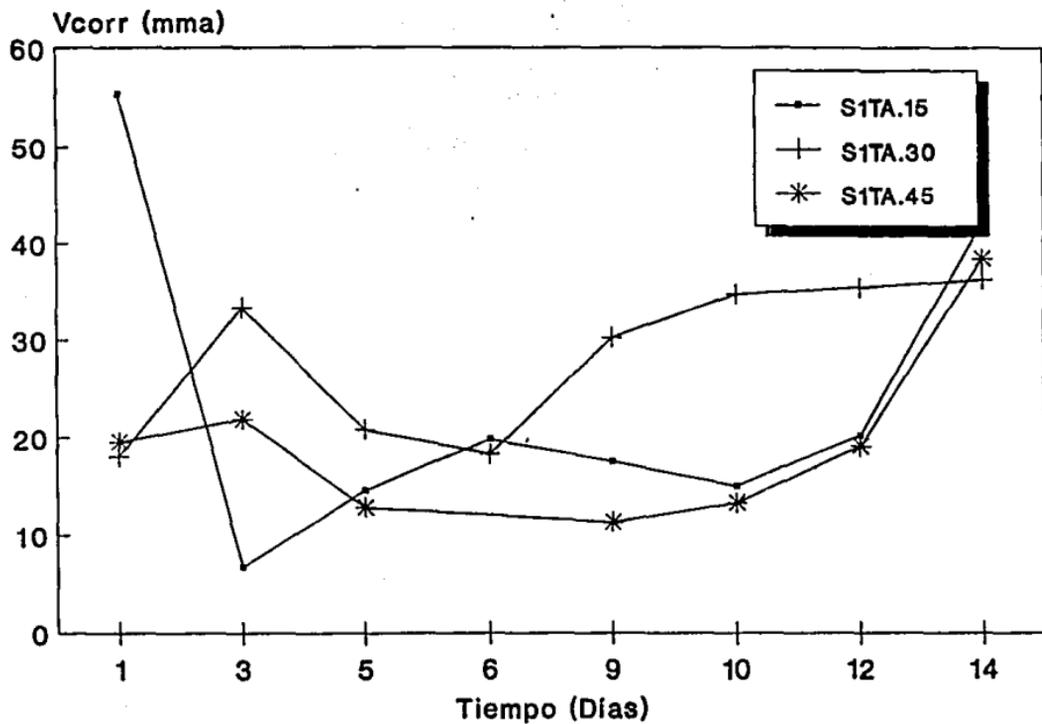
Gráfica No. 12.a.- Potencial de Corrosión contra Tiempo.  
Condiciones: Esfuerzos Cíclicos. Salinidad 1.



Gráfica No. 12.b.- Potencial de Corrosión contra Tiempo.  
 Condiciones: Esfuerzos Cíclicos. Salinidad 2.



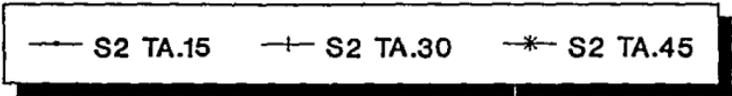
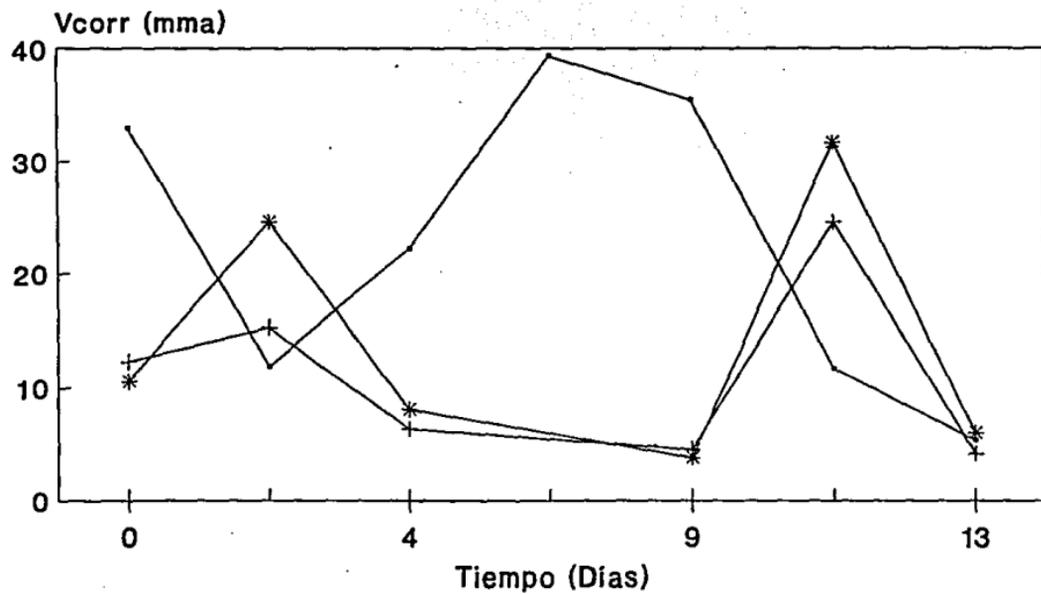
Gráfica No. 13.- Velocidad de Corrosión contra Timeo.  
 Condición: Esfuerzos Cíclicos. Técnica: Extrapolación de Tafel.



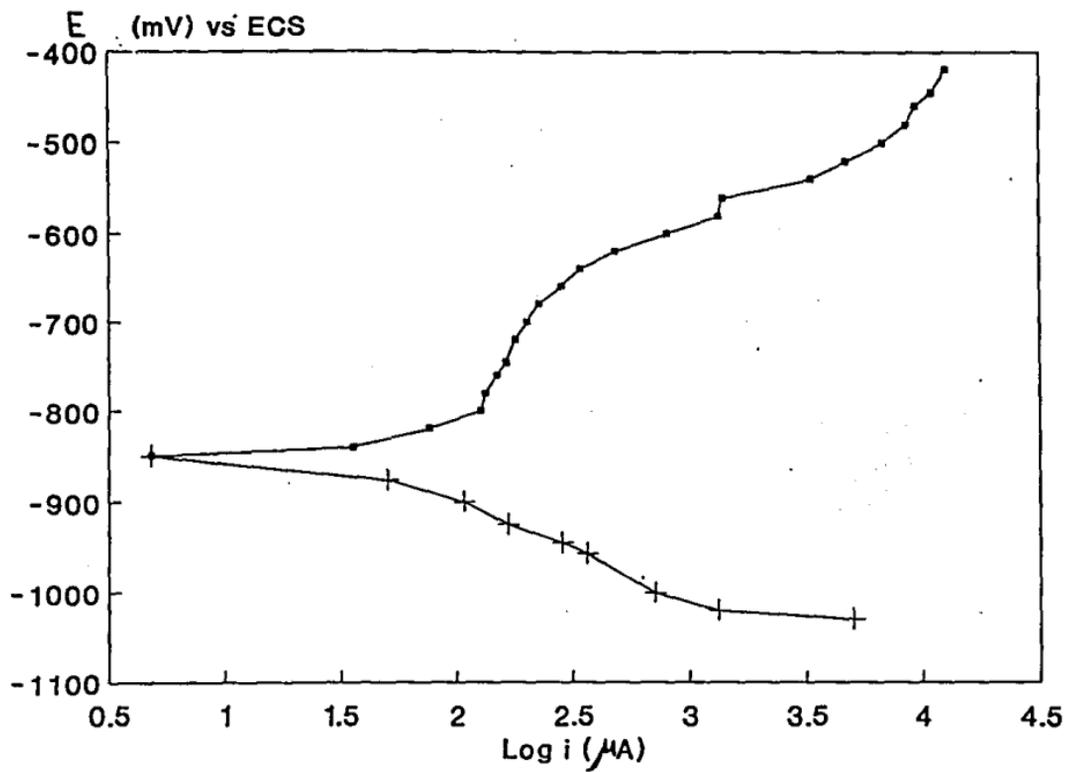
Gráfica No. 13.a.- Velocidad de Corrosión contra Tiempo.

Condición: Esfuerzo Cíclico, Salinidad I.

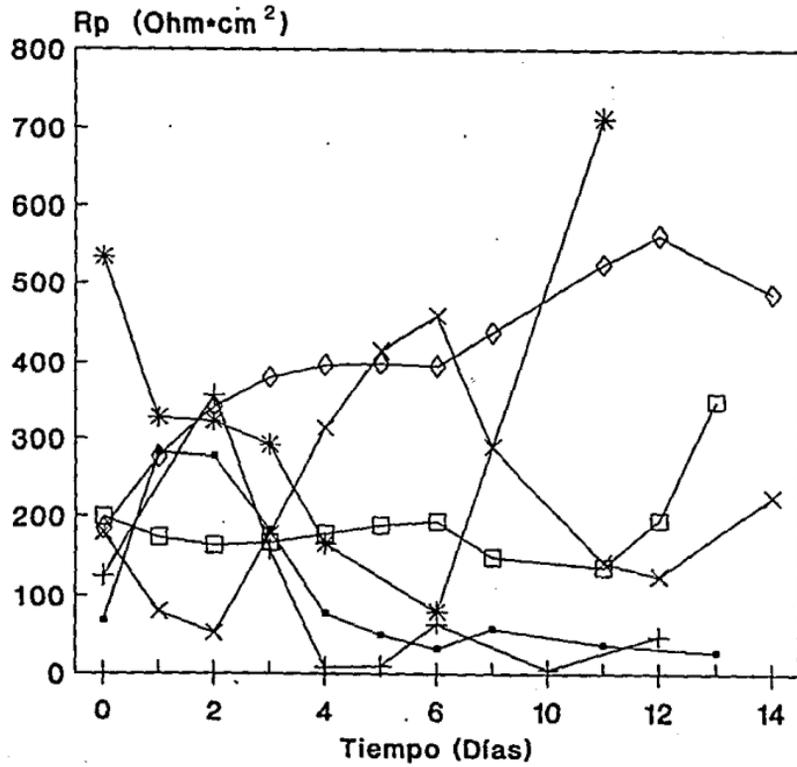
Técnica: Extrapolación de Tafel.



Gráfica No. 13. b.- Velocidad de Corrosión contra Tiempo.  
 Condición: Esfuerzos Cíclicos. Salinidad 2.  
 Técnica: Extrapolación de Tafel.



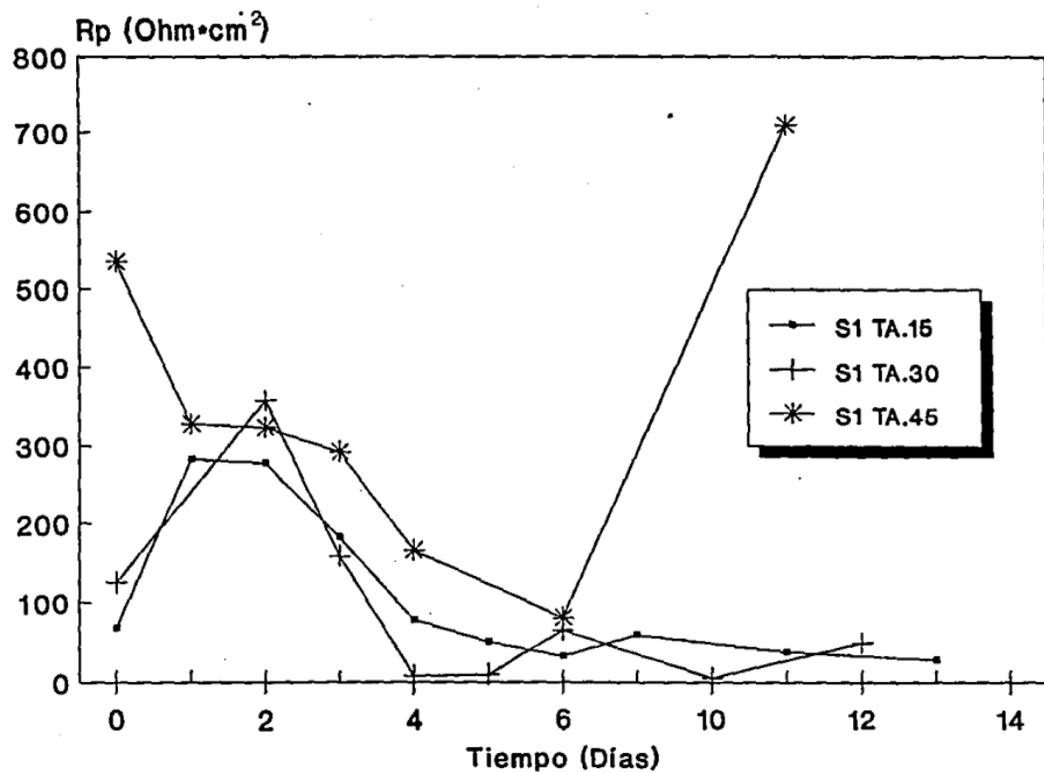
Gráfica No. 13.c.- Curva de Extrapolación de Tafel.  
Condición: Fatiga.



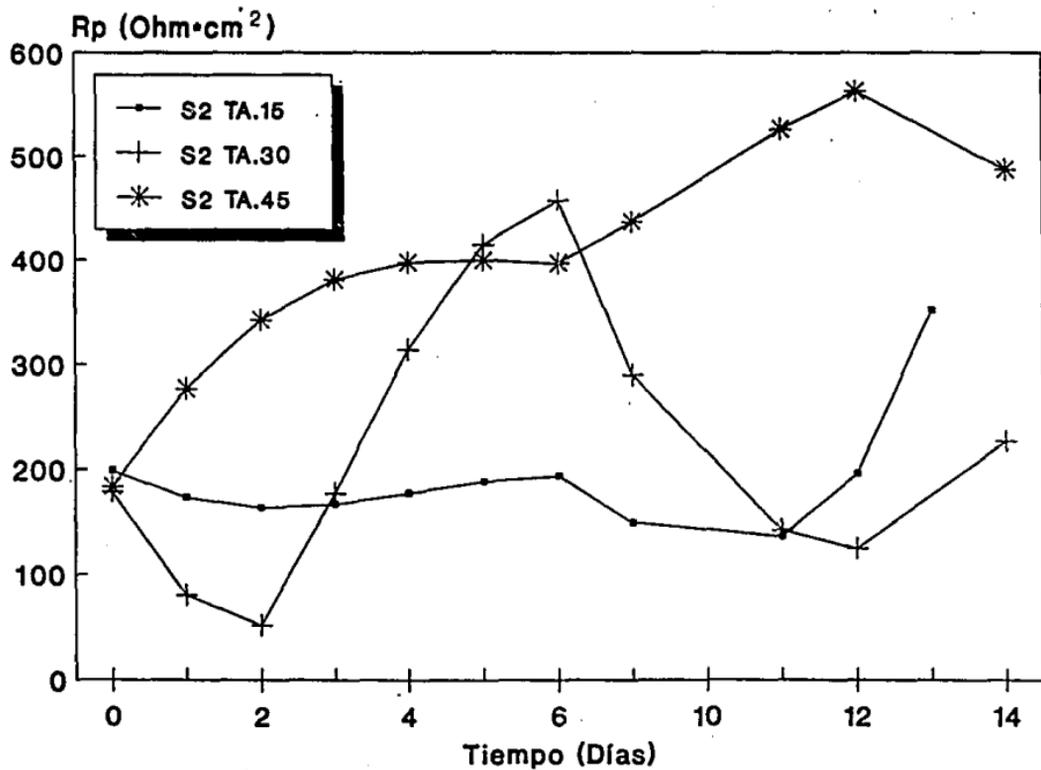
- S1.15
- + S1.30
- \* S1.45
- S2.15
- × S2.30
- ◇ S2.45

Gráfica No. 14.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.  
Condición: Fatiga.

Nota: Las extensiones 15, 30 y 45 indican amplitudes de carga de 15, 30 y 45 ksi.



Gráfica No. 14.a.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.  
Condición: Fatiga. Salinidad 1.



Gráfica No. 14.b.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.  
Condición: Fatiga. Salinidad 2.

## COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS Y CONDICIONES PROBADAS.

### *Potencial de Corrosión vs Tiempo.*

El potencial de corrosión es un parámetro de relativa facilidad de medición que aporta información acerca del estado termodinámico de un sistema electroquímico. Si es conocido el pH del electrolito, se cuenta con los elementos para acudir aun diagrama de estabilidad termodinámica para localizar la especie que predomina en determinadas condiciones<sup>17</sup>. Es importante anotar que ha sido tomado como un dato de seguimiento e inspección en estructura enterradas<sup>55</sup>, sumergidas<sup>56</sup> y marca un criterio en la protección catódica<sup>57</sup>.

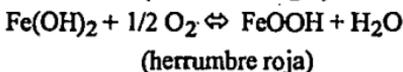
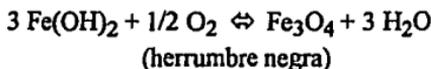
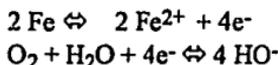
En las diferentes gráficas presentadas, se observa que el comportamiento es similar, comenzando con potenciales muy negativos, que aumentan conforme transcurre el tiempo y posteriormente quedan ubicados dentro de un intervalo cerrado de valores. Los potenciales de corrosión en condiciones estáticas, adquieren valores menores que bajo esfuerzo cíclico, una vez que tienden a estabilizarse (gráfica 17). Es posible mencionar un desplazamiento del potencial de corrosión inducido por el esfuerzo cíclico aplicado, que actúa modificando las condiciones en la película de óxido superficial<sup>14</sup>. Para electrodo de disco rotatorio, los potenciales son aún mayores, lo que indica que las condiciones hidrodinámicas impuestas afectan este parámetro<sup>29</sup> (figura 16).

Cuando un potencial se desplaza incrementando su valor, se dice que adquiere un comportamiento más *noble* o *pasivo*. En oposición, si el potencial disminuye, se asevera que el metal se *activa*. La figura 16 ilustra un diagrama de estabilidad termodinámica con los potenciales de cada técnica indicada. De acuerdo con el pH y la lectura de voltaje, la especie más estable deberá ser  $Fe_3O_4$ <sup>17</sup>. En la probeta sujeta a condiciones estáticas así como las de fatiga, superficialmente se ve un compuesto rojizo de apariencia polvosa, no soluble y que muestra poca adherencia al sustrato metálico; debajo, otro compuesto de color negro de consistencia mas compacta, no soluble y mejor adherencia al metal base.

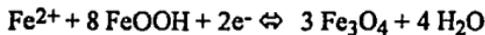
En la polarización anódica para disco rotatorio, aparece el compuesto rojizo al inicio de la polarización, presentándose en seguida el compuesto negro.

En la bibliografía se reportan estudios de los compuestos que se forman sobre la superficie del hierro en diferentes condiciones. Los mecanismos propuestos son:

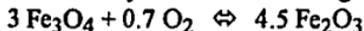
I<sup>58</sup>.- Aceros embebido en concreto.



II<sup>59</sup>.- Acero sometido a ciclos de secado-humedecido en cámara de niebla a 50 °C.

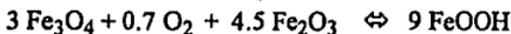


(con humedad y en ausencia de oxígeno)



(sin humedad y en presencia de oxígeno)

ó



(con humedad y oxígeno presente)

Las especies más estables en cada condición, son:

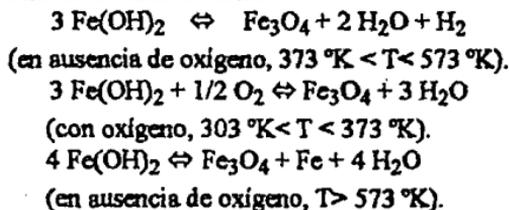
con humedad:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goetita).

en secado:  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (megamita).

en rehumedecido:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (megamita),  $\gamma\text{-FeOOH}$  (lepidocrocita).

ESTE TESTIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

### III<sup>60</sup>.- Acero de líneas de alimentación.

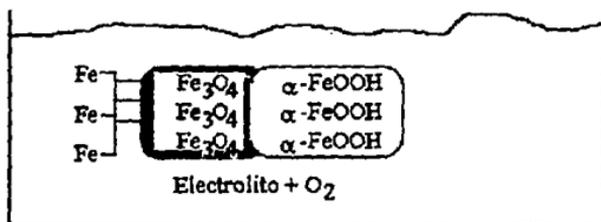


Otros estudios<sup>61,62</sup> reportan mecanismos y compuestos semejantes en muestras de acero expuestas a distintas condiciones.

Es importante anotar que aunque se tratan de diferentes condiciones de exposición, en todos los mecanismos propuestos, aparece y se determina experimentalmente la magnetita, que le confiere protección al sustrato metálico y reduce la velocidad de corrosión<sup>60</sup>.

Un corte de la superficie metálica expuesta en medio acuoso, de acuerdo con los siguientes estudios reportados, cuenta con los siguientes compuestos:

Los potenciales adquieren un valor en función de la predominancia en los equilibrios de los óxidos e hidróxidos de hierro que se forman.



### *Evaluación de la Velocidad de Corrosión.*

La velocidad de corrosión es una variable fundamental en los estudios de corrosión. De los valores obtenidos, se parte para diseño y selección de proceso, así como de estructuras expuestas a medios agresivos. Existen bancos de datos con este parámetro<sup>63</sup>.

En los ensayos gravimétricos, se tiene la tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión con el avance del tiempo, lo cual indica que al inicio el metal está activado, pasivándose a medida que transcurre la prueba. Para la técnica de extrapolación, la velocidad de corrosión queda dentro de un intervalo de valores, no permitiendo establecer un efecto claro de las variables impuestas.

La velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso es en todos los casos inferiores a 1 mm/año. Con la técnica de Extrapolación de Tafel, se obtienen velocidades considerablemente mayores (del orden de 7 a 23 mm/año) para condiciones estáticas (gráfica 16). La diferencia en los resultados por pérdida de peso y extrapolación de Tafel es debido a la polarización aplicada, lo que provoca alteración de las condiciones naturales entre el metal y el medio; los productos sobre la superficie pueden ser modificados por las reacciones de reducción y oxidación inducidas cuando se hace un barrido de potencial<sup>21</sup>.

Con esfuerzos cíclicos impuestos, la velocidad aumenta hasta 40 mm/año. La variable mecánica incrementa la velocidad de corrosión con respecto a las pruebas estáticas.

Con el electrodo de disco rotatorio las velocidades van desde 40 hasta 600 mma (gráfica 9), siendo los valores más elevados obtenidos en toda la experimentación.

La variación de las condiciones experimentales juegan un papel relevante para la obtención de parámetros cinéticos del proceso de disolución metálica. La imposición de esfuerzos cíclicos llega a duplicar la velocidad de corrosión con respecto a las pruebas estáticas. Con el sistema hidrodinámico se alcanza un orden de magnitud mayor en los valores de la cinética de corrosión.

### *Resistencia de Polarización.*

La resistencia de polarización es inversamente a la velocidad de corrosión de acuerdo a la expresión:

$$i_{cor} = B/R_p \quad \dots(25)$$

La gráfica 13 muestra que la  $R_p$  adquiere valores superiores para las pruebas estáticas que las sometidas a corrosión en condiciones de fatiga. El esfuerzo cíclico aplicado afecta a la cinética del proceso, incrementando la velocidad de corrosión. Esto es debido a que la carga-descarga continua influye en la estabilidad de la película de compuestos que se forman sobre la superficie de las probetas, modificando así las condiciones del sistema<sup>19,27</sup>.

El efecto de la salinidad sobre la cinética de reacción es detectada por las pruebas de disco rotatorio únicamente. La resistencia de polarización, extrapolación de Tafel y pérdida de peso no definen alguna diferencia para esta variable. De igual manera, la influencia de la temperatura es observable con el método gravimétrico y por barridos electroquímicos de resistencia de polarización y electrodo de disco rotatorio.

La figura 10 muestra que los fenómenos electroquímicos tienen mayor influencia que los mecánicos al inicio de una prueba corrosión-esfuerzo mecánico; el tiempo requerido para que el factor sea notorio puede ser prolongado, haciendo muy tardado la experimentación.

Las amplitudes de carga impuestas no parecen afectar la velocidad de corrosión. Esto puede ser debido a que el número de ciclos ubica la probeta dentro de la zona de nucleación e iniciación de grietas, en la cual no se tiene un cambio notorio en el área expuesta y con ello en la magnitud de la corriente durante los barridos. Otra causa se adjudica a la falta de sensibilidad de las  
:s empleadas.

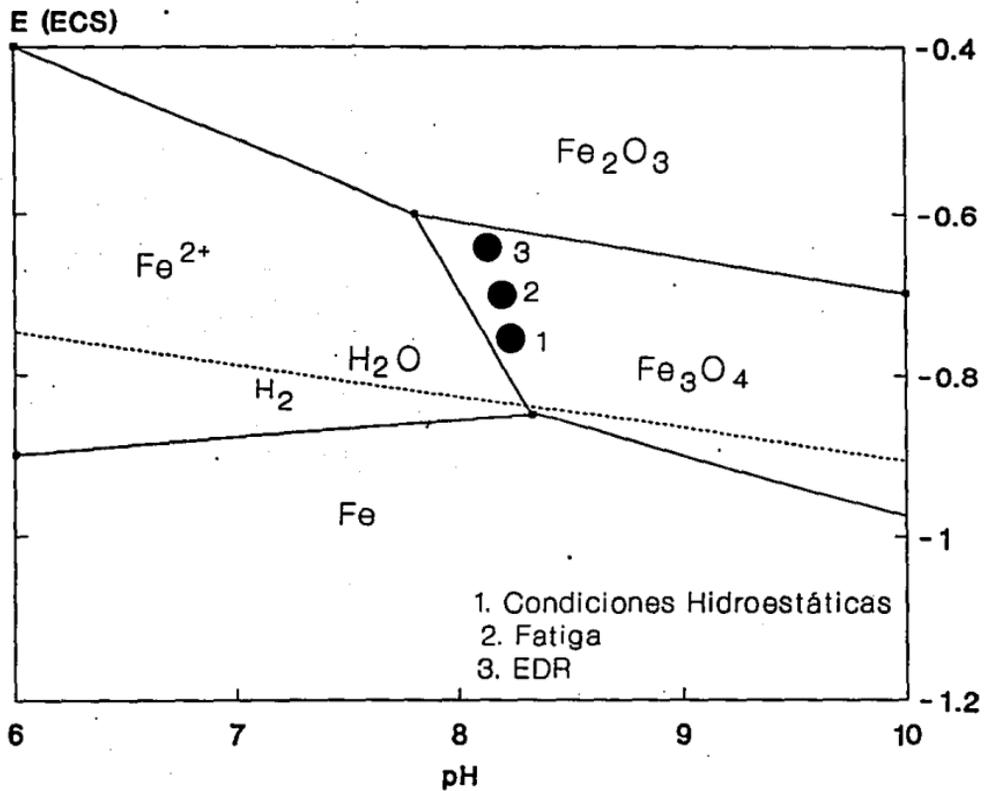
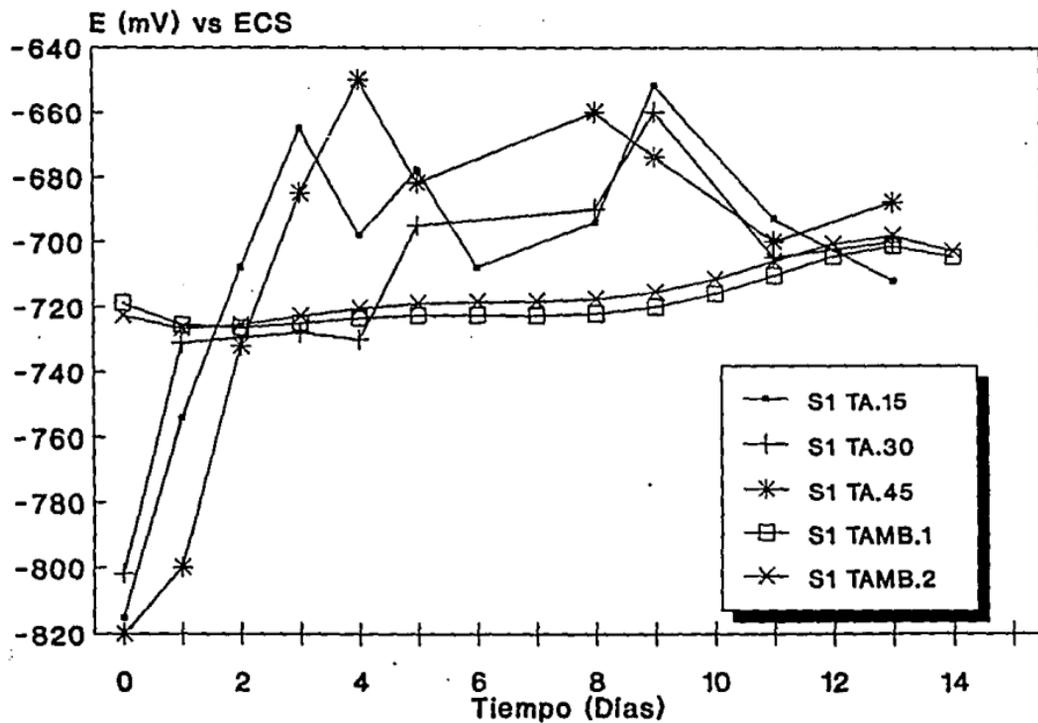


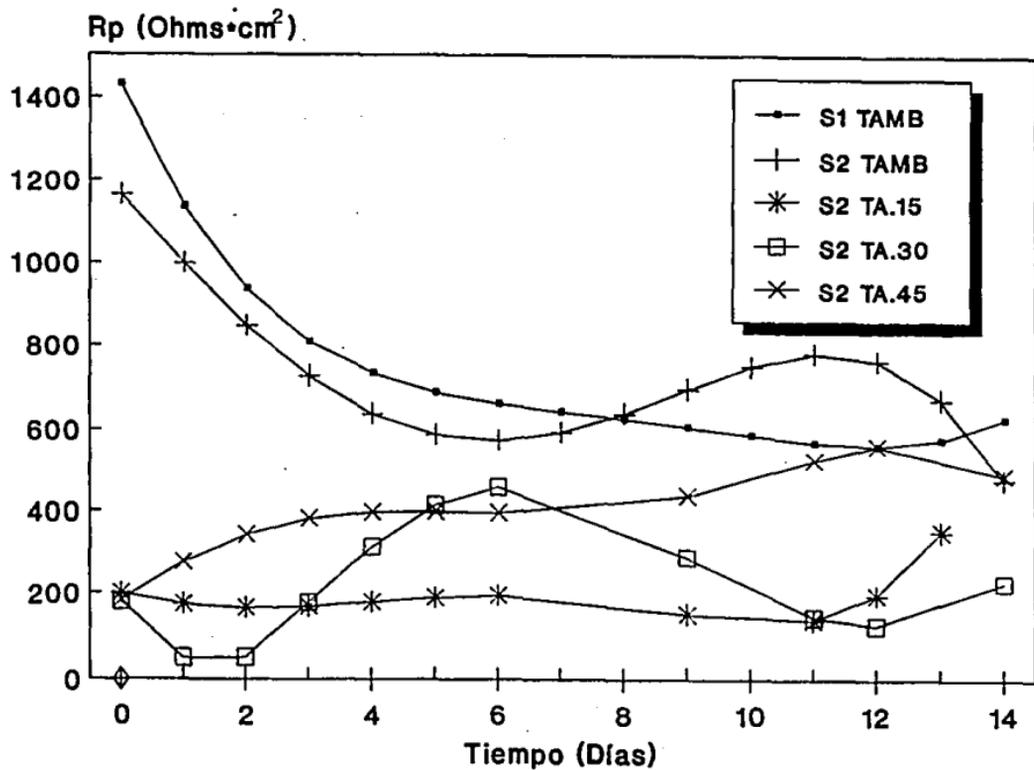
Figura No. 16.- Potencial de Corrosión.



Grafica No. 15.- Comparación de Potencial de Corrosión.

Condiciones: Estática y Fatiga.

Nota: La extensión 15, 30 y 45 son ksi en prueba de fatiga.



Gráfica No. 17.- Comparación de Resistencia de Polarización.  
Condiciones: Hidroestática y Esfuerzos Cíclicos.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales, es posible concluir:

- El potencial de corrosión es dependiente tanto del medio como de las condiciones experimentales a las que son sometidas las muestras. En este trabajo es posible distinguir intervalos de potenciales característicos para los ensayos: hidroestáticos (-670 a -735 mV vs ECS), hidrodinámicos (-540 a -600 mV vs ECS) y en condiciones de esfuerzo cíclico aplicado (-640 a -670 vs ECS).

- En condiciones de fluido estático y de esfuerzo, las variables temperatura y salinidad no presentan una influencia significativa en la variación de la velocidad de corrosión.

- Las amplitudes de carga impuestas en los ensayos no afectan la velocidad de corrosión del acero probado en agua de mar sintética. Esto puede ser debido a que el tiempo de prueba fue corto y no se llegó al periodo en el cual se conjuntan los factores mecánico y electroquímico para acelerar el deterioro del metal.

- La velocidad de corrosión se ve incrementada con el movimiento del electrolito. En los ensayos de fluido en movimiento las velocidades de corrosión aumentan a medida que la temperatura es mayor. Asimismo, las velocidades de disolución del acero son mayores para la salinidad 1 que para la salinidad 2.

- Es necesario experimentar con diversas técnicas para la mejor comprensión del comportamiento de un sistema frente a la corrosión. Cada técnica aporta información particular que puede conjuntarse para explicar los procesos que se llevan a cabo en la disolución de un metal en un medio electrolítico.

## SUGERENCIAS.

Se sugiere complementar este trabajo realizando las siguientes pruebas:

1.- En los ensayos de corrosión- esfuerzos cíclicos, implantar la técnica de ruido electroquímico, que es una técnica de mayor sensibilidad. Con esto se lograría saber de la existencia de ruptura en la película pasivante que se forma en la superficie de la muestra.

2.- Hacer seguimientos similares con la técnica de impedancia faradaica, y así obtener información del comportamiento resistivo de los compuestos de óxido que se forman.

3.- En los experimentos de corrosión- esfuerzos cíclicos, probar técnicas electroquímicas para determinar el crecimiento de grietas en muestras predañadas.

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Practical Drilling and Production Design, Oklahoma, U.S.A., 1986.
- 2.- John, R., van Hooff, W., Improved corrosion control by coating in the splash zone and subsea, Materials Performance, NACE, Houston, U.S.A., Vol. 28, No 1, pag 41-43, 1989.
- 3.- Munger, C., Marine and offshore corrosion control - Past, Present and Future -, Materials Performance, NACE, Vol. 32, No. 9, pag. 37-41, 1993.
- 4.- de la Lanza Espino G., Oceanografía de mares Mexicanos.
- 5.- Coating systems trends for the 'splash' zone offshore fixed platforms, Ocean Industry, Vol. 11, No. 5, 106-112, 1976.
- 6.- Williams, E., Materials Performance, NACE, Vol. 31, pag. 7, 1991.
- 7.- Tilbe, R., van der Horst, G., Risers: key cause on N. Sea downtime, Shell U. K. Exploration and Production Ltd, Aberdeen, Scotland, 235-237, 1975.
- 8.- Kirkemo, F., Hessen, G., Structural design of threaded couplings for potential use on rigid risers, ASME, New York, U.S.A., 285-291, 1990.
- 9.- Hunt, R., Mackie, M., Duxbury, J., Design, Analysis and manufacturing considerations for TPL riser and tether connection systems, ASME, New York, U.S.A., 91-103, 1989.
- 10.- de Régules, H., Prevención de corrosión mediante protecciones catódicas en zona de variación de marea y oleaje de estructuras marinas, Ingeniería Petrolera, México, pag. 23-26, Septiembre, 1988.
- 11.- de Régules, H., Las momias de Pemex están bajo el mar, Nosotros los petroleros, México, pag. 42-45, Octubre, 1987.
- 12.- Cathodic Protection and fatigue of offshore structures, NACE, Houston, U.S.A., Paper 105, 1981.
- 13.- Blanco, E., La corrosión en la industria petrolera y petroquímica venezolana, Memorias II Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Maracaibo, Venezuela, pag. 21-29, 1986.
- 14.- Corrosion Education Manual, 2nd ed., Federación Europea de la Corrosión, Estocolmo, Suecia, 1974.

- 15.- Vazquez R., Método de ensayo para determinar la eficiencia electroquímica de ánodos de sacrificio. Tesis, UNAM, 1988.
- 16.- Summers, D., Manual de Química, Grupo Editorial Iberoamericano, México, 1983.
- 17.- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibrio, Pergamon, Oxford, England, 1966.
- 18.- González, F., Teoría y práctica contra la Corrosión, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, 1984.
- 19.- Denaro, A., Elementary Electrochemistry, Butterworths, London, 1979.
- 20.- Champion, F., Ensayos de Corrosión, Urmo S.A. Ediciones, México, 1976.
- 21.- Genescá, J. y avila, J., Métodos electroquímicos para la medición de la velocidad de corrosión, Curso Internacional de Corrosión, IMP, 1983.
- 22.- Velasco, O., Desarrollo experimental par el estudio de la corrosión metálica en sistema hidrodinámico. Tesis, UNAM, 1993.
- 23.- Anantharaman, V. y Pintauro. P., Determination of mass transfer boundary layer thickness by a linear overpotential relaxation technique, J. Electrochemical Soc., Vol. 137, No. 4, 1990.
- 24.- Roberge, P. y Beaudoin, The erosion corrosion behavior of Cu- Ni Alloys in syntetic or natural seawatr from potential and impedance measurements, 10<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, Kriakudi, India, 1987.
- 25.- Levich, V., Physicochemical Hydrodynamics, 2<sup>a</sup> ed., Prentice Hall, New Jersey, U.S.A., 1962.
- 26.- Use of electrochemical methods to determinate chemical-diffusion coefficients in alloys: aplication to LiAl, International Materials Review, No. 5, 1991.
- 27.- Fatigue crack growth, International Materials Review, Vol. 37, No. 2, 1992.
- 28.- Near treshord fatigue crack propagation in steels, International Materials Review, Vol. 24, Nos. 5 y 6, 1979.

- 29.- Gan, X., Zhu, S., Zhang, J., Hidroelastic fatigue analysis and long-term stress prediction of SALS riser, China Ocean Engineering, Vol. 4, No. 4, pag. 385-395, 1990.
- 30.- Metals Handbook, ASME, Vol. 1, 9a. edición, U.S.A., 1990.
- 31.- Martínez, E., Mecánica de Fractura, Memorias Primer Seminario Internacional de Corrosión, Veracruz, México, 1993.
- 32.- Sánchez-Gálvez, V., Cursillo sobre influencia de factores mecánicos en la corrosión, ANQUE, Madrid, España, 1992.
- 33.- Corrosion resistance of steels in seawater, International Materials Review, Vol. 27, No. 6, 1982.
- 34.- Ijsseling, F., General Guidelines for corrosion testing of materials for marine applications, Br. Corrosion Journal, Vol. 24, No. 1, 1989.
- 35.- Bicego, V., Liviero, D., Fossati, C., Lucon, E., J-R curve testing utilizing the reversing direct current electrical potential drop method, Applications Technology to Fatigue and Fracture Testing, ASTM stp 1092, Philadelphia, U.S.A., pp. 143-166, 1990.
- 36.- Catlin, W., Lord, D., Prater, T., Coffin, L., The Reversing D-C Electrical potential Method, Automated Test Methods for Fracture and Fatigue Crack Growth, ASTM STP 877, Philadelphia, U.S.A., pp. 553-576, 1984.
- 37.- Johnson, H., Calibrating the Electric potential Drop Method for Studing the Slow Crack Growth, Materials Research and Standards, Vol. 5, No. 9, Sept. 1965, pp. 442-445.
- 38.- Tong, Z. S., Feng, B. X., Li, M. Q., Shi, Y. Investigation of transient polarization currents during the corrosion fatigue of mild steel in 3.5 %NaCl solution. Corrosion Science and Technology, Vol. 42, No. 11, pp. 669-676, 1986.
- 39.- ASTM, Specification for substitute ocean water, D1141.
- 40.- Avila, J., Genescá, J., Mas allá de la herrumbre, Fondo de Cultura Económico, 1985.
- 41.- Metals Handboob, ASME, Vol. 8, 9a. edición, U.S.A., 1990.
- 42.- Oxide inclusions in steel, International Materials Review, Vol. 23, No, 1993.

- 43.- Gómez, E., Langtom, T., High temperature fracture of 316 stainless steel, Memorias VII Conferencia Interramericana de Tecnología de Materiales, México, pag. 565-577, 1991.
- 44.- Amador, J., Influencia del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión amarga de aceros para la conducción de hidrocarburos, Tesis (Maestría), Facultad de Química, UNAM, 1993.
- 45.- Dempo, K., Ogawa, H., Fluid flow effects on CO<sub>2</sub> resistance of oil well materials, Corrosion Science,, NACE, Houston, U.S.A., pag. 442-692, 1993.
- 46.- Palacios, C., Shadley, J., CO<sub>2</sub> Corrosion of N-80 steel at 71 °C in a two-phase flow system, Corrosion Science, NACE, pag. 682-692, 1993.
- 47.- Jasner, M., Alpeter, E. , Resistance to localized corrosion of stainless steels of Nickel-base alloys in hot seawater  
-Experiences from the German North Sea-. NACE Annual Conference, Houston, U.S.A., Paper No. 499, 1993.
- 48.- Crane Co. Flow of fluids. Trough valves, fittings and pipe. U.S.A., 1980.
- 49.-James, E. A., William, L. H. Introduction to fluid mechanics, Prentice-Hall, U.S.A., 2a. Ed. 1980.
- 50.- FOX, R.W., McDonald, A.T. Introduction to fluid mechanics, John Wiley and Sons Inc., U.S.A., 4a. Ed., 1992.
- 51.- Fogiel, M., Fluid mechanics/dynamics. Research and Education Association, U.S.A., 1992.
- 52.- Silverman, D. C., Zerr, M. E. Application of the rotating cilinder electrode- E Brite 261/concentrate sulfuric acid, Corrosion, Vol. 42, No. 11, pp 663-639, 1986.
- 53.- Silverman, D. C., Zerr, M. E. Rotating cilinder electrode-geometry relationships for prediction of velocity-sensitive corrosion, Corrosion, Vol. 44, No. 1, pp 42-49, 1988.
- 54.- Shirkhazade, M. A. A rotating cilinderfor corrosion studies under controlled heat transfer conditions, Corrosion, Vol. 43, no, 10, pp 621-623, 1987.
- 55.- Avila, J., Genescá, J., Más allá de la herrumbre, Fonde de Cultura Económica, México, 1985.

- 56.- Lara, C., Cardona, C., Gómez, X., Pérez, T., Genescá, J., Medición de potencial de corrosión de protección catódica para la armadura del cables submarino Punta Sam-Isla Mujeres a 34.5 kV, Informe RT Isla Mujeres 001/91, C. F. E., México, 1991.
- 57.- Avila, J., Genescá, J., Mas allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión, Fondo de Cultura Económico, México, 1987.
- 58.- Wenger, F., Etude de la corrosion de l'acier doux dans le béton par des méthodes électrochimiques, Metaux Corrosion Industrie, No. 742, Paris, Francia, 1987.
- 59.- Nasrazadani, S., Raman, A., Formation and transformation of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) on steel surface under continuous and cyclic water fog testing, Corrosion Science, Houton, U.S.A., Vol. 49, No. 4, pag. 249-299, 1993.
- 60.- Mussoi, C., Aspectos da influencia do pH e da velocidade tangencial na corrosão e passivação do ferro em presença de ions acetato, Memorias VII Conferencia Interamericana de Tecnologia de Materiales, México, pag. 201-205, 1981.
- 61.- Raman, A., Razuan, B., Clement, K, A., Graves, W. E. Characteristics of the rust from weathering steels in Louisiana Bridge Spans, Corrosion, Vol. 42, No. 8, pp 447-445, 1986.
- 62.- peev, T., Manjukova, B., Mandjuikova, I. Mossbauer analysis of corrosion, Vol. 43, No. 12, pp 739-741, 1987.
- 63.- Clausen, D., CORSUR, NACE, Houston, U.S.A., 1986.

## **APENDICE**

**Listados de las gráficas presentadas.**

**GRAFICA No. 1**  
**VELOCIDAD DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	V <sub>corr</sub> (mma)					
	TA S1	TA S2	T32 S1	T32 S2	T60 S1	T60 S2
1.0000	0.3265	0.2415	0.3658	0.3612	0.5302	0.6154
2.0000			0.3382	0.3355	0.3700	0.3612
3.0000	0.1928	0.1740				
5.0000			0.1895	0.1977	0.3085	0.3174
7.0000	0.1395	0.1427	0.2648	0.2322	0.3379	0.2931
14.0000	0.1507	0.1106	0.2099	0.1905	0.3077	0.2533
30.0000	0.1158	0.1187				
118.0000					0.0958	0.1406

**GRAFICA No. 2(A)**  
**POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Dias)	E (mV) vs ECS					
	S1 T32	S1 T32	S1 TAMB	S1 TAMB	S1 T60	S1 T60
0.0000					-777.8191	-772.8957
1.0000	-684.3012	-680.8467	-718.6768	-722.6769	-716.0520	-716.9266
2.0000	-707.4419	-715.2117	-725.6303	-726.7118	-703.9858	-707.4732
3.0000	-721.4818	-727.9899	-726.4607	-725.5781	-711.7165	-716.1245
4.0000	-728.4391	-730.1845	-724.9598	-722.7969	-720.5626	-725.1106
5.0000	-730.3174	-728.9738	-723.3252	-720.3468	-721.0402	-725.4009
6.0000	-729.0219	-728.3790	-722.4899	-718.9917	-710.8376	-714.8039
7.0000	-726.2749	-729.9320	-722.4535	-718.6088	-692.7911	-696.0654
8.0000	-723.5322	-733.3440	-722.6128	-718.5161	-672.8595	-674.9681
9.0000	-721.8986	-737.1731	-722.0920	-717.8006	-658.1000	-658.4301
10.0000	-722.0440	-739.4923	-720.0737	-715.6454	-654.6425	-652.6042
11.0000	-724.1196	-738.5576	-716.1293	-711.6580	-665.6653	-660.9767
12.0000	-727.6733	-733.4762	-710.5496	-706.1981	-689.3702	-682.4664
13.0000	-731.5662	-724.8743	-704.6756	-700.7048	-716.9573	-709.5238
14.0000	-733.8879	-715.5650	-701.2288	-698.0251	-730.6004	-726.2297
15.0000			-704.6421	-702.7410		

**GRAFICA No. 2(B).**  
**POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	E (mV) vs ECS					
	S2 T32	S2 T32	S2 TAMB	S2 TAMB	S2 T60	S2 T60
0.0000					-670.6555	-699.8349
1.0000	-691.3311	-727.3215	-723.1789	-719.1539	-676.4237	-679.4599
2.0000	-724.6134	-732.1028	-716.9028	-721.5104	-675.8217	-669.7166
3.0000	-734.2092	-729.8832	-714.9454	-720.7768	-674.8656	-668.5946
4.0000	-733.3526	-725.4384	-714.5616	-718.7895	-676.8658	-673.9977
5.0000	-730.1200	-721.4671	-714.2897	-716.8428	-682.9754	-683.8339
6.0000		-719.0716	-713.6501	-715.7440	-692.7391	-696.1063
7.0000	-729.2327	-718.2375	-712.8440	-715.8683	-704.6423	-709.0034
8.0000	-731.2251	-718.3147	-712.4519	-717.2139	-716.6595	-720.9897
9.0000	-732.1989	-718.4969	-713.1324	-719.4569	-726.8034	-730.8958
10.0000	-729.9134	-718.3023	-715.3207	-722.0064	-733.6735	-738.0091
11.0000	-723.1589	-718.0536	-718.9270	-724.0595	-737.0053	-742.1646
12.0000	-712.7881	-719.3582	-723.0356	-724.6563	-738.2185	-743.8345
13.0000	-702.7476	-725.5889	-725.6031	-722.7349	-740.9664	-744.2196
14.0000	-701.1092	-742.3633	-723.1573	-717.1865	-751.6843	-745.3392

**GRAFICA No. 3**  
**VELOCIDAD DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	V <sub>corr</sub> (m.ma)					
	S1 T32	S2 T32	S1 TAMB	S2 TAMB	S2 T60	S1 T60
0.0000	11.1800	14.5900	4.4700	7.1500	68.8000	26.9900
2.0000	12.9900	9.7200	4.5800	19.7900	17.0700	4.2600
4.0000	12.7100	8.8100	16.0100	11.9200	22.7400	8.2500
6.0000	9.7800	7.2800	12.5800	10.7900	11.2200	15.4900
8.0000	18.2700	15.6500	11.2000	10.7900	4.6300	18.5600
10.0000	24.0100	12.4400	13.8400	13.3700	16.8400	8.0900
12.0000	16.1200	7.1500	8.8700	13.8200	24.6200	11.7400
14.0000	18.0700	9.3100	11.2200	10.5000	13.0400	6.7300

**GRAFICA No. 3(A)**  
**CURVA DE EXTRAPOLACION**  
**DE TAFEL.**

<b>Log i (<math>\mu</math>A)</b>	<b>n (mV)</b>	
-0.600	-870.000	-870.000
0.500		-860.000
1.540		-850.000
1.720	-890.000	-835.000
1.820		-810.000
1.880		-790.000
1.920		-770.000
1.980		-750.000
2.025		-740.000
2.100		-730.000
2.170	-910.000	-695.000
2.350		-650.000
2.420		-635.000
2.450	-940.000	
2.500		-610.000
2.630		-590.000
2.750	-950.000	
2.800		-570.000
2.950	-975.000	
3.000		-550.000
3.180	-990.000	
3.200		-535.000
3.380		-515.000
3.400	-1015.000	
3.450	-1025.000	
3.500		-490.000
3.550		-475.000
3.700		-450.000
3.800		-430.000

**GRAFICA No. 4**  
**RESISTENCIA DE POLARIZACION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	Rp (Ohm*cm <sup>2</sup> )					
	S1 T32	S1 TAMB	S2 T32	S2 TAMB	S1 T60	S2 T60
0.0000	0.5115	1.4318	0.4360	1.1651	0.3126	0.2307
1.0000	0.4397	1.1356	0.4377	0.9989	0.3882	0.3381
2.0000	0.3917	0.9366	0.4254	0.8490	0.4069	0.3802
3.0000	0.3647	0.8095	0.4092	0.7265	0.3895	0.3801
4.0000	0.3555	0.7328	0.3961	0.6385	0.3531	0.3570
5.0000	0.3604	0.6887	0.3908	0.5883	0.3114	0.3262
6.0000	0.3753	0.6629	0.3953	0.5755	0.2747	0.2931
7.0000	0.3956	0.6451	0.4087	0.5957	0.2496	0.2838
8.0000	0.4164	0.6283	0.4279	0.6404	0.2394	0.2834
9.0000	0.4323	0.6094	0.4468	0.6978	0.2437	0.2980
10.0000	0.4375	0.5888	0.4567	0.7516	0.2590	0.3235
11.0000	0.4258	0.5709	0.4464	0.7822	0.2779	0.3521
12.0000	0.3905	0.5633	0.4019	0.7659	0.2896	0.3718
13.0000	0.3246	0.5777	0.3067	0.6749	0.2800	0.3670
14.0000		0.6293		0.4780	0.2314	0.3181

**GRAFICA No. 5**  
**VELOCIDAD ANGULAR vs**  
**POTENCIAL DE CORROSION.**

w (rpm)	E (mV) vs ECS					
	TA S1	T32 S1	T60 S1	TA S2	T32 S2	T60 S2
250	-530	-550				-590
375	-535	-530	-575			
500	-535	-560		-555	-540	-575
625	-545	-645	-550			
750	-545		-545	-555		
875		-535	-550			
1000			-565	-560	-560	
1375						-585
1500						-590
1750					-540	
2000				-560	-550	

GRAFICA No. 6  
CURVA DE POLARIZACION CATODICA.

n(mV)	Log i ( $\mu A$ )					
	w 250	w 500	w 750	w 1000	w 1500	
-25	6.5	4.6	6.3	6.3	6	
-50	9.7	9.6	11.1	11.2	12.2	
-75	12.1	13.3	13.8	14.7	17	
-100	13.9	16	15.5	17.6	20.8	
-125	15.4	18.3	17.2	20.9	25.3	
-150	16.2	20.7	19.8	22.1	32	
-175	18.1	22.9	23.3	25.2	38.2	
-200	21.2	25.6	28	27.5	42.3	
-225	22.4	28.7	32.6	32.1	45.9	
-250	23.9	31.3	36.9	37.1	47.2	
-275	25.2	33.2	39.1	40.9	50	
-300	27.3	34.1	43	43.8	51.8	
-325	29.1	35.9	46.8	46.2	53.6	
-350	30.4	36.7	49.1	48.9	58.3	
-375	32.1	38.7	54.6	52.3	61.3	
-400	33	40.5	58.7	55.4	71.3	
-425	35	43.7	62.1	65.3	81.4	
-450	36.3	46.1	67.3	70.5	92.1	
-475	37.9	48.8	71.2	79.1	125	
-500	40.6	54.5	80.1	96.3	144	
-550		58.1	86.2	119	163	
-525	44.5	63.2	98.1	122	199	
-575	52.7	69.5	96.3	133	223	
-600	61.6	77.4	103	145	306	
-625	95.1	87.7	121	161	320	
-650	141	104	140	175	332	
-675	177	132	173	205	380	
-700	181	154	204	239	405	
-725	199	193	254	271	445	
-750	260	238	292	422	474	
-775	327	308	345	439	481	
-800	419	388	435	541	512	
-825	524	475	555	628	561	
-850		590	695	762	714	
-875	654	681	843	932	932	
-900	786	861	1023	1119	1020	
-925	893					

**GRAFICA No. 7**  
**CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS.**

n (mV) vs ECS	Log i ( $\mu\text{A}$ )			
	w = 1500	w = 1000	w = 500	w = 250
-1000	4.384	4.422	4.375	4.413
-975	4.369	4.409	4.348	4.399
-950	4.356	4.396	4.332	4.387
-925	4.344	4.382	4.324	4.373
-900	4.33	4.367	4.309	4.359
-875	4.314	4.354	4.292	4.344
-850	4.301	4.338	4.269	4.328
-825	4.286	4.324	4.253	4.31
-800	4.269	4.307	4.23	4.291
-775	4.254	4.294	4.207	4.264
-750	4.237	4.276	4.196	4.359
-725	4.219	4.26	4.143	4.239
-700	4.201	4.242	4.117	4.216
-675	4.183	4.224	4.072	4.196
-650	4.164	4.205	3.987	4.167
-625	4.144	4.184	3.959	4.115
-600	4.125	4.163	3.917	4.09
-575	4.103	4.143	3.763	4.066
-550	4.081	4.121	3.736	4.037
-525	4.061	4.072	3.618	3.924
-500	4.037	3.999	3.513	3.908
-475	4.004	3.943	3.34	3.859
-450	3.975	3.906	3.217	3.805
-425	3.942	3.783	3.021	3.767
-400	3.909	3.757	2.876	3.685
-375	3.846	3.532	2.766	3.674
-350	3.795	3.571	2.593	2.595
-325	3.7	3.533	2.452	2.405
-300	3.631	3.328	2.309	2.303
-275	3.561	3.158	2.155	2.243
-250	3.35	3.1	2.104	2.093
-225	3.111	2.939	2.033	2.017
-200	2.976	2.82	1.968	1.981
-175	2.841	2.698	1.935	1.956
-150	2.771	2.592	1.751	1.91
-125	2.594	2.413	1.681	1.876
-100	2.461	2.281	1.512	1.694
-75	2.233	2.127	1.344	1.525
-50	1.95	1.981	1.21	1.238
-25	1.584	0.544	1.021	1.09

GRAFICA No. 8  
 · CORRIENTE LIMITE vs  $w^{1/2}$ .

w (rpm.)	i (uA)					
	TA S1	T32 S1	T60 S1	TA S2	T32 S2	T60 S2
15.81	17.00	20.00				35.00
19.36		21.00	30.00			
22.36	19.00	24.00		3.00	10.10	41.00
25.00		25.00	31.00			
27.38			33.00	6.00		
29.58		26.00	25.00			
31.62	20.00		36.00	10.10	18.00	
35.35						40.00
38.72	26.00					48.00
41.83					20.00	
44.72					30.00	
50.00				50.00	35.00	

**GRAFICA No. 9**  
**VELOCIDAD ANGULAR vs**  
**VELOCIDAD DE CORROSION.**

w (rpm)	V <sub>corr</sub> (mma)					
	TA S1	T32 S1	T60 S1	TA S2	T32 S2	T60 S2
250.00	249.05	290.00				512.75
375.00		304.00	435.00			
500.00	278.00	348.00		43.00	146.00	556.70
625.00		362.00	449.00			
750.00			478.00	87.00		
875.00		377.00	507.00			
1000.00	293.00		522.00	146.00	261.00	
1250.00						586.00
1500.00	380.00					703.20
1750.00					290.00	
2000.00					435.00	
2500.00				725.00	507.00	

**GRAFICA No. 10**  
**VELOCIDAD ANGULAR vs**  
**NUMERO DE REYNOLDS.**

w (rpm)	REYNOLDS		
	T Amb	T 32	T 60
250	125	208	264
375	188	312	357
500	250	417	528
625	313	521	661
750	376	625	793
875	438	730	825
1000	501	834	1062
1250	626	1042	1322
1500	751	1251	1586
1750	876	1453	1850
2000	1001	1668	2114
2250	1127	1876	2379
2500	1251	2034	2644

**GRAFICA No. 11**  
**NUMERO DE REYNOLDS vs  $Sh/Sc^{0.356}$**

Reynolds	$Sh/Sc^{0.356}$		
	TAmb	T32	T60
125	2.3		
188	3.1		
208		3.3	
250	3.8		
264			3.91
312		4.4	
313	4.4		
357			5.2
376	5		
417		5.4	
438	5.6		
501	6.1		
521		6.3	
528			6.4
625		7.2	
626	7.2		
661			7.4
730		8	
751	8.1		
793			8.5
825			9.4
834		8.8	
876	8.1		
1001	10		
1042		10.2	
1062			10.4
1127	10.8		
1251	11.6		
1322			12.1
1453		13	
1586			13.7
1668		14.2	
1850			15.3
1876		15.4	
2034		16.6	
2114			18.2
2374			18.2
2644			19.6

**GRAFICA No. 12(A)**  
**POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Dias)	E (mV) vs ECS		
	SI TA.15	SI TA.30	SI TA.45
0	-400		-390
1	-815	-802	-820
2	-754	-731	-800
3	-708		-732
4	-665	-728	-685
5	-698	-730	-650
6	-678	-695	-682
9	-694	-690	-660
10	-652	-660	-674
12	-693	-705	-700
14	-712	-700	-688

**GRAFICA No. 12(B)**  
**POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	E (mV) vs ECS		
	S2 TA.15	S2TA.30	S2 TA.45
0	-770	-790	-700
1	-728	-708	-691
2	-695	-692	-696
3	-720	-703	-727
4	-747	-749	-698
5	-733	-700	-700
6	-636	-695	-673
9	-728	-691	-683
11	-670	-623	-630
12	-664	-625	-636
13	-639	-690	-643
14	-694	-692	-688

**GRAFICA No. 13**  
**VELOCIDAD DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	V <sub>corr</sub> (mma)					
	S1.15	S1.30	S1.45	S2.15	S2.30	S2.45
0.0000				32.9664	12.3000	10.5500
1.0000	55.3698	18.0368	19.5289			
2.0000				32.9664	15.1200	24.6100
3.0000	6.6533	33.3101	21.8683			
4.0000				22.2375	6.3200	8.0800
5.0000	14.6107	20.7695	12.8254			
6.0000	19.7632	18.2549		39.2926		
9.0000	17.5198	30.1973	11.3512	35.4483	4.5800	3.8300
10.0000	15.0594	34.6789	13.3415			
11.0000				11.6682	24.6100	31.6400
12.0000	20.2129	35.3938	19.0765			
13.0000				5.3169	4.1700	5.9600
14.0000	42.0208	36.2157	38.4283			

**GRÁFICA No. 13(A)**  
**VELOCIDAD DE CORROSION**  
**vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	V <sub>corr</sub> (mma)		
	SI.15	SI.30	SI.45
1.0000	55.3692	18.0368	19.5290
3.0000	6.6535	33.3101	21.8683
5.0000	14.6107	20.7695	12.8254
6.0000	19.7632	18.2549	
9.0000	17.5198	30.1973	11.3512
10.0000	15.0594	34.6789	13.3415
12.0000	20.2129	35.3968	19.0765
14.0000	42.0208	36.2157	38.4283

**GRAFICA No. 13(B)**  
**VELOCIDAD DE CORROSION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	V <sub>corr</sub> (mma)		
	S2 TA.15	S2 TA.30	S2 TA.45
0.0000	32.9663	12.3000	10.5500
2.0000	11.8702	15.2100	24.6100
4.0000	22.2375	6.3200	8.0800
6.0000	39.2925		
9.0000	35.4483	4.5800	3.8300
11.0000	11.6682	24.6100	31.6400
13.0000	5.3137	4.1700	5.9800

GRAFICA No. 13(C)  
CURVA DE EXTRAPOLACION  
DE TAFEL.

Log I (mA)	n (mV) vs ECS	
0.68	-850	-850
1.55	-840	
1.7		-875
1.88	-820	
2.03		-900
2.1	-800	
2.12	-780	
2.17	-760	
2.21	-745	
2.22		-925
2.25	-720	
2.3	-700	
2.35	-680	
2.45	-660	-945
2.53	-640	
2.56		-956.5
2.68	-620	
2.85		-1000
2.9	-600	
3.12	-580	-1020
3.14	-560	
3.52	-540	
3.67	-520	
3.7		-1030
3.83	-500	
3.93	-480	
3.97	-460	
4.04	-445	
4.1	-420	

**GRAFICA No. 14**  
**RESISTENCIA DE POLARIZACION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	Rp ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ )					
	S1.15	S1.30	S1.45	S2.15	S2.30	S2.45
0.0000				199.2299	179.0269	183.7823
1.0000	67.3320		533.5028	173.2052	80.0000	276.9553
2.0000	282.7961	125.3834	327.5348	163.4659	51.4710	342.7653
3.0000	277.8367		323.2379	166.9405	177.2533	381.1054
4.0000	182.3873	357.8668	291.8897	177.8175	314.1062	397.7453
5.0000	78.2728	158.1277	165.7788	189.1411	415.0396	399.7019
6.0000	50.0000	7.4882		194.4163	458.2781	396.6099
9.0000	32.1507	9.4071	80.7321	149.4922	290.7216	437.4353
10.0000	58.6405	64.8672				
11.0000				136.5165	142.5297	526.0630
12.0000	37.6817	5.5020	712.5566	196.4617	124.9356	562.7902
13.0000				352.1828		
14.0000	28.1573	48.6640			227.3016	487.6161

**GRAFICA No. 14(A)**  
**RESISTENCIA DE POLARIZACION vs TIEMPO.**

TIEMPO (Días)	R <sub>p</sub> (Ohm*cm <sup>2</sup> )		
	SI TA.15	SI TA.30	SI TA.45
1.0000	67.3320		533.5028
2.0000	282.7961	125.3834	327.5348
3.0000	277.8367		323.2379
4.0000	182.3873	357.8668	291.8897
5.0000	78.2728	158.1277	165.7788
6.0000	50.0000	7.4882	
9.0000	32.1507	9.4071	80.7321
10.0000	58.6405	64.8672	
12.0000	37.6817	5.5020	712.5566
14.0000	28.1573	48.6640	

**GRAFICA No. 14(B)**  
**RESISTENCIA DE POLARIZACION**  
**vs TIEMPO.**

TIEMPO (Dias)	Rp (Ohm*cm <sup>2</sup> )		
	S2 TA.15	S2 TA.30	S2 TA.45
0.0000	199.2299	179.0269	183.7823
1.0000	173.2052	80.0000	276.9553
2.0000	163.4659	51.4710	342.7653
3.0000	166.9405	177.2533	381.1054
4.0000	177.8175	314.1062	397.7453
5.0000	189.1411	415.0396	399.7019
6.0000	194.4163	458.2781	396.6099
9.0000	149.4922	290.7216	437.4353
11.0000	136.5165	142.5297	526.0630
12.0000	195.4617	124.9356	562.7902
13.0000	352.1828		
14.0000		227.3016	487.6161

**GRAFICA No. 15**  
**COMPARACION DE POTENCIAL DE CORROSION.**

TIEMPO (Días)	E (mV) vs ECS				
	SI TA.15	SI TA.30	SI TA.45	SI TAMB.1	SI TAMB.2
1.0000	-815.0000	-802.0000	-820.0000	-718.6768	-722.6769
2.0000	-754.0000	-731.0000	-800.0000	-725.6303	-726.7118
3.0000	-708.0000		-732.0000	-726.4607	-725.5781
4.0000	-665.0000	-728.0000	-685.0000	-724.9598	-722.7969
5.0000	-698.0000	-730.0000	-650.0000	-723.3252	-720.3468
6.0000	-678.0000	-695.0000	-682.0000	-722.4899	-718.9917
7.0000	-708.0000			-722.4535	-718.6088
8.0000				-722.6128	-718.5161
9.0000	-694.0000	-690.0000	-660.0000	-722.0920	-717.8006
10.0000	-652.0000	-660.0000	-674.0000	-720.0737	-715.6454
11.0000				-716.1293	-711.6580
12.0000	-693.0000	-705.0000	-700.0000	-710.5496	-706.1981
13.0000				-704.6756	-700.7048
14.0000	-712.0000	-700.0000	-688.0000	-701.2288	-698.0261
15.0000				-704.6421	-702.7410

**GRAFICA No. 16**  
**COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.**

TIEMPO (Dias)	V <sub>corr</sub> (mma)					
	PERDIDA DE PESO.			EXTRAPOLACION DE TAFEL.		
	TA S1	T32 S1	T60 S1	T32 S1	TAMB S1	T60 S1
0.0000				11.1800	4.4700	26.9900
1.0000	0.3265	0.3658	0.5302			
2.0000		0.3382	0.3700	12.9900	4.5800	4.2600
3.0000	0.1928					
4.0000				12.7100	16.0100	8.2500
5.0000		0.1896	0.3085			
6.0000				9.7800	12.5800	15.4900
7.0000	0.1395	0.2648	0.3379			
8.0000				18.2700	11.2000	18.5600
10.0000	0.1507	0.2099	0.3077	24.0100	13.8400	8.0900
12.0000				16.1200	8.8700	11.7400
14.0000				18.0700	11.2200	6.7300

**GRAFICA No. 17**  
**COMPARACION DE RESISTENCIA DE POLARIZACION.**

TIEMPO (Días)	Rp (Ohm*cm <sup>2</sup> )				
	S1 TAMB	S2 TAMB	S2 TA.15	S2 TA.30	S2 TA.45
0.0000	1431.7598	1165.0000	199.2299	179.0269	183.7823
1.0000	1135.6054	998.0000	173.2052	50.0000	276.9553
2.0000	936.4754	848.0000	163.4659	51.4710	342.7654
3.0000	809.4754	726.0000	166.9410	177.2533	381.4054
4.0000	732.7906	638.0000	177.8175	314.0162	397.7453
5.0000	688.6715	588.0000	189.1411	415.0396	399.7019
6.0000	662.9410	575.0000	194.4163	458.2781	396.6099
7.0000	645.0929	595.0000			
8.0000	628.2921	640.0000			
9.0000	609.3700	697.0000	149.4922	290.7216	437.4353
10.0000	588.8400	751.0000			
11.0000	570.8800	782.0000	136.5165	142.5297	526.0630
12.0000	563.3400	765.0000	196.4617	124.9356	562.7902
13.0000	577.7700	674.0000	352.1828		
14.0000	629.2500	477.0000		227.3016	487.6161