



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESTUDIO DEL PROCESO DEL DETERIORO DE UN ACERO
SOMETIDO A ESFUERZO CICLICO EN UN MEDIO
CORROSIVO, MEDIANTE TECNICAS ELECTROQUIMICAS "

FALLA DE ORIGEN



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

JORGE ANTONIO GONZALEZ SANCHEZ.



México, D.F.

1995.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio del proceso de deterioro de un acero sometido
a esfuerzos cíclicos en un medio corrosivo mediante
técnicas electroquímicas.**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

Presenta:

JORGE ANTONIO GONZALEZ SANCHEZ

México D.F.,

1995.

A mis padres

Bernardo Jorge González

Dorotéa Angélica Sánchez

A mis hermanos

Carolina

y

Héctor Bernardo

A mis familiares

y amigos

DEDICATORIAS.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

Presidente: Prof. Miguel Martínez Madrid.
Vocal: Prof. Joan Genescá Llongueras.
Secretario: Prof. Mario Romero Romo.
1er. suplente: Prof. German Orozco Gamboa.
2do. suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Laboratorio de Corrosión, Edificio D
Facultad de Química,
Ciudad Universitaria.**

Asesor del tema:


Dr. JOAN GENESCA LLONGUERAS

Supervisor técnico:


M. en C. TEZOZOMOC PÉREZ LOPEZ.

Sustentante del tema:


JORGE ANTONIO GONZALEZ SANCHEZ.

INDICE

RESUMEN	3
<u>I INTRODUCCION.</u>	
I.1 El problema del proceso de deterioro del riser.....	5
I.2 Corrosión de ductos en ambiente marino.....	6
I.3 Estudios realizados a muestras de estructuras que presentan el fenómeno de corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos.....	7
<u>II OBJETIVOS</u>	20
<u>III REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.</u>	
3.1 Corrosión en plataformas marinas.....	21
3.2 Corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos.....	24
3.2.1 Mecánica de fractura aplicada al fenómeno de corrosión fatiga.....	25
3.3 Condiciones de operación de risers.....	31
<u>IV TECNICAS ELECTROQUIMICAS.</u>	
4.1 Método de extrapolación de Tafel.....	36
4.2 Método de polarización lineal.....	39
4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	42
4.3.1 Experimentación básica de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	42
4.3.2 Respuesta a una pequeña señal de estímulo en el dominio de la frecuencia.....	44
4.3.3 Concepto de circuito equivalente.....	46
4.3.4 Respuesta en frecuencia (Diagramas de impedancia).....	51

**V DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL SISTEMA HIDRAULICO
PARA IMPONER ESFUERZOS MECANICOS CICLICOS.**

5.1 Soporte de las probetas.....	54
5.2 Sistema de suministro de agua.....	55
5.3 Mecanismos de carga y descarga.....	57

VI DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 Planteamiento experimental.....	59
6.2 Técnica experimental.....	60
6.3 Procedimiento experimental.....	61

VII RESULTADOS Y DISCUSION. 66

VIII CONCLUSIONES. 85

BIBLIOGRAFIA. 86

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS SOBRE EL MISMO TEMA. 90

APENDICE. 91

RESUMEN

El deterioro del acero utilizado en los ductos para extracción de petróleo en plataformas marinas, específicamente el de la sección que se encuentra en la zona de oleaje, se plantea como un fenómeno de corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos. Al considerar el fenómeno como superficial, se da el mayor interés al ataque de la superficie del acero por la acción combinada del medio agresivo y el esfuerzo cíclico, que ocasiona la aparición de pequeñas fisuras superficiales. Éstas pueden, dependiendo de las condiciones mecánicas y electroquímicas del sistema, propagarse y crecer hasta ocasionar la falla del ducto.

Uno de los mecanismos propuestos en la literatura¹² para explicar el deterioro de componentes sometidos a corrosión-fatiga considera la rotura de la capa pasiva por deformación plástica, exponiendo nuevas superficies activas al ataque del medio agresivo. Apoyándonos en este mecanismo propuesto y tomando en cuenta las características despasivantes del ión cloruro presente en el agua de mar, así como los resultados reportados en un trabajo previo¹ se ha seleccionado la técnica electroquímica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, para realizar un seguimiento de la evolución del proceso de deterioro por tratarse de una técnica, que en principio permite separar y por tanto diferenciar las etapas y mecanismos participantes.

Para lograr que las condiciones experimentales se acercaran más a las reales en condiciones de servicio, se construyó y puso en operación un equipo hidráulico que permite imponer un esfuerzo cíclico a una probeta dispuesta en voladero. El esfuerzo así aplicado tiene la característica de acelerar el deterioro del metal debido a que la corrosión-fatiga es tanto más pronunciada cuanto mayor es el tiempo que dura la parte ascendente del ciclo de tensión¹⁵. El equipo diseñado permite seguir la evolución del proceso de corrosión mediante la aplicación de las diferentes técnicas electroquímicas

seleccionadas para estudiar la corrosión en el sistema que se encuentra sometido al mismo tiempo a los esfuerzos mecánicos cíclicos. Se intenta verificar si el proceso de deterioro del acero sometido a estas condiciones puede representarse mediante el circuito eléctrico equivalente al modelo de la doble capa (TWO LAYER MODEL, TLM). Se presentan los resultados obtenidos utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia lectroquímica y a partir de estos se concluye respecto al efecto detrimental que ocasionan los esfuerzos cíclicos sobre la velocidad de corrosión del acero estudiado.

INTRODUCCION

En todos los países en los cuales se realizan operaciones de extracción de petróleo en plataformas marinas, se reportan anualmente⁸ cuantiosas sumas de dinero correspondientes a pérdidas asociadas con el deterioro de ductos y estructuras que conforman las plataformas marinas. Una de las estructuras más importantes y que mayor deterioro acusa en su vida útil bajo las condiciones de operación presentes en la zona de oleaje, es el segmento de ducto que conduce la producción entre plataforma y fondo marino, segmento que se conoce con el nombre de "riser".

1.1 El problema del proceso de deterioro del riser.

Los risers debido a su función dentro de las operaciones de extracción de petróleo en plataformas marinas, se encuentra bajo condiciones muy severas⁴. Habitualmente la sección de riser que se encuentra en la zona de oleaje, se enfrenta a: mojado intermitente y variable del agua de mar, la acción abrasiva del agua del mar en continuo movimiento y que contiene cantidades apreciables de sólidos en suspensión, el estado de esfuerzos generado por las olas y las corrientes marinas, la presión que ejercen los productos que se conducen en su interior, la acción de los vientos, etc.

Los procesos de corrosión que se pueden dar en este sistema, se incrementan dependiendo de los efectos producidos por las condiciones de operación antes mencionadas. Es entonces necesario conocer si los diversos factores actúan sinérgica o aditivamente en el proceso total de degradación de estas estructuras. La razón del estudio sobre este sistema se basa en la necesidad de controlar, y si es posible, eliminar o detener el proceso de deterioro; para lo cual se intenta partir desde un punto de vista electroquímico enfocado al proceso de corrosión.

1.2 Corrosión de ductos en ambiente marino.

Todo componente estructural fabricado de acero al carbón que se expone a la acción del medio ambiente marino será afectado por el fenómeno de corrosión, y el deterioro que sufran sus elementos metálicos depende de la composición química de estos, así como del sitio en que sean colocados, siendo factor muy importante la distancia que guarda con respecto al nivel del mar. Por lo general las estructuras de acero al corroerse en un medio agresivo dado, forman "productos de corrosión"²³, los cuales en principio, actúan como películas pasivantes sobre el sustrato metálico, esto es, dichos productos frenarían el proceso de corrosión por la resistencia que presentan al libre tránsito de las especies oxidantes para que éstas entren en contacto con la superficie metálica activa.

Es bien conocido el comportamiento de agente despasivante que posee el ión Cl⁻ el cual abunda en ambiente marino; por lo tanto es de esperarse que una estructura de acero como lo es un riser, inmerso parcial o completamente en el mar, nunca existirá en una condición de pasivado. Entonces, al deteriorarse las capas pasivas, no habrá un impedimento físico real para que las especies oxidantes que se encuentran en el medio lleguen hasta el metal, continuando así el proceso de corrosión. Por otro lado, la formación de celdas de aireación diferencial presentes en la zona del riser que sufre mojado intermitente provocado por el oleaje, son fuertes focos de corrosión, acelerando el proceso total de deterioro de estas estructuras.

Un punto por demás importante, es el muy probable proceso de corrosión-fatiga favorecido por las condiciones de servicio de las estructuras que conforman una plataforma marina⁸, siendo este fenómeno muy complejo de estudiar y comprender, aunque dadas las características de los elementos y equipos de plataformas que han presentado fallas, se puede asegurar que la corrosión fatiga toma parte en el proceso de deterioro.

1.3 Estudios realizados a muestras de estructuras reales que presentan el fenómeno de corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos.

La aplicación de las técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel y resistencia de polarización para determinar la velocidad de corrosión del acero estudiado bajo condiciones de esfuerzo cíclico en agua de mar sintética, lo cual es parte de un trabajo realizado con anterioridad¹ que estudia el mismo problema, aporato valiosa información acerca del comportamiento del sistema.

Dicha información ha permitido establecer las condiciones experimentales con las cuales se desarrollará el presente trabajo, tratando con éste, extender el estudio del deterioro de estructuras de plataformas marinas, al utilizar una técnica electroquímica más sensible como es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Para la primera etapa, en la cual se utilizaron las técnicas de extrapolación de Tafel y R_p , los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, a continuación se presenta el análisis para:

Potencial de corrosión vs Tiempo (Ecor vs t).

Los potenciales de corrosión en las probetas expuestas a esfuerzos cíclicos - corrosión se muestran en las gráficas 1.1a y 1.1b.

En la gráfica 1.1a el potencial de corrosión 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 superficiales. 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 para la salinidad 2 (gráfica 1.1b) muestra potenciales activos al principio, aumentando su valor hasta el sexto día 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.

Las gráficas 1.2, 1.2a y 1.2b muestra los valores de velocidad de corrosión para las condiciones de corrosión-fatiga.

En la gráfica 1.2c, Extrapolación de Tafel, aparecen curvas que indican pasivación en la zona anódica. Se formaron productos de corrosión sobre la superficie metálica que se encontraba en contacto con el agua de mar sintética.

Se realizó la extrapolación en la región catódica para obtener la densidad de corriente de corrosión y así 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 para las tres amplitudes de carga.

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

Resistencia de Polarización (Rp).

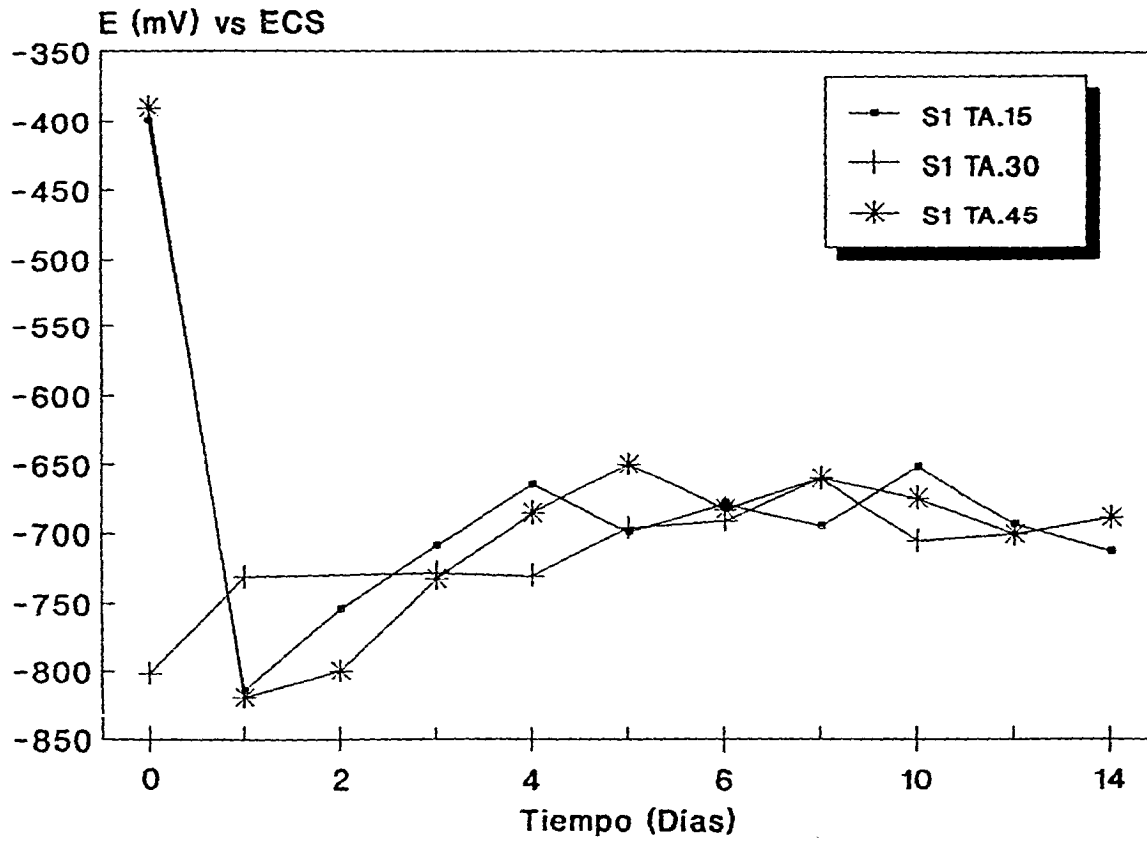
Los valores de resistencia de polarización obtenidos son esquematizados en las gráficas 1.3, 1.3a y 1.3b.

Los primeros cuatro días, en la salinidad 1, los valores de Rp se establecen entre 300 y 350 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, decreciendo entre el 5º y 6º día, mostrando una estabilidad entre 40 y 60 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta el término de la prueba. La secuencia es muy parecida para las tres amplitudes de carga utilizadas, pero el cruce de las líneas indica que no es posible llegar a establecer con seguridad en efecto de la variable amplitud de carga (gráfica 1.3a).

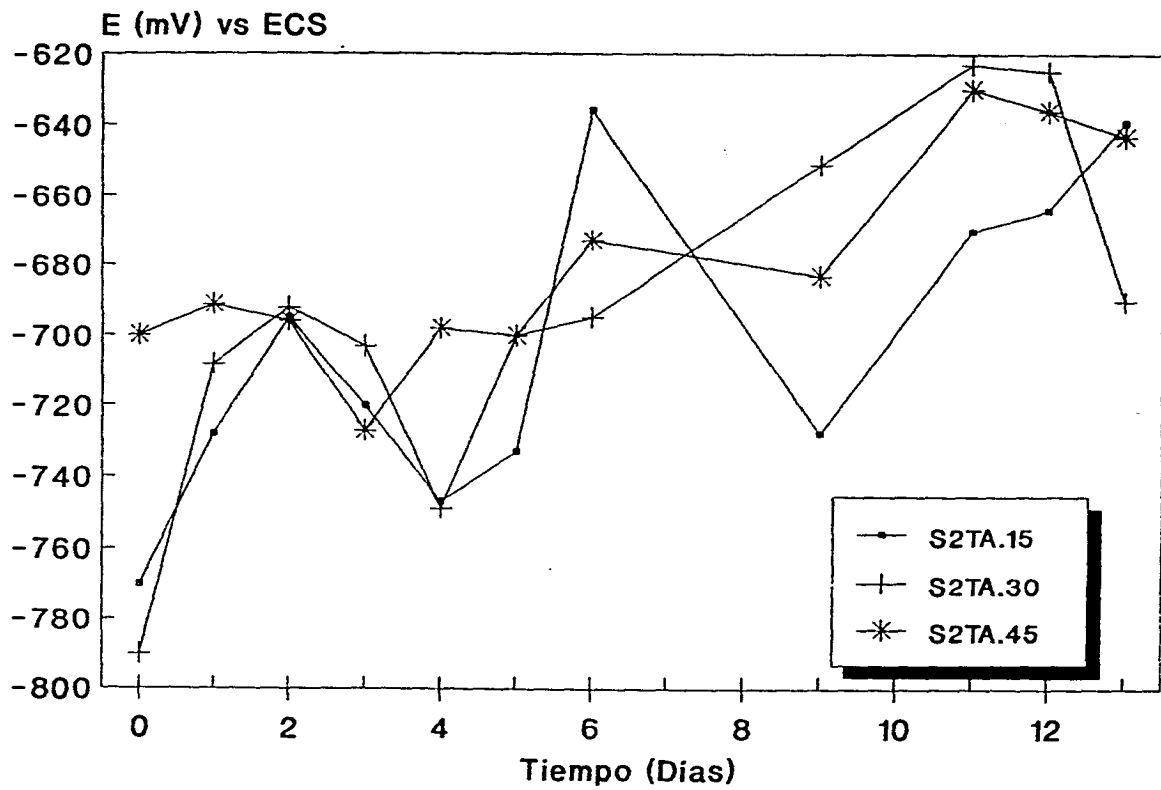
En las líneas de R_p vs tiempo para la salinidad 2 (gráfica 1.3b), los valores son muy cercanos entre sí, de aproximadamente $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Posteriormente adquieren formas desiguales. Con la carga de 30000 PSI la línea es ondulante, con notorios cambios de valores alternadamente. Para 15000 PSI la línea muestra variaciones apreciables, tomando valores cercanos a los $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En 45000 PSI, la R_p es ascendente, llegando alrededor de $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Las técnicas electroquímicas aplicadas en condiciones de fatiga no muestran un efecto de la salinidad.

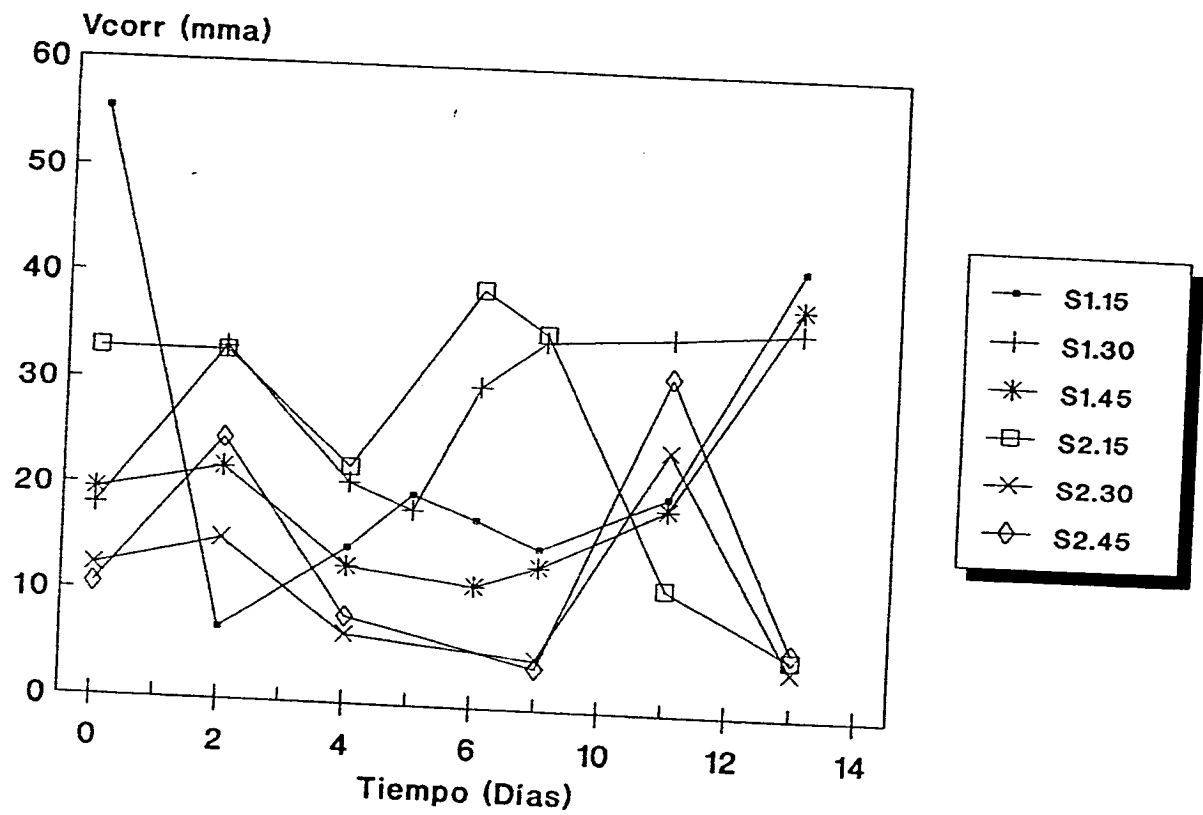
En este estudio no fue posible llegar a establecer una influencia de la diferencia de amplitudes de carga ensayadas. La explicación es porque el tiempo de prueba no fue suficiente para llegar a la etapa en la cual el elemento mecánico comienza a manifestarse, o bien, porque el intervalo de esfuerzos está por debajo del esfuerzo crítico.



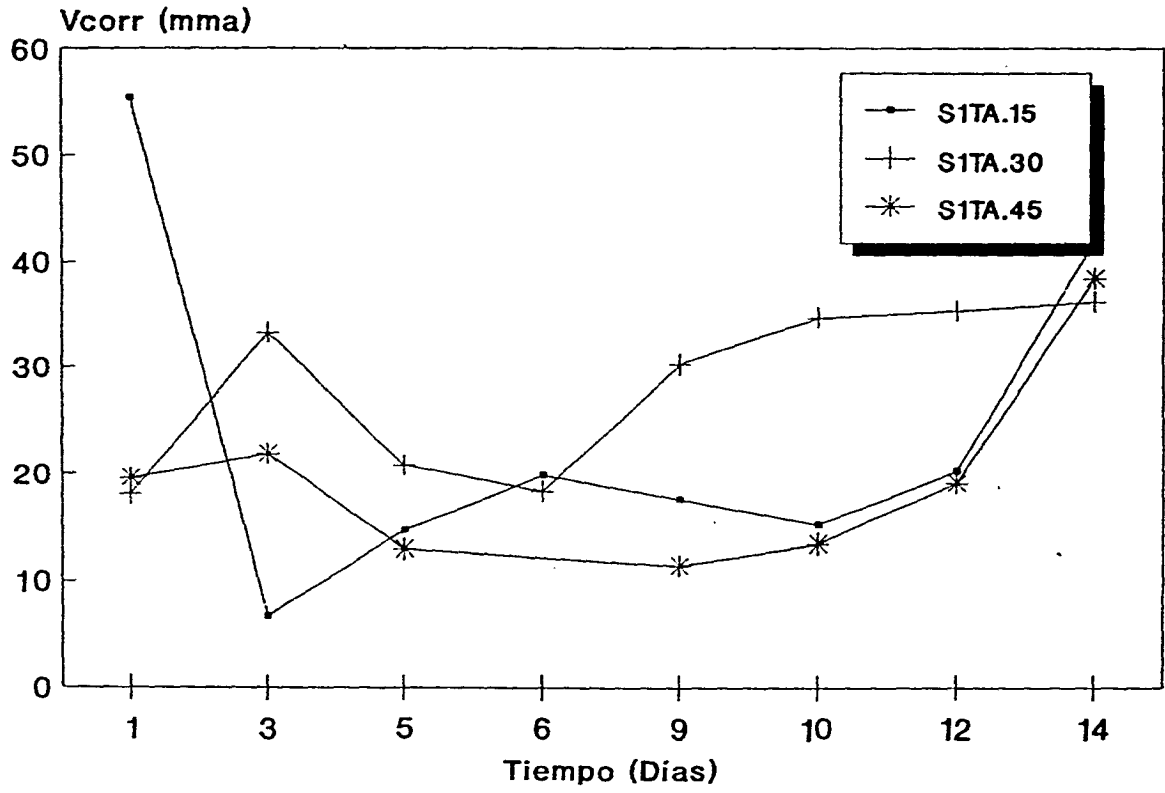
Gráfica 1.1a.- Potencial de corrosión contra tiempo.
Salinidad 1.



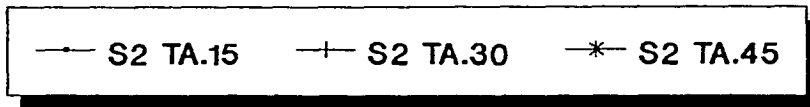
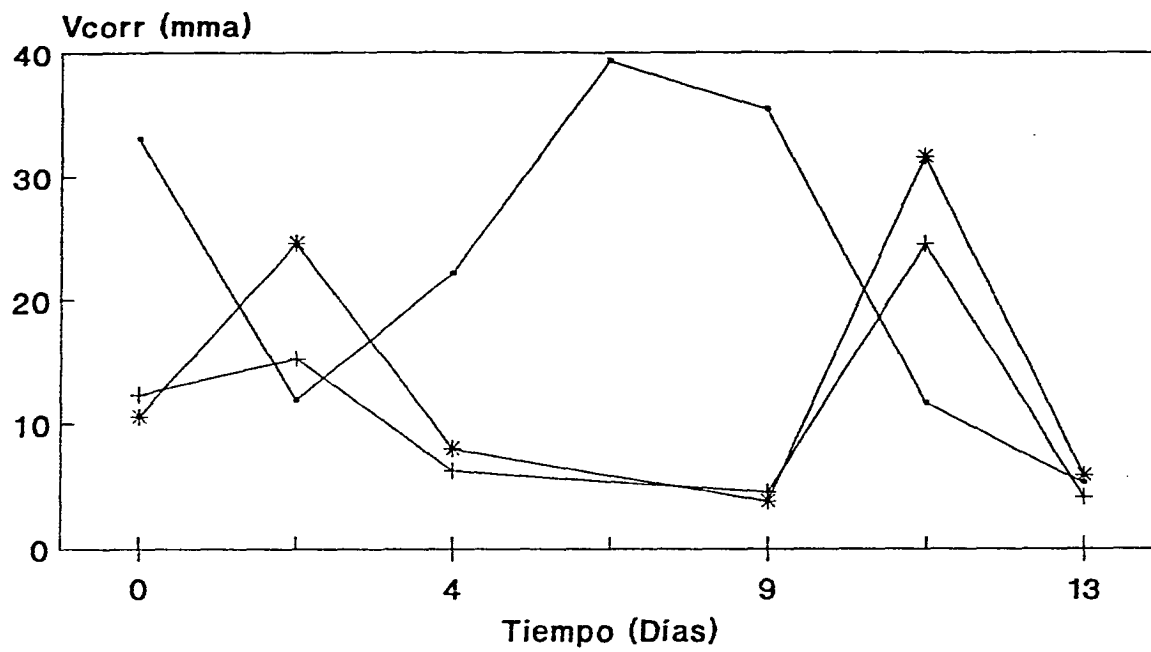
Gráfica 1.1b.- Potencial de corrosión contra tiempo.
Salinidad 2.



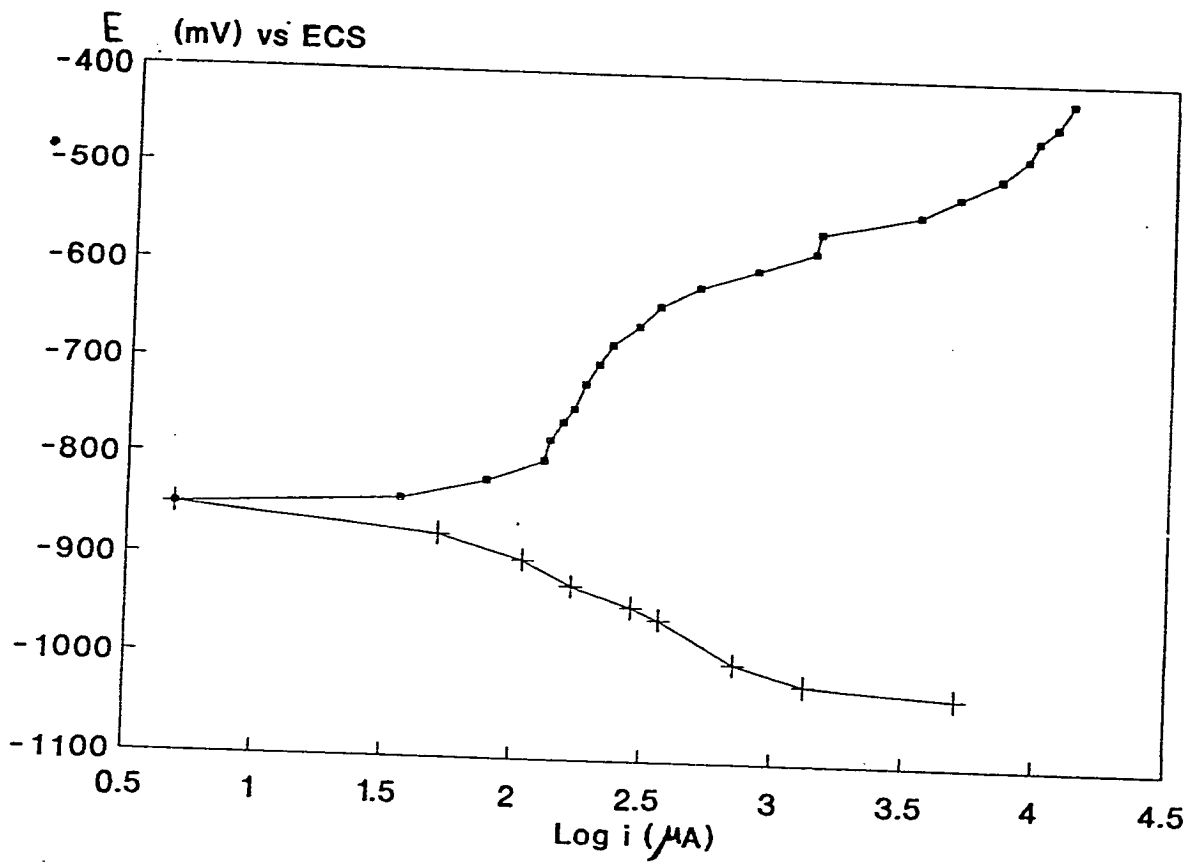
**Gráfica 1.2.- Velocidad de corrosión contra tiempo.
Técnica: Extrapolación de Tafel.**



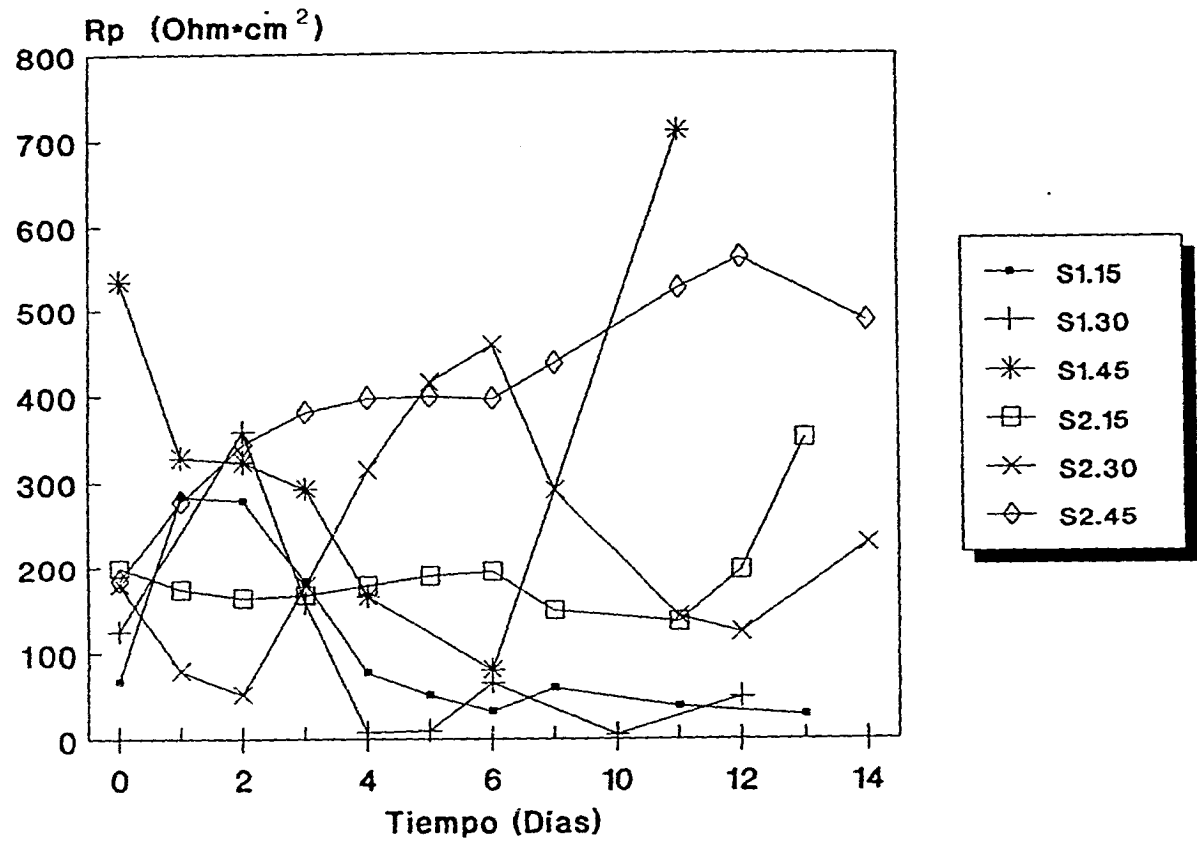
Gráfica 1.2a.- Velocidad de corrosión contra tiempo.
 Técnica: Extrapolación de Tafel, Salinidad 1.



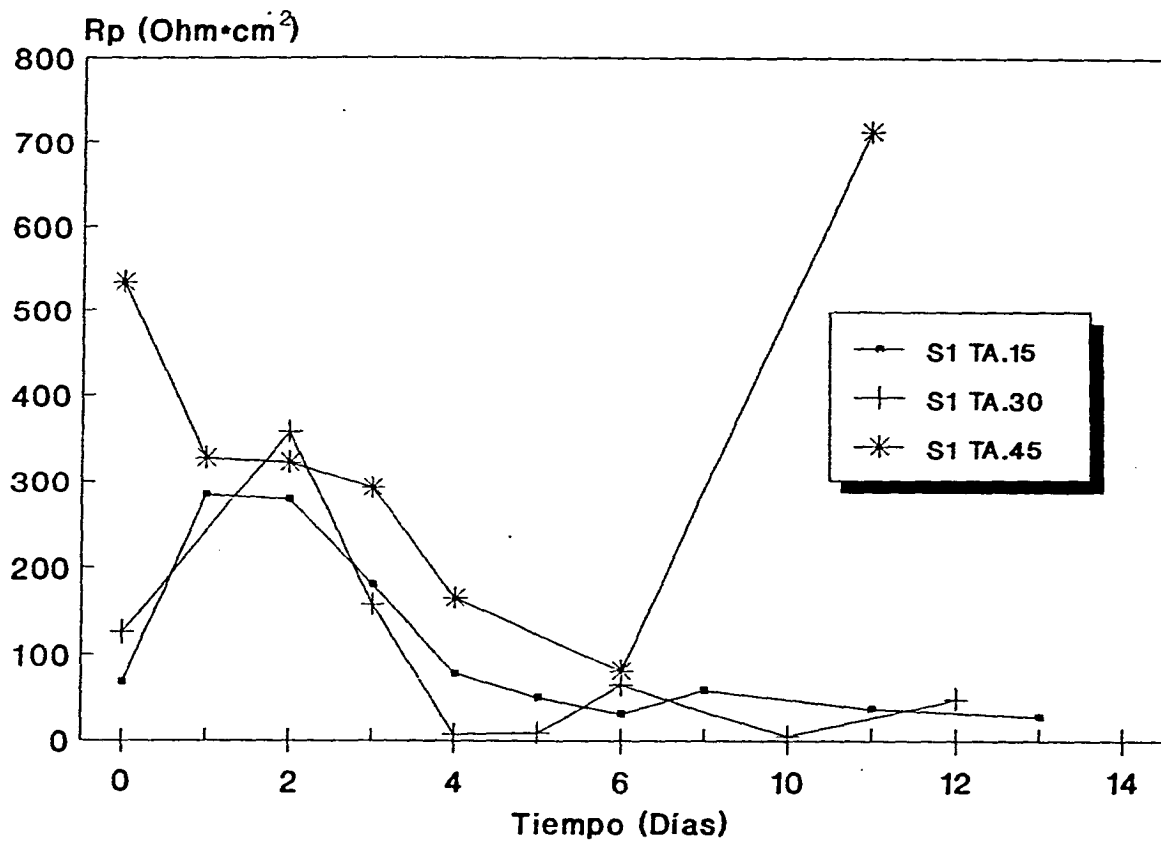
Gráfica 1.2b.- Velocidad de corrosión contra tiempo.
 Técnica: Extrapolación de Tafel, Salinidad 2.



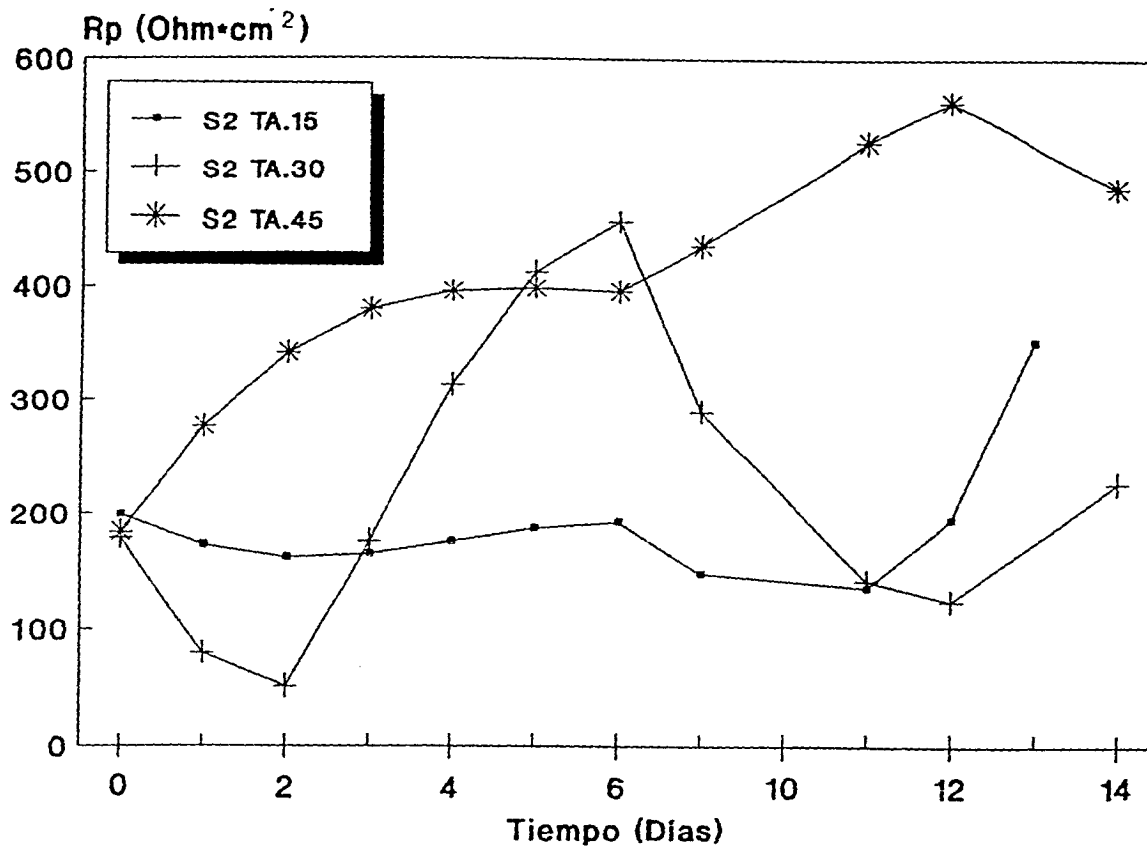
Gráfica 1.2c.- Curva de polarización de Tafel



Gráfica 1.3.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.



Gráfica 1.3a.- Resistencia de Polarización contra Tiempo.
Salinidad 1.



Gráfica 1.3b.- Resistencia de Polarización conta Tiempo.
Salinidad 2.

A partir de lo anteriormente expuesto y considerando la importancia de un estudio más profundo acerca del proceso de deterioro de estructuras sometidas a corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos, el presente trabajo pretende:

Mediante la aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica identificar los fenómenos de rompimiento de capa pasiva por deformación plástica, y asociarlos con el proceso global de deterioro de estructuras de plataformas marinas en condiciones reales de servicio.

Obtener información respecto al efecto nocivo que sobre el proceso de corrosión del acero estudiado* tienen los esfuerzos mecánicos cíclicos.

El trabajo está dividido en:

- Objetivos.
- Marco teórico.
- Desarrollo experimental.
- Presentación de resultados.
- Discusión de resultados.
- Conclusiones.
- Recomendaciones.

* Acero con especificación API XL65

2. OBJETIVOS.

1.- Realizar un seguimiento del comportamiento del sistema bajo estudio (acero sometido a esfuerzos mecánicos cíclicos en un medio corrosivo), intentando identificar y separar los diferentes mecanismos participantes en el proceso de deterioro.

2.- Verificar si las técnicas electroquímicas empleadas son capaces de detectar el efecto que sobre la velocidad de corrosión tienen los esfuerzos mecánicos aplicados al acero.

3.- Promover la utilización de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para seguir la evolución del proceso de deterioro, por tratarse de una técnica "in situ".

3.1.- Con la ayuda de la técnica de Espectroscopía de Impedancia (EIS), separar y diferenciar las diversas contribuciones involucradas en el proceso.

4.- A partir de la información obtenida de los espectros de impedancia del sistema, proponer un modelo (circuito eléctrico equivalente) que simule su comportamiento.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosión en plataformas marinas.

Las estructuras metálicas utilizadas en ambientes marinos para la explotación de petróleo, como son las plataformas de perforación, producción, enlace, etc., tienen definidas tres zonas desde el punto de vista de la corrosión que nos ocupa: (Figura 3.1)⁵

La zona sumergida, que es la que permanece constantemente bajo el agua y en la que el ataque de corrosión ha sido controlado mediante la instalación de ánodos de sacrificio que protegen catódicamente a los elementos metálicos de la estructura.

La zona aérea, constituida por los elementos colocados por encima del nivel que alcanzan normalmente las olas en el sitio de instalación. En esta zona la corrosión es producida por la humedad y salinidad del medio ambiente, y su control se ha logrado mediante recubrimientos apropiados cuyo éxito depende de su calidad y de la correcta aplicación de los mismos.

Finalmente la zona de variación de marea, oleaje y salpicaduras, que es la que se encuentra entre las dos zonas descritas en los puntos señalados anteriormente, y en la que el ataque de la corrosión es más severo como puede observarse en estructuras para muelles, diques de alba, tabla estacas, etc. debido a que los elementos metálicos están siendo humedecidos en forma intermitente por la acción del oleaje, la gran cantidad de oxígeno disuelto en el agua de superficie y a la acción abrasiva por el continuo golpe del agua con alto contenido de sólidos en suspensión.

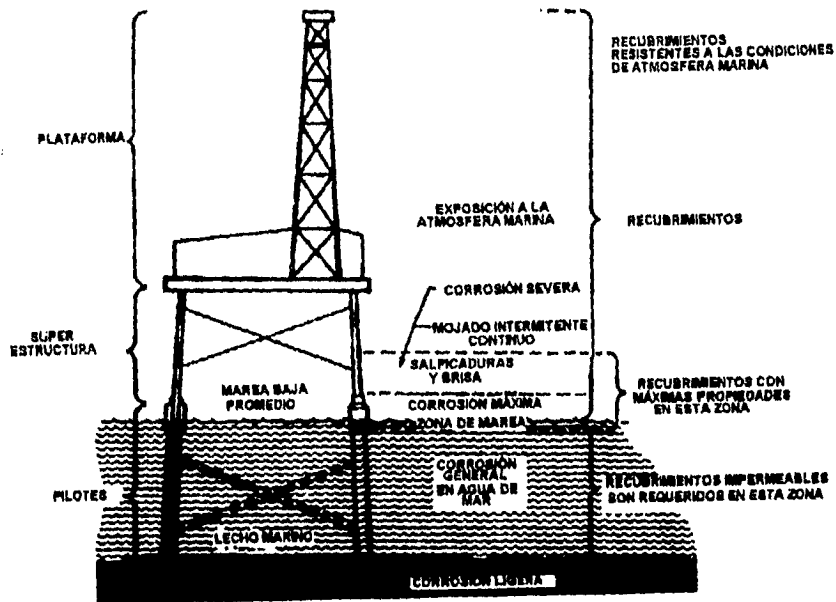


Figura 3.1 Esquema general de una plataforma marina.

Para la protección contra la corrosión de estructuras que se encuentran en esta zona, se han desarrollado diversos métodos⁵⁻⁷ los cuales han tenido mayor o menor éxito, dependiendo de si éstos obedecen a aspectos de diseño y construcción de estructuras, o si se trata de métodos de mantenimiento durante la vida de servicio de las estructuras. Se utiliza por ejemplo, un sobre espesor en ductos, pero lo único que se logra es prolongar en cierta medida la vida útil de éstos, y el proceso de corrosión no se ataca en forma directa, es decir, que el fenómeno de corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos al que están sometidas las estructuras en la zona de oleaje, se presenta en todo momento.

Así mismo y en combinación con un sobre espesor, la API (American Petroleum Institute) ha recomendado⁴ la aplicación de recubrimientos epóxicos con algún refuerzo de material cerámico o polimérico. Sin embargo, este tipo de sistemas

presentan la gran desventaja de poseer una resistencia mecánica muy baja; por lo que durante el traslado e instalación de los componentes estructurales así protegidos, el recubrimiento se daña por efecto de las maniobras, además no se cuenta actualmente con dispositivos y equipo que permitan la restitución del recubrimiento in situ, siendo así que una vez dañado éste, tiende a desprenderse con gran facilidad y deja áreas de metal expuestas al medio agresivo.

Se intentó instalar sistemas de protección catódica con corriente impresa en las diversas estructuras de plataformas marinas en la zona de oleaje^{7,8}, pero debido al problema de mojado intermitente (no existencia de electrolito en la celda electroquímica que se debe formar), se requiere de un sistema que asegure un mojado continuo y por tanto un contacto efectivo en todo momento entre el agua de mar (electrolito) y la estructura, para lo cual se utilizó un recubrimiento de tela que enrollaba a la estructura (riser). Esta tela mojada hacía las veces de electrolito. Al cabo de unas semanas la tela se deterioraba y desaparecía, rompiéndose así el circuito de la corriente impresa, deteniéndose por lo tanto el sistema de protección

La protección de este segmento de riser se ha intentado también mediante forros de metal monel, acero inoxidable, camisas de acero, camisas de neopreno y otros elementos, elevando con ello considerablemente los costos de construcción y mantenimiento, y lo que es peor aún, los riesgos de falla de los elementos que se pretendían proteger, al enmascarar los problemas de corrosión que origina la presencia de humedad entre tubo y protección.

Como ya se mencionó anteriormente, en situaciones reales, una de las estructuras de las instalaciones para explotación de petróleo en el mar cuya integridad es de máxima importancia, es el ducto que conduce la producción entre plataforma y fondo marino (riser). Cualquier falla en estos elementos conlleva un serio peligro para la seguridad de toda la plataforma y en forma directa pone en peligro vidas humanas,

ocasiona altos costos de reparación, y algo muy importante, la contaminación al medio ambiente.

Cuando un riser falla, los costos ocasionados son altos porque contemplan conceptos de indemnización, reparación de estructuras y equipos, producción diferida (dinero costo de producto derramado, etc. Y los elevados costos no cuantitativos monetariamente correspondientes al deterioro ecológico en mares y playas.

Para dar una idea aproximada de lo anteriormente expuesto, supongamos que un riser falla de manera súbita, y que por él se transportaban 40,000 barriles diarios; si la operación de reparación se realiza en un total de 7 días y que el valor del producto sea del orden de 18 dólares el barril*. El concepto de producción diferida ascendería a un total de 4.6 millones de dólares. Si además consideramos el importe de alquiler del barco requerido durante los siete días que dura la reparación, y el costo por concepto de material, la suma de dinero antes mencionada casi se duplica.

* Precio del petróleo en México en el año de 1988.

3.2 Corrosión asistida por esfuerzos mecánicos cíclicos.

En muchas aplicaciones ingenieriles se utilizan metales en estructuras y componentes que se encuentran sometidos a la acción de cargas oscilantes y expuestos en un medio agresivo. La acción combinada de las cargas oscilantes y el medio agresivo se traduce en una reducción importante de la resistencia a la fatiga que se obtiene cuando la oscilación de cargas sucede en un ambiente inerte¹³⁻¹⁶. El efecto combinado de la oscilación de cargas sobre un elemento metálico inmerso en un medio agresivo se conoce con el nombre de corrosión-fatiga y en la mayor parte de las ocasiones su efecto es más agudo que el que cabría esperar de una simple suma de la corrosión y de la fatiga actuando sobre el metal.

- La corrosión - fatiga de metales y aleaciones tiene gran importancia en numerosas aplicaciones de las distintas ramas de la ingeniería, esto es, estructuras y

componentes metálicos que están en contacto directo con el ambiente, cualquiera que este sea por ejemplo: las plataformas marinas, barcos, puentes, redes de distribución de combustibles y de agua, recipientes a presión etc., estadísticas a nivel mundial⁸ muestran que la corrosión-fatiga es la principal causa de fallas en reactores, ductos, y depósitos a presión.

El problema principal que presenta el fenómeno de corrosión-fatiga, es la no existencia de un sistema metal-medio agresivo específico como es característico de la corrosión bajo tensión. En principio cualquier metal o material puede ser susceptible a la corrosión-fatiga en cualquier medio agresivo. Lo anterior provoca que el estudio de este fenómeno para un sistema específico sea muy laborioso. No obstante el poco tiempo de investigación dedicado a este fenómeno, en la actualidad se dispone ya de numerosos datos que llenan volúmenes completos¹¹, con el comportamiento frente a la corrosión-fatiga de la mayoría de los metales y aleaciones utilizadas en los diferentes ámbitos ingenieriles. La mayoría de datos¹⁵⁻¹⁷ hacen referencia al comportamiento en agua de mar, natural o artificial, o en soluciones acuosas al 3% de NaCl que la aproximan, dado el gran interés que el fenómeno de la corrosión-fatiga presenta para todas las estructuras y equipos que hayan de soportar en un momento dado de su vida de servicio cargas oscilantes en ambiente marino.

Dada la imposibilidad material de recoger aquí toda la información existente sobre el tema, se da únicamente los aspectos generales del fenómeno.

3.2.1 Mecánica de fractura aplicada al fenómeno de corrosión fatiga.

El tratamiento clásico de la fatiga y consecuentemente de la corrosión-fatiga se basa en la obtención de las denominadas curvas S-N, es decir, intervalo de tensiones aplicado versus el número de ciclos hasta rotura del material estudiado.

En la figura 3.2 se presentan algunos ejemplos de este tipo de curvas^{11,13}, de entre los numerosos existentes. Como se observa, la reducción en el número de ciclos de carga para un intervalo de tensiones dado al sumergir el material en un ambiente agresivo es muy importante. También se observa que el límite de fatiga se reduce notablemente y en algunos casos puede llegar a ser un valor despreciable.

La corrosión-fatiga es un proceso de agrietamiento retardado en el cual el cuerpo sometido a cargas fluctuantes desarrolla una grieta que crece paulatinamente hasta alcanzar su tamaño crítico. La fatiga ocurre en tres etapas: Etapa 1 o de nucleación y crecimiento lento; Etapa 2 o de propagación estable y Etapa 3 o de falla final.

El problema del tratamiento clásico es que no separa los fenómenos distintos que tienen lugar durante el proceso total de fractura por corrosión fatiga: la iniciación de la fisura y la propagación de la misma hasta alcanzar un tamaño crítico que origina la fractura. Al no separar estos dos fenómenos no se puede tener presente la posibilidad de existencia de defectos o concentradores de tensión en la estructura que reducirán considerablemente los tiempos de iniciación y en consecuencia la vida promedi del material predicha a partir de las curvas S-N. Por otro lado, la propia dispersión del estado superficial inicial en las probetas que se ensayen se traduce en una gran dispersión en los tiempos de iniciación, por lo que la elaboración de curvas S-N exige un número elevado de ensayos, para poder utilizar técnicas estadísticas.

Desde los años 40 vienen sucediendo desastres en estructuras bien proyectadas de acuerdo con el procedimiento clásico de la elasticidad. Ello ha originado el desarrollo de la Mecánica de Fractura¹⁹⁻²¹, para el cálculo de estructuras metálicas en las que puede haber defectos o concentradores de tensiones. En las últimas décadas el desarrollo de la Mecánica de Fractura ha sido muy importante y existe ya un acuerdo casi general de que fenómenos como la fatiga, la corrosión bajo

tensión o la corrosión-fatiga deben estudiarse con las herramientas de cálculo de la misma.

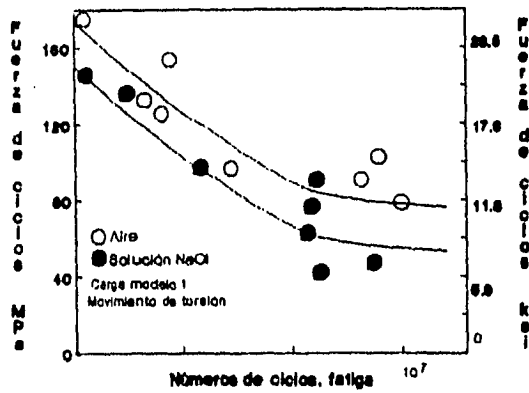
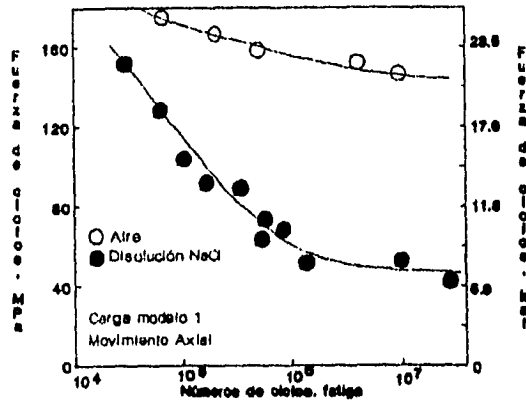


Figura 3.2. Efecto de un medio agresivo en el tiempo de vida de un material sometido a condiciones de fatiga.*

*De referencias 11 y 13

La cantidad de extensión de la grieta por cada ciclo depende de la magnitud de los esfuerzos en la punta de la grieta, lo cual es descrito por K , que es el parámetro fundamental en la mecánica de fractura lineal-elástica, es el factor de intensidad de esfuerzos:

$$K_I = \beta \sigma \sqrt{a} \quad (3.2.1.1)$$

donde σ es la tensión que actúa sobre la sección, a es la profundidad de la grieta y β es un factor de correlación que depende de la geometría del problema.

Durante un ciclo de carga K varía sobre un intervalo ΔK , definido como:

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (3.2.1.2)$$

Donde:

$$\Delta K = \beta(\Delta\sigma)\sqrt{\pi\chi a} \quad (3.2.1.3)$$

El ciclo de carga queda completamente definido con la relación $R = K_{\min} / K_{\max}$. Durante la etapa 1, la grieta es iniciada generalmente en un concentrador de esfuerzos, el cual en forma genérica es una entalladura de radio r . Se ha encontrado que la relación $\Delta K / \sqrt{r}$ controla el número de ciclos de iniciación.

Una observación experimental interesante es que ΔK tiene un límite, debajo del cual no se forman grietas y por lo tanto la vida de fatiga del componente es infinita. Esta ΔK_{\lim} está relacionada con el esfuerzo de cedencia y con la raíz del radio del concentrador de esfuerzos.

La etapa 2, es la de mayor interés en ingeniería ya que durante esta transcurre aproximadamente el 90% de la vida de un componente. La cantidad de incremento de la longitud de grieta por ciclo (Δa) depende de ΔK . En una prueba de fatiga bajo $\Delta\sigma$ constante, la velocidad de crecimiento de grieta por ciclo (da/dN) aumenta progresivamente, debido a que ΔK aumenta de acuerdo a la ecuación (3.2.1.3).

Paris fué uno de los primeros investigadores en notar este comportamiento. En una gráfica como la mostrada en la figura 3.2a, Paris encontró tres regiones bien definidas que corresponden a las etapas de crecimiento de la grieta por fatiga y encontró que que el comportamiento sigue la siguiente relación:

$$da/dN = C\Delta K^m \quad (3.2.1.4)$$

Donde C y m son constantes empíricas. El tratamiento de la fatiga basandose en conceptos de mecánica de fractura posee dos grandes ventajas en comparación con el análisis clásico de las curvas S - N (Esfuerzo nominal vs No. de ciclos a falla). La primera es que los datos experimentales no presentan la gran dispersión observada en las curvas S - N (que obliga incluso al tratamiento estadístico de los datos) y la segunda ventaja es que la ecuación 3.2.1.3 puede ser integrada para conocer el número de ciclos a falla, si β , $\Delta\sigma$ y K_{Ic} son conocidos. Partiendo de un tamaño mínimo de grieta detectable a_0 , la integración de la ecuación de Paris es:

$$N = a_0 \int^{a_c} da / (da/dN) \quad (3.2.1.5)$$

Donde a_c es el tamaño crítico de la grieta.

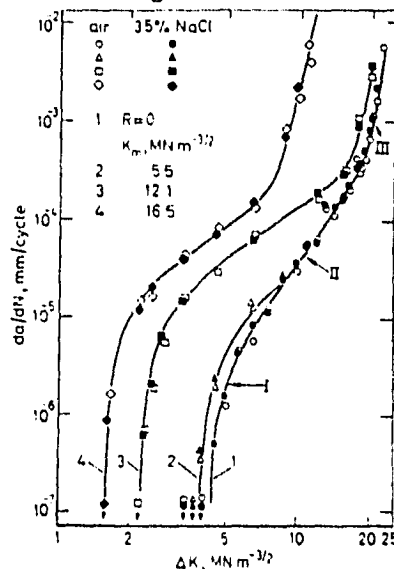


Figura 3.2a. Velocidad de crecimiento de grieta por fatiga.

Aunque inicialmente la superficie del elemento metálico esté perfectamente pulida, la acción combinada del medio agresivo y la tensión oscilante ocasiona al cabo de un número variable de ciclos la aparición de pequeñas fisuras en la superficie. Dependiendo de las condiciones electroquímicas del sistema y de la estructura metalográfica de la aleación, la iniciación puede tener lugar por alguno de los siguientes procesos^{12, 15,16}:

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

b) Disolución preferente de algunas zonas de la superficie, que actúan como ánodos, por ejemplo límites de grano, originando fisura intergranular.

c) Rotura de capa pasiva por la deformación plástica, que expone superficies activas al ataque del medio ambiente y localiza la fisura.

d) Adsorción de elementos que reducen la energía de cohesión, como suele ser el caso del hidrógeno.

El número de ciclos para la iniciación de una fisura depende de la oscilación del factor de intensidad de esfuerzos K_I y del radio del posible defecto superficial y, por tanto, del estado de la superficie del elemento. Dado que este estado es muy variable de una pieza a otra y del elemento estructural a la probeta que se utilice para ensayo, un procedimiento que deja de lado la seguridad consiste simplemente en despreciarlo, admitir que en la estructura siempre existirá alguna pequeña fisura del mayor tamaño que no puedan detectar los medios de inspección, y suponer que esta pequeña fisura puede crecer debido a la oscilación de esfuerzos.

Para valores del factor de intensidad de esfuerzos inferiores al umbral para la corrosión bajo esfuerzo, cabría esperar que la velocidad de propagación no diferiría de la que se obtiene en un medio inerte. Sin embargo, aunque la mayoría de los datos existentes son para K_I menor que el valor para el umbral de corrosión bajo esfuerzo,

la velocidad de propagación para un medio agresivo cualquiera es mayor que para un medio inerte.

3.3 Condiciones de operación de riser's.

Las plataformas marinas surgen como un imperativo ante la creciente demanda de petróleo; Originando así el desarrollo de tecnologías enfocadas a las diferentes etapas involucradas en la extracción del petróleo de los mantos marinos. Las plataformas marinas en las que se realiza este trabajo pueden ser: de perforación, fijas o semifijas, según sea requerido.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran la acción conjunta de los factores mecánicos y químicos, lo cual afecta la vida útil de estas instalaciones.

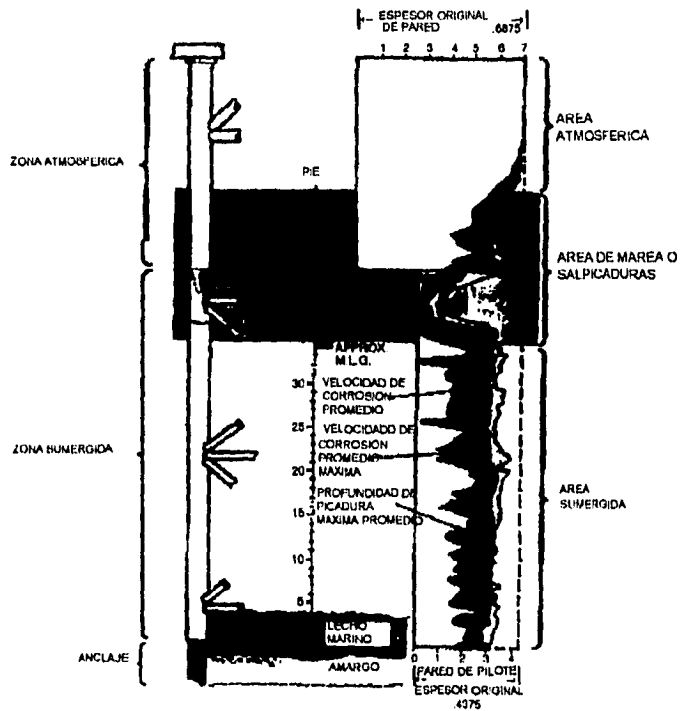


Figura 3.3. Corrosión actual de una plataforma marina en el Golfo de México después de ocho años.

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

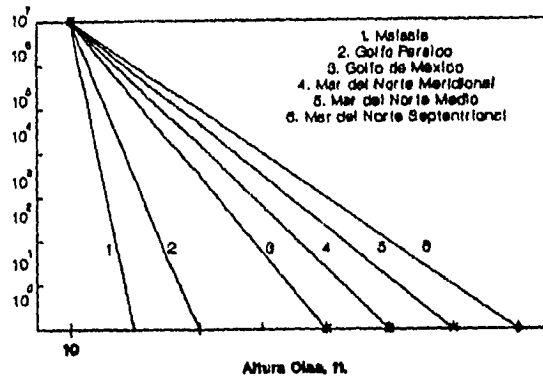


Figura 4. Altura y número de ondas.

Para el diseño de los risers⁸, 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 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3). Las condiciones de fatiga* estarán en función de la altura del oleaje y de la periodicidad con que se presenten las ondas de impacto.

En la bibliografía^{4,5,8} se reportan diversos estudios sobre el proceso de deterioro de instalaciones en zona marina, algunos enfocados desde el punto de vista mecánico y otros desde el de corrosión.

Todos los sistemas de risers en plataformas marinas tienen un límite máximo de condiciones de operación, dada por el sistema de soporte o por el riser mismo. Estos límites deben ser usados como una base para determinar un criterio de seguridad con la intención de realizar maniobras de ajuste de tensiones, remoción del elemento, así como nueva colocación de equipo. Si como en el caso de muchos equipos, la máxima marea a la cual un riser puede trabajar en forma segura es de 30 pies, entonces debe asegurarse la modificación de tensiones para cada elemento, o en el peor de los *

*Apendice A, Cálculo de esfuerzos y frecuencia de carga a partir de la información de tablas 3.3.1-3

casos, la desconexión del riser si se presentan condiciones de oleaje o marea mayores de 30 pies. Esto requiere un pronóstico muy exacto acompañado con una evaluación realista de las condiciones locales reales.

Puesto que muy poca información está disponible, en cuanto a la correlación entre los esfuerzos calculados y los reales, es imposible determinar la validez de cualquier método utilizado para calcular las condiciones y estado de esfuerzos presentes en los diversos equipos y estructuras que constituyen las plataformas marinas.

Críterio 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 3.3.1 Condiciones máximas de altura de onda

Anualización de altura de ola para el criterio de 100 años de tormenta.
Tamaño de olas, ft

Número de olas	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 3.3.2 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

Tabla 3.3.3 Número de ondas y tensiones producidas.

4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS .

Para estudiar el comportamiento de un sistema cabe la posibilidad de fijarse en alguna propiedad representativa de él, que según los casos, podrá ser la temperatura, la presión, el pH, etc., y concretamente, en un metal que se corroe, el potencial de electrodo, ruido electroquímico, ruido acústico, peso de la probeta, volumen de hidrógeno desprendido, etc.

Pero también existe una segunda posibilidad, que es deducir la información a través de la respuesta del sistema a una señal que se le aplica.

Las técnicas electroquímicas se basan en la medición de una señal eléctrica que se genera en el sistema bajo estudio como respuesta a una modificación de éste debido a la aplicación de un estímulo eléctrico proveniente de una fuente externa.

Las mediciones electroquímicas realizadas sobre el sistema de interés se intentan para que proporcionen información acerca de:

a.) La velocidad de corrosión general y la posibilidad de otras formas de ataque que involucren diferentes etapas, mismas que se puedan identificar y separar.

b.) La posibilidad de identificar mecanismos, al analizar el efecto de los diversos parámetros del sistema, como un criterio de diagnóstico. (En el presente trabajo se utiliza el esfuerzo mecánico cíclico sobre el metal estudiado).

La teoría del potencial mixto forma la base para dos de los métodos electroquímicos para determinar velocidades de corrosión. Estos son extrapolación de Tafel y la técnica de resistencia a la polarización lineal. Estos dos métodos son brevemente descritos en seguida; información adicional está contenida en las referencias 12,13 y 14 que aparecen en la bibliografía.

4.1 Método de extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel fue usado por Wagner y Traud²³ para verificar la teoría del potencial mixto. Esta técnica usa datos obtenidos a partir de mediciones de polarización anódica y catódica. Los datos de la polarización catódica son preferidos, debido a que éstos son fáciles de medir experimentalmente. Un diagrama esquemático para la realización de una polarización catódica se muestra en la figura 4.1. La muestra de metal es denominada electrodo de trabajo, y la corriente catódica o el sobrepotencial catódico es generado, o suministrado al cerrarse el circuito eléctrico con un electrodo auxiliar compuesto de algún material inerte como el Pt o el grafito, el cual se encuentra inmerso en la solución electrolítica al igual que el electrodo de trabajo. La corriente eléctrica es medida por medio de un Amperímetro A, y el potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia.

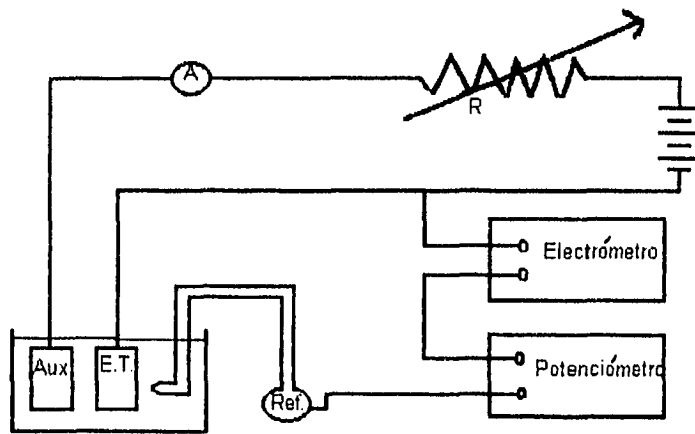


Fig. 4.1 Circuito eléctrico para mediciones de polarización.

Consideremos ahora los resultados obtenidos durante la polarización catódica de un metal M inmerso en una solución ácida deaireada. Previamente a la aplicación de sobrepotenciales catódicos, el voltmetro indica el potencial de corrosión del espécimen con respecto al electrodo de referencia. Si el logaritmo base 10 de la corriente se grafica en función del sobrepotencial, una gráfica similar a la que se muestra en la figura 4.2 es obtenida. La curva de polarización obtenida está indicada por puntos unidos con una línea. La curva es no lineal a bajos sobrepotenciales, pero para sobrepotenciales mayores, ésta se torna lineal en una gráfica semilogarítmica. La corriente eléctrica provocada en el sistema es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación o disolución.

Apoyándonos en la ecuación:

$$i(\text{catódica}) = i_{\text{red}} - i_{\text{oxid}}$$

y en la figura 4.2, se aprecia que a relativamente grandes sobrepotenciales catódicos, la corriente obtenida se va aproximando a una corriente catódica total real, puesto que el otro proceso (anódico), se torna despreciable; es lo que se conoce como aproximación de alto campo.

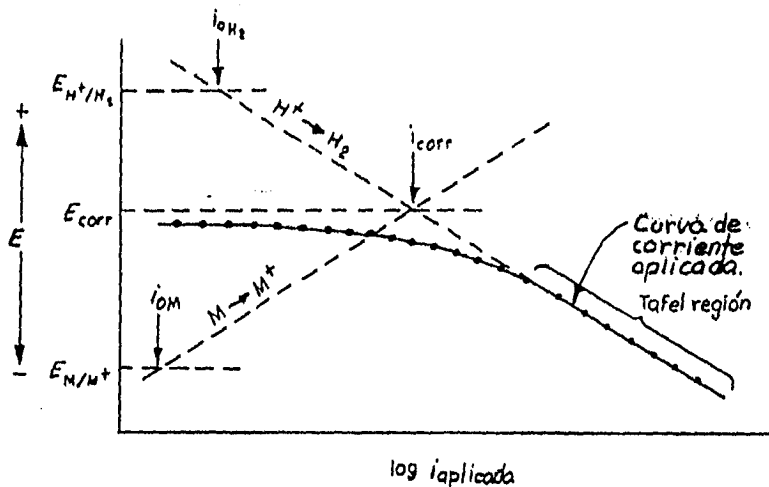


Fig. 4.2 Curva de polarización de un metal que se corroe mostrando la extrapolación de Tafel.

En la práctica real, una curva de polarización presenta el comportamiento lineal en un gráfico semilogarítmico aproximadamente a 120 mV más activo que el potencial de corrosión. Esta región de linealidad es referida como la Región de Tafel. En la figura 4.2 las curvas de polarización totales anódica y catódica correspondientes a la generación de hidrógeno y la disolución del metal están superpuestas con líneas discontinuas. Como puede verse, a relativamente altos sobrepotenciales catódicos, la densidad de corriente obtenida y la correspondiente a la de la evolución de hidrógeno tienden a ser prácticamente la misma. Para determinar la velocidad de corrosión a partir de las mediciones de polarización, la región de Tafel se extrapola al potencial de corrosión. Al potencial de corrosión, la velocidad de evolución de hidrógeno es igual a la velocidad de disolución del metal, y este punto corresponde a la velocidad de corrosión del sistema expresado en términos de densidad de corriente.

Bajo condiciones ideales, la exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o mayor que la de los métodos convencionales de pérdida de peso²². Con esta

técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas, y puede ser usado para monitoreo continuo de la velocidad de corrosión de un sistema

Aunque la técnica se realiza rápidamente y con gran exactitud, existen numerosas restricciones que deben de considerarse antes de que este método pueda ser usado satisfactoriamente. Para asegurar una exactitud razonable, la región de Tafel deberá extenderse al menos una década en la gráfica semilogarítmica. En muchos sistemas esto no puede lograrse debido a interferencias por efectos de polarización por concentración, fenómenos de transporte de masa, y otros efectos externos. Además, el método puede ser aplicado sólo a sistemas que presentan un sólo proceso de reducción, puesto que la región de Tafel es distorsionada si más de un proceso de reducción está presente. En suma, el método de extrapolación de Tafel es muy útil y puede ser usado en ciertas circunstancias para medir velocidades de corrosión rápidamente.

4.2 Método de Polarización Lineal.

Las desventajas del método de extrapolación de Tafel pueden ser minimizadas en gran medida usando un análisis de polarización lineal²². Al rededor de los 10 mV más noble o más activo que el potencial de corrosión, se observa que el potencial aplicado tiene una relación lineal con la salida de densidad de corriente del sistema. Lo anterior se ilustra en la figura 4.3. En esta figura, el potencial de corrosión es usado como un sobrepotencial de referencia y una gráfica de sobrepotencial versus densidad de corriente anódica y catódica se muestra en una escala lineal. Esta gráfica representa los primeros 20 mV de polarización de la curva mostrada en la figura 4.2. La pendiente de esta curva de polarización lineal está relacionada con los parámetros cinéticos del sistema de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta E_{apl}}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2.303 (i_{corr}) (\beta_a + \beta_b)} \quad (4.1)$$

donde β_a y β_b son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica respectivamente. El término $\Delta E / \Delta i$ está dado en Ohms: (Volts/ Ampere).

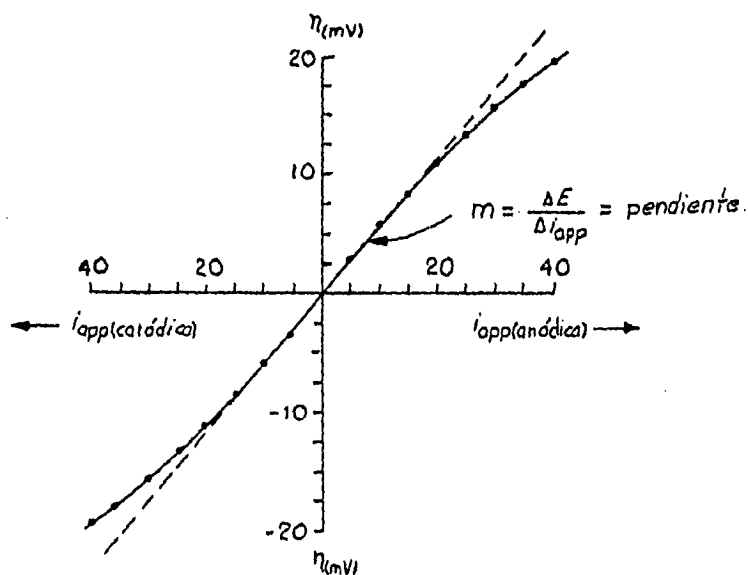


Figura 4.3. Curva de polarización lineal

Si los valores de beta de las reacciones son conocidos, la velocidad de corrosión puede ser calculada por sustitución en la ecuación 4.1.

La pendiente de una curva de polarización lineal $\Delta E / \Delta i$ está controlada mayormente por i_{corr} y es relativamente insensible a los cambios en los valores de las pendientes de Tafel como lo muestra la ecuación 4.1. Por tanto, es posible formular

una aproximación razonablemente exacta de la ecuación 4.1 . Asumiendo que los valores de la beta anódica y catódica son de 0.120 Volts y que representan el promedio de todos los sistemas de corrosión, la ecuación 4.1 se reduce a :

$$\Delta E / \Delta i = 0.026 / i_{\text{corr}} \quad (4.2)$$

La ecuación 4.2 puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión de un sistema sin el conocimiento de los parámetros cinéticos de electrodo. Este método puede ser aplicado a sistemas con reacciones de reducción controladas por activación o difusión, y proporciona velocidades de corrosión que varían no más de un factor de 3 respecto a la velocidad real. Aunque la exactitud de esta aproximación puede no ser siempre suficiente, la ecuación 4.2 proporciona la única base para la rápida medición de velocidad de corrosión o cambios en esta velocidad.

Las ventajas de mediciones electroquímicas para determinar velocidades de corrosión, en particular del método de polarización lineal, son las siguientes²³:

1. Permiten la medición rápida de la velocidad de corrosión y pueden ser usadas para monitorear ésta en diversas corrientes de proceso.
2. Estas técnicas pueden ser usadas para medir con exactitud velocidades de corrosión muy bajas (menores a 0.1 mpy), las cuales son difíciles de determinar con las técnicas convencionales de pérdida de peso y análisis químico. La medición de velocidades de corrosión bajas es especialmente importante en la industria nuclear, farmacéutica y de alimentos, en las cuales trazas de impurezas y contaminantes representan un grave problema.

4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

4.3.1 Experimentación básica en Espectroscopía de I. E.

Como se mencionó anteriormente, la corrosión de los metales es un fenómeno electroquímico. Puesto que los métodos no electroquímicos (gravimétricos) miden directamente la velocidad del proceso de corrosión, esta evaluación está basada en cierto número de hipótesis. Es por esto que, un conocimiento de los mecanismos del proceso de corrosión es frecuentemente de primera necesidad para verificar la validez de las hipótesis adoptadas³¹.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS en lo sucesivo, de su nombre en inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy), ha sido frecuentemente aplicada a sistemas que se corroen, en un esfuerzo por determinar el mecanismo de los procesos de corrosión, especialmente la naturaleza de la etapa controlante de la rapidez del proceso, así como de medir la velocidad de corrosión considerando a ésta como un proceso de ataque general o ataque localizado^{26,27}. Las ventajas de la técnica de EIS, son principalmente la precisión con la cual una pequeña perturbación de onda senoidal puede ser medida en un ambiente por sí mismo ruidoso eléctricamente (celda electroquímica).

El fundamento general de la técnica de EIS, es aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) al sistema electroquímico estudiado y observar la respuesta (voltaje o corriente resultante). Virtualmente siempre se asume que las propiedades del sistema electrodo-electrolito son invariantes respecto al tiempo, y esto es precisamente uno de los propósitos básicos de la espectroscopía de impedancia para determinar sus propiedades e interrelaciones, así como la dependencia que el sistema bajo estudio guarda con las variables controlables como son: temperatura, PO_2 , presión hidrostática aplicada y el voltaje o corriente estáticos aplicados.

Una multitud de procesos microscópicos fundamentales toman lugar en todo el sistema electroquímico cuando éste es eléctricamente estimulado y, de acuerdo a esto se provoca una respuesta eléctrica global. Dichos procesos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos, la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito hacia o desde las especies atómicas cargadas o sin carga, las cuales se originan a partir de los materiales de la celda y su ambiente circundante (reacciones de oxidación y reducción), y el flujo de átomos cargados o aglomeraciones de átomos vía defectos en el electrolito.

De los diferentes tipos de estímulos eléctricos usados en los estudios de impedancia, el más común y que es utilizado en este trabajo consiste en medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia por la aplicación de un voltaje a una frecuencia en la interfase, y medir el cambio de ángulo fase y la amplitud, o las partes real e imaginaria de la corriente resultante a esta frecuencia.

Cualquier propiedad intrínseca que influya la conductividad de un sistema electrodo- electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo puede ser estudiado utilizando EIS^{32,33}. Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías: a) Aquellos asociados sólo al material mismo, tales como la conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de las especies cargadas; y b) Aquellas concernientes a la interfase electrodo-electrolito, tales como la adsorción, constantes de rapidez de reacción, capacitancia de la región interfacial, y coeficientes de difusión de especies reaccionantes así como de especies neutras en el electrolito mismo.

4.3.2 Respuesta a una pequeña señal de estímulo en el dominio de la frecuencia.

Una señal monocromática

$$V(t) = V_m \text{Sen}(\omega t)$$

involucrando la frecuencia única,

$$f = \omega/2\pi$$

es aplicada a la celda y la corriente en estado estable resultante

$$i(t) = I_m \text{Sen}(\omega t + \theta)$$

es medida.

Aquí θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente; este se hace cero para comportamiento puramente resistivo. Se puede definir ahora la impedancia convencional:

$$Z(\omega) = V(t) / i(t).$$

Su magnitud o módulo es:

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m$$

y su ángulo de fase es:

$$\theta(\omega).$$

La impedancia es un concepto más general que el de resistencia debido a que la primera toma diferencias de ángulo de fase en consideración, y se ha convertido en un concepto fundamental en la teoría electromagnética. La Espectroscopía de Impedancia es por tanto justamente una rama específica de las mediciones eléctricas.

La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema ortogonal de ejes, puede ser expresado por el vector suma de los componentes a y b , a lo largo de los ejes, esto es, por el número complejo $Z = a + bj$.

El número imaginario j es igual a $\sqrt{-1} = \text{Exp}(j\pi/2)$, e indica una rotación en sentido inverso a las manecillas del reloj por $\pi/2$ relativo al eje x . Por lo tanto, la parte real de Z , a , está a lo largo del eje x , y la parte imaginaria b , está a lo largo del eje y . Una impedancia $Z(\omega) = Z' + jZ''$, como toda cantidad vectorial puede ser graficada en el

plano de coordenadas polares o rectangulares, como se muestra en la figura 4.4. Aquí los valores de las dos coordenadas rectangulares son claramente:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{y}$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin \theta$$

con el ángulo de fase:

$$\theta = \tan^{-1} (Z''/Z')$$

y el módulo:

$$|Z| = ((Z')^2 + (Z'')^2)^{1/2}$$

Esto define el diagrama de Argand²⁶ o plano complejo, ampliamente utilizado en análisis matemático e ingeniería eléctrica.

En forma polar, Z puede ser escrita ahora como $Z(\omega) = |Z| \text{Exp}(j\theta)$, la cual puede ser convertida a la forma rectangular por medio del uso de la relación de Euler:

$$\text{Exp}(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta).$$

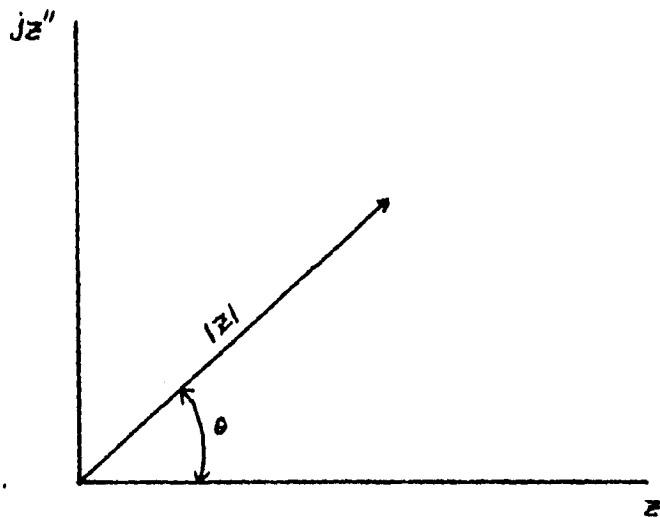


Figura 4.4 . Representación vectorial de la impedancia

Se puede notar que las variaciones con el tiempo, que originalmente se presentaban para el voltaje aplicado y para la corriente resultante, han desaparecido, y la impedancia es invariante con el tiempo.

Puesto que la impedancia puede expresarse como $Z = Z' + jZ''$, y que ésta cuantifica las contribuciones de los elementos resistivos:

reactancia capacitiva $X_C = 1/j\omega C$

reactancia inductiva $X_L = j\omega L$

resistencia R

donde ω es la frecuencia angular, ($\omega = 2\pi f$, f en Hz), R es la resistencia, C la capacitancia, y L la inductancia, por tanto la impedancia contiene a ω como variable. Por lo tanto la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia representando la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos varía conforme varía ω .

4.3.3 Concepto de circuito equivalente.

Con la intención de apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia, es conveniente y como una buena aproximación, considerar a un circuito equivalente hipotético^{28,31}: una combinación de elementos de circuito que se comportan de una manera similar a como lo hace un electrodo que se corroe. El circuito equivalente propuesto por Randles^{26,30} (figura 4.5), se ha establecido como de gran aplicación a muchos sistemas electroquímicos.

La resistencia $R\Omega$ representa a la solución electrolítica y a la capa de productos de corrosión; La combinación en paralelo del resistor R_t y el capacitor C_{dl} , representa a la interfase corroyéndose. C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica resultante de los iones adsorbidos y de las moléculas de agua, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga.

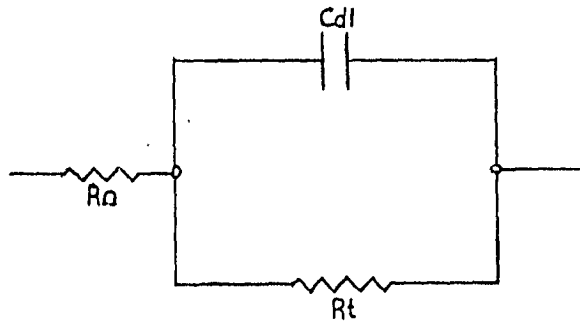


Figura 4.5. Circuito equivalente de Randles.

.. Esta última cantidad determina la rapidez de la reacción de corrosión y es una medida de la velocidad de transferencia de electrones a través de la interfase. En una reacción electroquímica de corrosión controlada por activación, ésta es la cantidad medida por la técnica de resistencia a la polarización lineal, R_t es entonces equivalente a R_p , la resistencia de polarización lineal²⁶.

En la práctica R_t y C_{dl} son elementos no lineales, su valor numérico depende de la magnitud del voltaje aplicado. Esta dificultad puede ser solventada si consideramos la respuesta de la celda a un voltaje senoidal aplicado a una sólo frecuencia, ω , y una pequeña amplitud para que la no linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable. Esto es análogo al uso de 10-20 mV DC en la perturbación utilizada en la técnica de polarización lineal.

El comportamiento del circuito equivalente, en términos de un diagrama de Nyquist, se muestra en la figura 4.6.

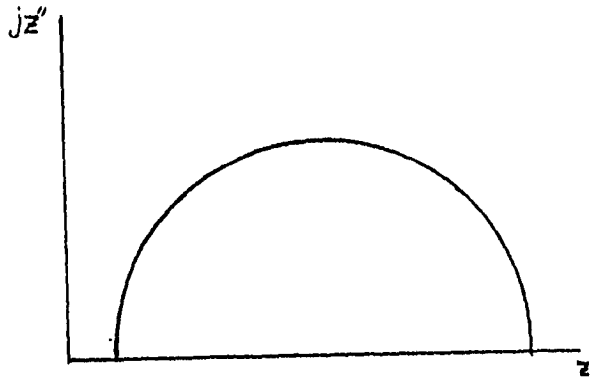


Figura 4.6. Diagrama de impedancia para el c. e. de Randles.

El eje horizontal (abscisas) representa la parte real de la impedancia de la celda, el componente resistivo, y el eje vertical (ordenadas) representa al componente imaginario, por ejemplo, reactancia capacitiva o inductiva. A altas frecuencias, típicamente mayores a 10 kHz, el capacitor C_{dl} conduce la corriente fácilmente, y por tanto en realidad hace despreciable la presencia de R_t ; sólo el efecto de la resistencia del electrolito R_{Ω} permanece¹⁶. Este punto marca la intersección del lado izquierdo del diagrama con el eje real. Conforme la frecuencia disminuye, C_{dl} conduce cada vez menos, y la respuesta sigue una trayectoria semicircular. A bajas frecuencias, por ejemplo, a frecuencia cero o aproximándonos al límite de corriente directa, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda es entonces la suma de R_{Ω} y R_t ; Esto corresponde a la intersección del lado derecho del diagrama con el eje real.

En la práctica la situación anterior, donde la velocidad del proceso de corrosión es controlada puramente por activación raramente ocurre, y complicaciones debidas a efectos de concentración (difusión)^{27,31} están usualmente presentes. Para tomar en cuenta estos efectos, es necesario incluir un elemento de circuito adicional, la impedancia de Warburg "W", en serie con R_t , como se muestra en la figura 4.7. Este

elemento, el Warburg, describe la impedancia del proceso relacionada con gradientes de concentración (difusión). La impedancia de Warburg tiene la forma de número complejo:

$$w = \sigma / \sqrt{\omega} - j \sigma / \sqrt{\omega}$$

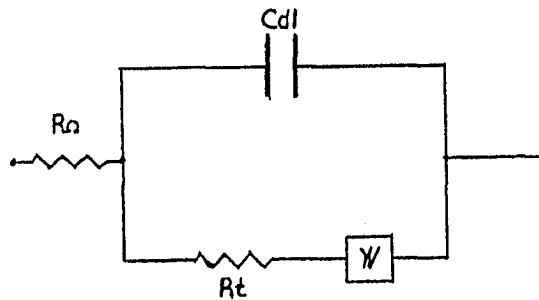


Figura 4.7. Circuito eléctrico equivalente de Randles que incluye un W.

La última ecuación implica que a cualquier frecuencia ω , la parte real e imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a $1/\sqrt{\omega}$, siendo σ el coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist o gráfico de plano complejo, esta impedancia está representada por una línea recta a 45° de los ejes (figura 4.8). A altas frecuencias el término $1/\sqrt{\omega}$, es pequeño, puesto que la impedancia de Warburg describe procesos de transferencia de masa, involucrando difusión; consecuentemente su efecto sólo es observado a bajas frecuencias. La respuesta

completa, como se muestra en la figura 4.9, del circuito eléctrico equivalente de Randles es una combinación de las figuras 4.6 y 4.8.

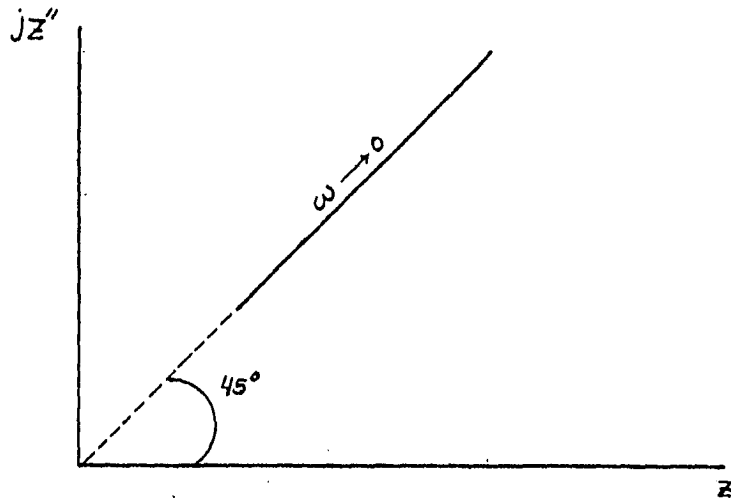


Figura 4.8. Impedancia de Warburg

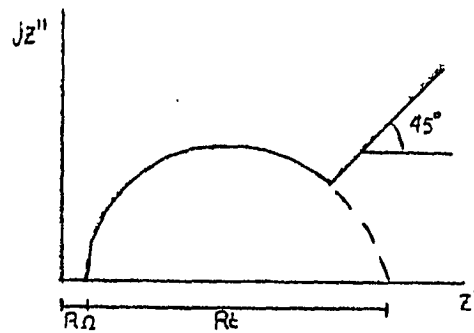


Figura 4.9. Respuesta completa del c.e. de Randles

4.3.4 Respuesta de frecuencia (Diagramas de Impedancia).

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia para cada una de las frecuencias seleccionadas dentro de ese intervalo.

Las representaciones más usuales de las respuestas de frecuencia para un sistema físico son²⁶:

1. Diagrama de Nyquist.

Son en general curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos, que representan la variación de las partes real e imaginaria de la impedancia con respecto al cambio de frecuencia que se aplica al sistema. En la mayoría de los casos es necesario utilizar un intervalo muy amplio de frecuencias para observar el semicírculo completo.

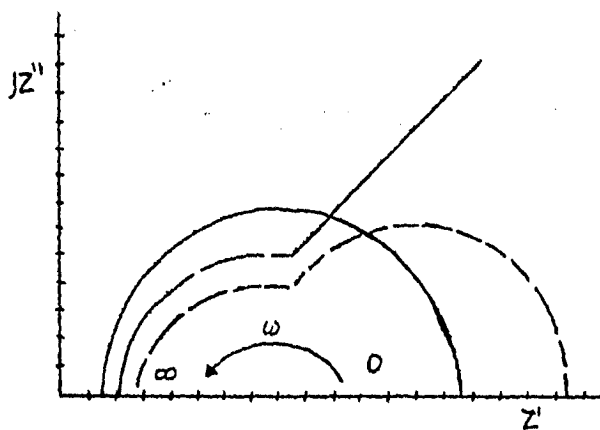


Figura 4.10. Aspecto de los diagramas de Nyquist más comunes.

2. Diagrama de Bode.

Estos diagramas son la representación de la variación de la impedancia con respecto a la frecuencia, graficada en el plano log-log. Los capacitores presentes provocan la aparición de pendientes negativas en el gráfico, mientras que si existen inductores, estos provocan pendientes positivas. Las resistencias se manifiestan como mesetas horizontales. Estos diagramas en general presentan forma de S invertida cuando no se encuentran inductancias en el circuito.

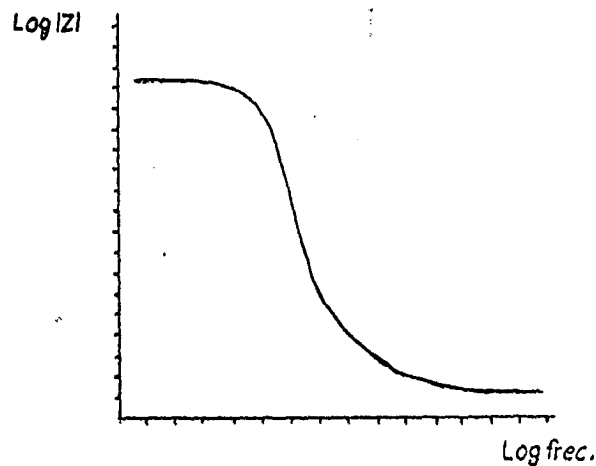


Figura 4.11. Forma de un diagrama de Bode para un circuito RC.

3. Diagrama de Fase.

Este diagrama representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos. Este diagrama es el menos utilizado.

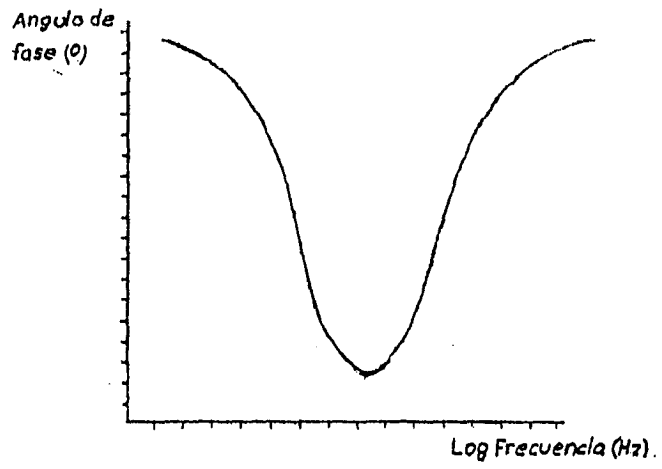


Figura 4.11. Diagrama de fase para un circuito RC.

5. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL SISTEMA HIDRAULICO PARA IMPONER ESFUERZOS MECANICOS CICLICOS.

Como se ha señalado al principio, la intención de simular físicamente las condiciones de esfuerzos mecánicos cíclicos en un medio agresivo, a las que está sometido el sistema bajo estudio en condiciones reales de servicio, se ha hecho necesario el diseño, construcción y puesta en operación de un equipo que permita imponer un esfuerzo mecánico cíclico a una probeta inmersa en el medio corrosivo, al mismo tiempo que se aplican a ésta las diversas técnicas electroquímicas seleccionadas para realizar el seguimiento del deterioro del material. A continuación se describe con detalle cada parte de este equipo.

5.1 Soporte de las probetas.

Este consiste de una base metálica firme que descansa sobre el piso, su altura desde el piso hasta la parte superior es de 1.20 m.

Sobre esta base, se encuentran empotradas dos secciones de riel que funcionan como puntos de apoyo para fijar en estos a las probetas, lo cual se realiza colocando uno de los extremos de la probeta sobre la superficie plana de cada sección de riel ayudado por tornillos y tuercas los cuales una vez apretados mantienen a la probeta inmóvil. La figura 5.1 muestra un esquema del soporte.

Cabe mencionar que el sistema completo de soporte de las probetas se construyó utilizando material en desuso el cual solamente fue adaptado, esto trajo como consecuencia un costo muy bajo en la construcción de esta parte del equipo.

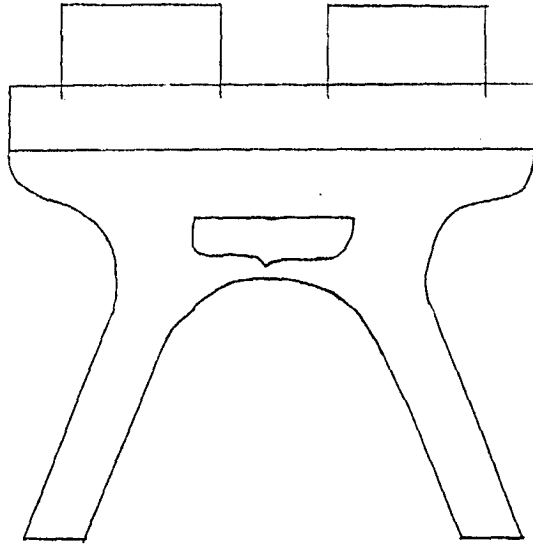


Figura 5.1. Soporte de las probetas

5.2 Sistema de suministro de agua.

Un depósito que se encuentra a 1.5 m por encima de la parte superior de la base metálica, suministra agua constantemente a una serie de garrafones colocados cada uno en el extremo libre de cada una de las probetas que conforman la serie de ensayos que se pueden realizar simultáneamente.

El depósito cuenta con una serie de salidas con un diámetro de 1 pulgada en su parte inferior, en cada una de estas salidas se encuentra colocada una válvula de globo para controlar el flujo de agua y consecuentemente la rapidez con la que se llenan los garrafones. El material utilizado para construir las ramificaciones

correspondientes a cada salida del depósito es PVC, mientras que el depósito que tiene una capacidad de 40 litros es de plástico reforzado.

El suministro de agua al depósito se realiza con la ayuda de una bomba del tipo sumergible la cual proporciona un gasto de 16 gpm, lo cual permite que el depósito esté a su máximo nivel de llenado, y para evitar derramamiento de agua, el depósito cuenta con un sifón lateral de seguridad que conduce el agua de exceso hasta un depósito inferior que se encuentra sobre el piso, mismo que recibe el agua que proviene de cada garrafón, y que es desde donde la bomba suministra el agua. La figura 5.2 muestra un esquema del sistema de suministro de agua.

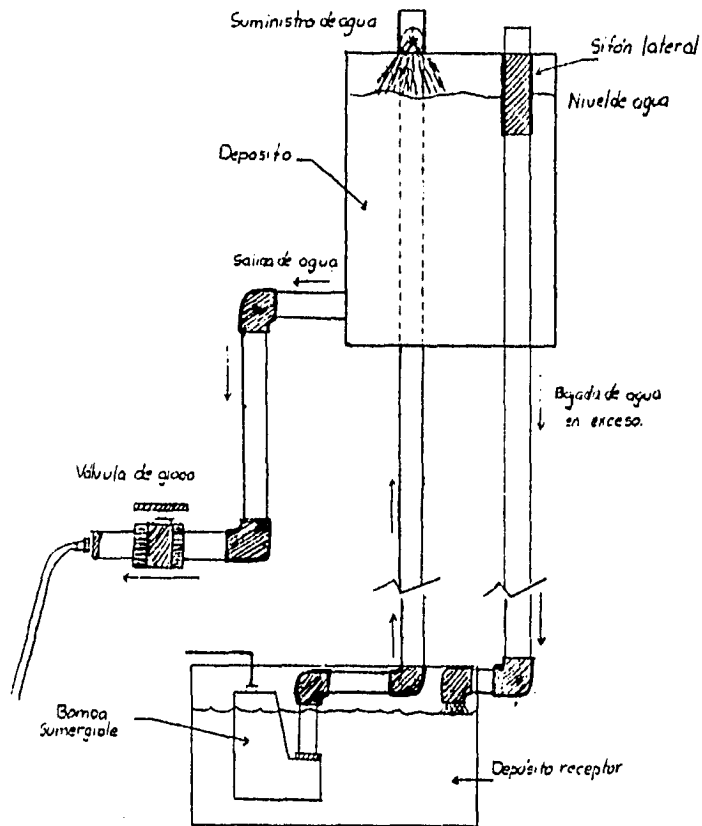


Figura 5.2. Sistema de suministro de agua.

5.3 Mecanismo de carga y descarga.

Cada una de los garrafones que se encuentran en el extremo libre de las probetas, son los que al llenarse de agua , y luego vaciándose por sifoneo, proporcionan a la sección muescada de la probeta, el esfuerzo mecánico cíclico, el cual puede ser de diferente magnitud para cada probeta, efecto que se logra variando el nivel máximo de llenado de cada garrafón, aparte de que se pueden manejar del mismo modo diferentes amplitudes de carga por utilizar a su vez diferentes precargas según se requiera.

Quando en el garrafón se alcanza el nivel de agua previamente establecido (esfuerzo aplicado), el sistema de evacuación de agua por sifoneo que posee cada garrafón comienza a trabajar hasta que sólo queda en el garrafón la cantidad de agua requerida para mantener la precarga sobre la probeta. La rapidez con que se vacían los garrafones está en función del número y diámetro de los tubos de vidrio del sifón. El llenado del garrafón, o sea, la aplicación del esfuerzo, será siempre más lenta que la relajación del esfuerzo, o sea, la evacuación del agua.

Con este equipo se intenta aplicar un estado de esfuerzos cíclicos a cada probeta, como el que a continuación se representa en el gráfico de la figura 5.3 σ (esfuerzo) vs t (tiempo).

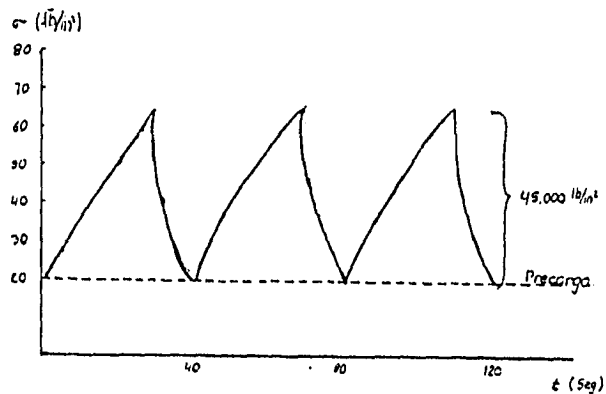


Figura 5.3. Curvas σ vs tiempo

La figura 5.4 muestra un esquema del equipo completo. Con este sistema se puede trabajar a frecuencias de carga y descarga de hasta 0.1 Hz como la más rápida y de 1 e ^{-6} Hz como la más lenta.

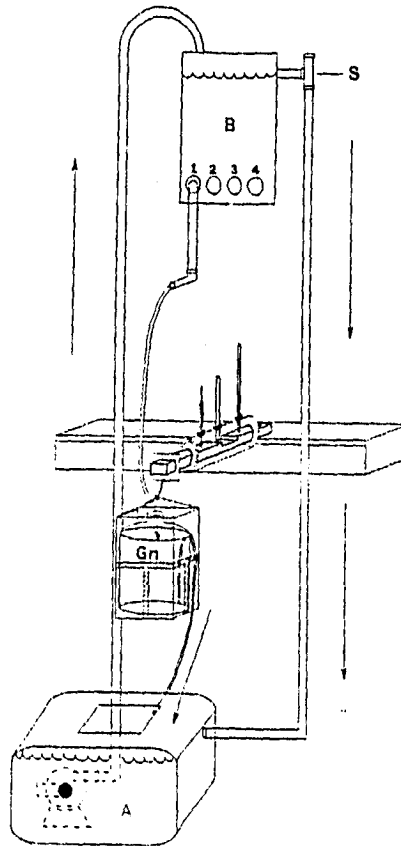
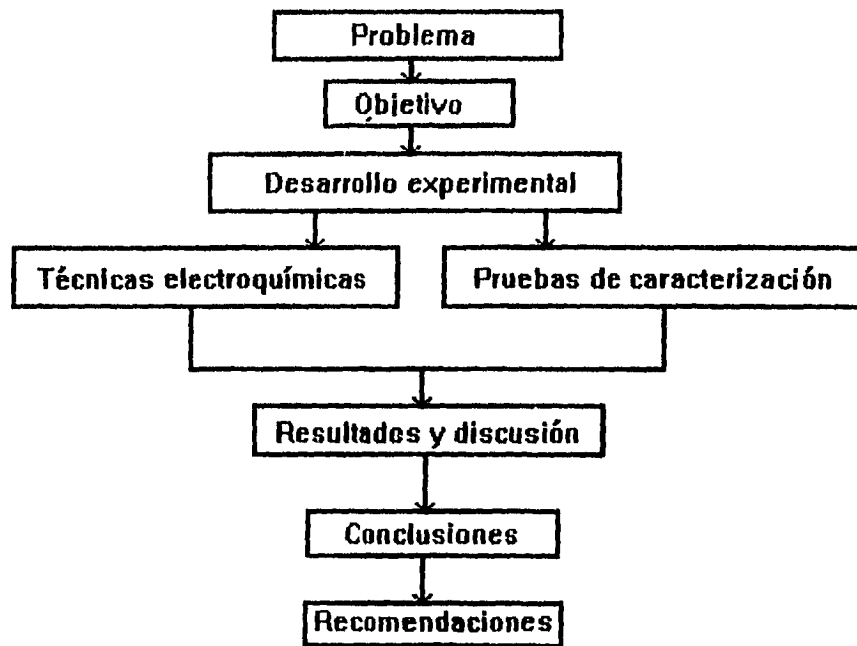


Figura 19. Esquema del equipo prototipo completo.



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 Planteamiento experimental.

De las diferentes variables que afectan el proceso de deterioro de los componentes de plataformas marinas en condiciones reales de operación, para el presente trabajo se han seleccionado las siguientes para realizar el estudio, siendo estas variables las que se podían manejar satisfactoriamente en el laboratorio.

6.1.1 Salinidad.

Para el estudio del sistema utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se utilizó una salinidad de 3.5 g/lt, esto como consecuencia de que los resultados obtenidos en un trabajo anterior¹, permiten suponer que la salinidad no es una variable que afecte la velocidad de corrosión de este sistema en el intervalo de composición que se maneja (3.2 g/lt y 3.8 g/lt de sales disueltas).

6.1.2 Temperatura.

En la literatura² se reportan temperaturas máximas de 32°C y mínima de 12°C para la Sonda de Campeche. Fue seleccionada la temperatura de 25°C que es la temperatura que se puede controlar más fácilmente, además que se observó¹ también que en ese intervalo de temperaturas, esta variable influye muy poco en la velocidad de corrosión.

6.1.3 Esfuerzos mecánicos.

La altura que llegan a alcanzar las olas en la zona donde se ubican las plataformas es de aproximadamente 4.0 ft, altura que varía durante el día, y con mayor

intensidad, durante las diferentes estaciones del año. El criterio de 100 años de tormenta, fija valores de tensión aplicada sobre las estructuras como una función de la altura de la ola. Utilizando la información de las tablas mostradas en el capítulo 3, se ubica que una onda de 14 pies de altura genera una tensión aplicada a las estructuras de 11 KSI, para la zona del Golfo de México.

Debido a que se intenta estudiar el posible efecto detrimental, que sobre la velocidad de deterioro del metal por corrosión tienen los esfuerzos mecánicos cíclicos, se ha elegido una carga superior a la que marca en promedio el criterio de diseño. Se utilizó para la primera etapa tres cargas: 15000, 30000, y 45000 lb/in², aplicadas cada una a diferente probeta. De la primera etapa donde se aplicaron las técnicas de Rp y extrapolación de Tafel, se observó que al menos en este intervalo de cargas, ésta variable no influyó de forma determinante en la velocidad del proceso de corrosión. Por eso es que para este trabajo de experimentación se utilizó sólo la carga más grande, esto es, 45,000 lb/in², con la intención de estudiar el fenómeno de deterioro en las condiciones más severas posibles de carga a las que podía someterse el acero (90 % de su límite de fluencia, 45 KSI de carga cíclica + 20 KSI de precarga) y se realizaron las mediciones de impedancia a una sola probeta.

6.2 Técnica experimental.

6.2.1 Material.

- Acero al carbón utilizado en ductos petroleros.

(para plataforma marina en la zona del Golfo de México especificado como API XL65)

- Cable de cobre.

- Tubo de acrílico transparente.

- Recubrimiento organico especial.

(superficies sumergidas).

- Electrodo auxiliar inerte.
(grafito).
- Electrodo de referencia.
(Electrodo saturado de calomeI).

6.2.2 Sustancias.

- Agua bidestilada.
- Sales para preparar agua de mar sintética.

6.2.3 Equipos.

- Potenciostato VIMAR.
- Analizador de respuesta de frecuencia CAPCIS VOLTECH CV 2001.
- Equipo prototipo hidráulico para realizar ensayos de corrosión-fatiga.

6.3 Procedimiento experimental.

6.3.1 Preparación de la solución electrolítica.

La composición del medio agresivo de prueba es el correspondiente al valor promedio de la norma ASTM D1141-90, que marca 3.5 gr/lit de sales disueltas.

En al siguiente tabla se muestra la composición del agua de mar sintética utilizada.

Componente	S1 (3.2 g/lit)	S2 (3.8 g/lit)	S3 (3.5 g/lit)
NaCl	22.400	26.3829	24.5300
MgCl ₂	4.7549	5.6457	5.2000
Na ₂ SO ₄	3.7394	4.4406	4.090
CaCl ₂	1.0606	1.2594	1.1600
NaHCO ₃	0.1838	0.2182	0.1695
KCl	0.6354	0.7546	0.2010
KBr	0.0923	0.1097	0.1010
H ₃ BO ₃	0.0247	0.0239	0.0217
SiCl ₂	0.0229	0.0247	0.0250

6.3.2 Experimentación.

Los ensayos llevados a cabo se describen a continuación.

6.3.2.1 Técnica electroquímica de AC (corriente alterna).

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Para la realización de las pruebas de impedancia, se utilizó el equipo analizador de respuesta de frecuencia, el cual se encuentra acoplado a una computadora que se encarga de recibir los resultados del barrido de frecuencias en el instante mismo de prueba, por medio de un software desarrollado y proporcionado por la Universidad de Manchester, cuyo nombre comercial es SHEILA.

Las condiciones de experimentación para esta técnica se establecieron de la siguiente manera:

Intervalo de frecuencias de barrido.

En el caso del acero se observó que frecuencias más bajas de 10 mHz mostraban una tendencia difícil de analizar, lo que se debe a limitaciones propias del equipo. Siendo así se consideró que el intervalo de frecuencias adecuado sería de 10 kHz hasta 10 mHz.

Resistencia externa de referencia

Para este estudio se encontró que la resistencia ideal era de 1.0 k Ω . La resistencia utilizada debe ser el orden de las resistencias que están involucradas en el sistema estudiado. Resistencias menores a la adecuada provocan un alargamiento del tiempo requerido para completar el barrido, las resistencias mayores provocan una dispersión en todo el diagrama experimental.

Amplitud de la señal de excitación.

Se encontró que la amplitud adecuada era del orden de 8 mV, ya que valores menores distorsionaban el diagrama y alargaban el tiempo de barrido. Valores mayores a 10 mV no se recomiendan para los estudios de impedancia debido a que amplitudes mayores de este valor perturban muy energicamente a la interfase electrodo - electrolito.

6.3.2.2 Aplicación de los esfuerzos mecánicos cíclicos.

Como se señaló al principio, con cada una de las técnicas electroquímicas, se utilizó el equipo hidráulico descrito en el capítulo 5. En todos los casos se utilizó una

frecuencia de carga y descarga de 40 segundos por ciclo, cada probeta se encontraba en todo momento de la prueba sometida al efecto de una precarga de 20,000 psi.

La carga en la sección de la probeta que se sometió a estudio se calculó mediante la siguiente relación:

$$\sigma = 6Dw/ Bh^2$$

donde:

σ : es el esfuerzo aplicado

D: longitud del brazo de palanca

W: el peso en kgr impuesto

h: es el espesor desde el punto neutro hasta la superficie de la zona de prueba.

B: es el ancho de la probeta.

La figura 6.1 muestra un esquema de la celda utilizada en cada una de las pruebas realizadas.

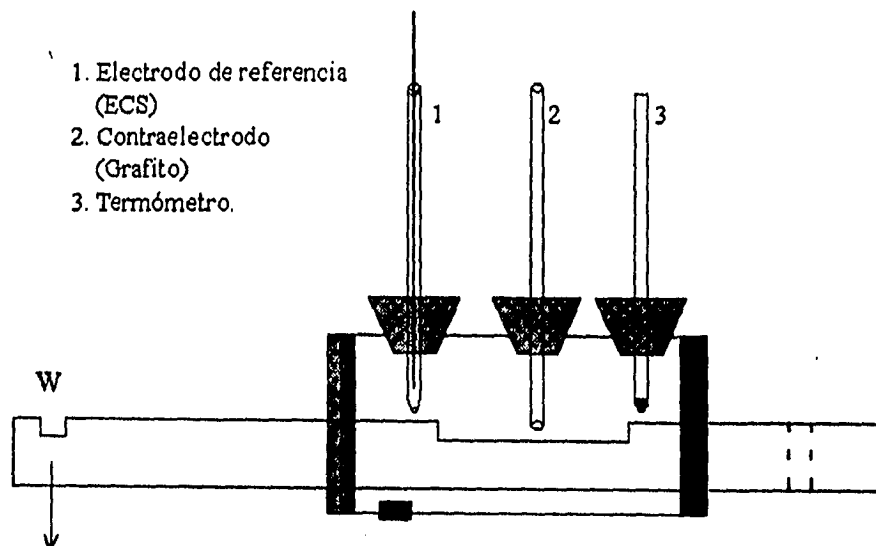


Figura 6.1. Celda electroquímica utilizada para corrosión-fatiga.

Con la técnica de EIS, las pruebas se realizaron diariamente durante la primera semana de prueba (debido a que en la primera semana se observaron cambios muy drásticos en la información obtenida la cual se registraba en forma de diagrama de Nyquist), después de esta primera semana de experimentación, los ensayos se realizaron cada tercer día debido a que los cambios en el comportamiento del sistema eran más lentos, luego las pruebas se realizaron dos veces por semana hasta completar un total de 30 mediciones, lo cual corresponde a 65 días en los que la probeta estuvo sometida a esfuerzos cíclicos en el medio corrosivo.

7. RESULTADOS Y DISCUSION.

Análisis químico.

ELEMENTO	*	API
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	0.02
Cu	0.078	-----
Al	0.014	-----
B	0.0004	-----
Nb	-----	0.005

Del análisis químico, se aprecia que la composición difiere de la estandarizada para el acero API XL 65, que es la especificación con que fue recibida la sección de tubería.

Resultados obtenidos con la técnica de EIS.

Los resultados de la experimentación de este trabajo en el cual se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a una sola amplitud de carga (45000 PSI), y con una salinidad promedio (S 3 3.5 gr/l), el comportamiento del sistema acero-agua de mar fue seguido durante un periodo de tiempo de 65 días. El análisis de la respuesta en impedancia se realizó mediante un circuito equivalente similar al propuesto por Frers et al³⁶. Los diagramas de Nyquist, de Bode y de Fase obtenidos durante el seguimiento del proceso se presentan en las figuras 7.1 a 7.9. Se puede observar que si bien durante los primeros días, figura 7.1, se observa un único semicírculo, a partir aproximadamente del tercer día (figura 7.3) se presenta un semicírculo bien definido a altas frecuencias y el inicio de una cola a bajas frecuencias, la cual solo después de varios días de experimentación podrá ser identificado dependiendo de su comportamiento.

Conforme transcurre el tiempo de experimentación, puede verse que los diagramas de Nyquist obtenidos muestran ya una tendencia más definida a presentar lo que en principio parece ser una cola de difusión a bajas frecuencias, con el correspondiente semicírculo a altas, (figuras 7.4, 7.5, 7.6), hasta este momento han transcurrido un total de 23 días de prueba en los cuales la probeta se mantiene inmersa en el electrolito y bajo la acción del esfuerzo cíclico.

Las gráficas para un tiempo de 34, 38 y 44 días se muestran en las figuras 7.7, 7.8 y 7.9 respectivamente, en estas se puede observar la tendencia que presenta el proceso de deterioro del sistema a ser controlado por procesos de transferencia de masa.

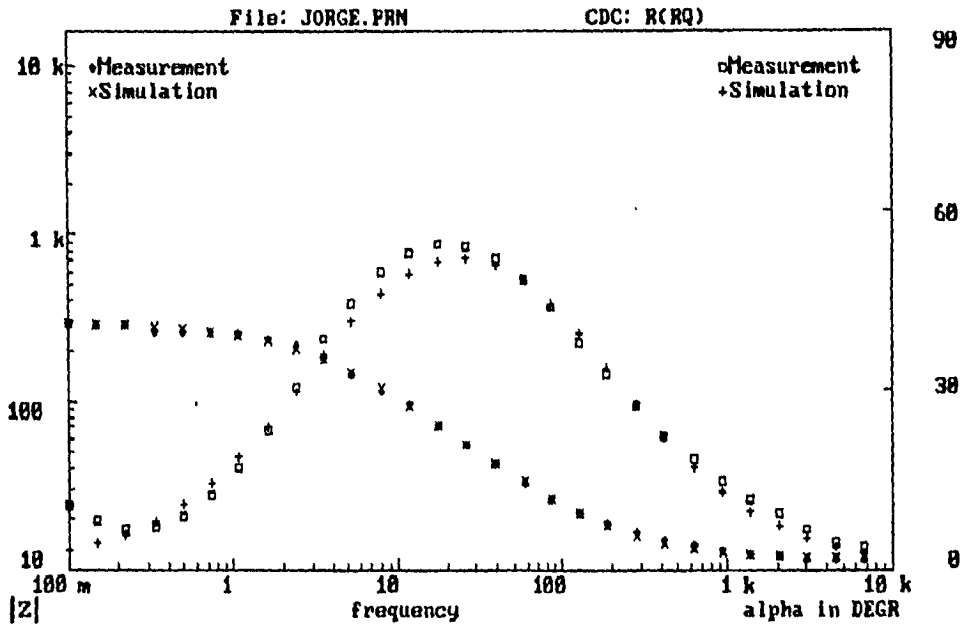
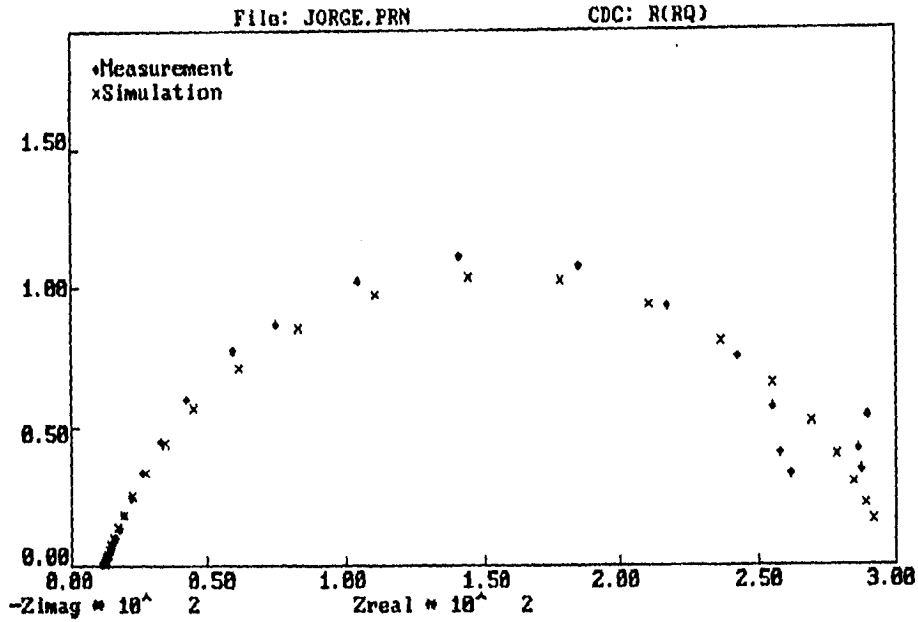


Figura 7.1.- Diagrama de impedancia
Corrosión-fatiga, Tiempo: 0 días.

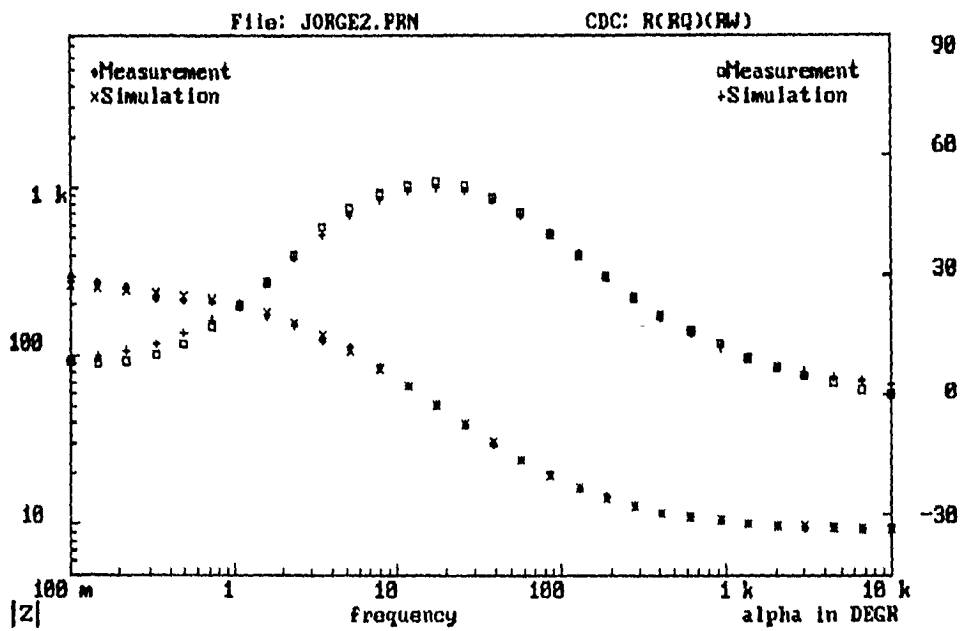
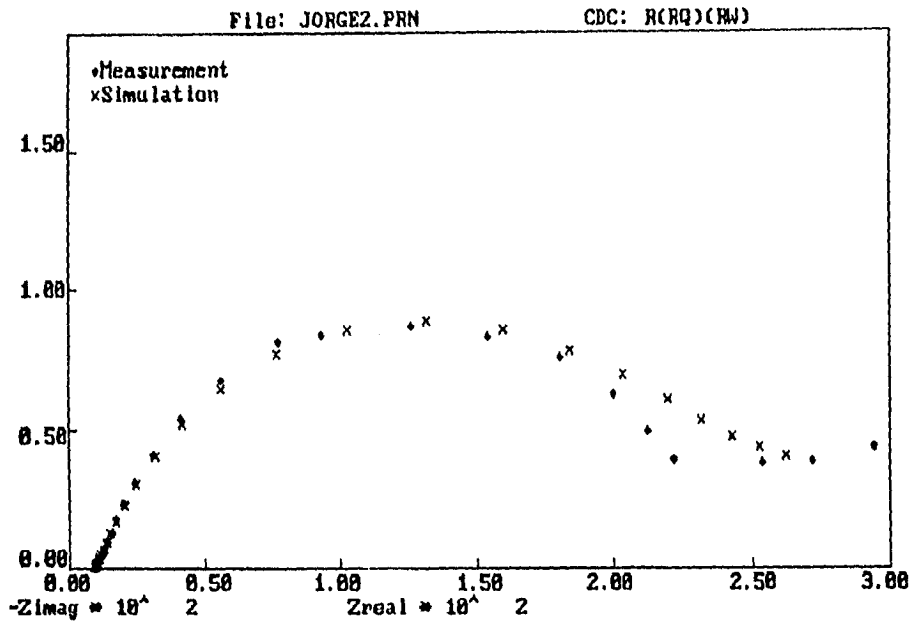


Figura 7.2.- Diagramas de impedancia.

Corrosión-fatiga, Tiempo: 1 día.

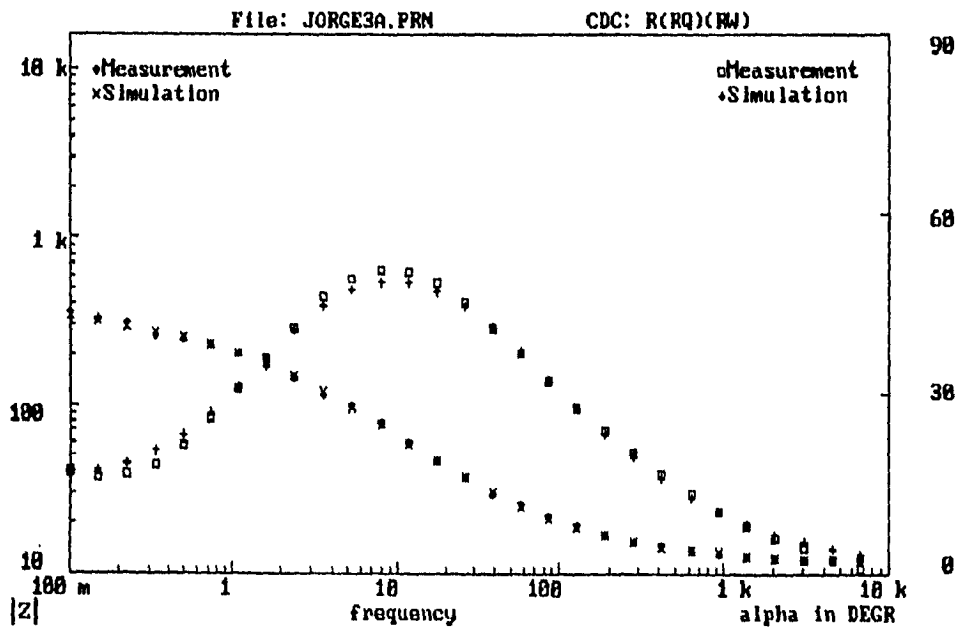
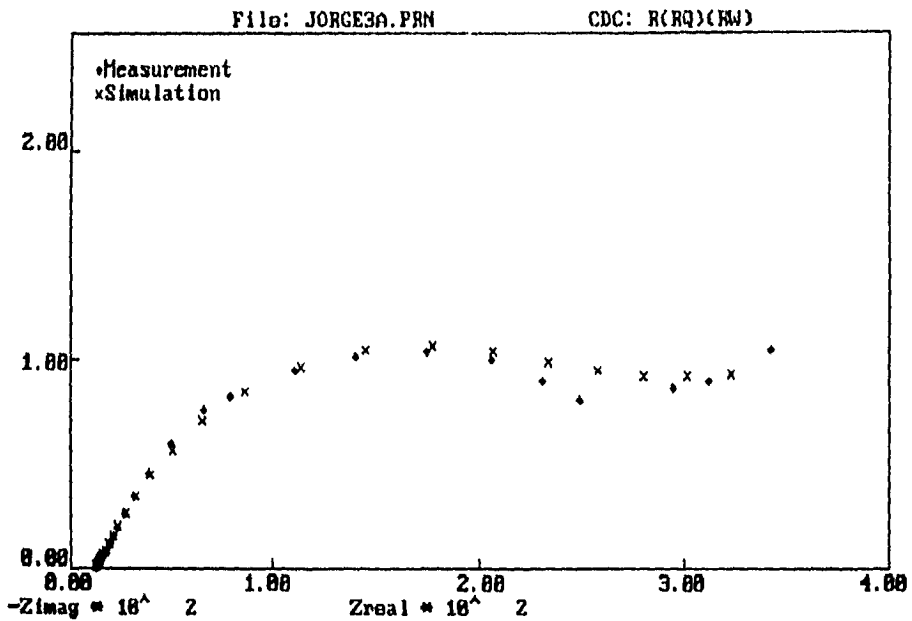


Figura 7.3.- Diagramas de Impedancia.
 Corrosión-fatiga, Tiempo: 3 días.

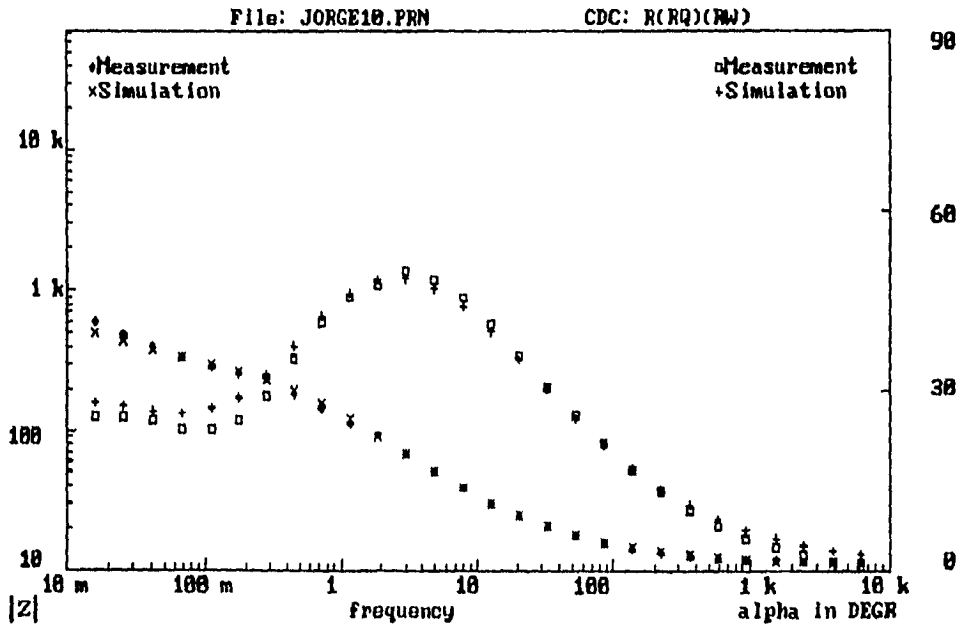
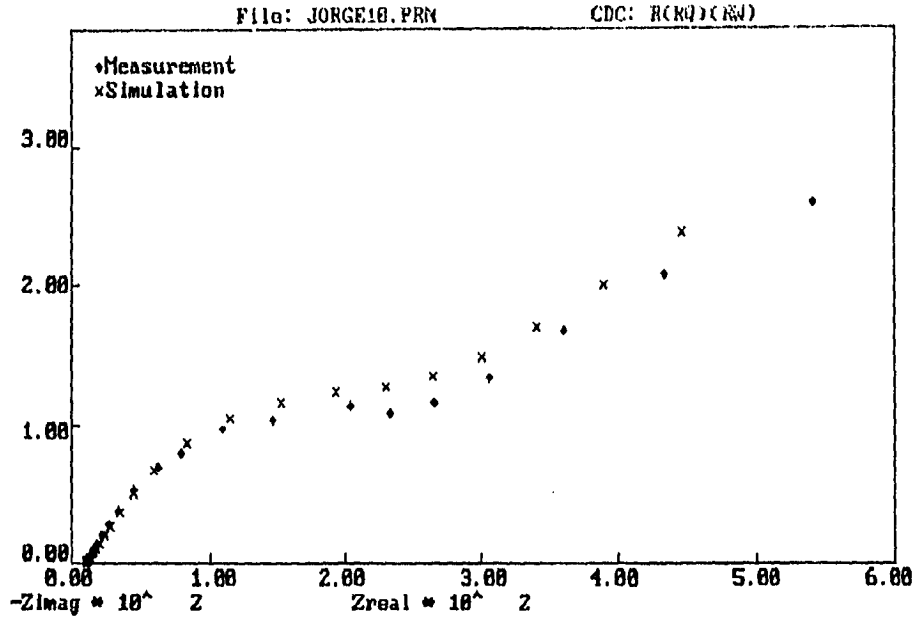


Figura 7.4.- Diagramas de impedancia.

Corrosión-fatiga, Tiempo: 13 días.

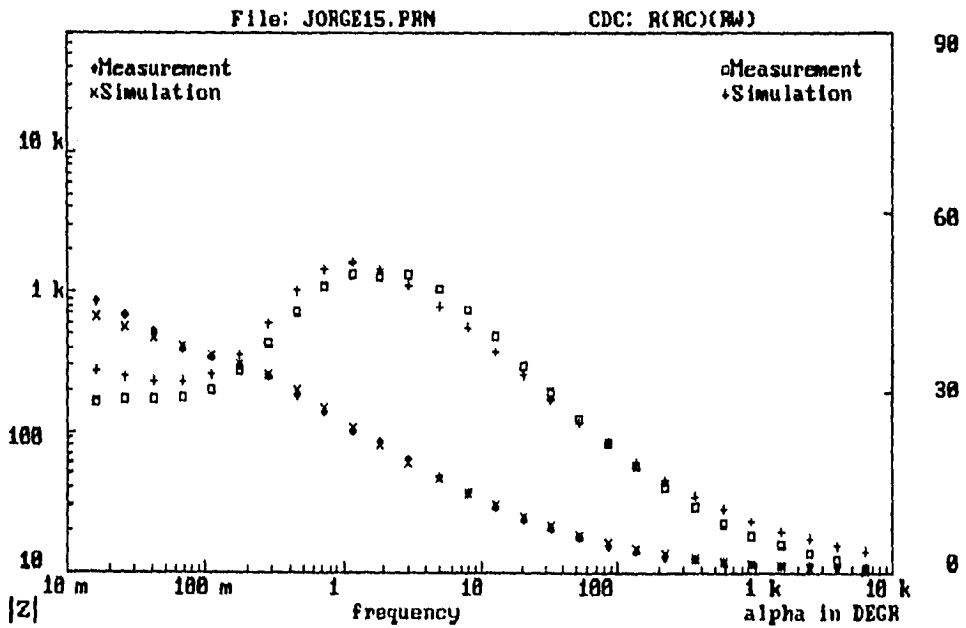
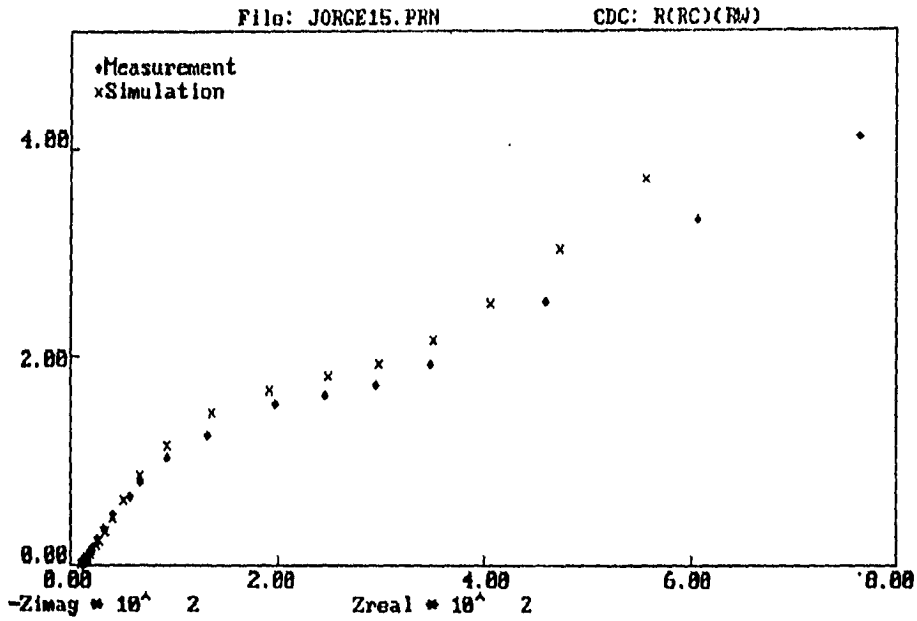


Figura 7.5.- Diagramas de impedancia.
Corrosión-fatiga, Tiempo: 20 días

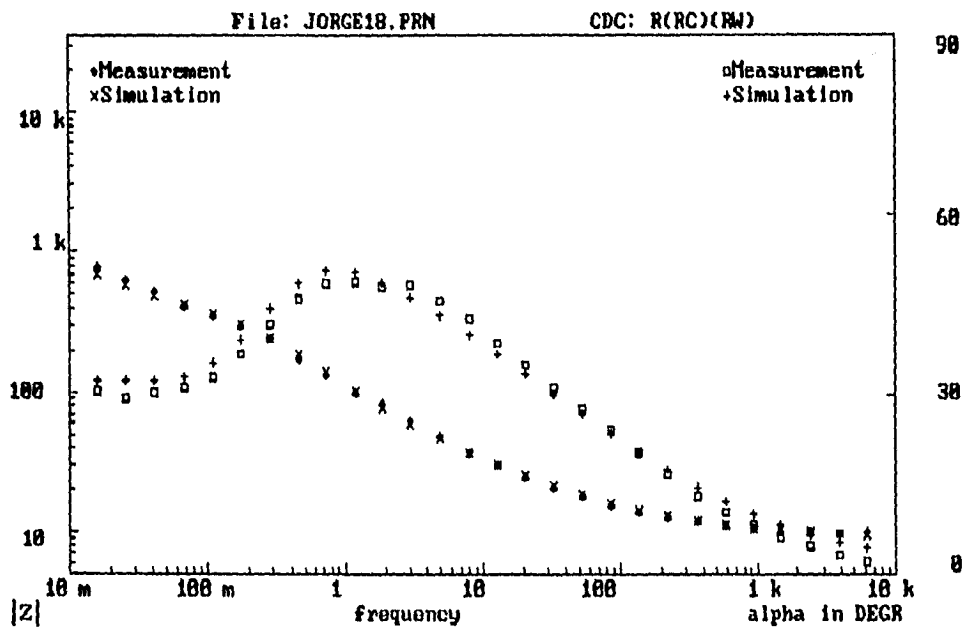
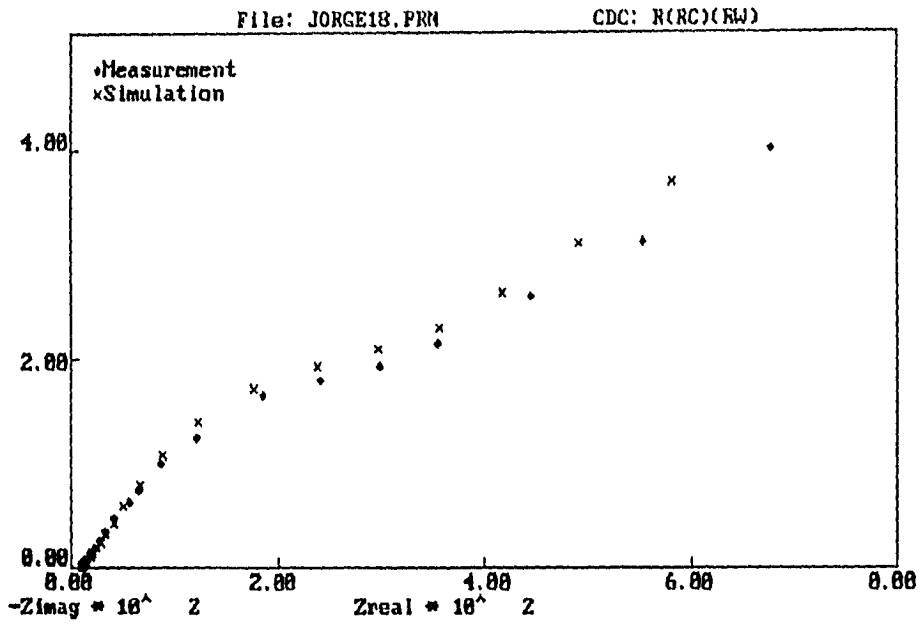


Figura 7.6.- Diagramas de impedancia.
 Corrosión-fatiga, Tiempo: 23 días

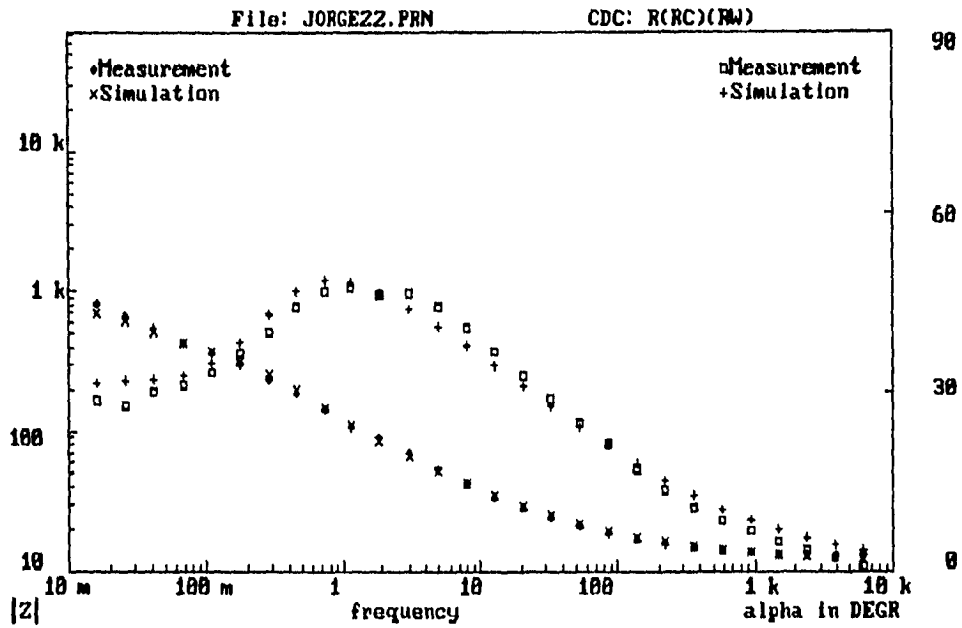
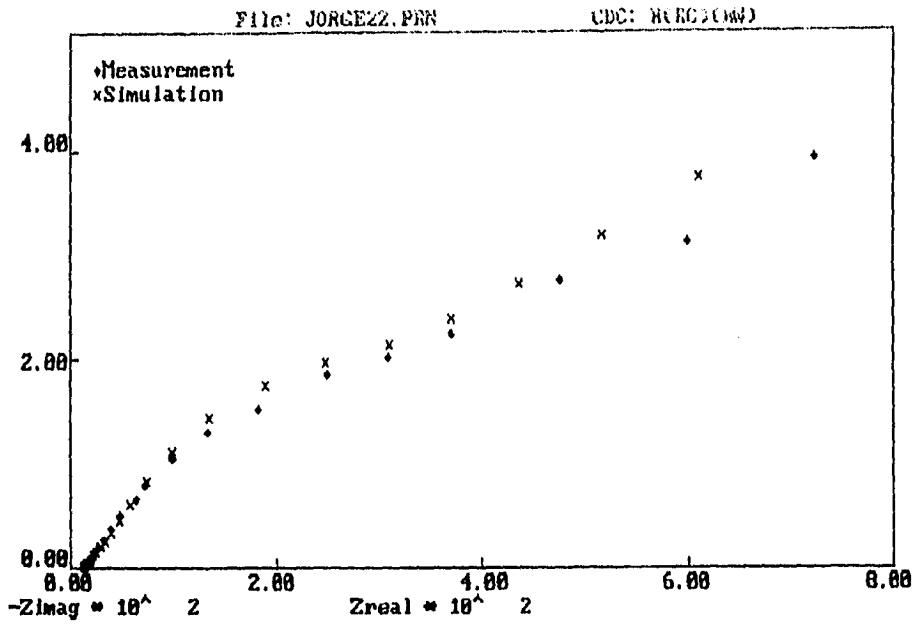


Figura 7.7.- Diagramas de Impedancia.

Corrosión-fatiga, Tiempo: 34 días

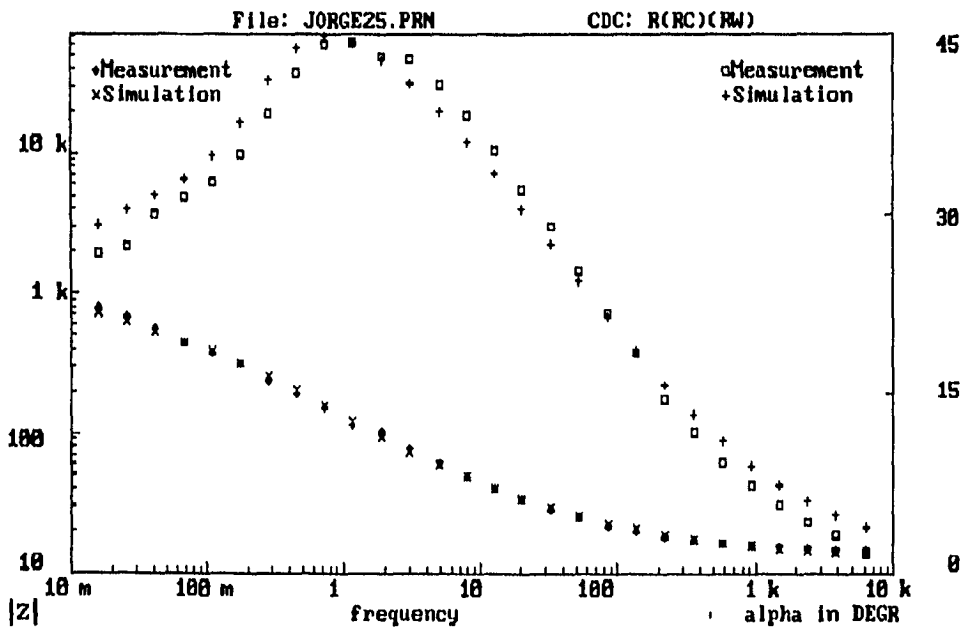
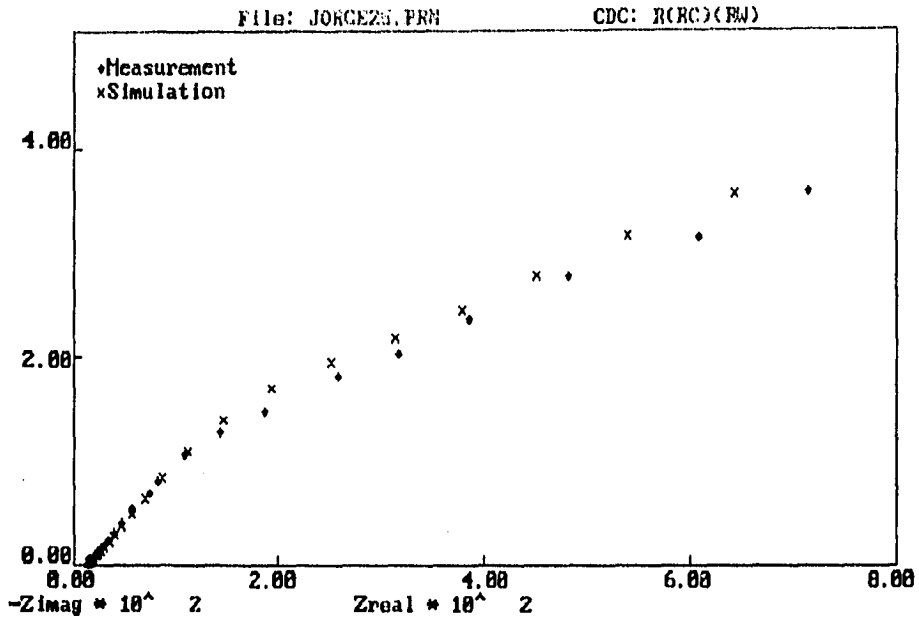


Figura 7.8.- Diagramas de impedancia.

Corrosión-fatiga, Tiempo: 38 días

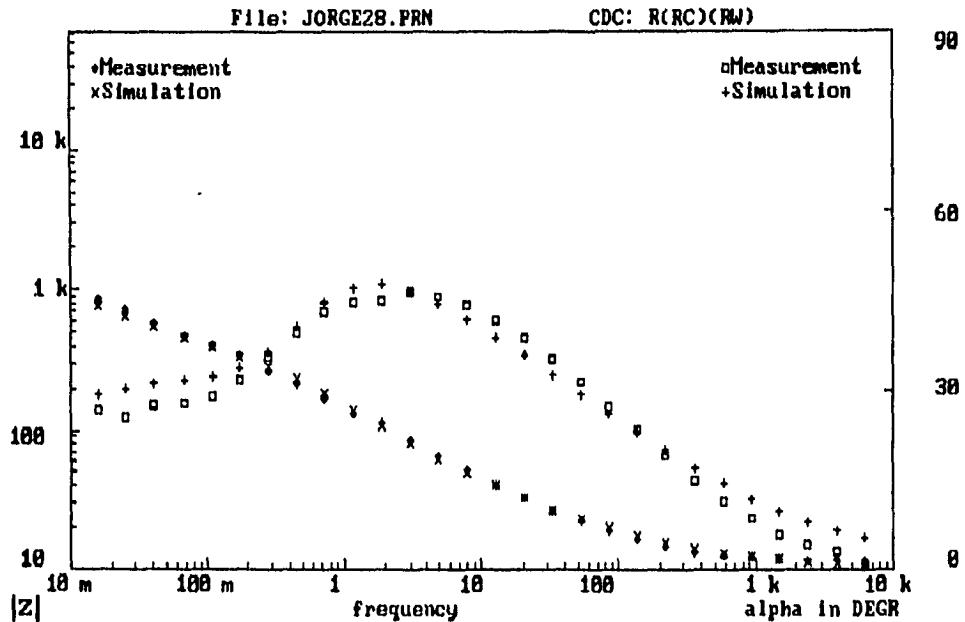
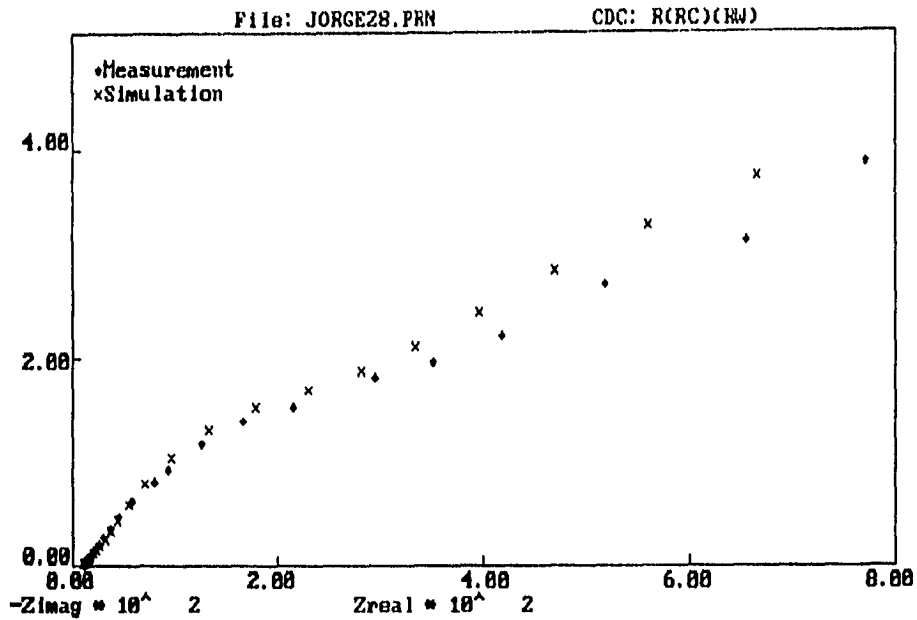


Figura 7.9.- Diagramas de impedancia.

Corrosión-fatiga, Tiempo: 44 días

Como método de análisis se escogió la aproximación de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente que permitiera el modelado del proceso. El circuito utilizado en este trabajo se presenta en la figura 7.10. R_s representa la resistencia del electrolito, R_o la resistencia de la película pasivante, R_{ct} la resistencia de transferencia de carga, C la capacitancia de la interfase metal-película-electrolito, y C_{ct} la pseudocapacitancia asociada con la reacción de transferencia de carga. El mejor ajuste entre el modelo y los datos experimentales se obtuvo si las capacitancias en el circuito eran sustituidas por Elementos de Fase Constante (CPE), los cuales vienen definidos por la ecuación:

$$Z_{cpe} = Z_o / (j\omega)^\alpha \quad (7.1)$$

donde:

Z_o (igual a C si $\alpha = 1$) y α son constantes.

ω es la frecuencia angular.

y $j = \sqrt{-1}$.

El circuito eléctrico conocido como de Voigt³³ (dos combinaciones RC paralelo en serie) puede utilizarse asimismo para modelar los datos experimentales, pero Silverman³⁵ ha demostrado la equivalencia de ambos circuitos.

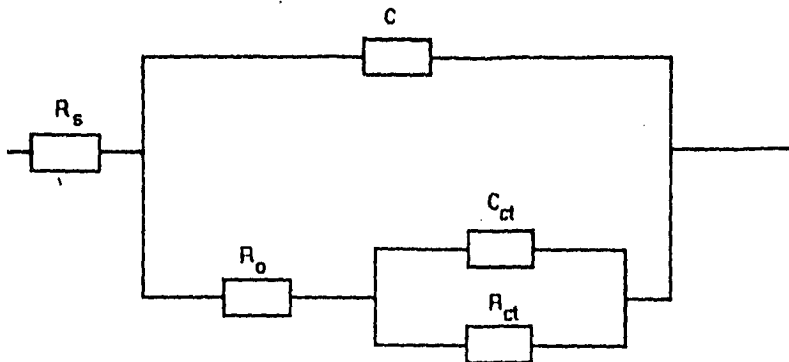


Figura 7.10.- Circuito eléctrico equivalente del sistema acero-agua de mar sintética.

Los valores para los diferentes elementos en el circuito utilizado para modelar el proceso se presentan en la tabla 7.1. Los valores fueron obtenidos utilizando el software de análisis desarrollado por el Prof. Boukamp³⁷.

Los valores de capacitancia de la tabla 7.1, son la combinación de al menos dos capacitores, el de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y el de la película (C_{ox}), relacionados a partir de la expresión:

$$1/C = 1/C_{ox} + 1/C_{dl} \quad (7.2)$$

tomando en consideración que a su vez,

$$C_{ox} = \epsilon \epsilon_0 / \delta \quad (7.3)$$

donde ϵ , es la constante dieléctrica de la película de óxido, ϵ_0 , es la permitividad del espacio libre y δ , el espesor de la capa de óxido. Mientras que el valor de C_{dl} no se conoce, la ecuación (7.3) puede utilizarse para estimar el límite superior del espesor de la película de óxido

En función del tiempo, C se mantiene aproximadamente sin variación, mientras que el valor de R_O aumenta. Estas variaciones pueden en principio esperarse como resultado de un aumento en el espesor de la película de óxido, ya que C y R_O son inversa y directamente proporcionales, respectivamente, al espesor de la película de óxido.

En cuanto a R_{ct} , su valor tiende asimismo a aumentar con el tiempo de exposición.

Estos resultados son consistentes con la variación del potencial de corrosión con el tiempo. Como se puede comprobar en la figura 7.11, se presenta una clara

tendencia hacia valores más anódicos del potencial, lo cual es congruente con un aumento en el espesor de la película pasivante y una mayor polarización en la reacción anódica.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Tabla 1.- Valores para los diferentes elementos eléctricos característicos de la respuesta en impedancia obtenida para el sistema acero - agua mar sintética.

Tiempo, días	R_0 ($\Omega\text{-cm}^2$)	C (mF/cm ²)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_{ct} (mF/cm ²)	E_{corr} (mV)
0			28.69	0.317	-684
3	91.8	0.63	638.04	3.27	-722
10	166.5	2.19	3067.9	8.09	-703
15	172.5	3.23	8948.1	5.60	-702
20	178.2	4.99		4.86	-686

Tabla 7.1.- Valores para los diferentes elementos eléctricos.

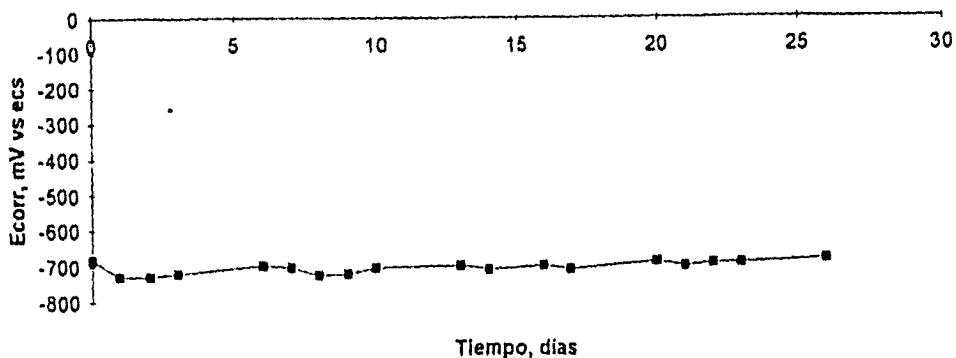


Figura 7.11.- Variación del potencial de corrosión con el tiempo

Registro del E_{corr} .

El potencial de corrosión es el parámetro termodinámico con que contamos para establecer el estado en que se encuentra un sistema electroquímico, es entonces que a partir del conocimiento del pH del electrolito y del cambio del potencial con el tiempo, podemos acudir a un diagrama de estabilidad termodinámica para localizar la especie que predomina en determinadas condiciones. Es tal la importancia de estos parámetros termodinámicos que han sido tomados como dato de seguimiento e inspección en estructuras enterradas, sumergidas y marca un criterio para establecer condiciones de protección catódica.

En las diferentes gráficas presentadas¹, 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 estáticas¹, adquieren valores menores que bajo esfuerzo cíclico, una vez que tienden a estabilizarse (Figura 7.12). Podemos aceptar que el desplazamiento del potencial de corrosión es inducido por el esfuerzo cíclico aplicado, que actúa modificando las condiciones en la película de óxido superficial.

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 dice que el metal se activa. La figura 7.13 ilustra un diagrama de estabilidad termodinámica con los potenciales obtenidos para las condiciones de esfuerzo cíclico así como para condición sin esfuerzos. De acuerdo con el valor de pH y la lectura de potencial, la especie más estable deberá ser Fe_3O_4 . 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 (FeOOH); debajo, otro compuesto de color negro (Fe_3O_4) de consistencia más compacta, no soluble y mejor adherencia al metal base.

Evaluación del comportamiento de la superficie de prueba.

La velocidad de corrosión es una variable fundamental en los estudios del deterioro de componentes y estructuras que se encuentran en ambientes corrosivos. De los valores obtenidos, se parte para diseño y selección de materiales para la construcción de equipo, de plantas y estructuras industriales.

La velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso¹ es en todos los casos inferior a 1 mm/año. Con la técnica de extrapolación de Tafel, se obtienen velocidades de corrosión considerablemente mayores, del orden de 7 a 23 mm/año, para condiciones estáticas¹. Con los esfuerzos cíclicos impuestos, la velocidad aumenta hasta 40 mm/año¹. La variable mecánica incrementa la velocidad de corrosión del acero respecto a las pruebas estáticas.

La variación de las condiciones experimentales juegan un papel relevante para la obtención de parámetros cinéticos del proceso de disolución metálica. En el presente trabajo se ha podido observar que los esfuerzos cíclicos, aceleran el proceso de deterioro. Con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se intentó separar los diferentes mecanismos participantes en el proceso global de deterioro, y se ha podido comprobar que durante dicho proceso se presentan cambios en las condiciones superficiales del acero que se corroe, asociados estos con la formación de diferentes productos de corrosión, los cuales confieren resistencias a la corrosión muy variables al acero. La presencia de varios tipos de película pasiva, las cuales responden de forma diferente a los esfuerzos cíclicos aplicados, es lo que permite sugerir que el proceso de deterioro del acero sometido a estas condiciones está controlado por dos etapas que se presentan simultáneamente, una es la reacción de transferencia de carga, y la otra, el fenómeno de transferencia de masa (difusión de oxígeno).

Al parecer las técnicas electroquímicas de Extrapolación de Tafel y de Resistencia de Polarización utilizadas en trabajos anteriores¹ no son lo

suficientemente sensibles para poder establecer las diferentes etapas que se presentan durante el proceso total de deterioro del acero sometido a esfuerzos cíclicos en un medio corrosivo. Los resultados obtenidos se han analizado y discutido dejando al margen el efecto que sobre el proceso de deterioro tienen otros factores como las condiciones hidrodinámicas, corrosión bacteriológica, aireación diferencial, etc.

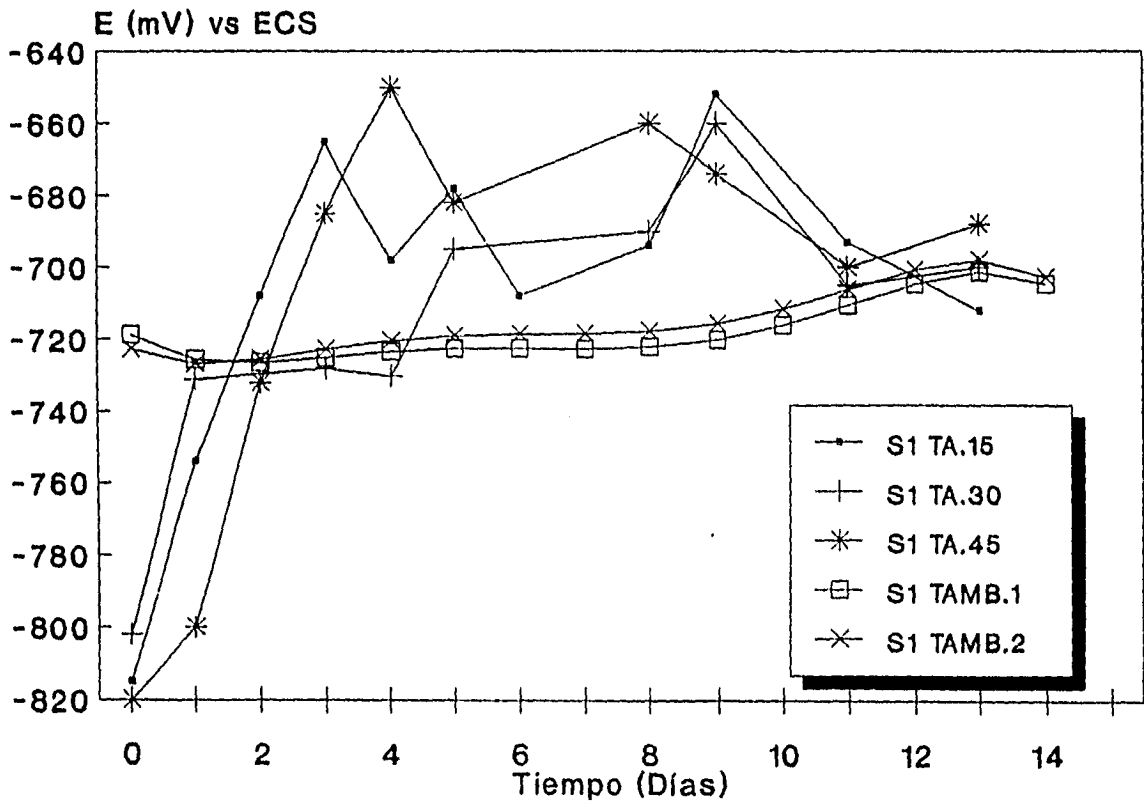


Figura 7.15.- Comparación de potencial de corrosión.

Condiciones: Estática y Fatiga.

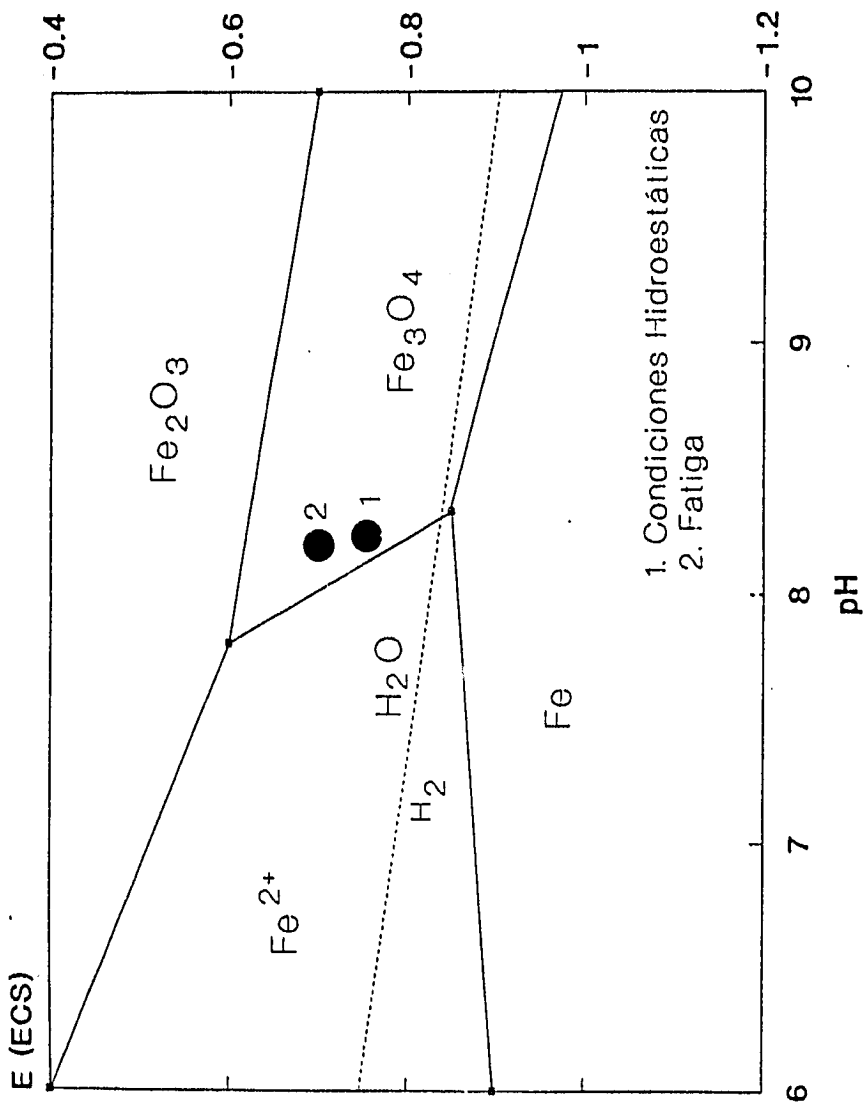


Figura 7.16.- Diagrama de Estabilidad Termodinámica.

Estos primeros resultados concernientes con el estudio del seguimiento del proceso de corrosión del acero ("API XL65")* en agua de mar, simulando las condiciones características de la corrosión-fatiga, mediante la introducción en el sistema experimental de una carga oscilante, no han aportado información concluyente.

Si bien la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ha permitido el seguimiento "in situ" del proceso, no se ha podido establecer categóricamente, mediante la técnica mencionada, la existencia de cambios (roturas, agrietamientos, etc.) en la película pasivante que sirvieran de base para el establecimiento de un posible control o seguimiento del proceso, siendo necesario la implementación de pruebas más sensibles para continuar con el estudio de este sistema particular, implementaciones que a continuación se presentan en forma de sugerencias y / o recomendaciones para trabajos futuros.

* Especificación con la que fue recibido el acero para este trabajo.

8. CONCLUSIONES.

.Partiendo desde el punto de vista termodinámico enfocado al seguimiento del potencial decorrosión (E_{corr}) del sistema estudiado (acero API* sometido a esfuerzos mecánicos cíclicos e inmerso en agua de mar sintética), se observa que el metal se encuentra pasivado, se nota un desplazamiento en los intervalos registrados para condiciones de fatiga (-690, -720 mV), contra los obtenidos para condiciones estáticas¹ (-649, -690 mV). Por lo tanto en condiciones de esfuerzo cíclico, el acero se encuentra a un potencial más noble.

La imposición de esfuerzos mecánicos cíclicos en los ensayos realizados, afecta la cinética del proceso de disolución del acero estudiado debido a los cambios de comportamiento de la superficie de prueba, la cual podemos considerar como que esta compuesta por : el sustrato metálico, la capa pasiva (varios productos de corrosión distintos), las respectivas intercaras y el electrolito.

El modelo del mecanismo de rompimiento de película pasiva por deformación plástica, que intenta explicar el fenómeno de corrosión - fatiga, se corrobora con los resultados obtenidos con la técnica de impedancia, los cuales suponen una serie de fenómenos de formación, crecimiento y rotura de capa pasiva que se desarrollan de manera aleatoria.

Las técnicas electroquímicas utilizadas, fueron sensibles al efecto del esfuerzo mecánico cíclico sobre la velocidad de corrosión, cuando se compara ésta con las condiciones estáticas. Sin embargo las técnicas muestran limitaciones en relación a variaciones en amplitud de carga.

BIBLIOGRAFIA.

1. Pérez, T., Estudio de corrosión en un acero empleado para transporte de hidrocarburos en zona marina, Tesis (Maestría), Facultad de química, UNAM, 1994
2. De la Loza Espino G., Oceanografía de mares Mexicanos
3. Coating systems trends for the "splash" zone offshore fixed platforms, Ocean Industry, Vol. 11, No. 5, 1976.
4. Improved Corrosion Control by Coating in the Splash Zone and Subsea.
R: C: John and W. Van Hooff, Materials Performance/ January 1989.
5. Coating Requirements for Offshore Structures.
C. G. Munger., Materials Performance, June 1992.
6. De Régules, H., Las momias de Pemex están bajo el mar, Nosotros los petroleros, México, Octubre 1987.
7. De Régules, H., Prevención de la corrosión mediante protecciones catódicas en zona de variación de marea y oleaje de estructuras marinas, Ingeniería Petrolera, México, Septiembre 1988.
8. 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.
9. Initial Stages of the Anodic Oxidation of Iron in Chloride Solutions.
G. W. Ashley and G. T. Burstein, Corrosion-NACE, Vol. 47, No. 12, December 1991.
10. Simulation of Mechanical and Environmental Conditions in Fatigue Crack Growth Testing. Solin J. and Häyrynen J.
Applications of Automation Technology to Fatigue and Fracture Testing, **ASTM STP 1092**, Philadelphia 1990.
11. Atlas of Stress-Corrosion and Corrosion-Fatigue Curves.
Edited by A. J. McEvily Jr. ASM International
12. Near threshold fatigue crack propagation in steels, International Materials Review, Vol. 24, Nos. 5 y 6, 1979
13. Orrosion-Fatiga.
Vicente Sánchez Gálvez
Cursillo sobre Influencia de Factores Mecánicos en la corrosión. ANQUE; Madrid 1982.

14. J-R Curve Testing Utilizing the Reversing Direct Current Electrical Potential Drop Method.

Bicego V., Liviero D., Fossati C.

Applications of Automation Technology of Fatigue and Fracture Testing. ASTM STP 1092, Philadelphia 1990.

15. Fatigue crack growth, International Materials Review, Vol. 37, No. 2, 1992.

16. Experimental Determination of the Electrochemistry in Corrosion-Fatigue Cracks in Structural Steel in Artificial Seawater.

A. Turnbull, A. S. Dolphin, and F. A. Rackley. Corrosion-NACE, Vo. 44, No. 1, January 1988.

17. Investigation of Transient Polarization Currents During the Corrosion-fatigue of Mild Steel in 3.5% NaCl Solution.

Z. S. Tong, B. X. Feng, M. Q. Li, and Y. Shi, Corrosion-NACE, Vol. 42, No. 11, November 1986.

18. Calibrating the Electric Potential Drop Method for Studing the Slow Crack Growth.

Johnson, H., Materials Research and Standards, Vol. 5, No. 9, September 1965.

19. Broek, D., Damage Tolerance Analysis, Course and Workshop México D. F. 1994.

20. The Practical Use of Fracture Mechanics.

David Broek., Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1989.

21. González, J. L., Mecánica de Fractura Bases y aplicaciones, Veracruz, México 1993.

22. Métodos electroquímicos para la medición de la velocidad de corrosión.

Gnescá J. y Avila J. Curso Internacional de corrosión, IMP, 1983.

23. Mars G. Fontana., Corrosion Engineering, McGRAW-HILL International Editions.

24. Mas allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión.

Avila J. y Genescá J. Fondo de cultura Económico, México 1987.

25. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications.

Bard A. J. and Faulkner, L. R.

3a. ed., John Wiley & Son's, New York. (1980).

26. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An introduction.

K. Hladky, L. M. Callow and J. L. Dawson

Br. Corrosion. J. 1980, Vol. 15, No. 1.

- 27.** Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion.
C. Gabrielli and M. Keddam.,
Corrosion-NACE, Vol. 48, No. 10, October 1992.
- 28.** Technical Note: Equivalent Circuits Representing the Impedance of a Corroding Interface.
A. A. Sagüés, Corrosion-NACE Vol. 44, No. 8, August 1988.
- 29.** Technical Note: Concerning the Display of Impedance Data.
F. Mansfeld, Corrosion-NACE, Vol. 44, No. 8, August 1988.
- 30.** Measurements of low Corrosion Rates: Comparason of A. C. Impedance and Thin Layer Activation Methods.
D. E. Williams and J. Asher.
Corrosion Science, Vol. 24, No. 3, 1984.
- 31.** Modelado e identificación de procesos de corrosión. Análisis de la respuesta a señales eléctricas.
S. Feliu y V. Feliu.
- 32.** Impedance Measurements in Electrochemical Systems, Modern Aspects of Electrochemistry.
McDonald D. D. and McKubre M. H.
Vol. 14, Plenum Press, New York, 1982.
- 33.** Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems.
Edited by J. Ross McDonald. John Wiley & Sons 1987.
- 34.** SHEILA. Software para la obtención de los diagrmas de impedancia. CAPCIS-MARCH. Inglaterra.
- 35.** D. C. Silverman, Corrosion-NACE , Vol. 47, 1991.
- 36.** S. F. Frers, M. M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie, Journal of Applied Electrochemistry 20 (1990): p.996
- 37.** Boukamp, B. A non linear least squares fit procedure for analysis of immitancia data of electrochemical systems. SSolid State Ionics. 1986
- 38.** Low Frequency Cyclic Loading Effects in Environment Sensitive Fracture.
Rate Determining Processes for Corrosion Fatigue Crack Growth in Ferritic Steels in Seawater.,

P. M. Scott, T. W. Thorpe and D. R. V. Silvester., 113th Event of the European Federation of Corrosion., Milan, March 9/11, 1982.

39. Electrochemical Potential Measured at the Tip of a Fatigue Growing Crack in Demineralized Water at 93°C: Effects of frequency, Wave form and Oxygen Content.

G. Gabetta and R. Rizzi., 113th Event of European Federation of Corrosion., Milan, March 9/11, 1982.

SUGERENCIAS.

Considerando la necesidad de profundizar en el estudio del sistema de corrosión tratado en este trabajo, y después de realizado el análisis de los resultados, a continuación se presentan algunas sugerencias para trabajos futuros.

Realizar una medición de impedancia retirando el esfuerzo cíclico, seguida de una medición en la cual el esfuerzo cíclico esté presente (en la misma probeta).

Aumentar la frecuencia de carga y descarga así como el tiempo de prueba para intentar, utilizando la información de impedancia, determinar tiempo de incubación de grieta.

Utilizar una probeta preagrietada.

Realizar mediciones de potencial de corrosión muy cerca de la punta de grieta, para lo cual es necesario modificar la configuración del electrodo de referencia.

Restringir el área del electrodo (si el estudio se continua con la celda electroquímica utilizada en este trabajo), esto se logrará aislando con recubrimiento organico toda la superficie muescada, excepto la pregrieta.

Realizar mediciones de impedancia a una probeta sometida a esfuerzo cíclico cuando ésta se encuentre a un potencial de protección (Protección catódica con corriente impresa).

APENDICE I

Cálculo de la magnitud del esfuerzo considerando el criterio de 100 años de tormenta para diseño de risers.

- a) Observando la tabla 3.3.1 se tiene la altura máxima de ola reportada en ft, Para el caso del golfo de México el valor es **39 ft**.
- b) De la tabla 3.3.2 que relaciona tamaño de ola con número de olas, se tiene que el valor de 39 ft de altura de ola corresponde a **10e0.0** olas.
- c) Por último la tabla 3.3.3 relaciona número de olas con la tensión producida (KSI), entonces de lo anterior se desprende que para 10e0.0 número de olas corresponde un esfuerzo de **30.0 KSI**.