

00580
1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CORROSION DEL ACERO AL CARBONO ASTM A-106 Gr. B
EN EL SISTEMA DEA-H₂O-H₂S EN PRESENCIA DE CLORUROS.**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

P R E S E N T A

ING. VÍCTOR MANUEL GARCÍA ARRIAGA



MÉXICO D.F.

ASESOR : DR. MANUEL G. AMAYA MALPICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

JUNIO, 2003

A



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.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **GARCÍA ARRIAGA VÍCTOR MANUEL** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestro en Ingeniería, Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Corrosión (Clave 4039), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Juan Mendoza Flores (IMP)
Vocal:	Dr. José Gonzalo González Rodríguez (UAMor.)
Secretario:	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)
Primer Suplente:	Dr. José Luis Albarrán Gómez (CCF)
Segundo Suplente:	M. en C. Rubén César Vásquez Medrano (U Iberoamericana)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 27 de marzo de 2003.

El Coordinador


DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DEDICATORIAS

A mi esposa Alicia y a mis hijos Víctor Hugo y Emmanuel quienes siempre fueron mi mayor motivación para la culminación de este trabajo.

A mi padres, quienes por ser los que me dieron la vida, viviré siempre agradecido ya que además en todo momento me han impulsado para alcanzar mis metas.

A mi hermanos: Leticia, Verónica, Alejandro, Jorge e Ignacio, por su cariño y comprensión.

A mi tíos, Carmen y Mario así como a mis primos, ya que por su invaluable apoyo, son parte importante en mi desarrollo como profesionista.

A la familia Moreno-Pérez ya que en todo momento he contado con su apoyo incondicional para fortalecer a mi familia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Mexicano de Petróleo

Que a través de la coordinación de desarrollo profesional, me brindó el apoyo económico para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. Manuel G. Amaya Malpica

Por su valioso apoyo en la dirección de este trabajo .

A la Facultad de Química de la UNAM:

Por darme de la oportunidad de acrecentar mis conocimientos por medio del excelente grupo docente del departamento de Metalurgia.

Al laboratorio de Corrosión del IMP:

Por permitirme utilizar sus instalaciones en el desarrollo experimental de este trabajo.

A los laboratorios de la Coordinación de Ductos del IMP:

Por apoyarme en la obtención de información experimental que era necesaria para el desarrollo de este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado:

Por sus apropiados comentarios en la revisión que realizaron a este trabajo.

A mis compañeros del área de corrosión del IMP:

Quienes con sus comentarios y sugerencias me ayudaron en el desarrollo de este trabajo.

De manera especial a Gerardo (q.e.p.d.), quien cuando lo requerí me brindó su apoyo.

A la Coordinación de Ductos del IMP:

Por su valioso apoyo en la difusión de este trabajo así como en la preparación de esta tesis.

A las autoridades del IMP:

Quienes de una u otra forma creyeron en mí y me respaldaron al solicitar la beca al IMP para la realización de la maestría.

Y a todos aquellos que de manera desinteresada me han brindado su apoyo para cumplir esta meta.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Corrosión del acero al carbono ASTM A-106 Gr. B en el sistema DEA- H₂O-H₂S en presencia de cloruros.

Objetivo:

Realizar el seguimiento, análisis y comparación de la corrosión del acero ASTM A-106 Gr. B en una solución acuosa de Dietanolamina (DEA) conteniendo 500 ppm de H₂S, en presencia de cloruros, a temperatura ambiente y a condición estática, mediante el uso de 4 técnicas electroquímicas.

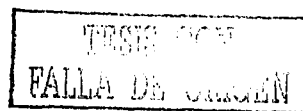
Alcances:

1.- Determinar la velocidad de corrosión del acero ASTM A-106 Gr. B empleando las técnicas electroquímicas de Extrapolación de Tafel, Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, y Ruido Electroquímico.

2.- Establecer, desde el punto de vista de corrosión, el efecto de los iones cloruros presentes en el agua utilizada para la preparación de la solución de DEA al 30 % peso.

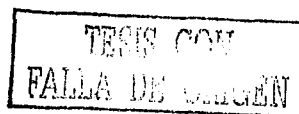
Justificación:

Los problemas de corrosión en la industria petrolera pueden causar grandes pérdidas económicas y humanas si no son prevenidos o corregidos a tiempo. Debido a que en ocasiones pudiera no contarse con agua con la calidad requerida en la solución de DEA, es muy importante conocer el efecto de agentes agresivos, como los cloruros, en las corrientes de amina pobre y rica que circulan en las plantas de endulzamiento de gas amargo. Lo anterior, con el fin de contar con elementos adicionales que aseguren el mantenimiento del proceso sin problema operativos derivados de la corrosión interior en las tuberías de que conducen las soluciones de DEA en dichas plantas.



INDICE

	Pagina
1.- Introducción	4
2.- Antecedentes	5
3.- Marco Teórico	6
3.1 El proceso de endulzamiento de gas	6
3.2 La corrosión en sistemas de endulzamiento de gas	11
3.3 Técnicas Electroquímicas para medir corrosión	13
3.3.1 Extrapolación de Tafel	20
3.3.2 Resistencia a la polarización lineal	21
3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	23
3.3.4 Ruido electroquímico	33
4.- Desarrollo experimental	38
4.1 Materiales	38
4.1.1 Preparación de celdas electroquímicas	39
4.2. Reactivos y soluciones de trabajo	40
4.2.1. Preparación de soluciones	41
4.2.2.- Análisis fisicoquímico de soluciones	44
4.2.2.1. Oxígeno disuelto	44
4.2.2.2. Cloruros totales	44
4.2.2.3. Ácido Sulfhídrico	44
4.3. Montaje experimental	46
4.4. Procedimiento Electroquímico	47



4.4.1 Equipos	47
4.4.2 Parámetros	47
4.4.2.1 Resistencia a la Polarización Lineal	48
4.4.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	48
4.4.2.3 Extrapolación de Tafel	48
4.4.2.4 Ruido Electroquímico	49
5.- Resultados y discusión	50
5.1 Técnica de resistencia a la polarización	50
5.2 Técnica de extrapolación de Tafel	56
5.3 Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica	63
5.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes	68
5.4 Técnica de ruido electroquímico	83
5.5 Comparación de resultados entre técnicas electroquímicas	90
5.6 Morfología de superficie en especímenes y análisis de productos de corrosión.	98
6.- Conclusiones	104
7.- Referencias	106

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

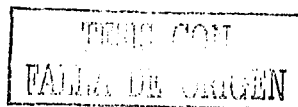
1.- Introducción

En todo proceso industrial es importante tomar en cuenta el grado de agresividad de las corrientes que se manejan, ya que esto redundará finalmente en el deterioro de las instalaciones en contacto con ellas. En el caso de las plantas de endulzamiento de gas natural se pueden llegar a presentar problemas operativos causados por diversos factores entre los que se encuentra la corrosión en equipos, en recipientes y en líneas de conducción.

A pesar de que en cada una de las corrientes se debe tener un control de calidad que garantice el buen funcionamiento del proceso, pueden existir contaminantes que al ser generados en el mismo proceso o adicionados de una u otra forma, alteran las condiciones de operación de las plantas. Esto ocasiona finalmente paros no programados e inclusive situaciones catastróficas que merman la producción y ponen en riesgo vidas humanas.

En los procesos de endulzamiento de gas a base de alcanolaminas es importante que en la preparación de la solución secuestrante de H_2S se utilice agua con mínima cantidad de sales para evitar problemas de incrustación y corrosión. Sin embargo, en condiciones industriales es difícil obtener agua con estas características de pureza y es común que esta agua contenga, entre otros elementos, cloruros en concentraciones del orden de 300 ppm.

Con base en lo anterior, este trabajo se enfoca a la determinación de la velocidad de corrosión de un acero utilizado en la conducción de la solución de Dietanolamina (DEA) en una planta endulzadora, mediante la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas, determinándose además la influencia de cloruros al estar presente en la solución de DEA. Con ello se pretende obtener información de interés para estudios que consideren condiciones controladas de laboratorio más representativas de la operación en campo.

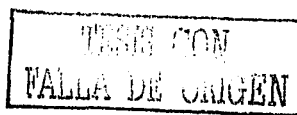


2.- Antecedentes

El gas natural procedente de los yacimientos petroleros es una mezcla de hidrocarburos y cantidades variables de no hidrocarburos que existen en fase gaseosa o en solución con el aceite crudo. El gas natural contiene compuestos considerados como impurezas que son perjudiciales para la eficiente operación en las líneas de conducción, mientras que otros no afectan dicha operación pero sí el contenido de calor (BTU) del gas natural. [1-3]

Cuando el gas natural contiene ácido sulfhídrico (H_2S) se denomina gas amargo. Este H_2S se encuentra en concentraciones que varían desde trazas hasta 30 % mol, y su presencia puede causar corrosión severa cuando está presente el agua libre en las tuberías que conducen el gas natural [1]. Cuando este compuesto es quemado forma el dióxido de azufre, el cual es muy tóxico y puede ser un serio problema para la comercialización del gas natural.

En muchas plantas de endulzamiento con etanolamina, la corrosión es el mayor problema para mantener una operación continua. La corrosión puede ocurrir en el rehervidor, tanque de almacenamiento, torre absorbedora, torre regeneradora, e intercambiador de calor, sin embargo, la mayoría de los problemas de corrosión en estos equipos pueden ser minimizados por medio de un diseño adecuado [1]. Debido a su naturaleza alcalina, las etanolaminas no son activamente corrosivas en hierro fundido y acero templado, cuando se usan puras o en solución con agua o glicol a temperaturas moderadas. Sin embargo, el uso de aminas para la remoción de gases ácidos de gases naturales y de refinerías, así como de procesos con amina-glicol en la remoción de gases y agua de productos del petróleo, ha generado problemas de corrosión. [2,4]



3.- Marco Teórico

3.1- El proceso de endulzamiento de gas natural

En las actividades de producción de los campos petroleros, el H₂S debe ser removido en la cabeza del pozo productor o relativamente cerca a él. Existen varios métodos para remover el H₂S pero tal vez el más utilizado es el sistema que involucra el uso de una etanolamina [1]. En este proceso una solución acuosa de etanolamina cuya composición puede variar de 15 a 60 % en peso, es usada para remover tanto el H₂S como el CO₂ de la corriente gaseosa de entrada a la planta de tratamiento. En la figura 1 se presenta el diagrama de una planta de endulzamiento de gas natural [1] y en la tabla 1 se muestra la composición típica de una corriente de gas natural amargo (sin endulzar).

Tabla 1. Composición de una corriente de gas natural.

	% mol.
Metano	59.19
Etano	17.67
Propano	11.25
i-butano	1.46
n-butano	3.60
i-pentano	0.60
n-pentano	0.61
n-hexano	0.18
Nitrógeno	0.48
Dióxido de carbono	3.43
Acido Sulfhídrico	1.51
Agua	0.02
Total	100.00

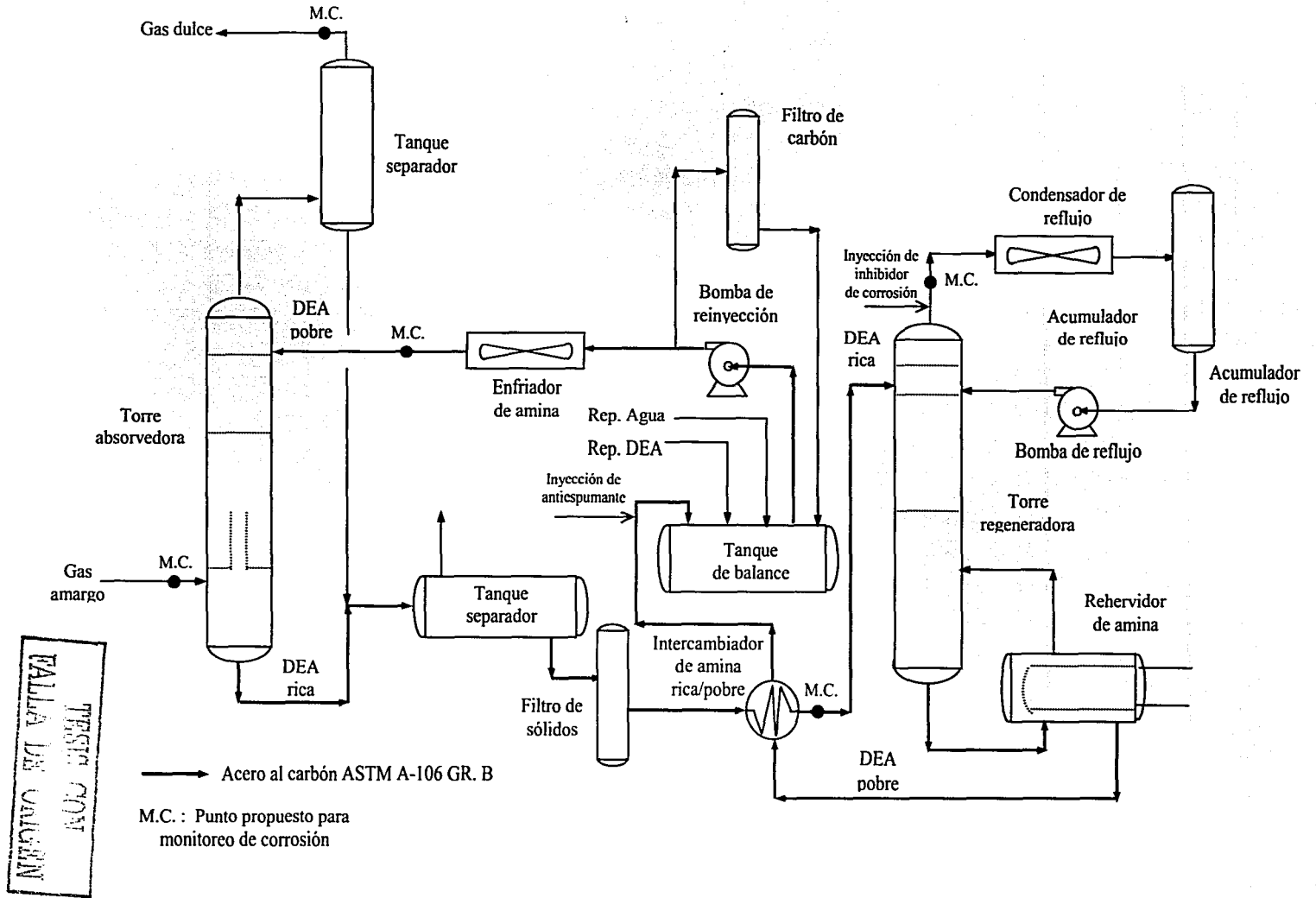


Fig. 1. Diagrama de una planta endulzadora de gas amargo

El proceso de endulzamiento se basa en el principio de que los gases ácidos reaccionan con la etanolamina a temperaturas normales. La reacción puede ser reversible reduciendo la presión y calentando la solución. El gas amargo asciende a través de la torre de absorción mientras que la solución de etanolamina circula hacia abajo a contraflujo. La solución rica en H_2S es descargada por el fondo de la torre absorbidora y fluye a través de un intercambiador de calor antes de ser descargada en lo alto de la torre regeneradora. En este equipo la solución rica es llevada a ebullición utilizando el calor del rehervidor lo que permite eliminar el H_2S y CO_2 de la solución de etanolamina. La etanolamina regenerada deja el rehervidor de amina y regresa al intercambiador de calor para que de ahí se envíe hacia la torre absorbidora. Los gases ácidos junto con una gran cantidad de vapor dejan el domo de la torre regeneradora para ser quemados y/o utilizados como materia prima en plantas productoras de ácido sulfuroso. [1]

Para mantener la cantidad de agua en la solución y minimizar pérdidas de etanolamina, los productos del domo son enfriados y el agua condensada es retornada a la torre regeneradora como reflujo. [1]

Las aminas que han mostrado ser de principal interés comercial para el endulzamiento de gas natural son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), Metildietanolamina (MDEA), y Diglicolamina (DGA). [3]

La fórmula estructural para las principales alcanolaminas que se utilizan para el endulzamiento de gas se presenta en la figura 2.

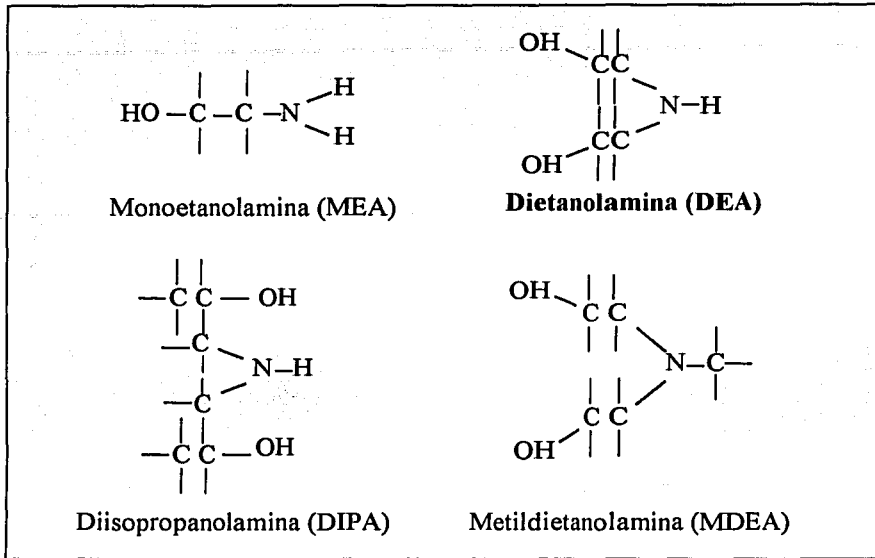
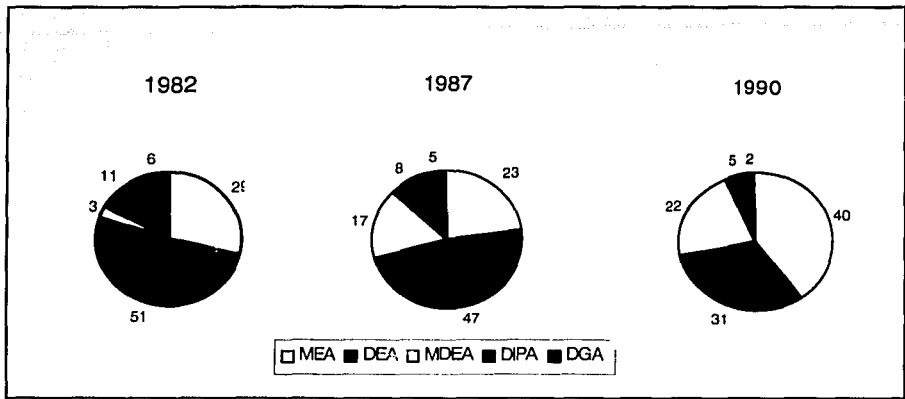


Figura 2. Fórmula estructural de las principales aminas utilizadas en el tratamiento del gas.

Hay varios factores que pueden afectar la selección de la etanolamina a ser usada en un sistema dado. La MEA es una base fuerte y tiene un peso molecular más bajo que las otras. Esto significa que para bajas concentraciones es posible usarla y que la remoción de H₂S y CO₂ debe ser mayor. La DEA es una etanolamina secundaria y ligeramente menos básica. La DGA es también una amina primaria con buenas propiedades de remoción que tiene el mismo peso molecular que la DEA. La MDEA ofrece selectividad cuando solo se desea remover H₂S. [1]

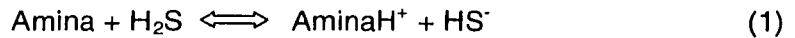
En la Figura 3 se presenta el comportamiento del consumo de los diferentes tipos de alcanolaminas utilizadas en el endulzamiento del gas. [4]



**Figura 3. Comparación del mercado de aminas con el tiempo.
% de consumo.**

Las soluciones de alcanolaminas remueven gases ácidos contaminantes al actuar como una base, tomando un ion hidrógeno del ácido que se encuentra en disolución en la solución agua/amina [5].

Los gases ácidos, típicamente H_2S y CO_2 , son removidos por absorción y para el caso del primero, la ecuación es la siguiente:



La $\text{Amina}H^+$ es una amina protonada (un ión alcanolamonio), también llamada amina "atada", ya que no puede reaccionar con más gas ácido. La amina en la reacción 1 es llamada amina libre porque está disponible para reaccionar con el gas ácido. El gas ácido puede ser desorvido de la solución de amina disminuyendo la presión y adicionando calor. [5]

3.2.- La corrosión en Sistemas de Endulzamiento de Gas

La corrosión en plantas de tratamiento de gas trae consigo paros de planta no programados, pérdida de producción, disminución del tiempo útil de los equipos y hasta lesiones y muerte del personal. Aunque es virtualmente imposible de eliminar, puede ser controlada y minimizada, por lo que es necesario que los ingenieros de diseño y operadores de la planta entiendan cómo afecta la corrosión la operación de la misma. [6]

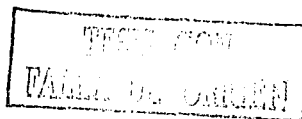
El diagnóstico de los diferentes tipos de corrosión que ocurren en sistemas de amina representa la mitad del problema. Una vez que se ha determinado el problema de corrosión, el diseño preventivo controlará la mayoría de estos problemas en la planta. [6]

Respecto a la solución de alcanolamina los cloruros generalmente ingresan a la solución mediante la reposición de agua al sistema, aunque estos cloruros también pueden entrar con el gas natural que pudiera contener agua con sales y que ingresa al sistema de endulzamiento. [7]

Es bien conocido [8], que el ion cloruro es responsable de la picadura, corrosión "crevice" y "stress corrosión cracking" de aceros inoxidable, mientras que los aceros al carbono son notablemente susceptibles a la corrosión generalizada por cloruros.

El "stress corrosion cracking", picaduras (menor en acero al carbono que en aceros inoxidable) y la corrosión por hendidura son fenómenos relacionados con los cloruros en soluciones de alcanolaminas. [4, 6, 9,10]

En general, en cualquier alcanolamina se recomienda una concentración máxima de cloruros de entre 500 y 1000 ppm de cloruros [11]. Sin embargo, hay referencias de plantas de amina con niveles de cloruros hasta de 10,000 ppm que



no tienen confirmados problemas significativos de corrosión. Esto se puede deber al hecho de que estos niveles están relacionados con NaCl en vez de HCl, reaccionando con la amina para formar el cloruro de amina [7].

La mejor forma para prevenir la entrada de cloruros a las unidades de amina es incluir una adecuada separación del agua del gas previo a la entrada de la planta, tener alta calidad en el agua de repuesto y un buen desalado del crudo. [7]

Mantener una buena calidad en el agua de repuesto ayuda a reducir la cantidad de contaminantes que pudieran entrar a la solución de amina circulante. Al respecto, Dow recomienda lo siguiente [7]:

- Dureza Total (Ca y Mg)	50 ppm max
- Cloruros	2 ppm max
- Sodio	3 ppm max
- Potasio	3 ppm max
- Hierro	10 ppm max

Por todo lo anterior, es importante aplicar técnicas de monitoreo de velocidades de corrosión rápidas y confiables que permitan detectar los cambios en la agresividad de las corrientes manejadas en el proceso.

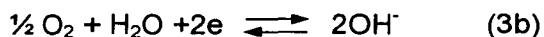
Generalmente el monitoreo de velocidades de corrosión en campo se realiza empleando las técnicas de Pérdida de Peso, Resistencia a la Polarización y Resistencia Eléctrica. Sin embargo, actualmente existen otras técnicas como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y el Ruido Electroquímico (EN) que pudieran proporcionarnos mayor información o información complementaria.



3.3.- Técnicas electroquímicas para medir corrosión

Conceptos fundamentales

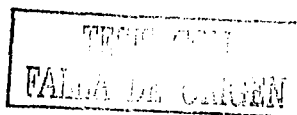
En la corrosión electroquímica la superficie metálica es sede de dos reacciones de electrodos, que ocurren en lugares diferentes, ánodos, y cátodos locales y que consideradas conjuntamente constituyen el proceso global de corrosión. Las semireacciones parciales pueden formularse como sigue:



Debido a que la reducción de protones en medios ácidos y del oxígeno disuelto en soluciones neutras o alcalinas son, con gran diferencia sobre el resto, los dos procesos catódicos más importantes en la naturaleza.[12]

La primera hipótesis sobre la naturaleza de la corrosión datan de 1872, año en que Fabroni relacionó la corrosión con pilas galvánicas, ideas reforzadas por los estudios de Thernard (1819) y De la Rive (1830), entre otros. Evans y Hoar en lograron demostrar en 1932 la correlación cuantitativa entre la corriente de las pilas de corrosión y la magnitud de está dentro del marco de las leyes de Faraday. [12]

El esfuerzo de los investigadores citados hicieron posible el nacimiento del concepto del "potencial mixto", debido a que Wagner y Traud en 1938 imaginaron el proceso de corrosión como una superposición de procesos o semirreacciones electroquímicas parciales, proporcionando las bases teóricas para la aplicación de las técnicas electroquímicas a los ensayos de corrosión. [12]



El equilibrio: Corriente de intercambio.

En el caso de un electrodo sumergido en una solución en equilibrio con sus propios iones la reacción (2) procedería a igual velocidad en las dos direcciones, proporcional a una cierta densidad de corriente denominada de intercambio, i_0 . Donde no intervienen elementos metálicos, como en el caso del electrodo de hidrógeno, reacción (3a), el equilibrio puede desarrollarse sobre un electrodo de platino con velocidades de oxidación y reducción, V_{oxi} , y V_{red} , respectivamente equivalentes, sin que haya transformación neta: [12]

$$V_{oxi} = V_{red} = \frac{i_0}{nF} \quad (4)$$

En la ecuación 4:

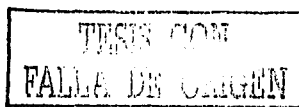
n = Número de electrones implicados en la reacción.

F = La constante de Faraday (96500 Coulomb/mol).

i_0 = Densidad de corriente de intercambio en el equilibrio

En una representación potencial-intensidad, cada equilibrio vendría definido por su potencial estándar (E_{oq}) y la corriente de intercambio que le corresponda.

Las corrientes de intercambio de las reacciones (3a) y (3b) dependen de varios factores. En primer lugar la i_0 es típica del proceso redox o reacción de electrodo, pero depende también de la temperatura, relación de especies oxidadas y reducidas presentes y de la naturaleza del metal de soporte. Esta última variable puede modificar en muchos órdenes de magnitud la cantidad de i_0 , la cual es determinada experimentalmente pues no existe un camino teórico para determinar la corriente de intercambio de un sistema dado [12].

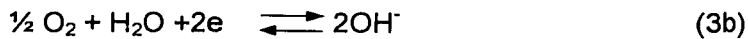


Teoría del potencial mixto

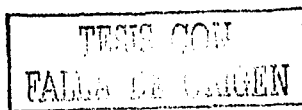
Para que haya una transformación electroquímica neta, es decir, para que se produzca una reacción, se necesitan combinar dos semielementos, para formar una pila. Por otra parte, la materia es eléctricamente neutra, no produciéndose espontáneamente acumulación de cargas durante una transformación electroquímica. Estos conceptos constituyen el punto de partida de la teoría del potencial mixto, que se podría resumir en las dos hipótesis siguientes:

- Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.
- Durante la corrosión de una probeta metálica aislada las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.

Por ejemplo, un electrodo de hierro en una solución neutra, las reacciones de oxidación y reducción serían:



Cada reacción constituyente de la pila influirá en la otra apartándola de su potencial de equilibrio, forzándola o "polarizándola" en una dirección determinada. En el caso presente la reacción (5) estará totalmente desplazada en el sentido anódico o de oxidación y en sentido catódico la reacción parcial de reducción (3b); para la oxidación la corriente catódica (i_c) se anulará y para la reducción, la corriente anódica (i_a).[12]



Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial al que se verificará la semireacción anódica y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico, de forma que el proceso global de corrosión se verificará a un potencial intermedio entre los potenciales de equilibrio de los procesos parciales anódico (E_a) y catódico (E_c), tal como se indica en la construcción gráfica de la figura 4. Tal potencial recibe los nombres de potencial mixto, de reposo, en circuito abierto, y el más común, de corrosión ó E_{corr} . En este potencial de acuerdo con la hipótesis de partida, la intensidad de los procesos anódicos será equivalente a la de los catódicos [12].

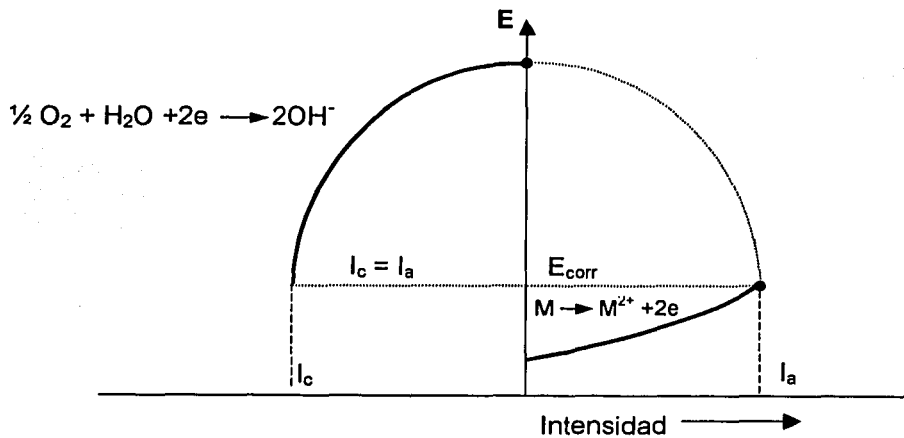


Figura 4. El proceso global de corrosión se desarrolla a un potencial mixto ; el denominado potencial de corrosión, E_{corr} .

Por el simple hecho de perturbar una reacción, se le fuerza a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada. Se dice que se polariza en esa dirección.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio que se da en el E_{corr} entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. El desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización η .

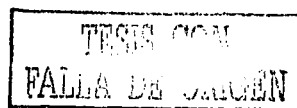
Si en lugar de referirse a fenómenos de corrosión se analizan reacciones de equilibrio, interesa entonces el desplazamiento impuesto a los potenciales de equilibrio por el paso de la corriente, desplazamiento que en este caso recibe el nombre sobretensión, η' [12], el cual está definido en la ecuación (6) y donde E_{eq} es el potencial de equilibrio.

$$\eta' = E - E_{eq} \quad (6)$$

Los diagramas de polarización de metales que se corroen, algunas veces llamados diagramas de Evans son gráficos de potencial vs. el logaritmo de la densidad de corriente. Fueron desarrollados por U.R. Evans de Cambridge, Inglaterra quien descubrió la utilidad de tales diagramas para predecir el comportamiento de la corrosión metálica.[13]

En la figura 5 se presenta un diagrama de Evans donde la reacción anódica puede ser la oxidación del metal $M \longrightarrow M^{z+} + ze^{-}$, y la reacción de reducción sería $R^{n+} + ne^{-} \longrightarrow R$.

En dicha figura $E_{anod.}$ y $E_{catod.}$ representan el potencial reversible de las reacción anódica y catódica respectivamente, así mismo, i_a e i_c corresponde a la densidad de corriente de intercambio en dichas reacciones .[13]



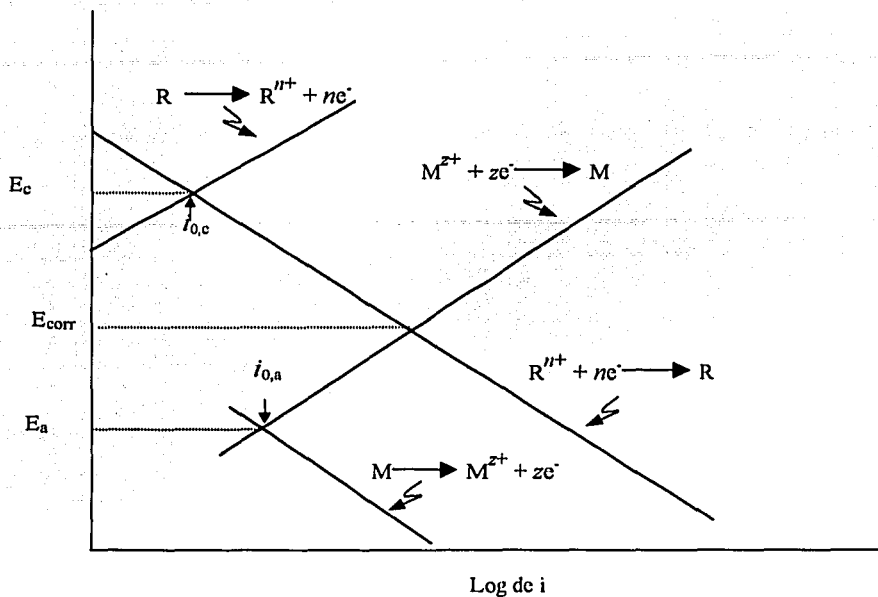


Figura 5. Diagrama de Evans de un sistema Redox

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, como es el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse, a partir de la teoría de la cinética electroquímica, que las densidades de corriente (i_a e i_c) de los procesos parciales se ajustan a las expresiones siguientes:[12]

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (7)$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (8)$$

donde:

T = La temperatura absoluta,

R = La constante de los gases perfectos

F = La constante de Faraday (96500 coulomb/mol),

n = El cambio de valencia en los procesos redox,

α y β = Coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo (normalmente el valor de ambos es aproximadamente de $\frac{1}{2}$).

η = La polarización aplicada e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión buscada, que puede transformarse en peso o penetración a partir de la Ley de Faraday.

El equilibrio eléctrico que existe en el potencial de corrosión libre impide la determinación directa de i_{corr} . Cuando se rompe dicho equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia instrumentalmente una corriente externa, resultante de la suma algebraica de las correspondientes a los procesos parciales:

$$i_t = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (9)$$

A partir de esta ecuación (9) se obtiene, a través de dos casos límite, que se relacionan con las pendientes de Tafel y el llamado método de resistencia a la polarización, una estimación de i_{corr} , es decir, de la velocidad de corrosión. [12]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.1 Extrapolación de Tafel

Para polarizaciones suficientemente grandes:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{o bien, } \eta \gg \frac{RT}{\beta nF} \quad (10)$$

la ecuación general (9) se reduce a las ecuaciones (7) y (8) de las semireacciones anódica y catódica, que corresponde a las respectivas rectas de Tafel, con pendientes:

$$b_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (11a)$$

$$b_c = -2.3 \frac{RT}{\beta nF} \quad (11b)$$

y tomando logaritmos en la ecuación (7):

$$\log i_a = \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad (12)$$

$$\eta = -2.3 \frac{RT}{\alpha nF} \log i_{\text{corr}} + 2.3 \frac{RT}{\beta nF} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad (13)$$

En las proximidades de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo, como para $\eta = 0$ (para el E_{corr}) en cualquiera de las ecuaciones (7) u (8) resulta que:

$$i_a = |i_c| = i_{\text{corr}} \quad (14)$$

con lo que se llega a la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta la línea $E = E_{\text{corr}}$ tal como se esquematiza en la figura 6. [12]

TRABAJO
FALLA DE ENTEN

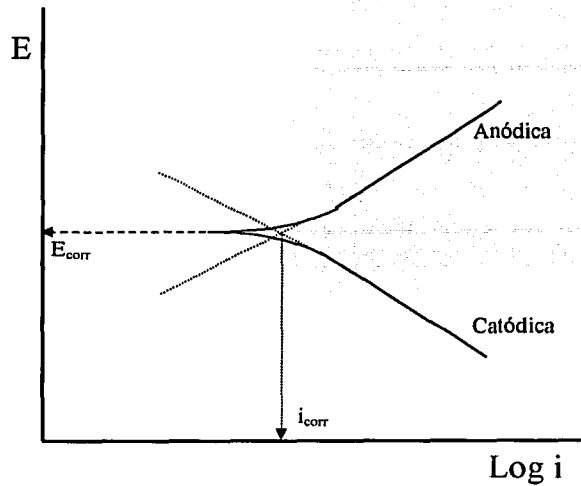


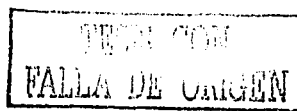
Figura 6. Extrapolación de las curvas de polarización (Diagrama de Evans), donde el punto de corte determina E_{corr} e i_{corr} .

La principal ventaja y desventaja de este método derivado en principio por Evans [14] y Wagner [15], reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones. [12]

3.3.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

Desde que en 1957 Stearn y Geary [16] dieron forma a este método, la medida de la resistencia a la polarización ha sido la técnica que más ha contribuido al avance de la ciencia de la corrosión. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Teniendo en cuenta que en el límite, cuando $x \rightarrow 0$, $e^x = 1 + x$ y $e^{-x} = 1 - x$, de la expresión general (9) se deduce:



$$i_t = i_{\text{corr}} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta + \frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \quad (15)$$

y considerando los valores antes mencionados de las pendientes de Tafel:

$$i_t = i_{\text{corr}} \eta \cdot 2.3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (16)$$

$$\text{y para } \eta \rightarrow 0 \quad i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3(1/b_a + b_c)} \frac{di_t}{d\eta} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{di_t}{dn} \quad (17)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (18)$$

A través de la medida del cociente $\frac{di_t}{dn} = \frac{\Delta i}{\Delta E}$, se llega a la determinación de i_{corr} .

Para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta la forma más simple cuando $\Delta E \rightarrow 0$:

$$i_{\text{corr}} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (19)$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o ΔE , de ± 10 mV generalmente y se mide Δi dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del cociente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ sean las de una resistencia [12].

El valor de la constante B de la fórmula (19) varía entre límites estrechos, pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel que en la mayoría de los casos, están comprendidas entre 60 y 120 mV figurando además en el numerador y denominador, de manera tal que aún desconociendo tales parámetros, es posible la estimación aproximada de i_{corr} si se parte de un valor intermedio de B [12]. En la figura 7 se presenta un diagrama típico de la técnica de resistencia a la polarización.

TEMAS CON
FALLA DE ORIGEN

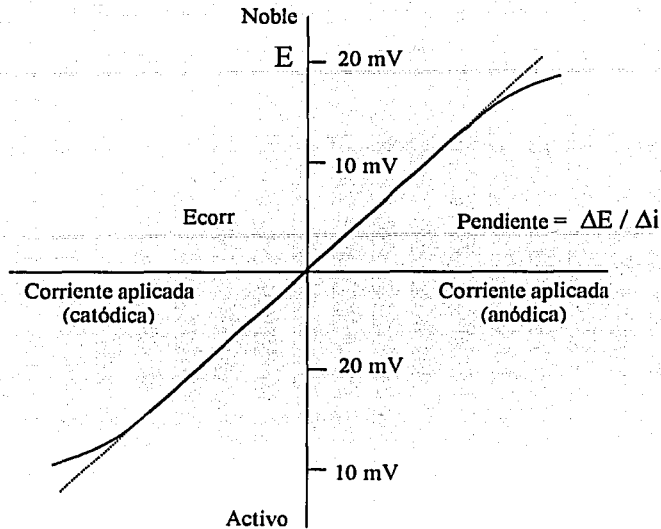
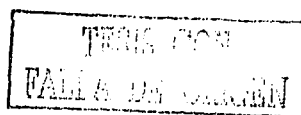


Figura 7. Medición de velocidad de corrosión por la técnica de RPL.

3.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Como se sabe, la corrosión es un fenómeno de superficie que tiene lugar en la interfase metal/electrolito por la acción del medio sobre el metal, que se caracteriza por la formación y movimiento de partículas cargadas eléctricamente y en cantidad proporcional al flujo de corriente. En consecuencia la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos. [12]

La transferencia de cargas, con desaparición y formación de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente y actúan como si de resistencias eléctricas se tratara. Los sistemas electroquímicos se pueden simular por una combinación de resistencias, capacitores e inductores, que ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. [12]



La técnica de EIE se basa en el uso de una señal de potencial o corriente alternas (C.A.) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. El procedimiento experimental más comúnmente usado consiste en aplicar una pequeña señal sinusoidal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina " espectro de impedancias". [16]

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa (C.D.) la relación entre la corriente y el potencial está dada por la ley de ohm:

$$E = IR \quad (20)$$

donde E está en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es:

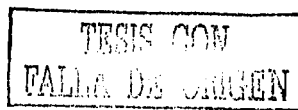
$$E = IZ \quad (21)$$

donde Z representa la impedancia del circuito en ohm, la cual depende de la frecuencia de la señal aplicada. En circuitos de CA la frecuencia (f) se expresa en hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}). [17]

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por expresión siguiente:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (22)$$

donde:



E = valor instantáneo del potencial
 ΔE = amplitud máxima del potencial
 ω = la frecuencia angular (radianes/seg.)

Así mismo, ω se relaciona con la frecuencia (f) por la expresión siguiente:

$$\omega = 2 \pi f \quad (23)$$

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal es también sinusoidal de la misma frecuencia pero de amplitud diferente. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión: [17]

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (24)$$

En coordenadas polares los vectores giratorios están separados por un ángulo ϕ , como se aprecia en la figura 8.

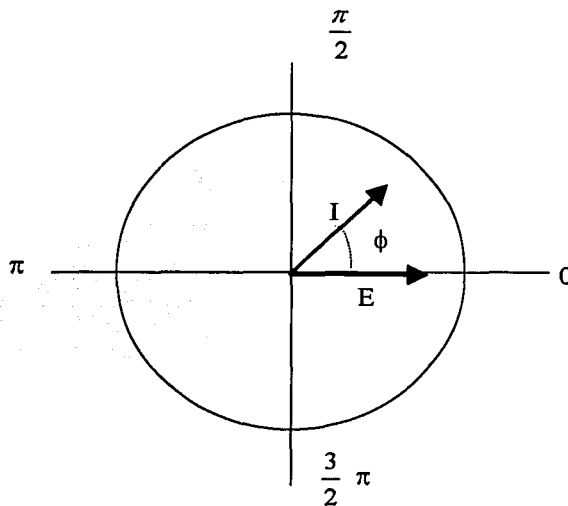
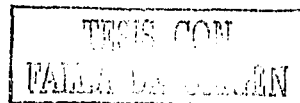


Figura 8. Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase ϕ .



Quando un capacitor es considerado en un circuito eléctrico diferentes aspectos deben tomarse en cuenta. El concepto de capacitancia (C) definido a partir de la relación del potencial E aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas. Esto es:

$$q = CE \quad (25)$$

La corriente que circula por un capacitor puede definirse como:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (26)$$

Tomando en cuenta la ecuación (22) puede obtenerse:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (27)$$

Si el término $1/\omega C$ es reemplazado por X_c (denominado reactancia capacitiva) se llega a la expresión siguiente:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (28)$$

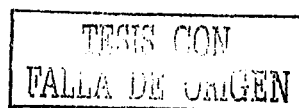
La ecuación (28) tiene forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente a 0 e igual a $\frac{\pi}{2}$. [17]

En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia (R) y un capacitor (C) es:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_c) \quad (29)$$

O bién:

$$E = IZ \quad (30)$$



en donde el término $Z=(R-jX_c)$ recibe el nombre de impedancia. Con el fin de simplificar la notación matemática, j se puede definir como $\sqrt{-1}$. Por otro lado, el ángulo de fase (ϕ) puede definirse como: [17]

$$\tan \phi = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (31)$$

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$Z=R + \frac{1}{j\omega C} \quad (32)$$

puede verse que la parte real de Z es simplemente R y que la parte imaginaria correspondiente es $1/\omega C$ [17]. La relación descrita por las ecuaciones (28) a (32) se puede representar de manera gráfica en la figura 9. [17]

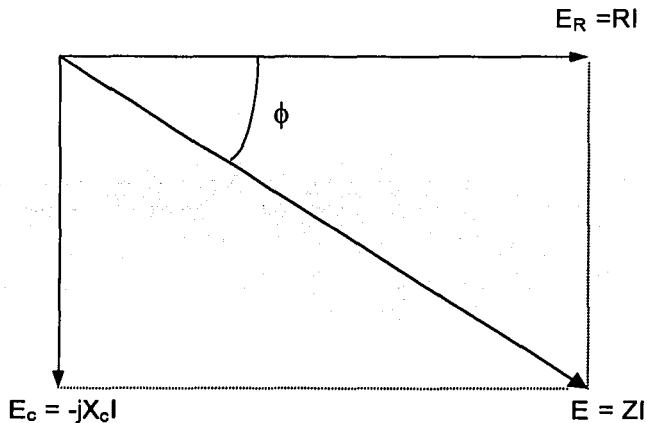


Figura 9. Diagrama fasorial para una resistencia R y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación R y C , RI representa el componente resistivo y $jX_c I$ representa el componente capacitivo.

Todos los electrodos muestran una capacitancia, denominada "capacitancia de la doble capa" (C_{dl}) la cual es independiente de reacciones faradaicas, las cuales contribuyen con una pseudocapacitancia (C_s) a la impedancia total de un sistema. [17]

La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio i_0 y por lo tanto por las velocidades de reacción y reducción y puede determinarse por la relación siguiente: [17]

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (33)$$

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito (R_s), entre el punto en el cual se mide el potencial (usualmente la punta del capilar Luggin) y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se hará manifiesta en la impedancia total del sistema. [17]

Un método que permite medir C_{dl} y R_s es el denominado "análisis de impedancia del plano complejo". En la figura 10 se presentan los componentes real e imaginario de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor las cuales están en serie con una resistencia (R_s) que representa la resistencia de la solución y corresponde a la analogía más simple de una reacción faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial C_{dl} en un electrolito, también conocido como "Circuito de Randles". [17]

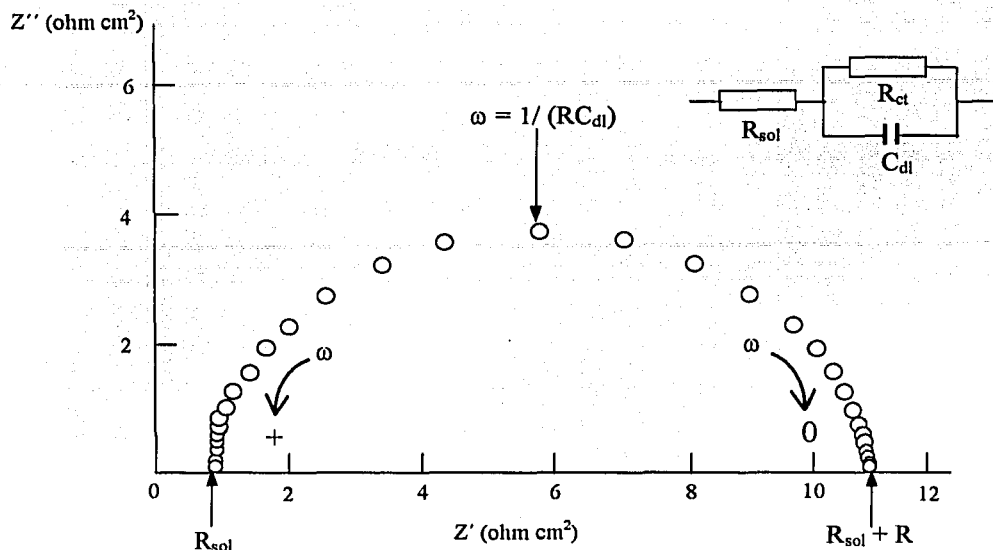


Figura 10. Diagrama de Nyquist de un circuito en paralelo resistencia (R)-capacitancia (C) con una resistencia de la solución.

El modelo de circuito equivalente de Randles reproduce bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos [18,19], aunque como todas las generalizaciones es una aproximación y una simplificación al mismo tiempo. [12]

En condiciones ideales, la velocidad de corrosión, medida con técnicas de corriente continua, está inequívocamente relacionada con la resistencia a la polarización, R_p , que permite una estimación no solo fiable sino exacta de i_{corr} , mientras que en la técnica de impedancia se obtienen semicírculos bien definidos, con la ventaja de determinar simultáneamente la resistencia de la solución y la resistencia del sistema, siendo la suma de estas totalmente equivalente a la R_p . [12]

Los sistemas reales se apartan con frecuencia de la situación antes descrita, a causa de procesos de adsorción, difusión o de otros procesos redox distintos y superpuestos al de corrosión, que enmascaran a éste, deforman el diagrama de impedancia y complican los circuitos equivalentes. Como se aprecia en el diagrama de impedancia mostrado en la figura 10 la resistencia de la solución puede ser obtenida de la interceptación a alta frecuencia de los datos de impedancia real (Z'), mientras que en bajas frecuencia se obtiene resistencia total. Es característico que la respuesta de fenómenos de difusión y de adsorción-desorción se obtenga a bajas frecuencias. Cada sistema real tiene su circuito equivalente, que no difiere solo en magnitud de sus componentes, sino también en la forma y número de combinarlos, de manera que las posibilidades diferentes son innumerables. [12]

Por otro lado, cuando el centro del semicírculo obtenido en un diagrama de impedancias ($Z'-Z''$) se encuentra por debajo del eje de Z' , se dice que el semicírculo se encuentra deformado (achatado). Esta deformación en los semicírculos ha sido atribuida a diferentes fenómenos, dependiendo de la naturaleza del sistema que esta siendo investigado. Sin embargo, de manera general se dice que esto ocurre cuando alguna propiedad del sistema no es homogénea o que hay dispersión de valores en alguna propiedad física del sistema. [20]

El elemento de fase constante (EFC), es un elemento de circuito equivalente que fue descubierto y desarrollado en décadas pasadas. Este elemento se ajusta a la respuesta de un sistema real. Matemáticamente, la impedancia de un EFC esta dada por la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0(j\omega)^n \quad (34)$$

donde Q^0 es la admitancia ($\frac{1}{|Z|}$) y $\omega = 1 \text{ rad seg}^{-1}$.

Una consecuencia de esta simple ecuación es que el ángulo de fase de la impedancia de un EFC es independiente de la frecuencia y tiene un valor de $-(90 \times n)$ grados; esto da al EFC su nombre. Cuando $n=1$, esta misma ecuación se convierte en la correspondiente a la impedancia de un capacitor, donde $Q^0 = C$. [20]

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0(j\omega)^n \quad (35)$$

En la figura 11, se ejemplifica la situación antes descrita, donde para un solo EFC (Q), corresponde la línea recta segmentada la cual hace un ángulo de $(n \times 90)$ con el eje X como se muestra en la figura. El resistor R en paralelo con un EFC se muestra con línea continua. En este caso, el centro del semicírculo está achatado por un ángulo de $(1-n) \times 90$. [20]

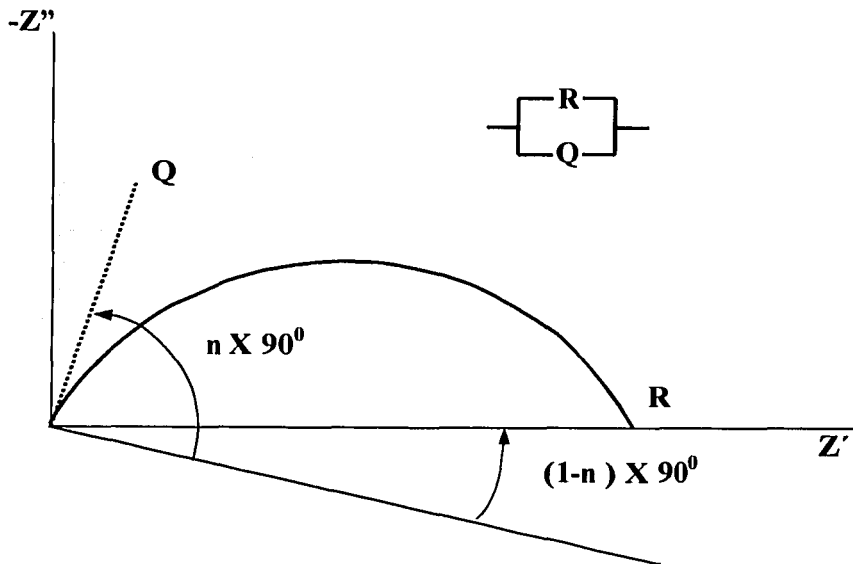


Figura 11. Diagrama del plano complejo de impedancia de un circuito en paralelo resistencia (R)-EFC (Q), donde se muestra el ángulo de depresión de un semicírculo.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

a) Gráficos de Bode. Los más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.
- Angulo de fase (θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.

b) Gráfico de Nyquist.

- Componente real de la impedancia total (Z') versus componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

El módulo de impedancia $|Z|$, el ángulo de fase y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones. [17]

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (36)$$

$$\tan(\theta) = \frac{Z''}{Z'} \quad (37)$$

$$Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (38)$$

$$Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (39)$$

3.3.4 Ruido Electroquímico

Se denomina ruido electroquímico a las fluctuaciones de potencial o corriente, originadas por fenómenos que ocurren en la interface metal-solución. Experimentalmente las medidas de ruido electroquímico pueden obtenerse a potencial controlado (potenciostático), a corriente controlada (galvanostático) y a potencial de corrosión libre. Este último método ofrece ventajas sobre las demás ya que no existe perturbación externa en la interface [21].

El ruido electroquímico había sido considerado como un fenómeno únicamente aleatorio (estocástico), sin embargo, estudios recientes han mostrado que la naturaleza del ruido electroquímico puede ser de carácter no aleatorio [22, 23].

En un proceso de corrosión las mediciones y observaciones del ruido electroquímico pueden proporcionarnos información acerca de la naturaleza del dicho proceso y la magnitud de la velocidad de corrosión.

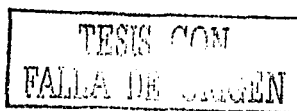
Actualmente se está despertando un interés creciente por el estudio de la función de transferencia del ruido electroquímico, ya se trate de un ruido blanco (ó perfectamente aleatorio) impuesto al sistema, o del propio ruido generado por el sistema. Respecto al ruido generado por el sistema, Hladky y Dawson [24], midiendo las fluctuaciones espontáneas del E_{corr} observaron que la corrosión por picaduras se caracteriza por un descenso brusco del E_{corr} seguido de recuperaciones exponenciales y que la pendiente de atenuación de las fluctuaciones de altas frecuencias guardan relación con la morfología de la corrosión. [12]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los cambios de potencial y corriente en una celda electroquímica suceden en todo momento, desde el inicio hasta el final de la prueba y podemos considerarlas como señales continuas en el tiempo. En principio estas señales contienen infinidad de altas frecuencias, por lo que no es posible obtener toda la información de estas señales cuando se registran. Es común registrar la señal continua en el tiempo para obtener una señal un registro de tiempo con una cantidad de valores que están espaciados de manera regular en el tiempo. Las señales discretas de tiempo pueden ser obtenidas mediante sistemas de cómputo. [25]

El proceso de muestreo de datos crea algunas limitaciones que pueden ser representadas por el registro del tiempo. La más importante de estas limitaciones se relaciona con frecuencias a las que pueden ser representados. En forma simple, para que una frecuencia particular sea apropiadamente representada debe haber al menos dos muestras en cada ciclo de la onda sinusoidal. Esto lleva a un límite máximo denominado límite de Nyquist o frecuencia de Nyquist. Por lo tanto, la frecuencia de Nyquist es la mitad de la frecuencia de muestreo ($1/2 \Delta t$). La duración del tiempo de registro también limita la frecuencia mínima que puede ser registrada. Para representar una señal confiable es necesario considerar un ciclo completo de la señal en el registro de tiempo. La frecuencia de resolución de la medida está definida como $1/(\text{duración del tiempo de registro})$, o bien, $1/N\Delta t$ donde N es el número de muestras en el registro de tiempo. [25]

Como se mencionó anteriormente, de la señal de ruido electroquímico puede registrarse el potencial y la corriente en el tiempo, utilizando dos o tres electrodos de trabajo.



Para medir el ruido de potencial existen dos formas: [25]

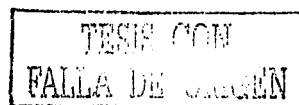
- Potencial de un electrodo de trabajo que es medido respecto a un electrodo de referencia de bajo ruido.
- Potencial entre dos electrodos de trabajo equivalentes. En este caso los dos electrodos típicamente producirán igual cantidad de ruido, por lo que la potencia de ruido se sumará, y la desviación estándar del ruido será $2\sqrt{\text{veces}}$ que en un solo electrodo.

Por otro lado, el ruido en corriente también puede obtenerse de dos maneras:

- Registrando la corriente que fluye en un electrodo que es controlado potencioestáticamente.
- Midiendo la corriente que fluye entre dos electrodos de trabajo.

El análisis de la información obtenida de las señales de potencial y corriente se pueden realizar en varios dominios: [25]

- El dominio del tiempo considerando las fluctuaciones del potencial o la corriente como una función del tiempo, que es la forma más natural de apreciar los datos.
- El dominio de la frecuencia examina señales en término de la potencia presente a varias frecuencias. La señal de potencial en el dominio de la frecuencia variará como una función de esta y tendrá tanto un ángulo de fase como una amplitud en cada frecuencia. Los datos pueden ser transformados desde el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia por la transformada de Fourier.



- El dominio s o de Laplace puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Es ampliamente usado en el análisis de circuitos eléctricos ya que permite tratar simultáneamente el comportamiento del estado estacionario y los transientes, sin embargo ha sido poco utilizado en la interpretación del ruido electroquímico.

Los métodos estadísticos más simples tratan los registros de tiempo como una colección de datos de corriente o potencial de forma individual ignorando la relación entre un valor y el siguiente. Para una señal de ruido electroquímico es raro ver su distribución normal, sin embargo en su lugar podemos usar parámetros estadísticos que describen las propiedades de la distribución tales como la media, la varianza, la raíz de la media al cuadrado (RMS), el coeficiente de variación y la resistencia en ruido. [25]

En el dominio del tiempo la información obtenida puede ser. Desde el punto de vista de corrosión los parámetros más importantes que se pueden obtener del análisis estadístico son la resistencia en ruido (R_n) y el índice de localización (IL) que están relacionados con la velocidad de corrosión y el mecanismo de corrosión respectivamente. Si dividimos la desviación estándar del potencial (σ_E) entre la desviación estándar de la corriente (σ_I) para obtener unidades de resistencia tendremos la resistencia del ruido electroquímico R_n . Este parámetro está relacionado con la R_p y nos sirve para obtener la velocidad de corrosión del material en estudio. El IL se obtiene dividiendo la desviación estándar de la corriente entre la RMS de la corriente, y en este caso, su valor siempre estará entre 0 y 1. Valores cercanos a 1 implican una gran desviación estándar comparada con la media, mientras que valores cercanos a 0 corresponden a pequeñas variaciones.[25]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La forma más simple de analizar los datos, y probablemente uno de los poderosos, es examinar el registro del tiempo para relacionarlo con aquellos que son característicos de tipos de corrosión particulares. En la mayoría de los casos, encontramos que la corriente es el parámetro controlante y que el potencial es simplemente la respuesta del resto del espécimen por la corriente de corrosión local. Así, la corrosión por picado es frecuentemente asociada con los transientes de corriente que ocurren por la nucleación, propagación y finalmente muerte de la picadura.[25]

En la figura 12 se presenta un gráfico típico de potencial y corriente en el dominio del tiempo.[25]

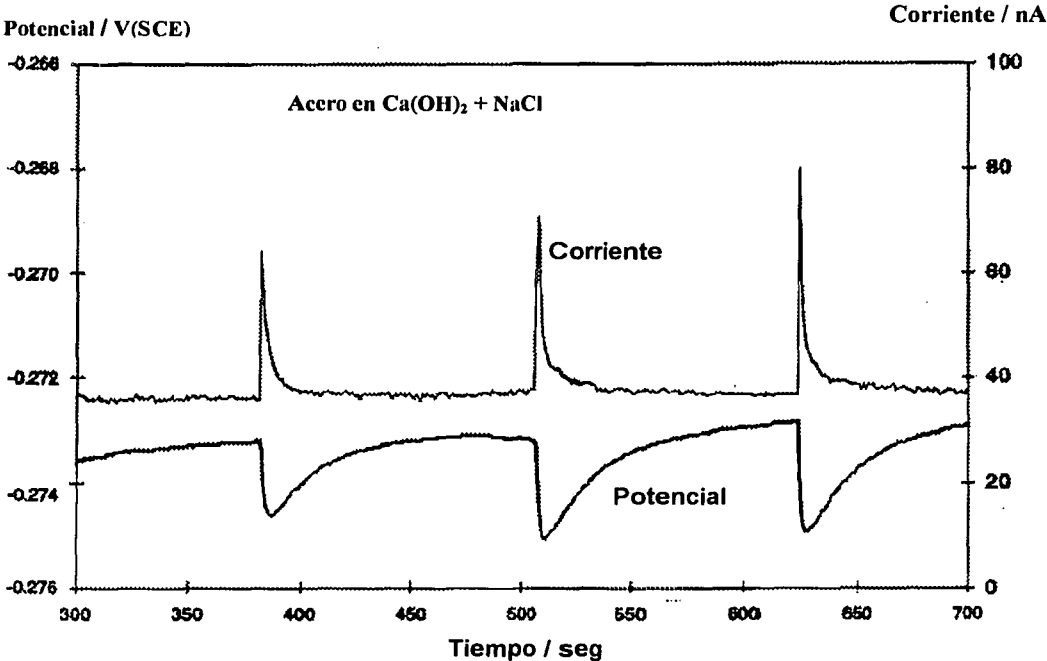


Figura 12. Registro de tiempo y potencial para un acero en Ca(OH)_2 0.05 M + 0.025 M, mostrando eventos de picado.

4.- Desarrollo Experimental

4.1 Materiales

El metal utilizado para este estudio fue un acero comercial al medio carbón empleado en las tuberías sin costura con especificación ASTM A 106 Gr. B, el cual fue adquirido comercialmente.

El análisis de la composición química de dicho material, se realizó mediante un espectrómetro de absorción atómica marca LECO. La composición obtenida así como la especificación establecida en la norma ASTM A-106-99 [21] para este tipo de material se indican en la tabla 2.

Tabla 2. Composición del acero ASTM A-106 Gr. B

Elemento	Análisis (% peso)	ASTM-106-99 (% peso)
Carbón, max	0.1892	0.30
Manganeso	0.821	0.29-1.06
Fósforo, max	0.0149	0.035
Azufre, max	0.0024	0.035
Silicio, min	0.2796	0.10
Cromo, max	0.0364	0.40
Cobre, max	0.0727	0.40
Molibdeno, max	0.0369	0.15
Niquel, max	0.0352	0.40
Vanadio, max	0.0000	0.08
Aluminio	0.0335	----
Cobalto,	0.0077	----
Plomo	0.0049	----
Titanio	0.0039	----
Hierro	> 98.5	Balance

Con excepción del Aluminio, Cobalto, Plomo y Titanio, el material utilizado para el presente estudio cumple con la norma ASTM-106-99.

4.1.1- Preparación de celdas electroquímicas

De un tramo de tubería de 6" correspondiente a la especificación ASTM A 106 Gr. B [26] se seccionaron y maquinaron barras rectangulares con un área frontal de 1 cm^2 . Estas barras fueron usadas para obtener especímenes de $1 \times 1 \text{ cm}$, que fueron embebidos en baquelita, la cual una vez curada fue barrenada para que mediante una varilla metálica se estableciera el contacto eléctrico con el metal de estudio. Para aislar la varilla metálica de las soluciones, se colocó dentro de una varilla de vidrio sellando el extremo inferior de ésta con resina epóxica. En la figura 13 se esquematiza el montaje de la probeta utilizada en el desarrollo experimental.

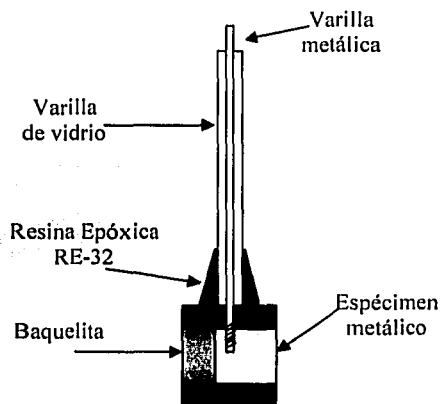


Figura 13. Diagrama esquemático del electrodo de trabajo.

Previo a las pruebas electroquímicas, la superficie del metal fue preparada mediante pulido con lijas de carburo de silicio de los números 240 y 600 sucesivamente, lavándolas con agua destilada para finalmente desengrasarlas con acetona según lo recomienda la norma ASTM G1-90 [27].

4.2 Reactivos y soluciones de trabajo

La Dietanolamina (DEA) utilizada para preparar las diferentes soluciones de prueba fue colectada en una planta de endulzamiento de gas. Los datos fisicoquímicos de la DEA así como la especificación que de acuerdo al proveedor debe cumplir, se indican en la tabla 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de la DEA usada.

Formula	$C_4H_{11}NO_2$
Peso Molecular	105.14 g/mol
Punto de fusión	28 °C
Intervalo de ebullición	269-271 °C
Índice de refracción $n_{20^\circ/D}$	1.4776
Viscosidad/30 °C	352 mPas
Temperatura de ignición	370 °C
DL50 (Dosis letal media)	710 mg/Kg.
Miscibilidad en agua	Sin límite

Tabla 4. Especificaciones de la DEA de acuerdo al proveedor.

Apariencia	Líquido viscoso y claro
Gravedad específica 30/20 °C	1.090 - 1.094
Peso equivalente	104.0 – 106.0
Color A.P.H.A.	20 max.
Agua en % peso	0.2 max.
Trietanolamina % peso	1.0 max
Monoetanolamina % peso	1.0 max

La concentración de DEA en las soluciones acuosas utilizadas en la experimentación fue de 30 % en peso y se consideraron para su preparación las condiciones siguientes:

1).- Soluciones de DEA aereada, preparadas con agua destilada que contenía:

1a.- 0 ppm de cloruros

1b.- 300 ppm de cloruros

1c.- 1000 ppm de cloruros

2).- Soluciones de DEA deareada preparadas con agua destilada que contenía:

2a.- 0 ppm de cloruros

2b.- 300 ppm de cloruros

2c.- 1000 ppm de cloruros

3).- Soluciones de DEA deareada con 500 ppm de H₂S preparadas con agua destilada que contenía:

3a.- 0 ppm de cloruros

3b.- 300 ppm de cloruros

3c.- 1000 ppm de cloruros

4.2.1- Preparación de soluciones

Las soluciones requeridas para la experimentación fueron preparadas de la manera siguiente:

1) DEA al 30 % peso. Considerando la densidad de la DEA (1.09 gr./cm^3) y tomando como base un litro de solución, a 720 ml de agua destilada se le adicionaron 280 ml de DEA agitándose hasta su completa mezcla.

2) DEA al 30 % peso con 300 y 1000 ppm de cloruros.

Para preparar estas soluciones se adicionó a un litro de agua destilada 0.497 gr y 1.65 gr de cloruro de sodio para tener 300 y 1000 ppm de cloruros, respectivamente. Posteriormente, se tomaron 720 ml de esta solución salina y se mezclaron con 280 ml de DEA.

3) DEA al 30 % peso con 500 ppm de ácido sulfhídrico, con 0, 300 y 1000 ppm de cloruros.

A cada una de las soluciones de DEA previamente deareadas con nitrógeno se les adicionó ácido sulfhídrico mediante burbujeo de una mezcla de nitrógeno- H_2S (90% - 10% mol) hasta tener una concentración de 500 ppm de este último.

Las soluciones mencionadas en los incisos 1 y 2 se prepararon bajo dos condiciones: a). Aereadas y b). Deareadas mediante arrastre del oxígeno con nitrógeno durante 40 min. Cabe aclarar que en este caso, la condición aereada se refiere a que las soluciones durante su preparación y periodo de prueba se mantuvieron en contacto con el aire del ambiente.

En la tabla 5 se presentan algunos parámetros fisicoquímicos determinados a las soluciones utilizadas.

Tabla 5. Características fisicoquímicas de las soluciones de trabajo

Solución	pH	Conductividad (mS/cm)	Resistividad (ohm/cm)
Aereada			
DEA 30 % peso	11.38	0.316	3164.5
DEA 30 % peso 300 ppm Cl ⁻	11.57	0.640	1562.5
DEA 30 % peso 1000 ppm Cl ⁻	11.62	1.240	806.4
Dearerada			
DEA 30 % peso	11.42	0.320	3125.0
DEA 30 % peso 300 ppm Cl ⁻	11.47	0.647	1545.5
DEA 30 % peso 1000 ppm Cl ⁻	11.5	1.240	806.4
Deareada y 500 ppm H ₂ S			
DEA 30 % peso	11.15	0.350	2857.14
DEA 30 % peso 300 ppm Cl ⁻	11.2	0.692	1445.0
DEA 30 % peso 1000 ppm Cl ⁻	10.98	1.270	787.4

Para la determinación del pH de las soluciones se empleó un equipo portátil marca Orion mod. 230A, mientras que la conductividad se obtuvo utilizando el equipo marca Hach mod. 50150. La resistividad (R) de una solución está relacionada inversamente con la conductividad (C) de la misma, por lo que este parámetro se obtuvo de acuerdo a la relación siguiente:

$$R \text{ (ohm/cm)} = \frac{1000}{C \text{ (mS/cm)}} \quad (22)$$

4.2.2.- Análisis fisicoquímico de soluciones

Las soluciones de DEA empleadas en la experimentación tuvieron que ser analizadas para determinar si cumplían con las concentraciones de oxígeno, cloruros y ácido sulfhídrico requeridas. Para ello se recurrió a equipos y técnicas analíticas ya establecidas para tal fin y que a continuación se mencionan.

4.2.2.1.- Oxígeno disuelto

Para la medición del perfil de la concentración de oxígeno en soluciones durante el burbujeo con nitrógeno, se utilizó un oxímetro digital Mca. YSI Mod. 58. Este equipo fue calibrado de acuerdo a las condiciones de temperatura, presión atmosférica y salinidad de los respectivos sistemas.

4.2.2.2.- Cloruros totales

La metodología empleada para la determinación de cloruros en el agua utilizada para la preparación de las soluciones de DEA fue mediante colorimetría utilizando reactivos Hach. A 20 ml de muestra diluida en 100 ml de agua destilada se adicionó un sobre de Difenilcarbazona y después de agitar vigorosamente se tituló con una solución de Nitrato Mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) 2.256 N. contenida en un cartucho colocado a su vez en el titulador digital (el vire es de amarillo a rosa pálido); el resultado es lo indicado en el titulador multiplicado por un factor de 2.

4.2.2.3.- Ácido Sulfhídrico

Este análisis se realizó de acuerdo al método yodométrico incluido en el manual de procedimientos de una planta endulzadora, sin embargo, como alternativa se puede utilizar la un método de análisis de sulfuros basado en el uso de un electrodo de ion selectivo descrito en norma ASTM D4658-92 [28]. El dispositivo utilizado en este análisis se indica en la figura 14.

Una vez que la pipeta automática contiene la muestra de la solución de amina a analizar, se pasa a un matraz que contiene 25 ml solución de yodo 0.1 N, 10 ml de HCl y 2 ml de solución de almidón (2 gr/lit) como indicador, agitando continuamente para mezclar las soluciones y titulando inmediatamente con una solución valorada de Tiosulfato de sodio 0.1 N. La concentración de H₂S en la muestra se determina por la relación siguiente:

$$\text{ppm H}_2\text{S} = \frac{(V_I N_I - V_T N_T)}{V_M} \times 17000 \quad (23)$$

Donde:

V_I = Volumen de solución de Yodo (ml)

N_I = Normalidad solución de Yodo

V_T = Volumen de solución de Tiosulfato de sodio (ml)

N_T = Normalidad solución de Tiosulfato de sodio

V_M = Volumen de muestra (ml)

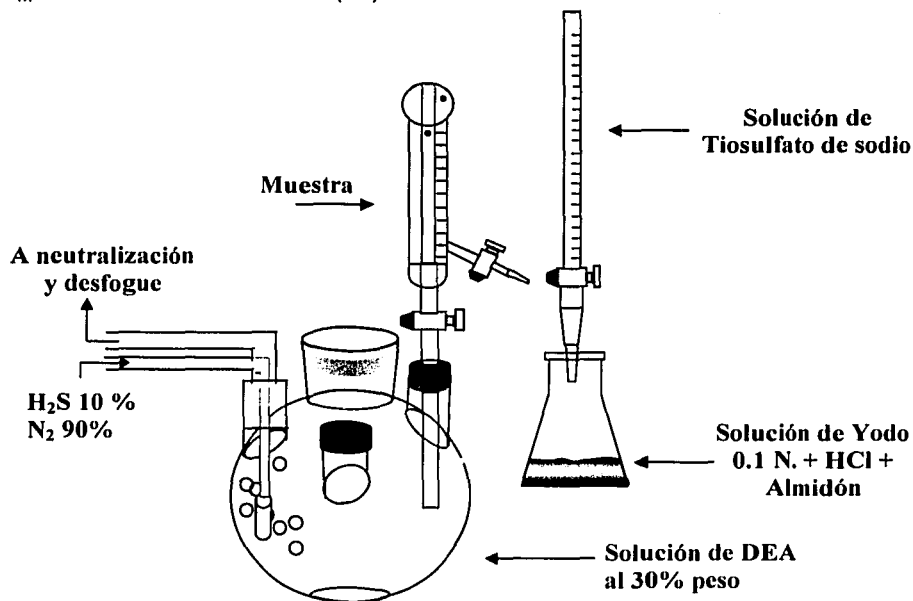


Figura 14. Arreglo para la determinación de la concentración de H₂S en la solución de DEA.

4.3 Montaje experimental

Dado que uno de los sistemas estudiados implicaba el manejo del ácido sulfhídrico, un gas peligroso por su alta toxicidad, se recurrió a la utilización de instalaciones diseñadas para mantener la seguridad durante el desarrollo de la experimentación. El ácido sulfhídrico proveniente del tanque de suministro fue burbujeado en la solución de DEA al 30% haciendo pasar el exceso del mismo por una solución de NaOH al 10% (NACE-Standard TM0177-90 y TM0284-96) [29, 30] y finalmente por una solución de FeSO_4 1M. En la figura 15 se presenta el esquema general para la experimentación.

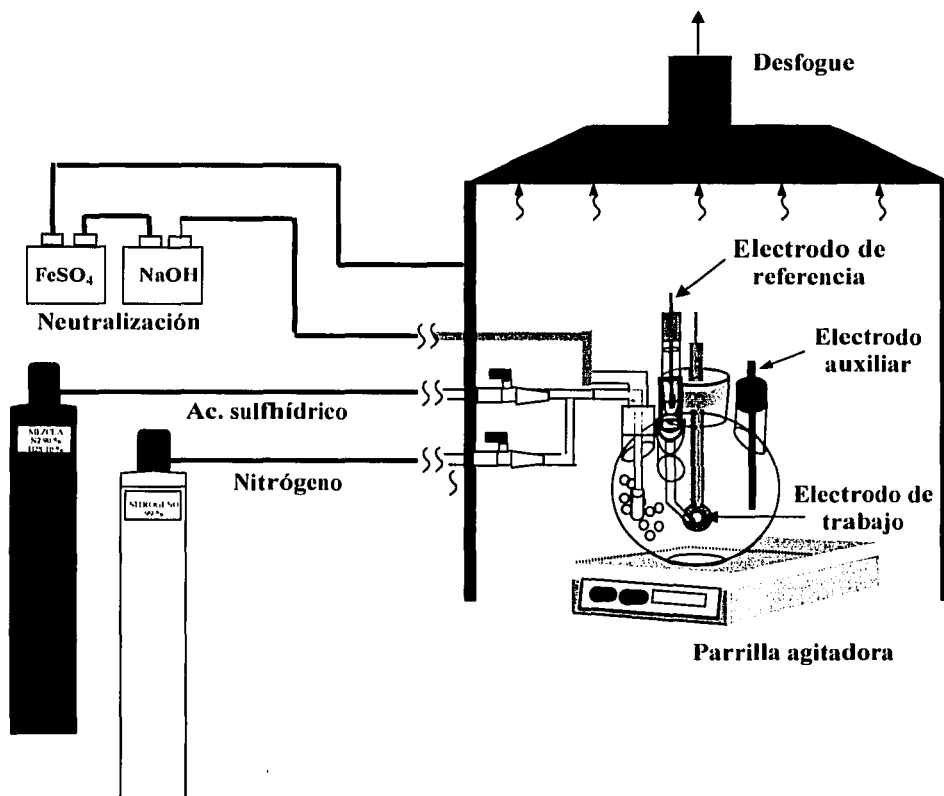


Figura 15. Diagrama esquemático del arreglo experimental.

4.4. Procedimiento Electroquímico

4.4.1 Equipos

Para el trabajo experimental, que incluyó la utilización de las técnicas de Extrapolación de Tafel, RPL, EIE y RE se utilizó un potenciostato /galvanostato/FRA modelo 861 de ACM el cual es un equipo multicanal y multitécnicas. El software para la programación de pruebas, obtención de datos y análisis de la información fueron el *Sequencer 861*, *Core Running 861*, y *Analysis v4*, respectivamente.

4.4.2 Parámetros

Ya que el equipo utilizado permite desarrollar pruebas en serie con las diferentes técnicas, para cada uno de los sistemas se programó las secuencias como se indica a continuación:

a) 20 ciclos de las siguientes determinaciones:

Potencial de corrosión.

Resistencia a la Polarización.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

b) Extrapolación de Tafel.

Debido a que la técnica de Ruido Electroquímico requiere de un arreglo experimental distinto a las demás técnicas, esta se desarrolló de manera independiente.

Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de calomel saturado, mientras que una barra de grafito sirvió como contraelectrodo (CE) y como ya se mencionó, el material de los electrodos de trabajo (ET) fue un acero al carbono ASTM A-106 Gr. B. El arreglo de las celdas de trabajo utilizadas en el desarrollo de las pruebas electroquímicas se detalla en la figura 16.

4.4.2.1 Resistencia a la Polarización Lineal

Una vez obtenido el potencial de reposo, en cada sistema se determinó la resistencia a la polarización de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la norma ASTM G59-97 [31]. Los parámetros establecidos en el desarrollo de las pruebas fueron los siguientes:

Rango de potencial: ± 20 mV respecto al E_{corr} .

Velocidad de barrido: 10 mV min^{-1} .

4.4.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Después de obtener los datos de resistencia a la polarización, de acuerdo a la secuencia programada en el equipo utilizado, se obtuvieron los espectros de impedancia de acuerdo a los siguientes parámetros con base en la norma ASTM G106-89 [32]:

Rango de frecuencias: 10,000 – 0.01 Hertz

Amplitud de potencial: 10 mV pico a pico.

Puntos por década: 7

4.4.2.3 Extrapolación de Tafel

Una vez concluidas las determinaciones de resistencia a la polarización e impedancia, se obtuvieron las curvas de polarización a las 21 horas de prueba, para así aplicar la técnica de extrapolación de Tafel y obtener los parámetros electroquímicos correspondientes. La norma ASTM G5-87 [33] sirvió de base para establecer los parámetros experimentales.

Rango de potencial: ± 250 mV

Velocidad de barrido: 10 mV/ min .

4.4.2.4 Ruido Electroquímico

En este caso el equipo fue programado para registrar una serie de datos cada 1024 segundos durante las 20 horas de prueba. Los parámetros considerados en este caso se indican a continuación:

Puntos por prueba: 2048

Frecuencia de registro: 1 punto/0.5 seg.

Tiempo por prueba: 1024 seg.

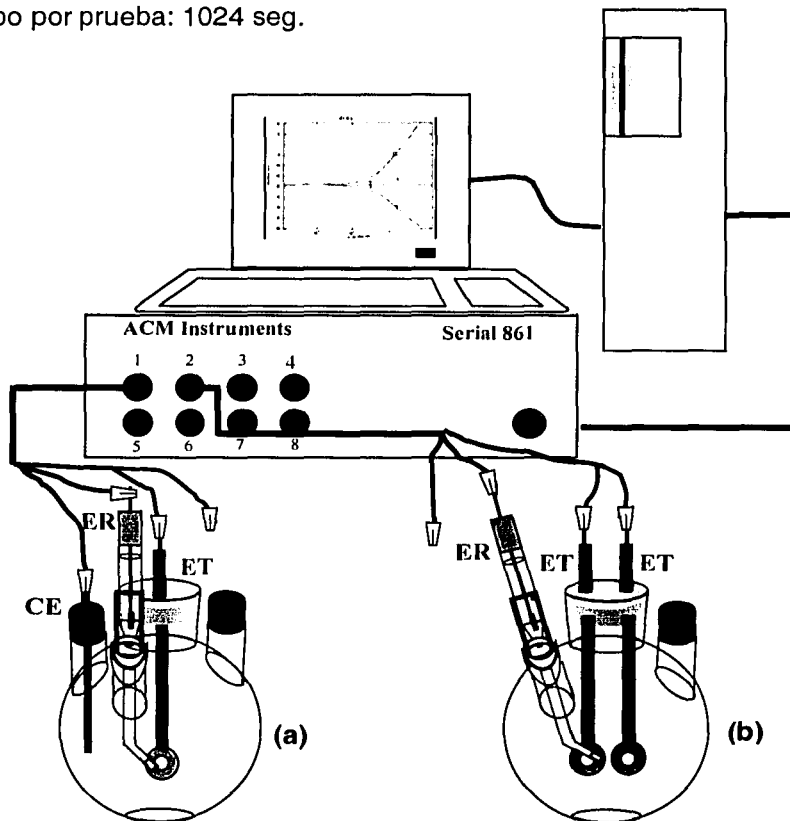


Figura 16. Arreglo experimental usado durante de las pruebas electroquímicas. a) Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica b) Ruido Electroquímico.

5. Resultados y discusión

5.1 Técnica de Resistencia a la Polarización

En las figuras 17.1A, 17.2A y 17.3A se presentan los gráficos de potencial vs. densidad de corriente de los tres sistemas estudiados a tiempo inicial considerando las tres condiciones de cloruros (0, 300 y 1000 ppm en el agua utilizada en las soluciones), mientras que las figuras 17.1B, 17.2B y 17.3B corresponden a los mismos sistemas pero referidas a un tiempo de inmersión de 20 horas.

Se puede apreciar que el potencial de corrosión del acero en la solución de DEA aerada (figura 17.1A) al inicio de la experimentación es del orden de -400 mV vs ECS, mientras que a un tiempo de inmersión de 20 horas dicho potencial se ubica en -150 mV vs ECS. Sin embargo, al dearear la solución mediante burbujeo de nitrógeno (figura 17.2A), el potencial de reposo del sistema se desplaza en sentido catódico a valores del orden de -900 mV vs ECS a tiempo inicial, con ligero incremento en sentido catódico a las 20 horas de inmersión. En el caso de la solución aerada y con 500 ppm de H₂S (figura 17.3A), al tiempo inicial no se modifica el potencial de reposo significativamente, pero a las 20 horas de inmersión hay un ligero desplazamiento anódico. Como se aprecia en los gráficos, la presencia de cloruros a las dos concentraciones de evaluación no afecta de manera sensible la resistencia a la polarización (R_p).

En las figuras 18, 19 y 20 se presentan las diferentes gráficas obtenidas por la técnica de resistencia a la polarización lineal para los sistemas de DEA 30 % aerada, deareada, y deareada y con 500 ppm de H₂S, respectivamente. En ellas se muestra la R_p obtenida por medio de un análisis de regresión lineal de la forma, $y = m x + b$, donde la R_p es la pendiente ($m = \Delta E / \Delta I$) y R^2 es el parámetro que indica el grado de ajuste.

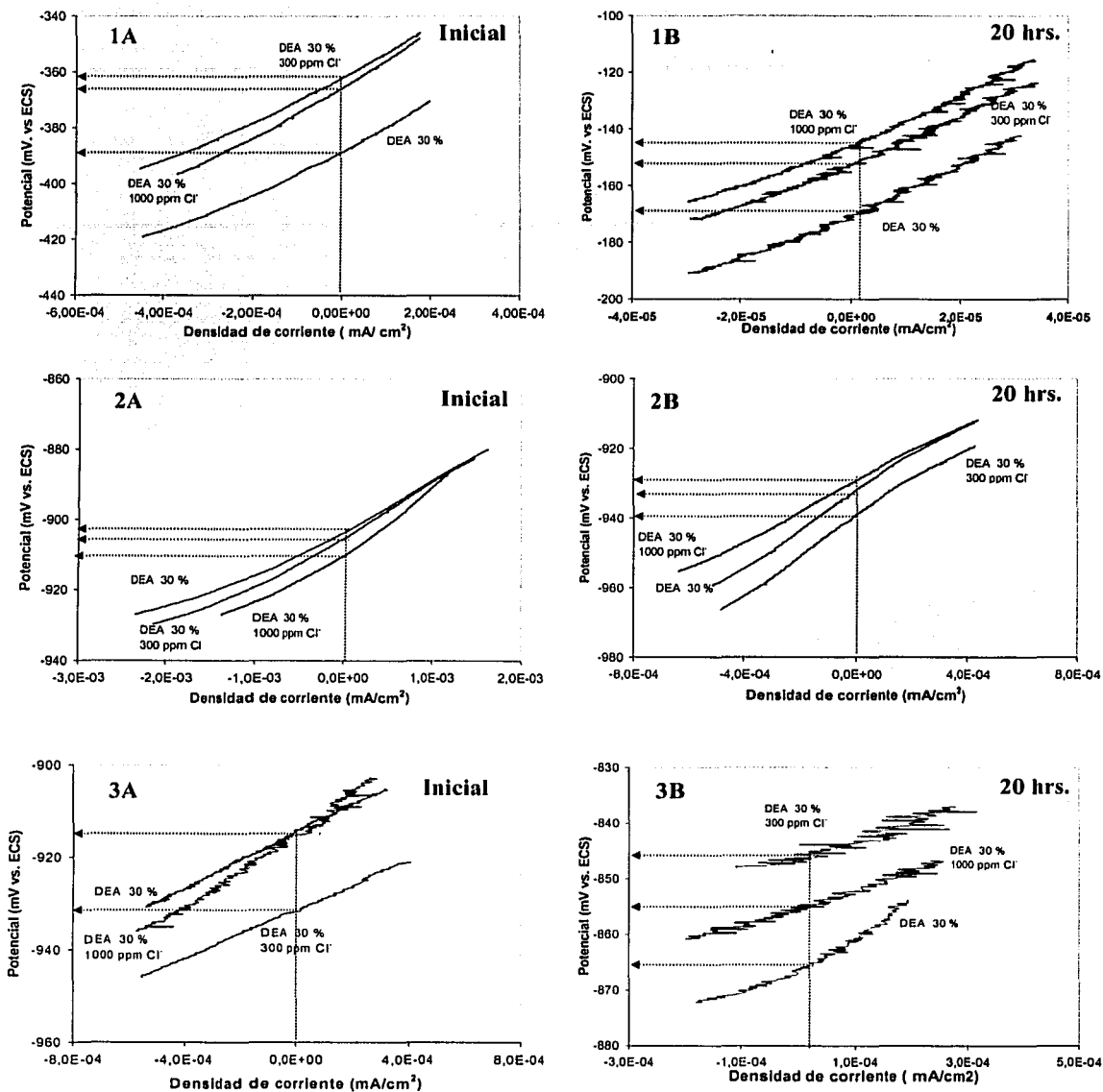


Fig. 17. Resistencia a la Polarización en solución de DEA 30% 1) aerada 2) deaerada 3) deaerada y 500 ppm de H₂S . A tiempo inicial (A) y 20 Horas de inmersión (B)

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

En los sistemas DEA 30% aerada, a las 20 horas de inmersión, se aprecia que la R_p a las diferentes condiciones de cloruros (figuras.18.1A, 2A, y 3A) se incrementan en un orden de magnitud (figuras. 18.1B, 2B, y 3B). Los altos valores de R_p podrían indicar la formación de una película con propiedades protectoras.

De igual manera, en los sistemas de DEA 30 % deaerada la R_p se incrementa considerablemente a las 20 horas de inmersión (figuras. 19.1B, 2B y 3B), sin embargo, estos valores son menores, que los obtenidos en el sistema anterior (del orden de 50,000 ohm-cm²).

En el caso del sistema con H₂S la R_p presenta un ligero aumento con el tiempo, sin embargo, respecto al sistema anterior, es importante resaltar que a tiempo inicial (figuras 20.1A, 2A, y 3A) se observan valores mayores, mientras que a las 20 horas se aprecia una disminución de la R_p , lo que indica un aumento en la agresividad del sistema.

De estos resultados se concluye que productos de corrosión formados en los sistemas deaerados y con H₂S son menos protectores que los que se presentan en el sistema aerado.

Como se sabe, la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal ha sido ampliamente utilizada por sus muchas ventajas pero también, en algunos sistemas se pueden tener dificultades para obtener la corriente de corrosión debido a: a). Desviaciones de la relación lineal entre potencial e intensidad de corriente en las proximidades del potencial de reposo, b). Variaciones de éste con respecto al tiempo, c). Caídas óhmicas apreciables en las capas de productos de corrosión d). Existencia de un control de la corrosión por fenómenos de difusión o pasivación, entre otros. [12]

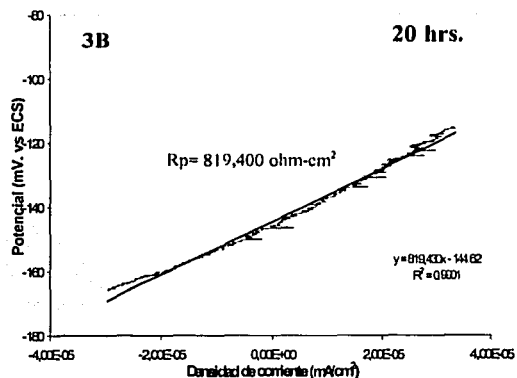
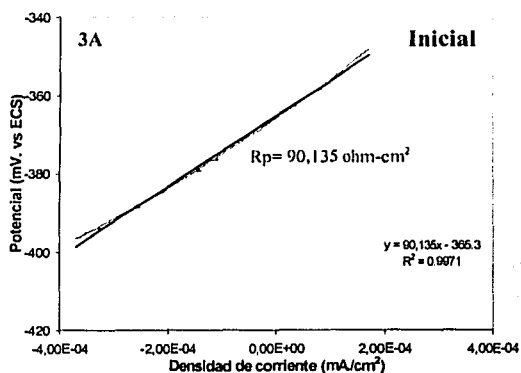
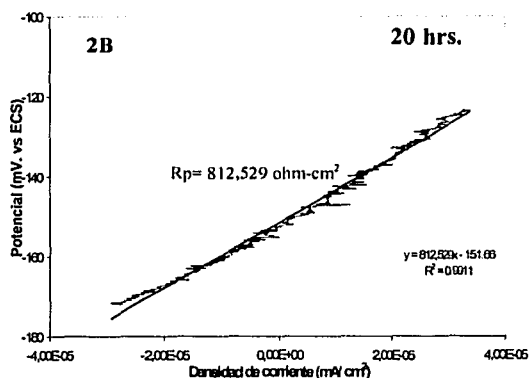
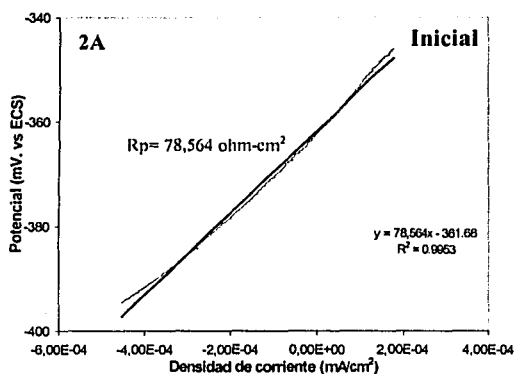
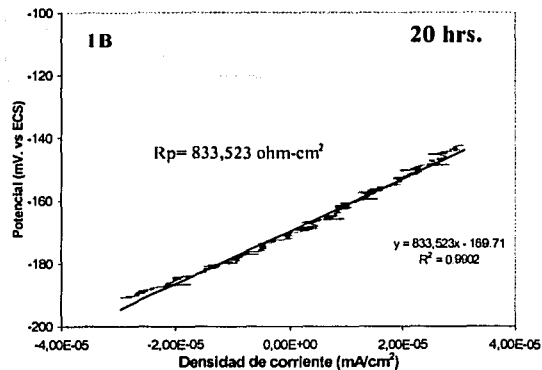
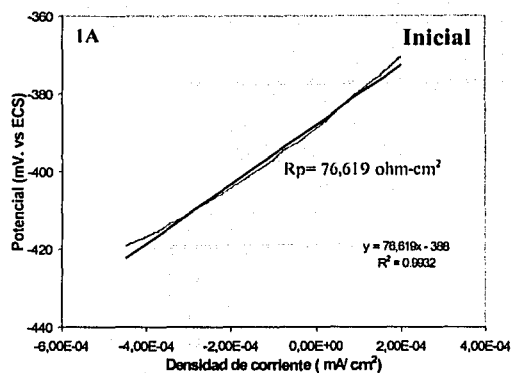


Fig. 18. Determinación de R_p en solución de DEA 30 % aerada. 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- y 3) 1000 ppm de Cl^- . A tiempo inicial (A) y 20 horas (B) de inmersión.

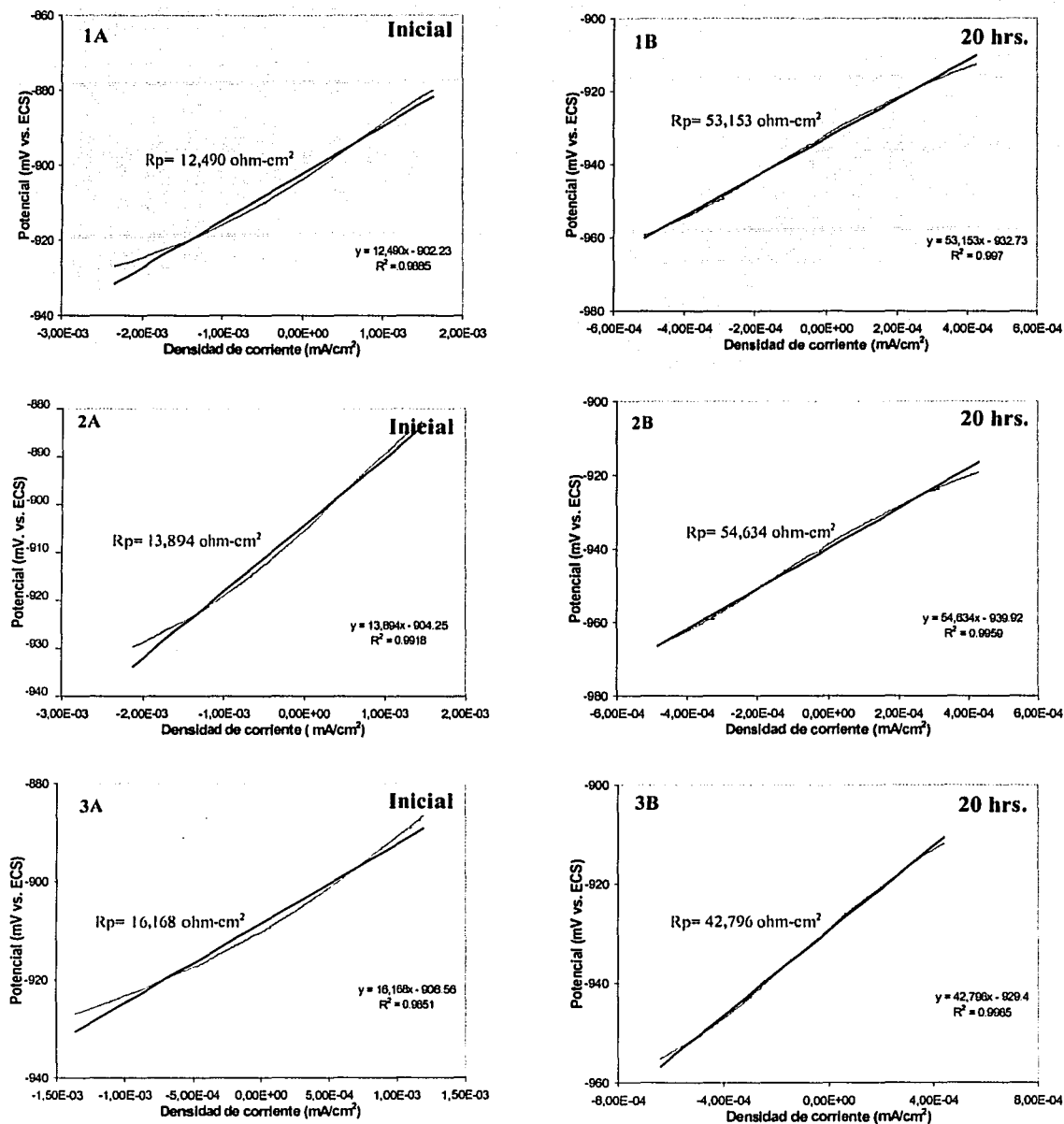


Fig. 19. Determinación de R_p en DEA 30 % deaerada. 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻. A tiempo inicial (A) y 20 horas de inmersión (B).

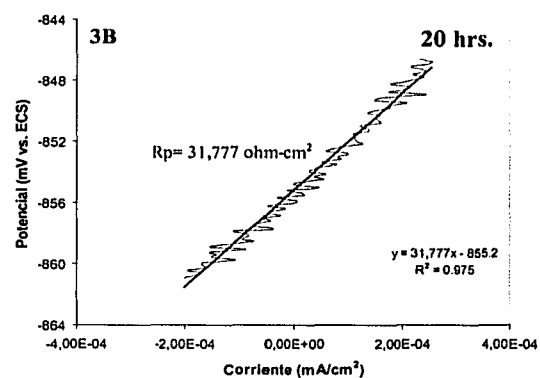
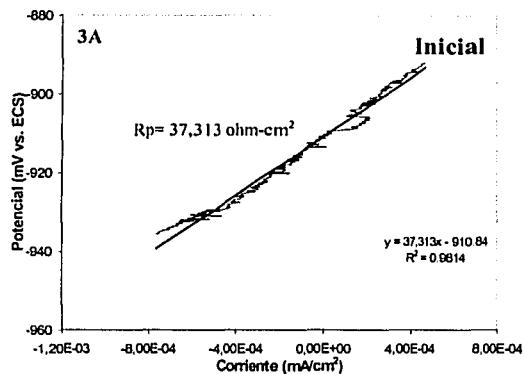
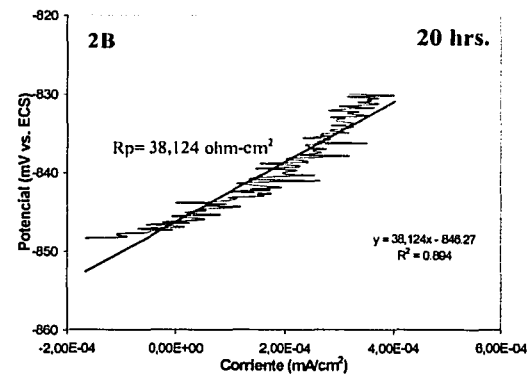
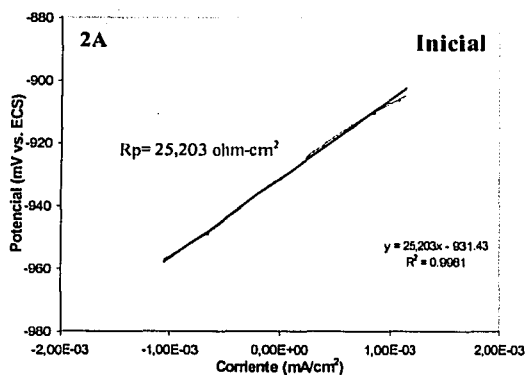
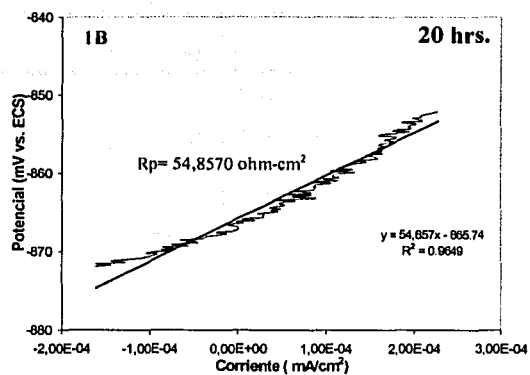
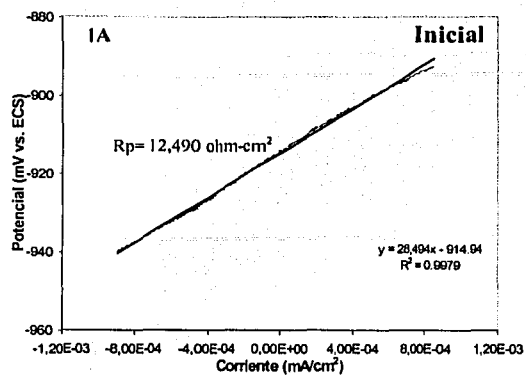


Fig. 20. Determinación de R_p en DEA 30 % y 500 ppm de H_2S . 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- y 3) 1000 ppm de Cl^- . A tiempo inicial (A) y 20 horas de inmersión (B).

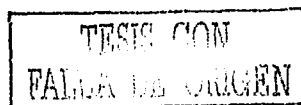
Como se puede apreciar en las gráficas obtenidas en el sistema de DEA 30% deareada con 500 ppm de H₂S (figura 20.3 A y B) se presentaron dificultades para estimar la R_p debido principalmente a un corrimiento de los datos respecto a la corriente 0, por lo que quizás la determinación de las mismas pudiera tener algún error que por defecto se refleja en el cálculo de la densidad de la corriente de corrosión. Como se vio en la tabla 5, la resistividad de las soluciones sin cloruros usadas en la experimentación son altas, del orden de 3,000 ohm cm⁻¹, mientras que para las soluciones con la mayor concentración de cloruros (1,000 ppm), disminuye hasta casi 800 ohm/cm.

En este caso, donde se observa mayor dificultad para determinar las R_p es en las soluciones con H₂S y con el mayor contenido de cloruros (menor resistividad), por lo que ese comportamiento no puede ser atribuido a las altas resistividades sino al crecimiento de las películas de productos de corrosión y/o al desplazamiento del potencial respecto a las condiciones iniciales de experimentación.

5.2 Técnica de Extrapolación de Tafel

En la figura 21 se muestran las curvas de polarización obtenidas en soluciones de DEA 30%, aereada, deareada y deareada con H₂S, a diferentes concentraciones de cloruros (0, 300 y 1000 ppm). Estas curvas fueron determinadas a las 21 horas de inmersión del espécimen.

El desplazamiento del E_{corr} de los sistemas deareados hacia valores más catódicos, respecto a los aereados, se puede explicar por la presencia del oxígeno, ya que se sabe que al ir aumentando la concentración de un oxidante determinado, o bien eligiendo oxidantes cada vez más enérgicos, el potencial de equilibrio de la semireacción catódica de reducción se desplaza hacia valores más positivos. [12]



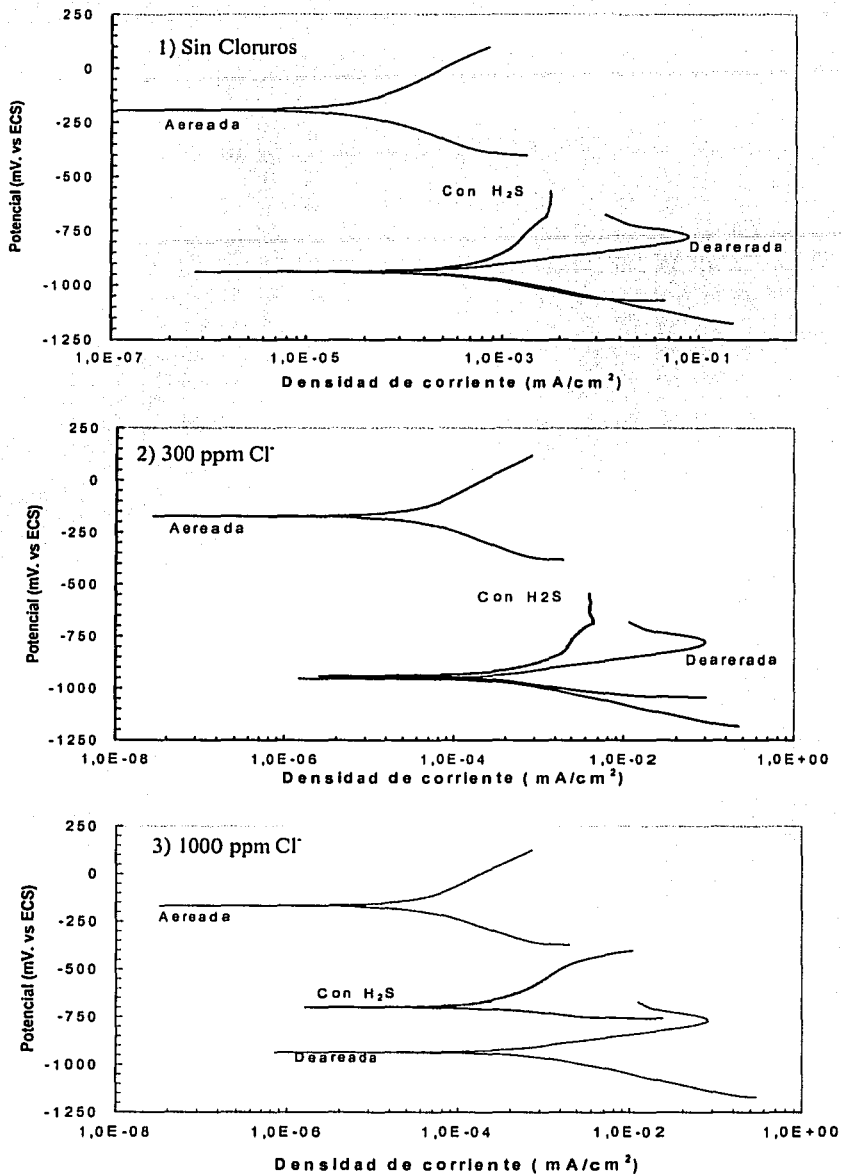


Fig. 21. Curvas de Polarización a diferentes concentraciones de cloruros. 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ 3) 1000 ppm de Cl⁻. A 21 horas de inmersión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

También es notorio en las figuras 21.1 a 21.3 que la densidad de la corriente en las soluciones aereadas es de casi dos órdenes menor a las soluciones deaereadas y deaereadas con H₂S lo que implica una menor densidad de corriente de corrosión. Esto es congruente con la tendencia en la R_p observada en dichos sistemas mediante la técnica de RPL.

Respecto a las curvas de polarización de los sistemas deaereados con H₂S, Satyanarayana en estudios del acero al carbono 1040 en soluciones alcalinas, encontró un comportamiento similar ya que observó que la adición de sulfuros a los sistemas alcalinos (pH de 11.5) no alteraba la velocidad de corrosión, sin embargo, su comportamiento potenciodinámico es complejo [34]. Por otro lado, Shifler *et al* [35] en su estudio de un acero al carbono en soluciones orgánicas encontraron que el proceso de corrosión es mucho más complejo que en los medios acuosos, ya que las moléculas orgánicas no actúan como un medio inerte durante las polarizaciones electroquímicas.

A las tres condiciones de cloruros (figura 21.1 a 21.3), como era de esperarse, se tiene el mismo comportamiento del E_{corr} respecto a la técnica de resistencia a la polarización lineal. En el caso de la figura 21.3 (DEA 30 % deaereada con 500 ppm de H₂S y 1000 ppm de Cl⁻), es más notorio el desplazamiento anódico del E_{corr} con respecto a las soluciones de DEA 30 % deaereadas lo cual podría ser indicativo de un mayor crecimiento de la película de productos de corrosión. Este comportamiento puede ser atribuido a una mayor influencia de estos cloruros, que inclusive pueden llegar a formar cloroaminas que estabilizan la película. [7]

La presencia de los cloruros no tiene un efecto en el E_{corr} para los medios de DEA aereado y deaereado. sin embargo, en las soluciones de DEA con H₂S, el E_{corr} es más catódico.

Un efecto significativo de los cloruros se observa a la concentración de 1000 ppm donde el E_{corr} es modificado hacia valores más anódicos respecto a la solución deareada.

En las figuras 22, 23 y 24 se presentan las pendientes de Tafel (β_a y β_c) obtenidas para las soluciones de DEA 30% peso aerada, deareada y deareada con H_2S , respectivamente, a las tres condiciones de cloruros. En la figura 22 se observa que para las tres condiciones de cloruros las pendientes anódicas son del mismo orden (210-220 mV/década). Asimismo, las pendientes catódicas son iguales en los tres casos (135 mV/década).

En el sistema de DEA 30 % deareada (figura 23) existe, respecto al anterior, un cambio en las magnitudes de las pendientes tanto anódicas como catódicas. Para el caso de las primeras, los valores son iguales en las tres condiciones de cloruros (55 mV/década) mientras que las catódicas son del orden de 80 mV/década.

Respecto a las soluciones deareadas con 500 ppm de H_2S , en la figura 24 se aprecia que las pendientes anódicas son difíciles de determinar ya que no presentan un comportamiento estrictamente Tafeliano, excepto quizás para el caso de la condición de 1000 ppm de cloruros en el agua de solución (figura 24.3), en donde se puede hacer una mejor estimación de las pendientes (β_a de 190 mV/década y β_c de 50 mV/década). Para la condición de 0 y 300 ppm de Cl^- una aproximación de las pendientes anódicas es 200 (β_a) y 170 mV (β_c).

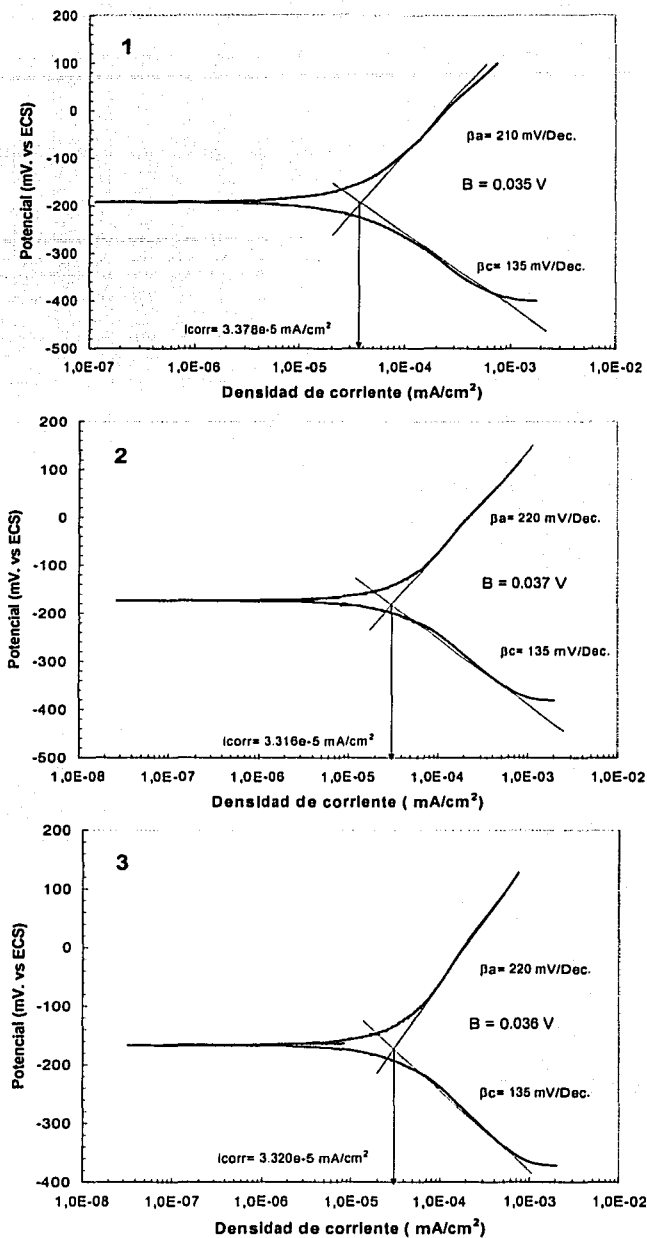


Fig. 22. Determinación de i_{corr} por extrapolación de Tafel. DEA 30 % peso
1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl- 3) 1000 ppm de Cl. A 21 horas de inmersión

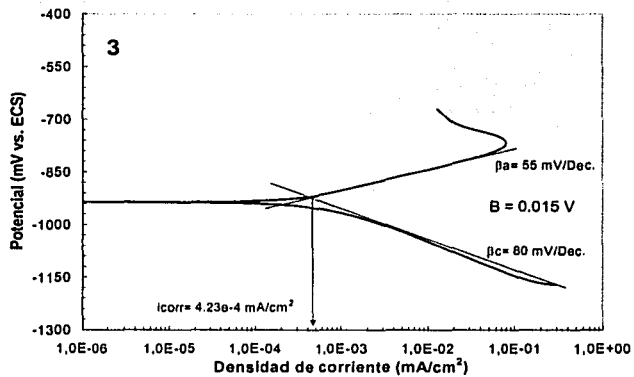
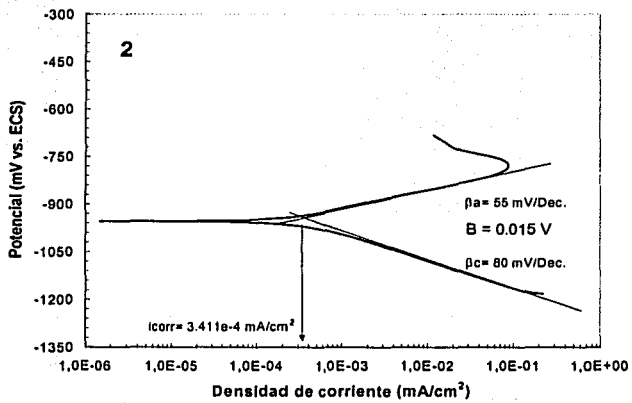
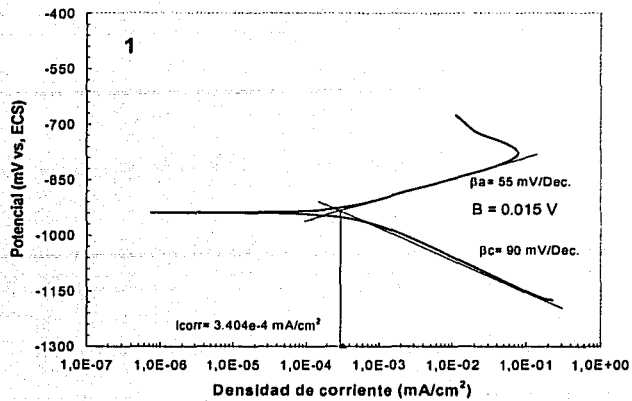


Fig. 23. Determinación de i_{corr} por extrapolación de Tafel. DEA 30 % deareada 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ 3) 1000 ppm de Cl⁻. A 21 horas de inmersión

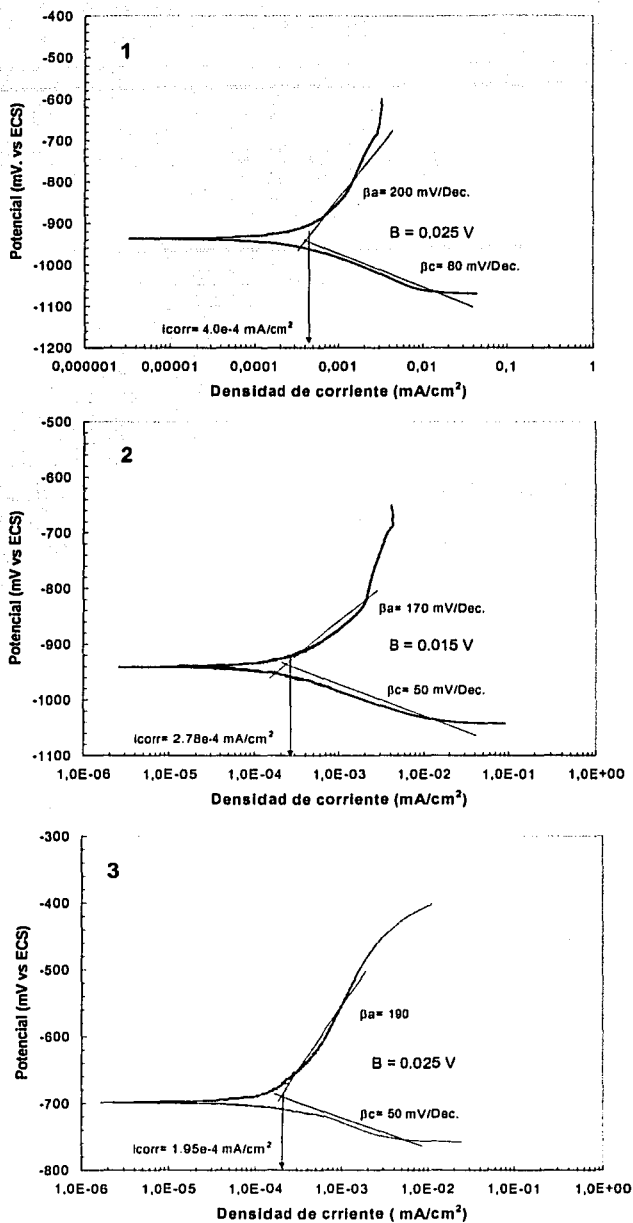


Fig. 24. Determinación de i_{corr} por extrapolación de Tafel. DEA 30 % y 500 ppm de H_2S , 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- y 3) 1000 ppm de Cl^- . A 21 horas de inmersión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El uso de las técnicas de RPL y Extrapolación de Tafel han mostrado que cada uno de los tres diferentes medios (aereado, deareado y deareado con H₂S), tienen un comportamiento característico, siendo el más complejo el que considera la presencia de H₂S. A fin de conocer con más detalle los elementos involucrados en el proceso de corrosión en cada uno de los sistemas en estudio, se recurrió a la técnica de EIE, cuyos resultados se presentan a continuación.

5.3 Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

En las figuras 25, 26 y 27 se presentan los diagramas de EIE, para los sistemas de DEA 30% aereada, deareada, y con H₂S, respectivamente, a tres condiciones de tiempo; inicial, 10 horas y 20 horas de inmersión. En estos diagramas el efecto del tiempo de inmersión es claramente observado ya que en los diagramas de Nyquist los valores de Z' y Z'' crecen con el tiempo. Asimismo, en los diagramas de Bode los valores de ángulo de fase (θ) y módulo de la impedancia $|Z|$ también aumentan con el tiempo. El comportamiento similar respecto al tiempo de inmersión en los tres sistemas, indica la formación de una película (de DEA y/o productos de corrosión) que crece con el tiempo y/o modifica sus propiedades fisicoquímicas (película compacta) protegiendo de ésta manera al metal. [36,37]

En el sistema DEA 30% aereada (figura 25), los diagramas de Nyquist a tiempo inicial presentan aparentemente dos semicírculos, observándose que a tiempos de inmersión mayores (10 y 20 horas) la impedancia se incrementa considerablemente. Por otro lado, se aprecia que los semicírculos presentan una deformación, lo que podría ser atribuido a la rugosidad de la superficie de los electrodos [20]. La magnitud de las impedancias totales al tiempo final de prueba son en este caso del orden de 100,000 ohm-cm², mientras que en los sistemas deareados y deareados con H₂S (figuras 26 y 27 respectivamente), se tienen valores de impedancia menores en casi un orden de magnitud.

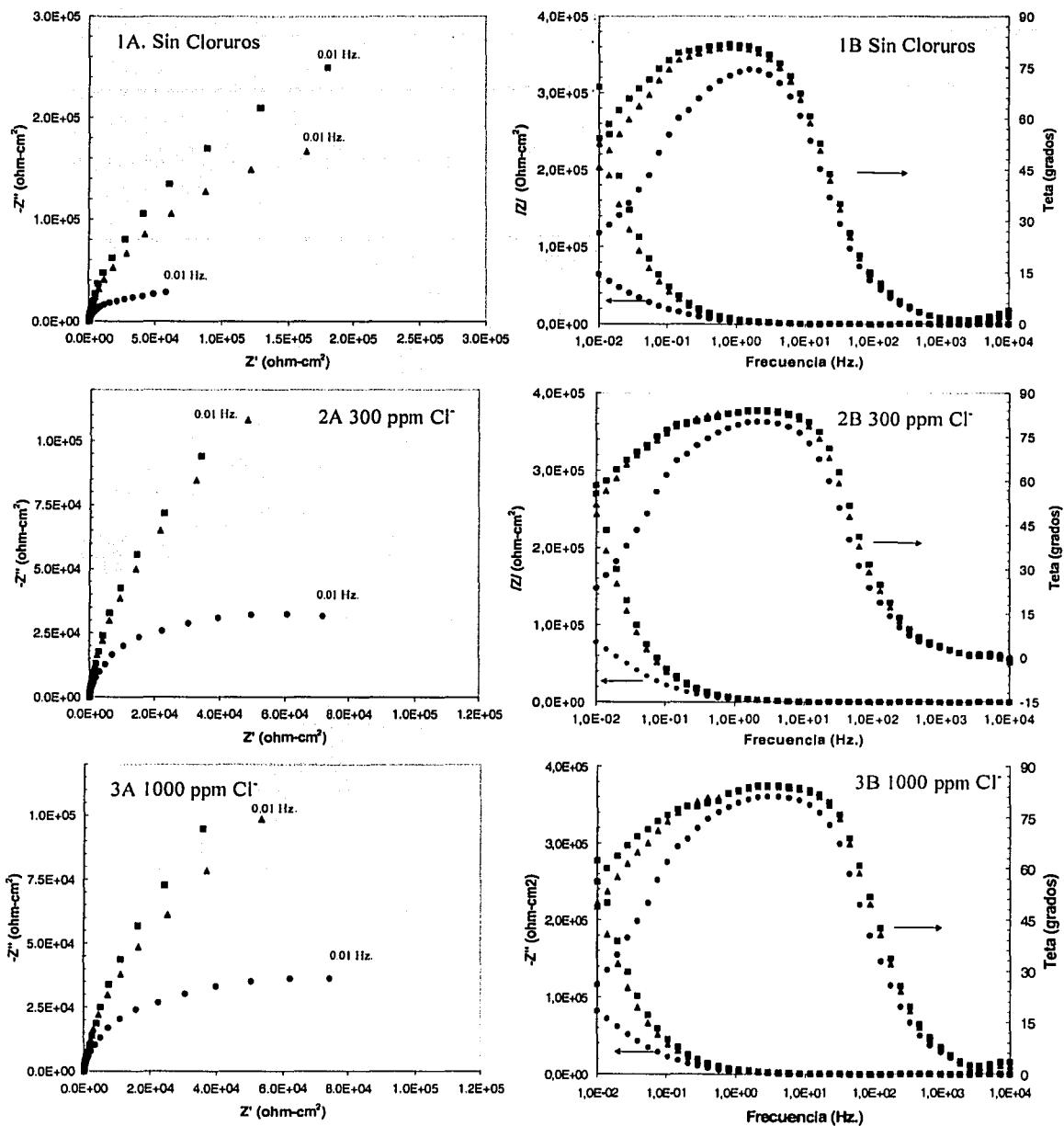
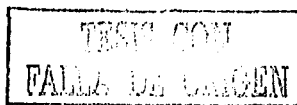


Fig. 25. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % acreada , 1) sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻.

Inicial (●), 10 horas (▲), 20 horas (■)



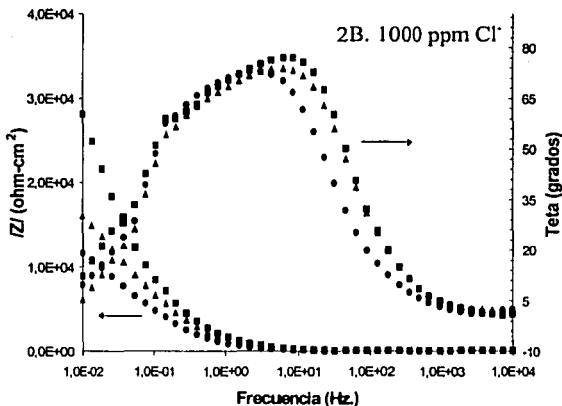
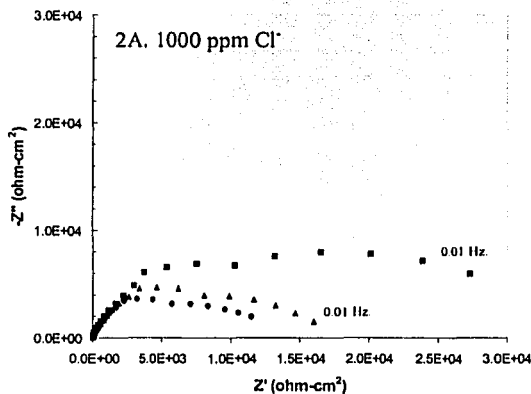
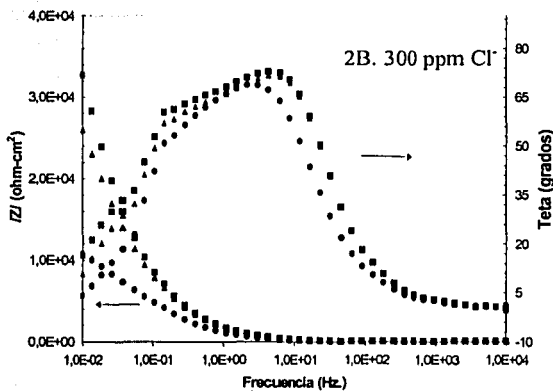
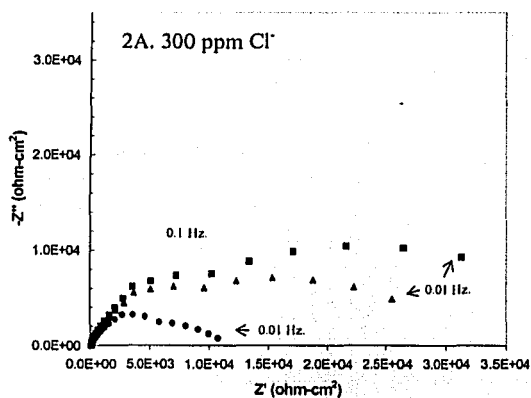
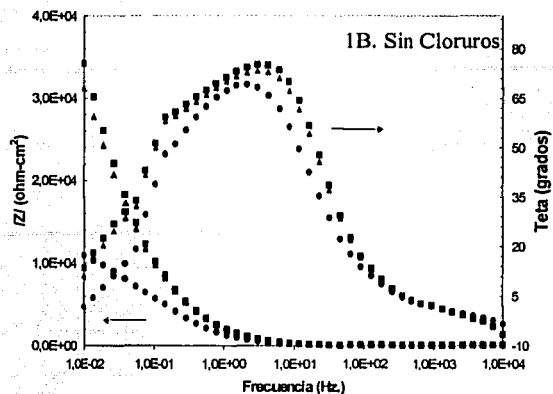
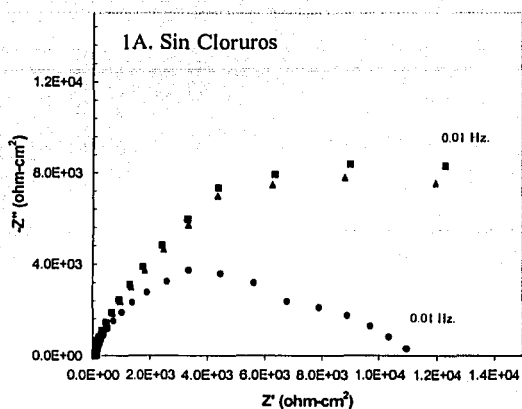


Fig. 26. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % deareada, 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- y 3) 1000 ppm de Cl^- .

Inicial (●), 10 horas (▲), 20 horas (■)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

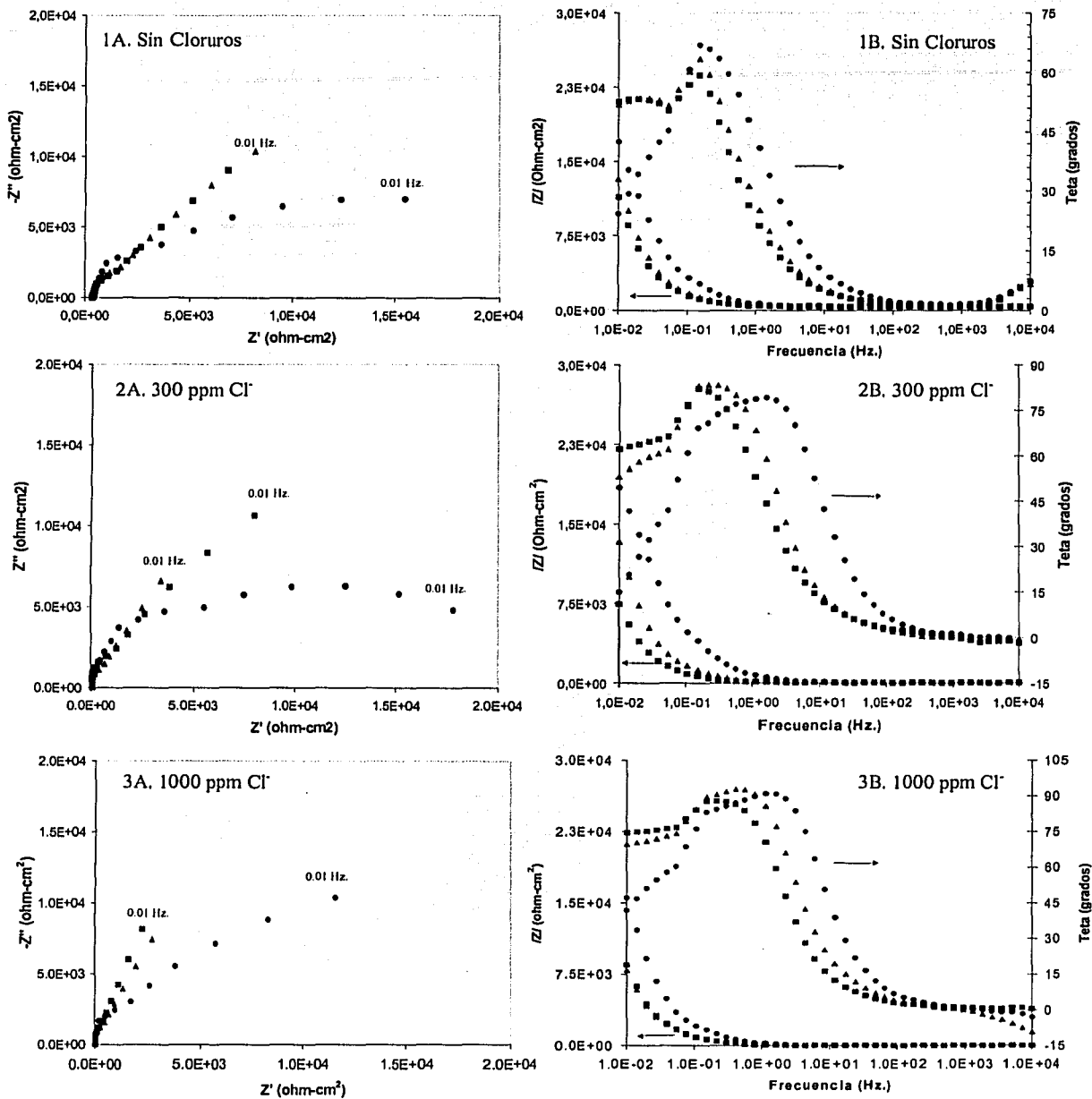


Fig. 27. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % deareada y 500 ppm de H₂S, 1) sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻.

Inicial (●), 10 horas (▲), 20 horas (■)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esto podría indicar que en el primer caso existe una aportación importante del oxígeno al sistema, que contribuye a la formación de una película protectora que aumenta de espesor con el tiempo, disminuyendo la corrosión del metal .

Como se sabe, muchas moléculas orgánicas son utilizadas como inhibidores de la corrosión. La DEA es una de las aminas que han sido estudiadas en sus propiedades inhibidoras para aceros en soluciones acuosas. Estos compuestos orgánicos se adsorven a la superficie metálica interfiriendo con las reacciones de reducción y disolución del metal. [36]

Para el sistema DEA 30 % deareada (figura 26) en los diagramas de Nyquist también se distinguen dos semicírculos deformados. Al aumentar el tiempo la película formada en este sistema también se ve favorecida en su crecimiento siendo las impedancias (Z') a 20 horas de inmersión del orden de 30,000 ohm-cm² lo cual indica que el sistema presenta propiedades inhibidoras pero de menor magnitud que el sistema aereado. Se sabe que los productos de corrosión en sistemas acuosos deareados, principalmente hidróxidos, son menos protectores que los formados en presencia de oxígeno. Este comportamiento electroquímico también es claramente observado por las otras técnicas electroquímicas ya expuestas.

En el caso del sistema con H₂S (figura 27), se aprecia un comportamiento similar al anterior aunque con un marcado efecto difusivo. Este comportamiento es atribuido a la naturaleza de los productos de corrosión, principalmente sulfuros de hierro, formados por la presencia del H₂S. Newman *et al.* encontraron que los productos de corrosión formados por sulfuros sobre acero al carbono en medios alcalinos neutros forman películas protectoras [38].

Otros estudios también revelan que el efecto de inhibición de H_2S sobre la corrosión del acero es atribuido a una capa protectora de sulfuro ferroso (FeS) sobre la superficie de electrodo. [39,40]

Cabe resaltar que en los tres sistemas en estudio, los diagramas de Bode de frecuencia vs. θ se presentan un extraño comportamiento a frecuencias menores a 0.1 Hz. A partir de esta frecuencia los datos experimentales presentan un cambio repentino que parece anormal sobre todo por el hecho que se presenta a cualquiera de las condiciones evaluadas. Lo anterior podría ser atribuido a que debido a la alta resistividad de los sistemas evaluados, el equipo utilizado no proporciona la respuesta adecuada a bajas frecuencias. Por lo antes expuesto, los datos obtenidos a frecuencias menores a 0.1 Hz. no se consideran en el análisis de la información como se aprecia en la siguiente sección.

Como una primera aproximación para el análisis de los diagramas de impedancia de Nyquist, se intentó hacer un ajuste de los datos a un semicírculo, sin embargo, éste no fue satisfactorio. Por ello, fue necesario relacionar los datos de EIE obtenidos a modelos de circuitos eléctricos equivalentes y así obtener los posibles fenómenos involucrados en la interfase metal/solución acuosa de DEA.

5.3.1 Circuitos Eléctricos Equivalentes (CEE)

Los espectros de impedancia frecuentemente son modelados mediante el uso de circuitos eléctricos que generan un espectro similar al obtenido de manera experimental. Los componentes eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc.) y algunos componentes que no tienen analogía eléctrica (elementos de fase constante, impedancias de Warburg, etc.) son así relacionados con las características físicas de la interfase metal/electrolito. [25]

Es común que varios circuitos equivalentes produzcan espectros de impedancia idénticos, lo que dificulta la interpretación de los datos de un espectro obtenido experimentalmente.

El ajuste de los espectros de impedancia de los diferentes sistemas evaluados se realizó considerando los CEE de la figura 28 con el software de simulación del programa Zview versión 2.

El circuito presentado en la figura 28.A se utilizó para analizar el sistema de DEA 30 % aereado. Lin *et al.* reportan que la DEA en soluciones acuosas sobre acero al carbono actúa como un inhibidor catódico y obedece un mecanismo de adsorción tipo isoterma de Langmuir [41]. De acuerdo a lo que Ashassi *et al* [36] obtuvieron en su estudio de inhibición de la corrosión de aceros con aminas, se propone el siguiente significado físico: R_s es la resistencia de la solución, el arreglo C_1 - R_1 (capacitor-resistencia) representa la parte intacta de la película adsorbida, mientras que el arreglo EFC₂ - R_2 (elemento de fase constante-resistencia) está asociado con los procesos faradaicos que ocurren en el metal desnudo a través de los defectos y poros en la capa de DEA adsorbida.

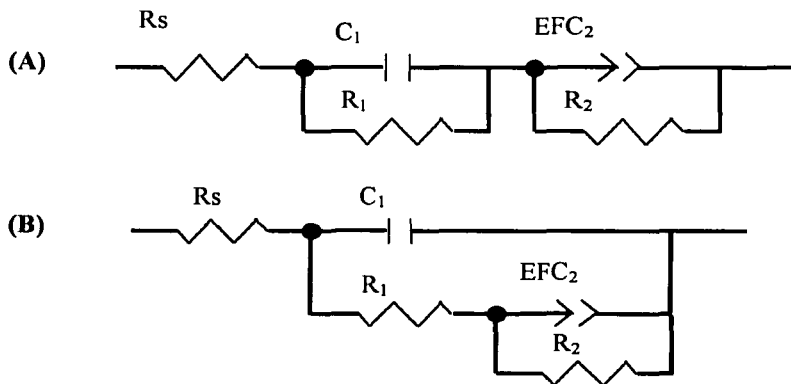


Figura 28. Circuitos eléctricos propuestos para simular los sistemas de DEA 30% aereada y deareada (A) y con H₂S (B).

En la literatura se ha establecido el uso de elementos de fase constante (EFC) cuando la superficie presenta heterogeneidades o imperfecciones (alta rugosidad, terrazas etc.) y además cuando existen fenómenos interfaciales acoplados (e.g. adsorción-difusión) [42]. Los valores de n cercanos a 0.9 indican un alejamiento de una superficie ideal ($n=1$) por la presencia de las líneas del pulido, mientras que cuando n se acerca a 0.5 representa un superficie porosa. Silverman [43] plantea que en sistemas con aceros inmersos en soluciones de inhibidores orgánicos como la DEA, ésta interactúa fuertemente con las capas de óxido/hidróxido de hierro haciéndolas más compactas y dificultando la transferencia de masa del oxígeno disuelto hacia la interface metal/óxido donde el hierro es oxidado. En la tabla 6 se presentan los resultados de la simulación de este sistema y en las figuras 29 y 30 se presentan las correspondientes gráficas y sus respectivos ajustes mediante el circuito eléctrico equivalente propuesto, donde se aprecia una buena correlación entre los datos.

Tabla 6. DEA 30 % aereada

DEA 30 %	R_s (ohm-cm ²)	C1 (F/cm ²)	R_1 (ohm-cm ²)	EFC ₂ (mho s ¹)	n	R_2 (ohm-cm ²)
Inicial	221.1	1.13E-4	5,691.0	8.69 E-5	0.90	68,568
10 horas	285.3	1.63E-4	1,637	3.29E-5	0.98	222,850
20 horas	296.1	1.59E-4	1,920	2.94E-5	0.98	340,850
300 ppm Cl⁻ Inicial	89.65	1.77E-4	2,782	6.5E-5	0.96	68,065
10 horas	97.61	1.27E-4	6,744	4.11E-5	0.98	549,030
20 horas	93.41	1.45E-4	4,436	3.57E-5	0.98	436,430
1000 ppm Cl⁻ Inicial	50.54	1.77E-4	1,730	5.78E-5	0.96	63,770
10 horas	51.08	1.57E-4	1,960	3.57E-5	0.98	203,790
20 horas	53.05	1.11E-4	3,656	3.32E-5	0.98	301,440

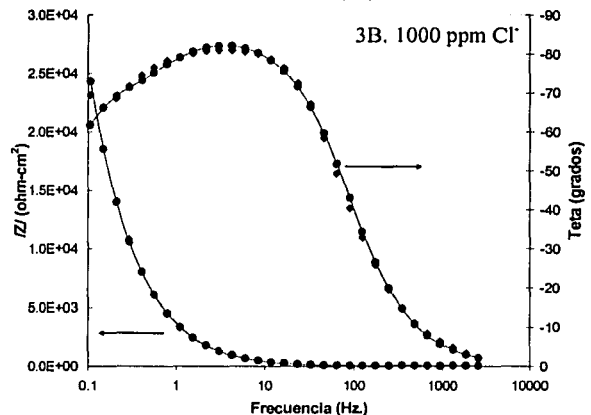
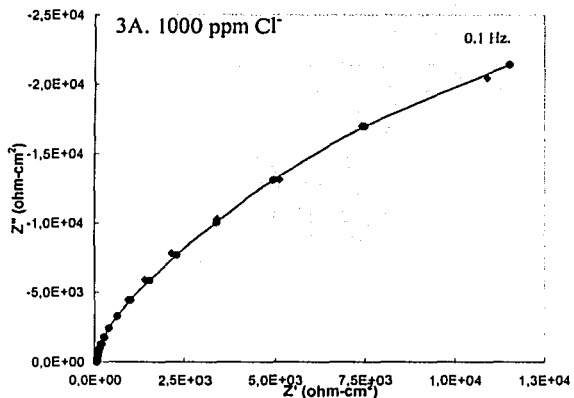
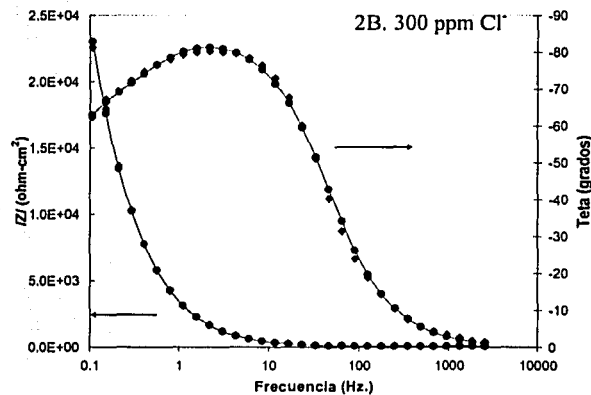
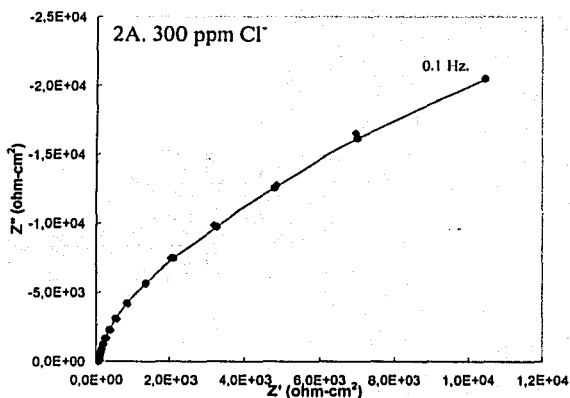
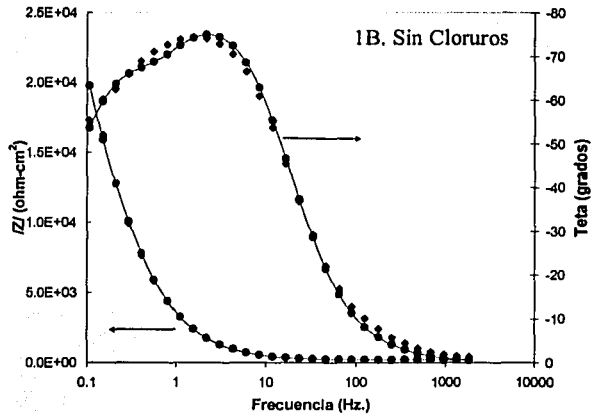
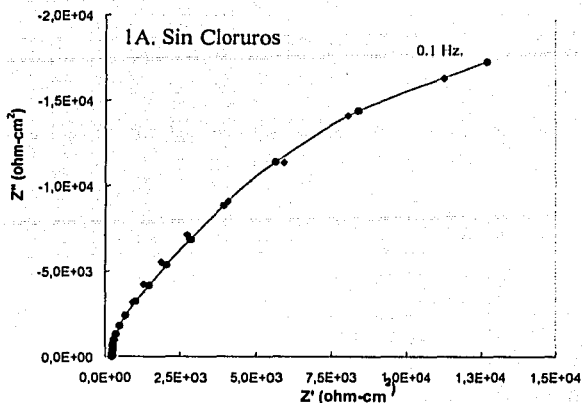


Fig. 29. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30% aerada, 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a tiempo inicial .

Datos experimentales (◆) y simulados (◐)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

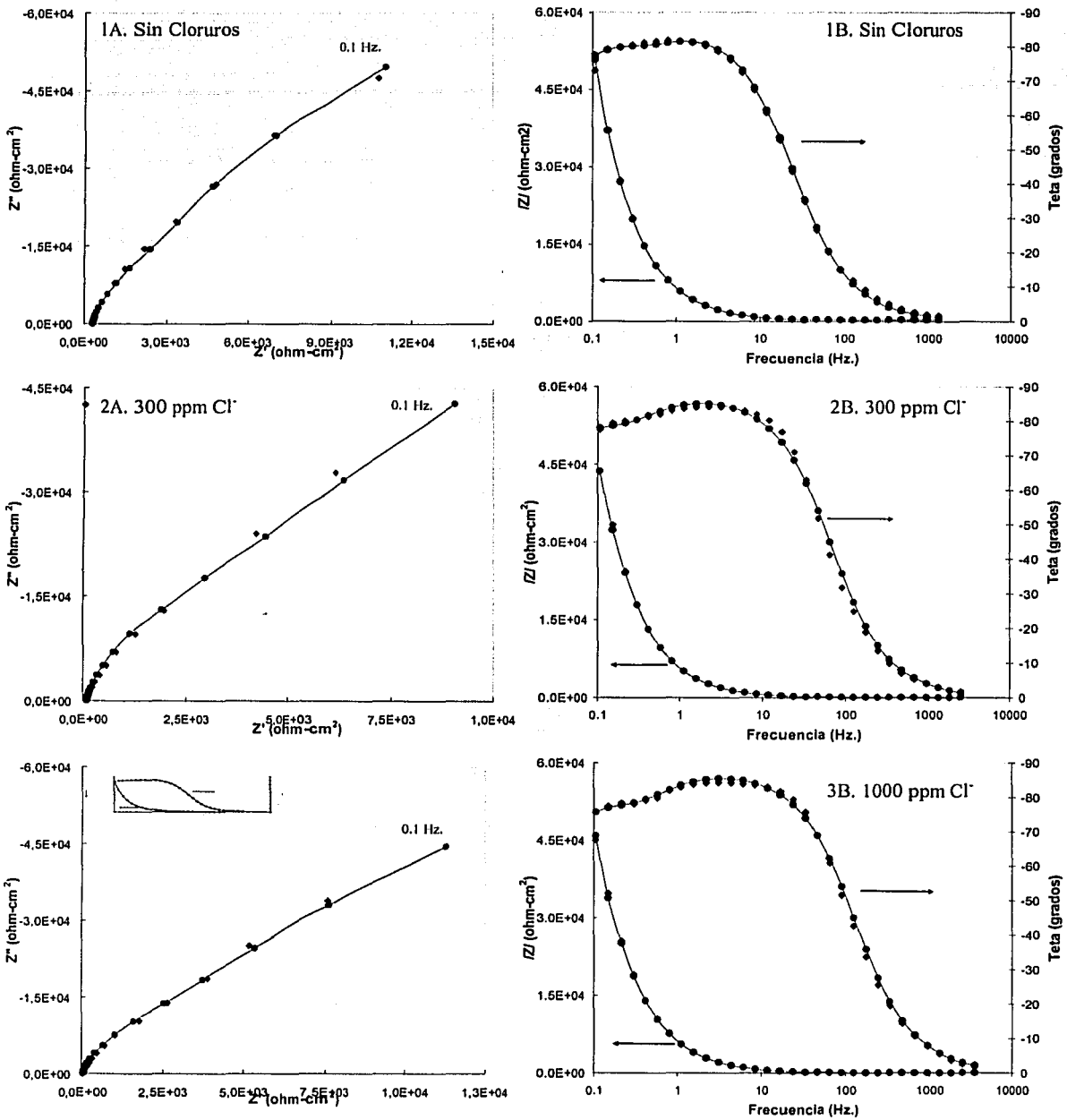


Fig. 30. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % aerada, 1) sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a 20 horas.

Datos experimentales (◆) y simulados (●)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se aprecia en la tabla anterior, y como era de esperarse, la resistencia de la solución (R_s) disminuye al aumentar la concentración de cloruros. A las tres condiciones de cloruros las capacitancias de la doble capa (C_1) están en el mismo orden para los diferentes tiempos de inmersión mientras que R_1 se mantiene en valores del mismo orden aunque muestran poca variación respecto al tiempo. Por otro lado, se aprecia que R_2 se ven incrementadas significativamente con el tiempo de inmersión, siendo prácticamente de dos órdenes de magnitud mayor que R_1 , lo que indica que esta resistencia es la de mayor efecto sobre la velocidad de corrosión del metal. En este caso, como lo menciona Silverman [43], Granese y Rosales [44], y Turgoose y Cottis [45], el valor de R_p está relacionada con la impedancia obtenida a bajas frecuencias, lo cual se correlaciona con las R_p obtenidas con la técnica de RPL. Además, las bajas velocidades de corrosión en este sistema están congruentes con el estado superficial del metal después de la prueba, como se comenta más adelante en la sección de análisis superficial por SEM.

Por otro lado, aunque se sabe que en inhibidores base amina, la presencia de cloruros favorece la adsorción de estas en el acero a carbón [46,47], la influencia de los cloruros no está muy definida, ya que a 300 ppm de cloruros se aprecia un incremento en la resistencia (R_2), sin embargo, a 1,000 ppm existe una disminución del orden de los valores obtenidos en las soluciones sin cloruro.

El circuito equivalente presentado en la figura 28.A también fue empleado para ajustar los espectros de EIE del sistema DEA 30% deareada. En la tabla 7 se presentan los resultados del ajuste de este sistema al CEE propuesto.

Tabla 7. DEA 30 % deaerada

DEA 30 %	R_s (ohm-cm ²)	C₁ (F/cm ²)	R₁ (ohm-cm ²)	EFC₂ (mho s ⁿ)	n	R₂ (ohm-cm ²)
Inicial	97.49	3.79E-4	785.8	1.97E-4	0.88	7,370
10 horas	102.8	1.6E-4	1,436	1.3E-4	0.93	25,498
20 horas	93.69	1.58E-4	1,799	1.35E-4	0.93	31,859
300 ppm Cl⁻ Inicial	80.46	3.27E-4	813.3	2.65E-4	0.88	10,631
10 horas	82.22	1.60E-4	1,071	1.59E-4	0.91	21,742
20 horas	81.32	1.49E-4	1,087	1.46E-4	0.95	22,440
1000 ppm Cl⁻ Inicial	42.45	5.9E-4	500.5	2.56E-4	0.89	12,562
10 horas	37.92	2.4E-4	539.6	1.61E-4	0.92	12,669
20 horas	39.03	1.74E-4	994.7	1.43E-4	0.94	18,818

De la tabla 7 se observa nuevamente el efecto de los cloruros en las soluciones de DEA ya que R_s disminuye al aumentar su concentración. Se aprecia también que los valores de capacitancia relacionados la respuesta de la película están en el mismo orden de magnitud y disminuyen con el tiempo de inmersión indicando un aumento en el espesor de película a las tres condiciones de cloruros. Respecto a R₁, se nota que sus valores, como en caso anterior se incrementan ligeramente respecto al tiempo de inmersión. Asimismo, los valores de capacitancia de la doble capa también representados con elementos de fase constante (EFC₂) son del mismo orden para las tres condiciones de cloruros y disminuyen ligeramente con el tiempo. Es claro que la ausencia de oxígeno influye en el proceso de corrosión ya que los valores de R₂ son menores en un orden de magnitud respecto a los obtenidos en el sistema de DEA aereada.

Además, de nuevo se aprecia un incremento de R_2 respecto al tiempo de prueba, con una influencia más notoria de los cloruros ya que a mayor concentración de los mismos, es menor la resistencia. En las figuras 31 y 32 se presentan las gráficas del sistema de DEA 30% deareada y sus correspondientes ajustes mediante el circuito eléctrico equivalente propuesto. En este caso también se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los simulados.

Por otra parte, debido a que el sistema de DEA 30% deareada con H_2S presenta características más complejas y un comportamiento diferente a los otros sistemas, los datos experimentales fueron ajustados el circuito eléctrico presentado en la figura 28.B. Este modelo ha sido utilizado para describir los diagramas de EIE obtenidos en películas de sulfuros de hierro no estequiométricos (ricas en azufre) desarrolladas electroquímicamente sobre aceros al carbono en medios alcalinos amargos. Es importante mencionar que cuando la superficie de la película de productos de corrosión es una fase de sulfuro de hierro rica en azufre (e.g. FeS_2) o la superficie de los productos de corrosión es rica en S^0 [37], la reacción de reducción del H_2S (formación del hidrógeno atómico) se desfavorece. En los diagramas de EIE aquí obtenidos no se observa la difusión del hidrógeno atómico debido a que la DEA actúa en este caso como un inhibidor catódico [36, 48]. Por otro lado, T. A. Ramanarayanan *et al.* en sus estudios de corrosión de aceros en medios con H_2S , encontraron que el proceso de difusión en estos sistemas está limitado por una película difusiva en periodos de prueba cortos, aunque en pruebas a largo plazo se alcanza un estado estacionario donde la velocidad de crecimiento de la película de sulfuros se compensa con su disolución en la fase acuosa lo lleva a un límite en el espesor de esta película. [49, 50].

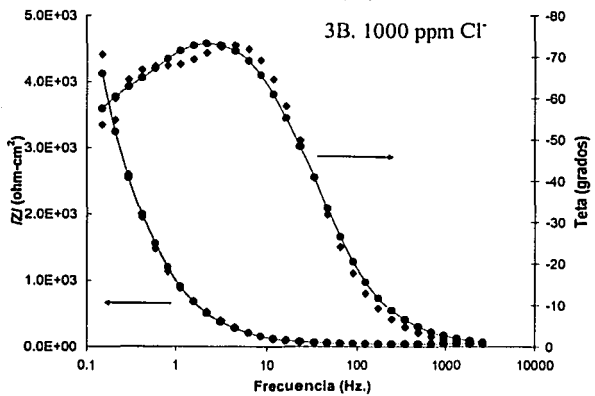
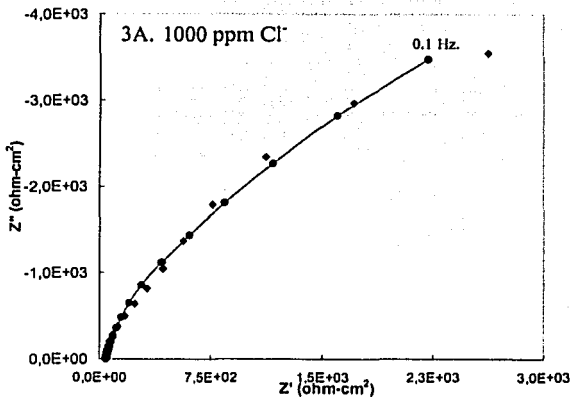
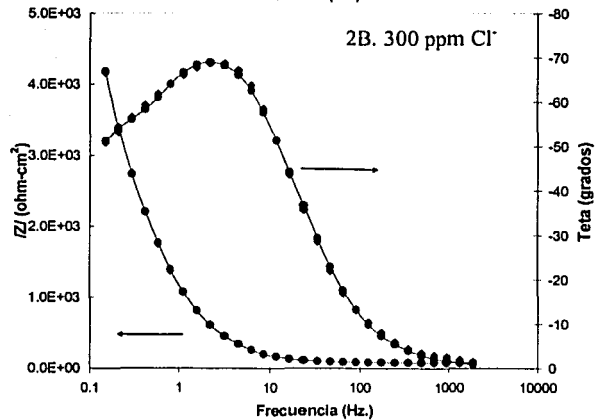
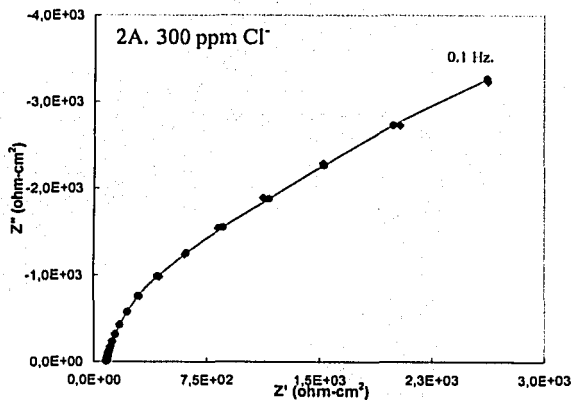
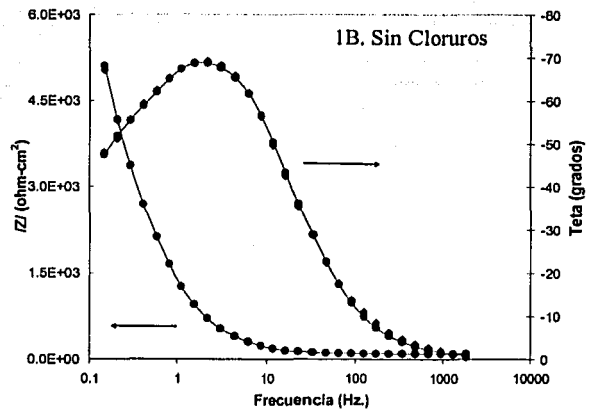
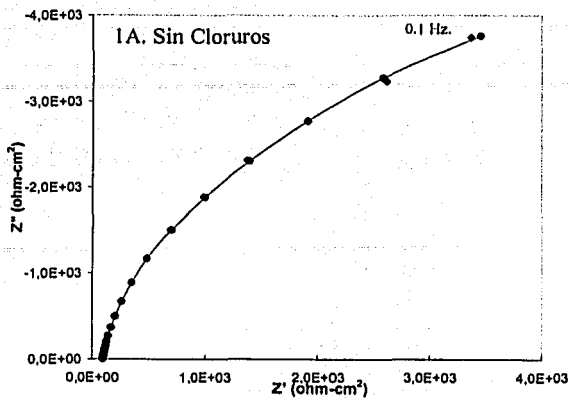


Fig. 31. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % deareada. 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- 3) 1000 ppm de Cl^- , a tiempo inicial.

Datos experimentales (◆) y simulados (●)

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

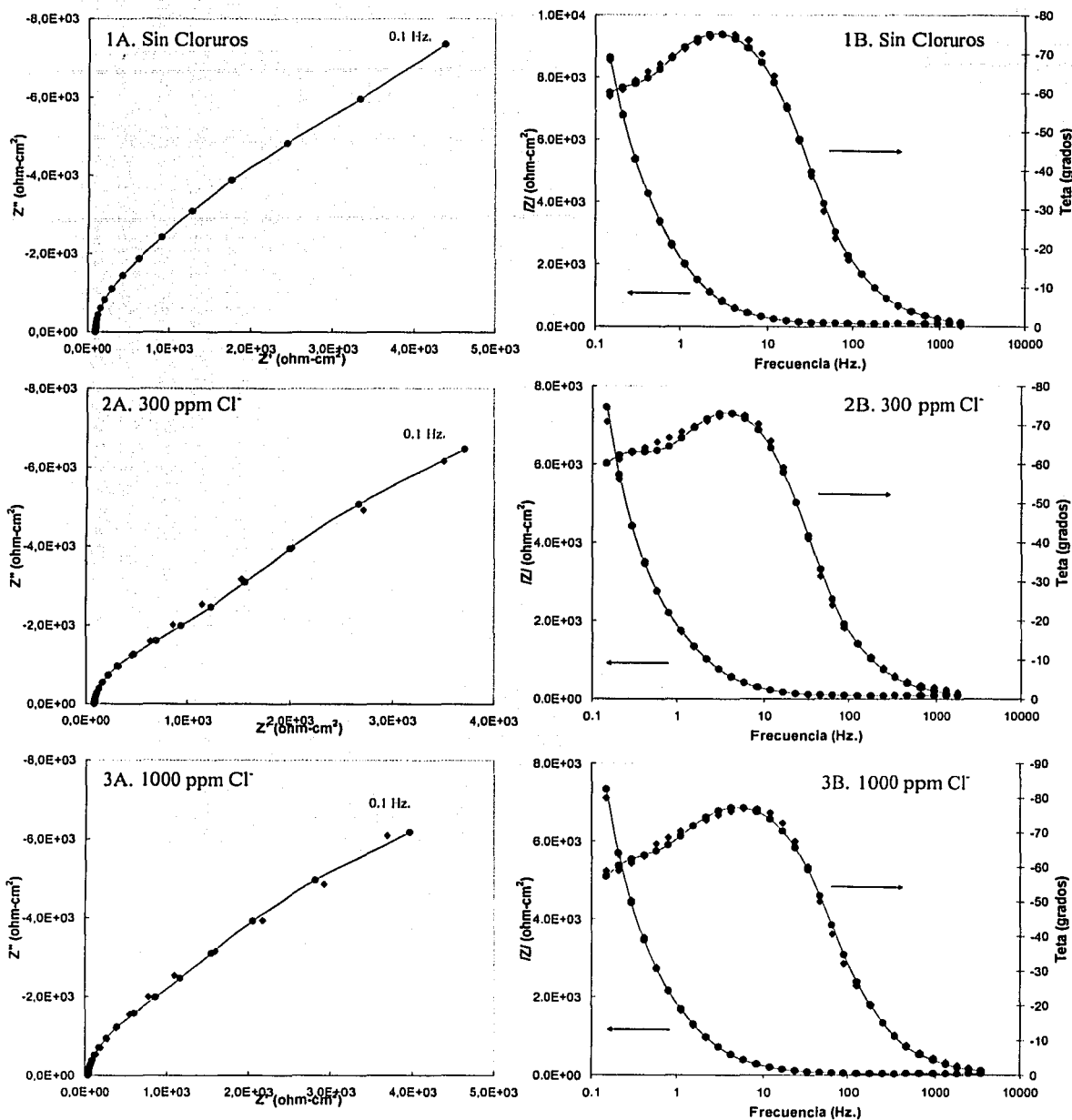


Fig. 32. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % deareada 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- 3) 1000 ppm de Cl^- a 20 horas.

Datos experimentales (◆) y simulados (●—)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este caso, el modelo que se propone adquiere indiferente significado físico: Una resistencia de la solución (R_s), una contribución por la respuesta de la película ($R_1 - C_1$), mientras que ($R_2 - EFC_2$) corresponde al proceso faradaico del sistema. Es importante resaltar que el significado físico del circuito equivalente empleado en los dos sistemas anteriores (figura 28 A), es diferente al utilizado en este sistema (figura 28 B), ya que en este caso, dadas las características de la película de productos de corrosión formada sobre el metal, ocurren procesos simultáneos y no en serie como en los dos sistemas anteriores. Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. DEA 30 % 500 ppm H₂S

DEA 30%	R_s (ohm-cm ²)	C_1 (F/cm ²)	R_1 (ohm-cm ²)	EFC_2 (mho s ⁿ)	n	R_2 (ohm-cm ²)
Inicial	310.3	3.38E-4	829.1	2.36E-4	0.95	5,345
10 horas	308.4	6.05E-4	265.4	4.5E-4	0.95	8,480
20 horas	309.2	7.0E-4	265.3	4.5E-4	0.95	10,012
300 ppm Cl⁻ Inicial	231.5	3.5E-4	1,385	1.8E-4	0.98	6,863
10 horas	228.2	6.9E-4	303.9	4.1E-4	0.96	8,279
20 horas	237.9	7.2E-4	224.1	5.1E-4	0.96	8,869
1000 ppm Cl⁻ Inicial	91.19	6.5E-4	506.8	2.2E-4	0.96	4,970
10 horas	94.8	8.2E-4	93.27	4.6E-4	0.96	5,282
20 horas	97.71	7.1E-4	46.24	6.0E-4	0.96	6,767

Analizando los resultados de la tabla 8 es importante resaltar que en este sistema las magnitudes R_s aumentan por la presencia de H₂S respecto a los sistemas anteriores, sin embargo, el efecto por el aumento en la concentración de cloruros es similar. En lo referente a los valores de C_1 , se observa que se mantienen en el mismo orden de magnitud (10^{-4}) a cualquiera de las condiciones evaluadas, de

manera similar a EFC_2 . Estos altos valores de capacitancia pueden estar asociados a la presencia de una película de óxidos y/o sulfuro de hierro como se ha encontrado en otros trabajos [51]. Asimismo, los valores de R_1 son menores a los del sistema anterior en casi un orden de magnitud.

Además, presentan una clara tendencia a disminuir con el tiempo lo cual puede ser atribuido a que los sulfuros de hierro se modifican en su estequiometría cambiando de esta manera las propiedades de la película. Los valores de R_2 son de un orden de magnitud mayor a R_1 , y como en los sistemas anteriores aumentan con el tiempo.

En las figuras 33 y 34 se presentan las gráficas del sistema de DEA 30% con H_2S y sus correspondientes ajustes mediante el circuito eléctrico equivalente propuesto. Se puede apreciar que con el CEE propuesto se tienen una aceptable correlación entre los datos experimentales y los simulados.

Como ya se ha mencionado, los iones cloruro pueden ocasionar ataque localizado y como se sabe la técnica de ruido electroquímico puede dar evidencia al respecto. En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de ruido electroquímico a los sistemas bajo estudio.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA
TESIS COMPLETAS
FALLA DE ORDEN

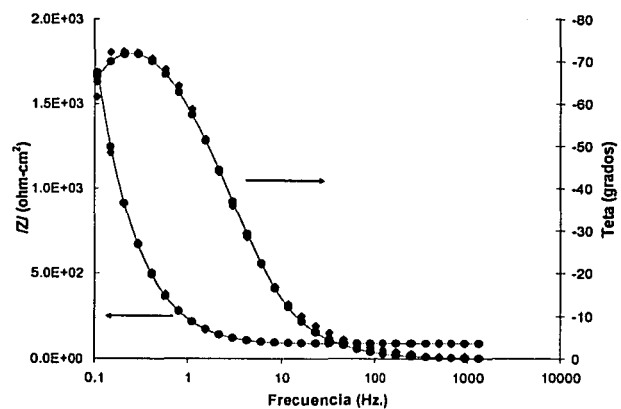
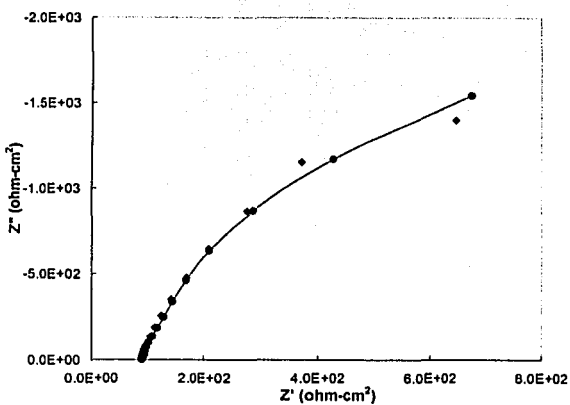
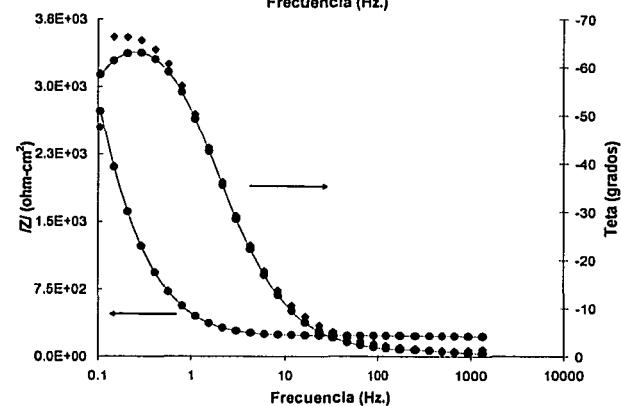
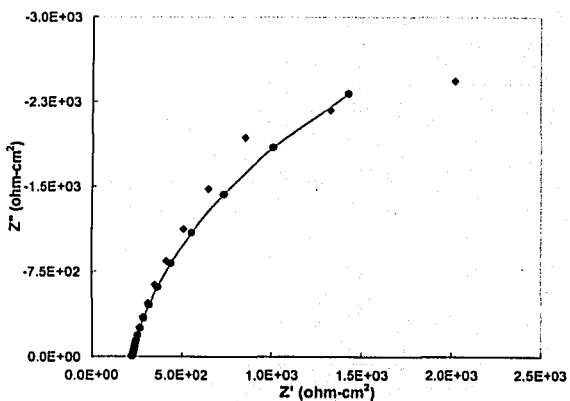
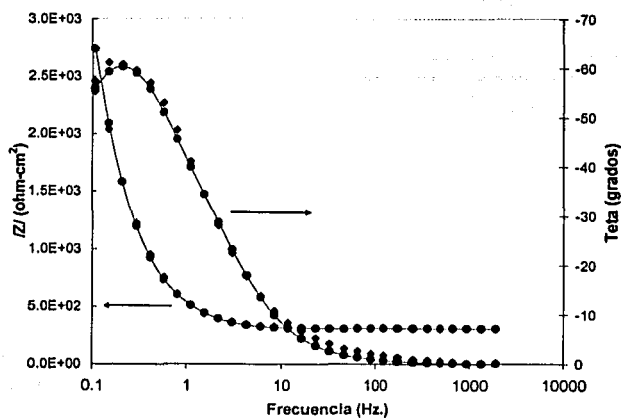
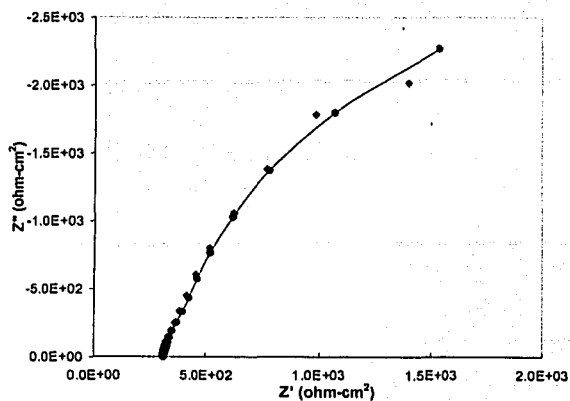
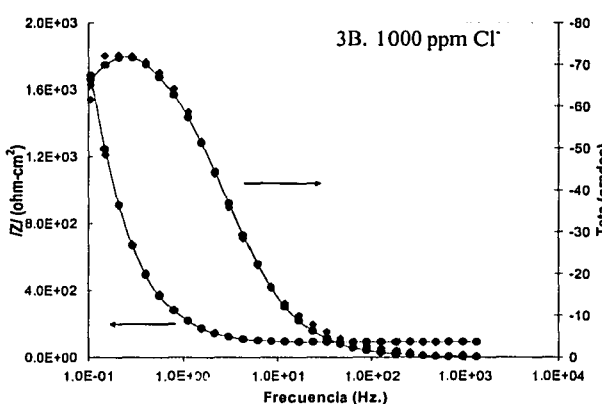
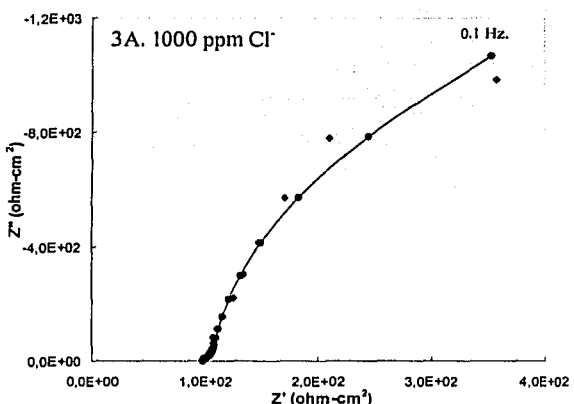
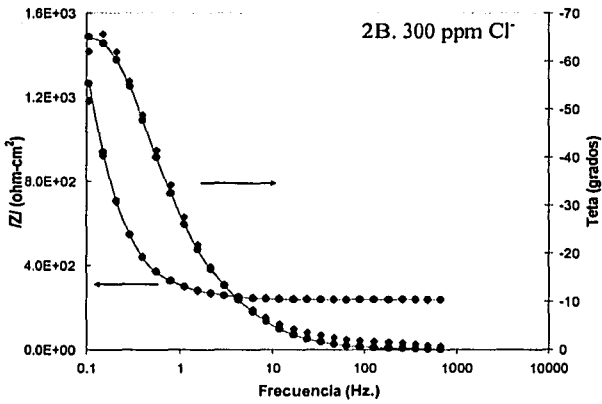
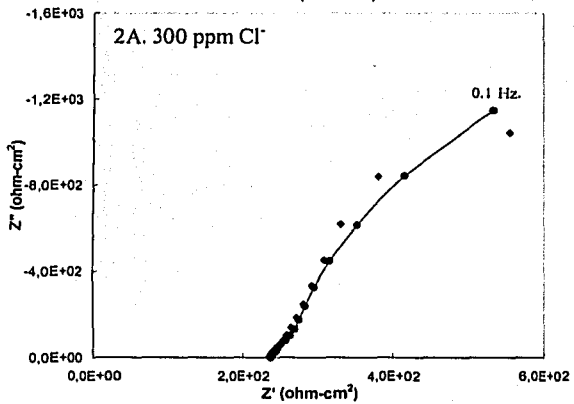
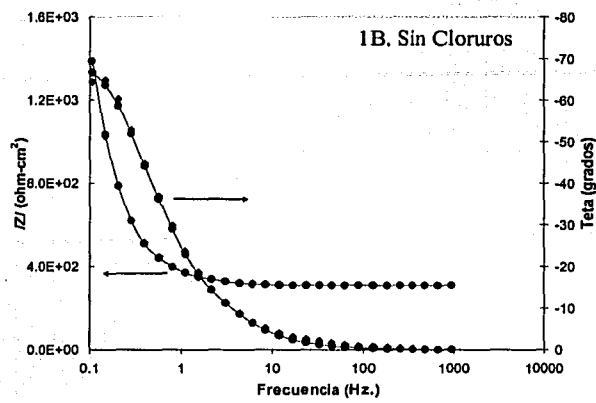
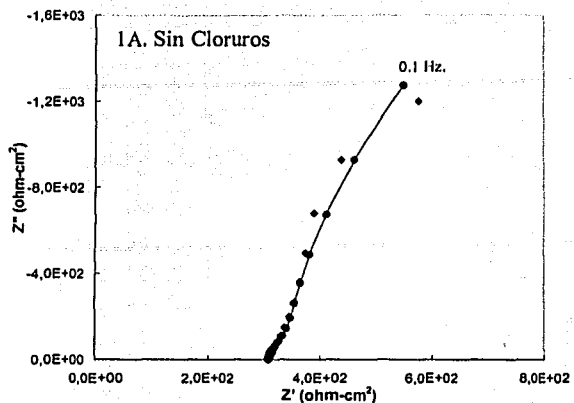
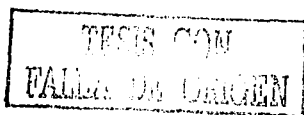


Fig. 33. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % y 500 ppm de H₂S, 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a tiempo inicial. Datos experimentales (◆) y simulados (●—)



**Fig. 34. Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B). DEA 30 % y 500 ppm de H₂S 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a 20 horas
 Datos experimentales (◆) y simulados (●)**



5.4 Técnica de Ruido Electroquímico.

En las figuras 35, 36 y 37 se tienen las señales de ruido electroquímico en el dominio del tiempo para los sistemas de DEA 30% aereada, deareada y con H₂S respectivamente, considerando dos tiempos de registro: inicial y a 20 horas de inmersión.

En el sistema DEA 30 % aereada, a las tres condiciones de cloruros, no se aprecian de manera clara transitorios en potencial o corriente que indiquen que el mecanismo de corrosión sea la picadura. Este comportamiento también es observado en los sistemas DEA 30 % deareada y DEA 30% deareada con 500 ppm de H₂S, lo cual nos indica que el mecanismo de corrosión que se presenta en estos tres sistemas es la corrosión generalizada.

Con la finalidad de complementar el análisis de la información de ruido electroquímico en los sistemas evaluados, se realizó un análisis estadístico de los espectros de potencial y corriente en el dominio del tiempo. Para obtener la resistencia en ruido (R_n) y comparar el comportamiento de los sistemas respecto a las demás técnicas utilizadas, se calculó la desviación estándar (σ) de la corriente y del potencial para cada uno de los espectros obtenidos, a tiempo inicial, 10 y 20 horas de inmersión. En la tabla 9 y 10 se presentan los datos de σ y R_n obtenidos, respectivamente.

Varios autores han analizado la relación entre R_p y R_n y algunos afirman que las dos son equivalentes [52, 53, 54, 55]. Chen y Mansfeld determinaron la relación existente entre R_p y R_n , al evaluar la velocidad de corrosión uniforme por medio de la técnica de ruido electroquímico. [56, 57,58]

Tabla 9.- Desviación estándar de las señales de Potencial y Corriente

Tiempo (Hrs.)	ppm Cl ⁻	σ					
		DEA 30% Aereada		DEA 30% Deareada		DEA 30% 500 ppm H ₂ S	
		E	I	E	I	E	I
	0	3.35952	4.779E-05	0.75686	1.052E-05	0.04648	2.995E-06
0	300	1.58319	9.294E-06	0.13579	2.836E-06	0.14720	1.190E-05
	1000	0.62142	3.736E-06	0.85859	7.658E-06	7.54173	5.516E-04
	0	0.07793	3.383E-07	0.05307	5.947E-07	0.17683	2.558E-06
10	300	0.13517	8.041E-08	0.03737	7.037E-07	0.11048	5.918E-07
	1000	0.23314	3.096E-07	0.36552	4.499E-06	0.10576	1.165E-06
	0	0.07843	6.960E-08	0.18791	2.458E-06	0.21270	3.034E-06
20	300	0.15289	8.961E-08	0.17835	6.809E-06	0.04475	5.590E-07
	1000	0.04329	1.761E-07	0.10765	2.425E-06	0.05828	1.306E-06

Tabla 10.- Resistencia en ruido

Tiempo (Hrs.)	ppm Cl ⁻	R _n (ohm-cm ²)		
		Aereada	Deareada	500 ppm H ₂ S
0	0	70,297.55	71,941.35	15,520.42
	300	170,353.82	47,880.03	12,372.87
	1000	166,347.85	112,122.13	13,671.82
10	0	230,391.49	89,251.56	69,119.52
	300	1,681,034.48	53,101.42	186,695.44
	1000	753,012.61	81,242.33	90,762.02
20	0	1,126,844.01	76,446.92	70,110.09
	300	1,706,069.43	26,193.27	80,041.29
	1000	245,786.11	44,395.92	44,625.42

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

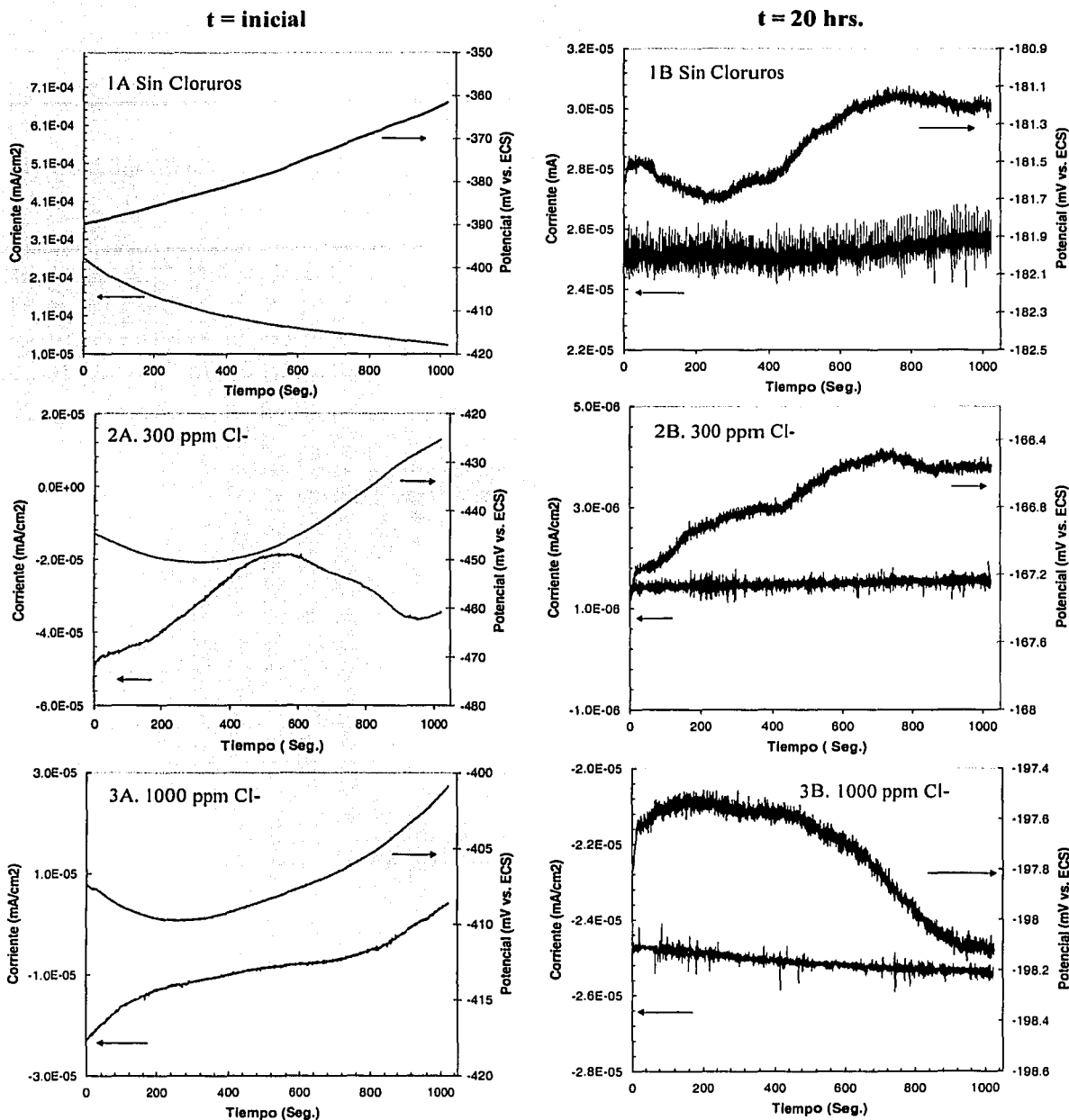


Fig. 35. Series de tiempo del ruido en corriente y en potencial para el sistema DEA 30 % peso aerada 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a tiempo inicial (A) y 20 horas de inmersión (B).

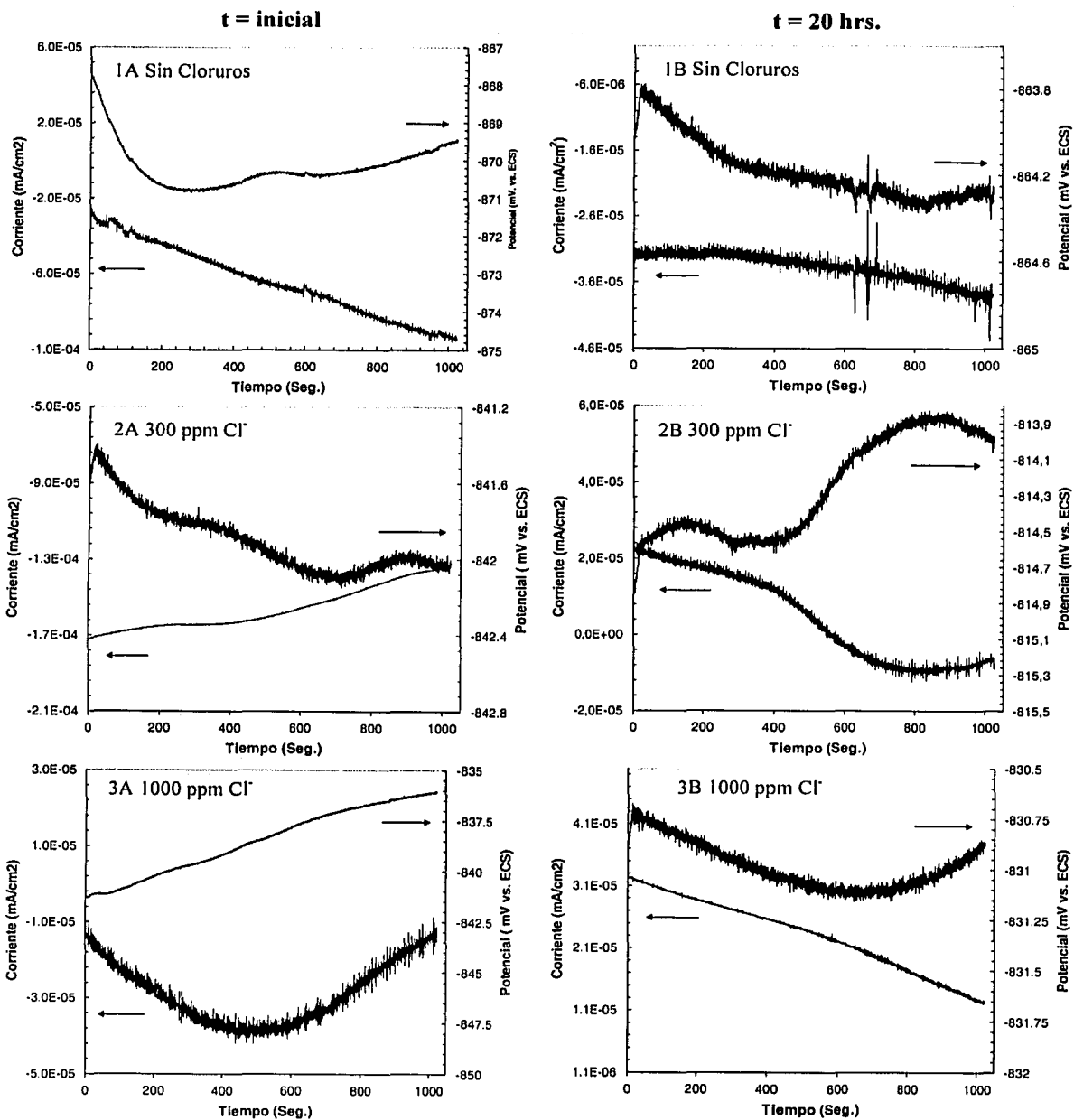


Fig. 36. Series de tiempo del ruido en corriente y en potencial para el sistema DEA 30 % peso deareada, 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl^- y 3) 1000 ppm de Cl^- . a tiempo inicial (A) v 20 horas de inmersión (B)

TESTEADO
FALLA DE ORIGEN

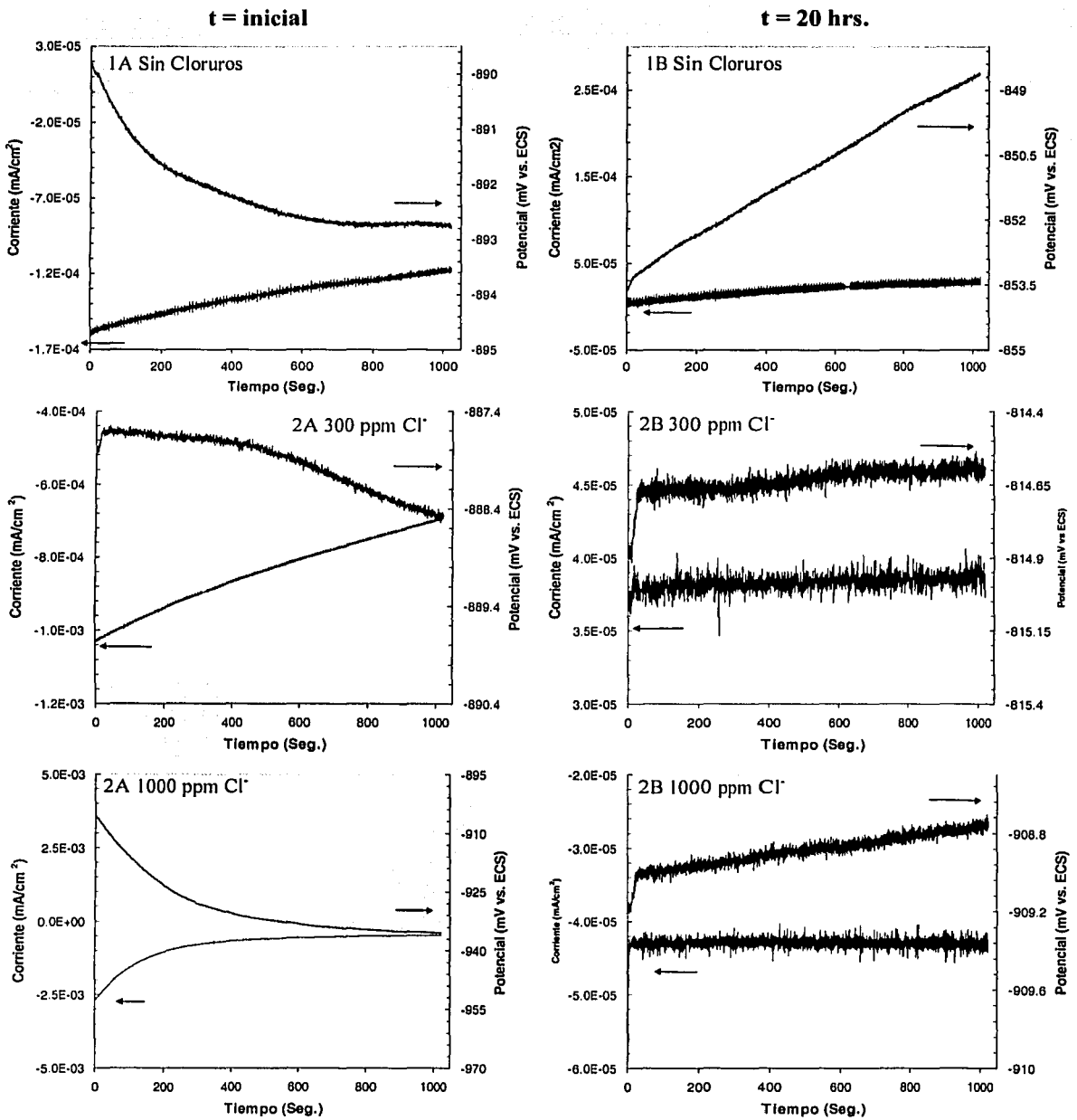


Fig. 37. Series de tiempo del ruido en corriente y en potencial para el sistema DEA 30 % w con 500 ppm de H₂S, 1) Sin cloruros, 2) 300 ppm de Cl⁻ y 3) 1000 ppm de Cl⁻, a tiempo inicial (A) y 20 horas de inmersión (B)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Respecto a los datos mostrados en la tabla 10, se aprecia que al igual que en las técnicas anteriores, existen modificaciones en las propiedades corrosivas de las soluciones respecto al tiempo. En las soluciones de DEA 30 % deareadas al tiempo máximo de prueba (20 hrs.), se llegan a obtener valores de R_n incluso mayores que las R_p obtenidas por RPL. En los sistemas de DEA 30% deareada, como en las técnicas anteriores se obtienen valores menores en casi un orden de magnitud, excepto para el caso de las condiciones iniciales de prueba. En las soluciones de DEA 30% con H_2S se nota de manera clara una mayor agresividad de las soluciones al inicio de los experimentos ya que se tienen los valores de R_n menores, pero con el tiempo los sistemas presentan una tendencia a adquirir propiedades protectoras.

El fenómeno de corrosión localizada ha sido estudiado en aceros [59] y aceros inoxidables [60,61]. Tomando en cuenta que en algunos de los sistemas evaluados en este trabajo se encuentran presentes los iones cloruros, los cuales están relacionados con fenómenos de corrosión localizada en muchos sistemas, se calculó el índice de localización (IL). El IL según Cottis [49] se obtiene dividiendo la desviación estándar de la corriente entre la raíz cuadrada de la media de los valores de corriente al cuadrado (RMS (I)) de la corriente, pero él mismo establece que este parámetro tiene sus limitaciones [25,52]. En la tabla 11 se presentan los valores de (RMS (I)) obtenidos.

Eden et al en 1987 desarrollaron una metodología para detectar y medir corrosión localizada en una superficie metálica, en la cual establecen con mayor detalle el parámetro de Índice de Localización como un indicador del tipo de corrosión que se desarrolla en un metal: valores de IL en los intervalos de $0.001 < IL < 0.01$, $0.01 < IL < 0.1$, y $0.1 < IL < 1.0$ indican que el tipo de corrosión esperada puede ser, uniforme, mixta, y localizada, respectivamente [62]. En la tabla 12 se presentan los valores de IL calculados.

Tabla 11.- Cálculo de la RMS(I)

Tiempo (Hrs.)	Ppm Cl ⁻	RMS(I)		
		Aereada	Deareada	500 ppm H ₂ S
0	0	1.610E-04	4.932E-05	4.564E-05
	300	3.597E-05	1.654E-04	3.393E-04
	1000	1.363E-05	3.072E-05	1.233E-03
10	0	2.515E-05	9.105E-05	1.573E-05
	300	6.297E-07	2.912E-06	1.029E-05
	1000	4.377E-06	1.808E-04	9.213E-05
20	0	2.639E-05	4.615E-05	7.750E-06
	300	1.452E-06	3.057E-05	3.814E-05
	1000	2.494E-05	2.819E-05	4.295E-05

Tabla 12.- Índice de Localización

ppm Cl ⁻	Tiempo (Hrs.)	Índice de Localización		
		Aereada	Deareada	500 ppm H ₂ S
0	0	0.297	0.213	0.066
	10	0.013	0.007	0.163
	20	0.003	0.053	0.391
300	0	0.258	0.017	0.035
	10	0.128	0.242	0.058
	20	0.062	0.223	0.015
1000	0	0.274	0.249	0.448
	10	0.071	0.025	0.013
	20	0.007	0.086	0.030

De la tabla anterior, se aprecia que en el sistema de DEA 30 % aireada al tiempo inicial el IL es del orden de 0.2 a las tres condiciones de cloruros, lo que indicaría tendencia a la corrosión localizada, lo cual se contrapone con la evidencia de las señales observadas en las series de tiempo (figura 35), observándose además que al aumentar el tiempo de inmersión los valores de IL disminuyen. Cabe mencionar que en este sistema a la máxima condición de cloruros (1000 ppm) y a 20 horas de inmersión el IL es de 0.007, lo que corresponde a corrosión generalizada.

En los sistemas deareados no se aprecia de manera clara la influencia de los cloruros ya que se tienen valores de IL dispersos en el intervalo de 0.007 a 0.2. De igual manera que en el sistema anterior los valores mayores a 0.1 nos indicarían presencia de corrosión localizada, lo cual no se refleja en las series de tiempo de corriente y potencial (figura 36), ya que no existe una respuesta típica de picado (transistorios).

En las soluciones con H_2S , la situación es similar a lo expuesto anteriormente ya que en general se obtuvieron valores de IL en el rango de 0.01 a 0.1 excepto para los valores de 0.44 y 0.39 correspondientes a las condiciones de DEA 30 % sin cloruros a 20 horas y DEA30 % a1000 ppm de respectivamente. Los valores de IL mayor a 0.1 observados en algunos casos indicarían mecanismo de corrosión mixto, sin embargo, esto no es congruente con lo observado en las series de tiempo de corriente y potencial de la figura 37 y como se verá más adelante, tampoco concuerda con las imágenes de SEM obtenidas en donde no se encontró evidencia de corrosión localizada al final de la prueba. Respecto a lo anterior, Sun y Mansfeld observaron en sus estudios de aceros al carbono en solución de NaCl que el índice de localización es sensible a las variaciones de la media en corriente y puede llevar a valores inconsistentes [63].

5.5. Comparación de Resultados por Técnica Electroquímica.

Con los resultados obtenidos en cada una de las técnicas utilizadas, se calculó la velocidad de corrosión del metal en estudio en cada una de las condiciones evaluadas, utilizando las correspondientes expresiones incluidas en las norma ASTM G102 [64]. En las tablas 13 y 14, se presentan los valores de R_p , i_{corr} y velocidades de corrosión de los tres sistemas considerados, a las diferentes condiciones de concentración de cloruros, a tiempo inicial y a 20 horas de inmersión.

Para determinar las velocidades de corrosión a partir de los datos de R_p obtenidos mediante la técnica de RPL, se calculó la constante de Tafel (B) a partir de las pendientes anódicas y catódicas obtenidas de las curvas de polarización para así determinar la corriente de corrosión (i_{corr}):

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (40)$$

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (41)$$

donde:

B [=] mV.

b_a, b_c [=] mV/década

i_{corr} [=] mA/cm²

R_p [=] ohm cm²

La velocidades de corrosión (V_{corr}) para cada sistema evaluado se estimó de la siguiente ecuación derivada de ley de Faraday:

$$V_{\text{corr}} = \frac{0.13 I_{\text{corr}} (P.E)}{d} \quad (42)$$

donde :

V_{corr} [=] Milésimas de pulgada por año (MPY)

I_{corr} [=] $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

P.E. (peso equivalente del acero) = 27.92 g

d (densidad del acero) = $7.86 \text{ g}/\text{cm}^3$

De las tablas 13 y 14 se puede apreciar que las velocidades de corrosión del acero en estudio a las condiciones de prueba son bajas. Al tiempo máximo de prueba (20 horas), de manera general, se tienen valores de corrosión menores a los registrados a tiempo inicial.

Tabla 13.- Resultados por técnica empleada a tiempo inicial.

Parámetro	DEA 30% Aereada			DEA 30% Deareada			DEA 30% con H ₂ S		
	ppm de Cloruros			ppm de Cloruros			ppm de Cloruros		
	0	300	1000	0	300	1000	0	300	1000
Rp (ohm.cm²)									
(RPL)	7.7E+04	7.9E+04	9.0E+04	1.2E+04	1.4E+04	1.6E+04	2.8E+04	2.5E+04	3.7E+04
(EIE)	6.9E+04	6.8E+04	6.4E+04	7.4E+03	1.1E+04	1.3E+04	5.3E+03	6.9E+03	5.0E+03
(EN)	7.0E+04	1.7E+05	1.7E+05	7.2E+04	4.8E+04	1.1E+05	1.6E+04	9.6E+03	3.8E+03
i_{corr} (mA/cm²)									
(RPL)	4.7E-04	4.6E-04	4.0E-04	1.2E-03	1.1E-03	8.8E-04	6.5E-04	5.5E-04	4.0E-04
(EIE)	5.2E-04	5.3E-04	5.7E-04	2.0E-03	1.4E-03	1.1E-03	6.7E-03	5.3E-03	7.3E-03
(EN)	5.1E-04	2.1E-04	2.2E-04	2.1E-04	3.1E-04	1.3E-04	1.2E-03	1.1E-03	1.1E-03
Vel. Corr. (mpy)									
(RPL)	0,215	0,214	0,186	0,549	0,479	0,393	0,298	0,255	0,185
(EIE)	0,222	0,237	0,256	0,840	0,599	0,501	2,672	2,037	3,067
(EN)	0,235	0,099	0,101	0,095	0,143	0,058	0,548	0,522	0,505

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 14.- Resultados por técnica empleada a 20 horas

Parámetro	DEA 30% Aereada			DEA 30% Deareada			DEA 30% con H ₂ S		
	ppm de Cloruros			ppm de Cloruros			ppm de Cloruros		
	0	300	1000	0	300	1000	0	300	1000
Rp (ohm.cm²)									
(RPL)	8.3E+05	8.1E+05	8.2E+05	5.3E+04	5.5E+04	4.3E+04	5.5E+04	3.8E+04	3.2E+04
(EIE)	3.4E+05	4.4E+05	3.0E+05	3.2E+04	2.2E+04	1.9E+04	1.0E+04	8.9E+03	6.8E+03
(EN)	1.1E+06	1.7E+06	2.5E+05	7.6E+04	2.6E+04	4.4E+04	7.0E+04	8.0E+04	4.5E+04
i_{corr} (mA/cm²)									
(RPL)	4.3E-05	4.5E-05	4.4E-05	2.8E-04	2.6E-04	3.3E-04	4.5E-04	4.0E-04	5.4E-04
(Tafel)	3.4E-05	3.3E-05	3.3E-05	3.4E-04	3.4E-04	4.2E-04	4.0E-04	2.8E-04	2.0E-04
(EIE)	1.0E-04	8.3E-05	1.2E-04	4.7E-04	6.3E-04	7.5E-04	2.5E-03	1.7E-03	2.5E-03
(EN)	3.2E-05	2.1E-05	1.5E-04	1.9E-04	5.4E-04	3.2E-04	3.5E-04	1.9E-04	3.9E-04
Vel. Corr. (mpy)									
(RPL)	0.020	0.021	0.020	0.129	0.120	0.153	0.209	0.203	0.250
(Tafel)	0.016	0.015	0.015	0.157	0.158	0.195	0.185	0.128	0.090
(EIE)	0.048	0.038	0.056	0.215	0.292	0.348	1.146	0.875	1.174
(EN)	0.015	0.010	0.068	0.090	0.250	0.147	0.164	0.097	0.178

El análisis de las velocidades de corrosión se realizó con los datos obtenidos en cada sistema a las 20 horas de inmersión. En las figuras 38, 39, 40 y 41 se presentan la comparación de resultados entre sistemas al emplear las técnicas de RPL, Extrapolación de Tafel, EIE y EN respectivamente.

En dichas figuras se aprecia que en todas las técnicas utilizadas el sistema de DEA 30 % aereada a las 20 horas presenta las menores velocidades de corrosión (0.01-0.06 mpy), mientras que en el sistema DEA 30 % con H₂S, se obtienen las mayores, siendo la técnica de EIE la que registra el valor mas alto (1.1 mpy).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Respecto a la presencia de los cloruros, en cada una de las técnicas utilizadas no se observa influencia significativa, excepto en la Extrapolación de Tafel donde el sistema con H₂S muestra velocidades de corrosión menores al aumentar la concentración de cloruros. En este caso habría que considerar el hecho que las curvas de polarización obtenidas presentan un comportamiento más complejo que dificulta la determinación de las corrientes de corrosión. En la técnica de EN a una concentración de 1000 ppm de cloruros también se observa una ligera variación de la velocidad de corrosión respecto a las otras dos condiciones de cloruros (0 y 300 ppm). En general, se puede decir que las diferencias en las velocidades de corrosión por la presencia de cloruros no indican una clara tendencia y que las variaciones que se tienen en los valores están dentro del mismo orden de magnitud.

Por otro lado, con el fin de tener una apreciación de los resultados entre las técnicas electroquímicas utilizadas, en las figuras 42, 43 y 44 se presentan las velocidades de corrosión para los sistemas de DEA 30 % aerada, deareada y con H₂S, respectivamente, en función de la técnica de evaluación.

Para el caso del sistema de DEA 30 % aerada (figura 42), se observa que la técnica de EIE es la que registra los valores de velocidad de corrosión más altos (0.05 mpy), mientras que RPL, Tafel y EN presentan buena correlación entre ellas con valores del orden de 0.02 mpy. Lo mismo ocurre para el sistema DEA 30 % deareada (figura 43) donde la máxima velocidad de corrosión (0.32 mpy) es alcanzada a 1000 ppm de cloruros con la técnica de EIE, siendo para las demás técnicas del orden 0.15 mpy. En el sistema de DEA 30 % con H₂S (figura 44) es donde se aprecia que la técnica de EIE es más sensible, ya que se tienen valores del orden de 1.1 mpy, mientras que en las otras de nuevo mantienen una buena correlación con valores del orden de 0.2 mpy.

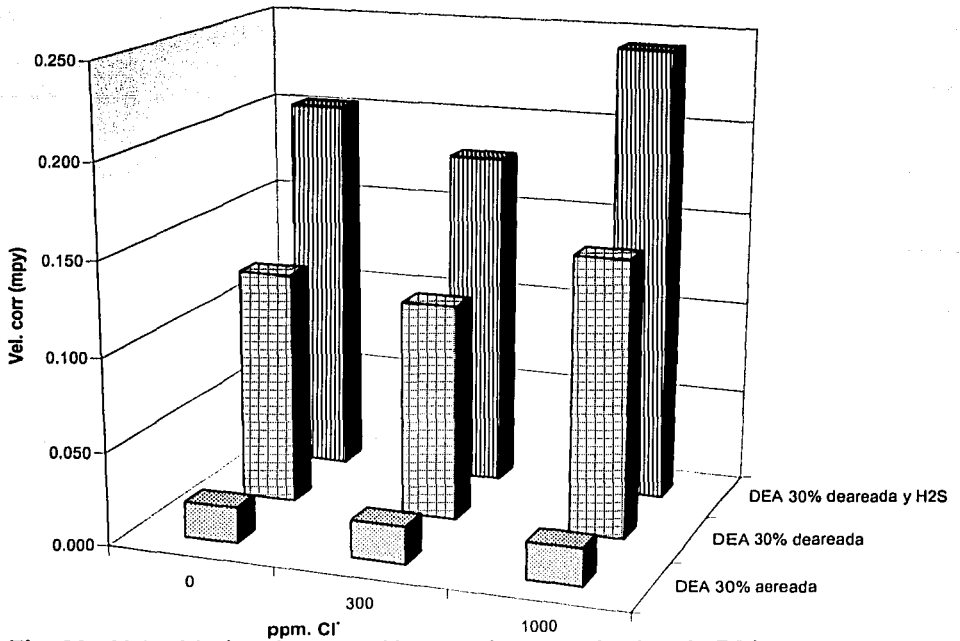


Fig. 38.- Velocidades de corrosión por sistema, técnica de RPL.

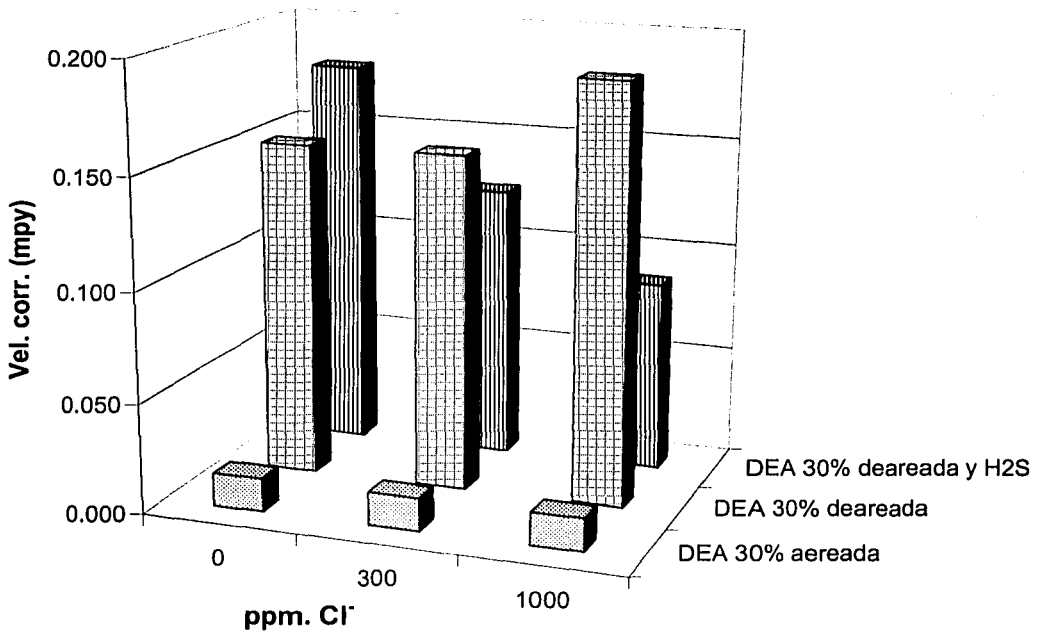


Fig. 39.- Velocidades de corrosión por sistema, técnica de extrapolación de Tafel.

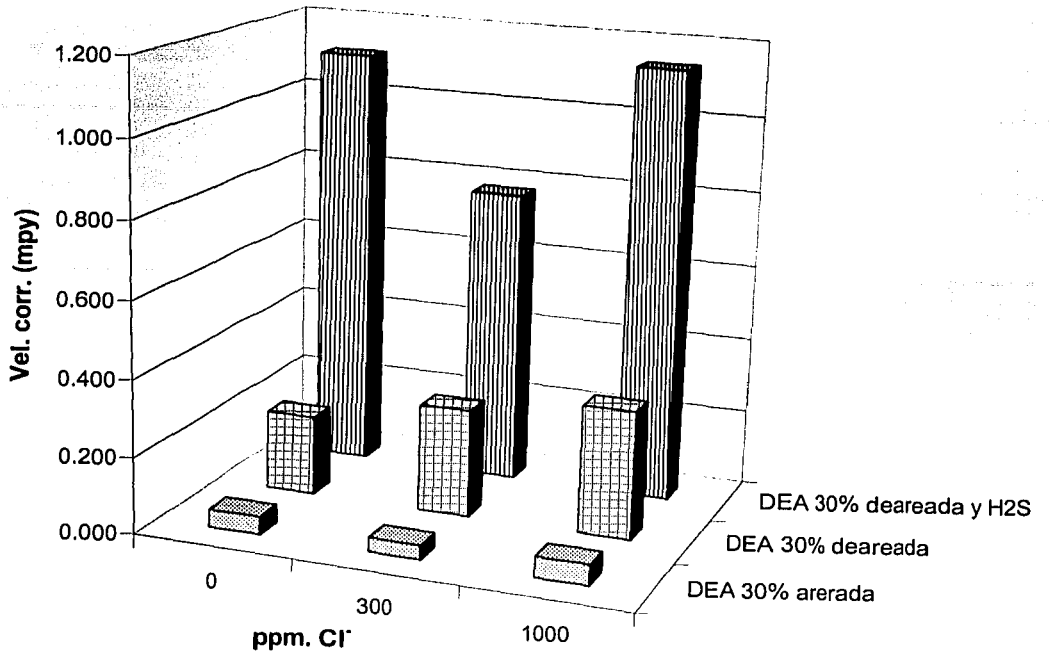


Fig. 40.- Velocidades de corrosión por sistema, técnica de EIE.

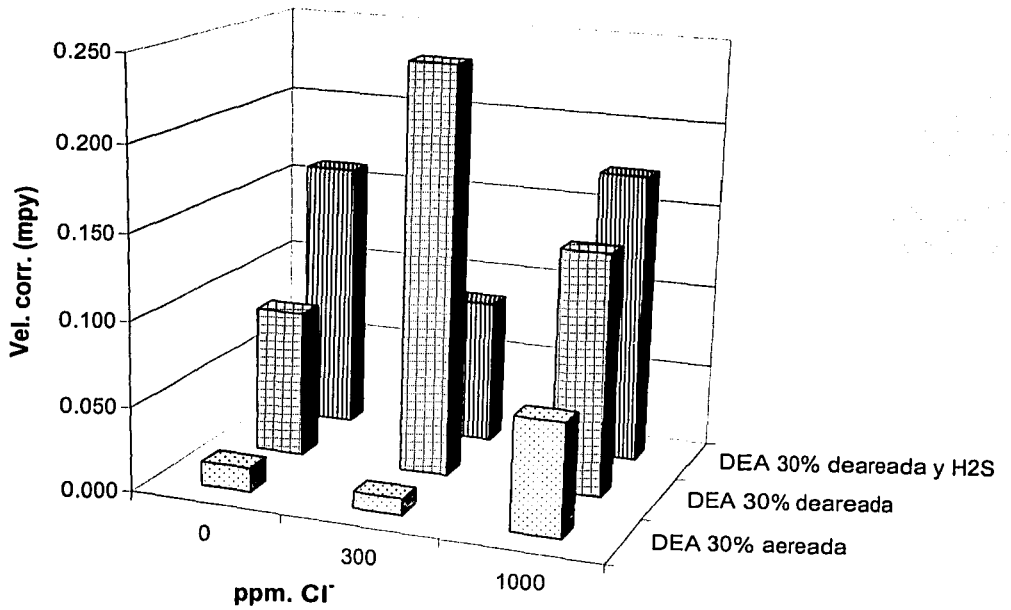


Fig. 41.- Velocidades de corrosión por sistema, técnica de RE.

TEST CON
FALLA DE ORIGEN

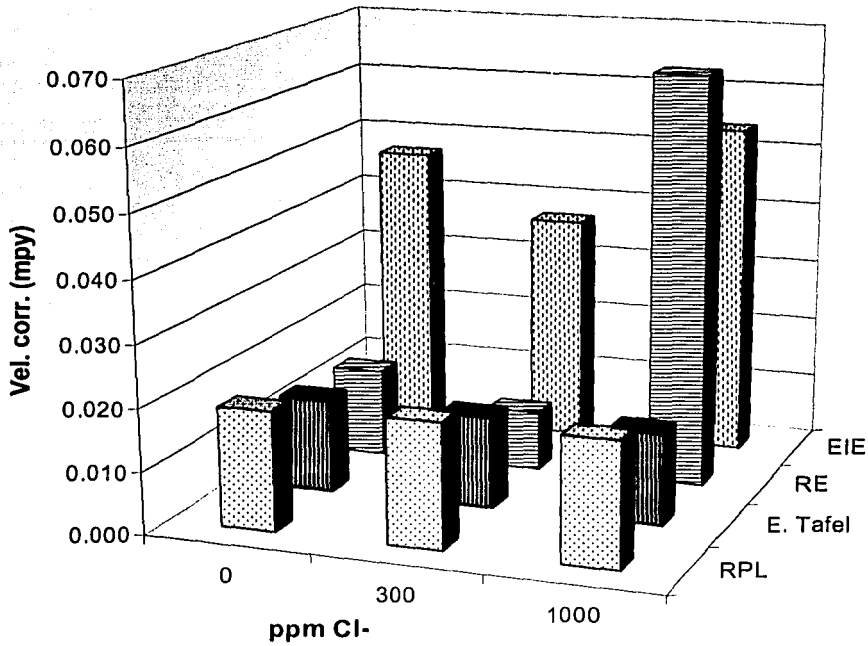


Fig. 42.- Velocidades de corrosión por técnica, DEA 30% aerada

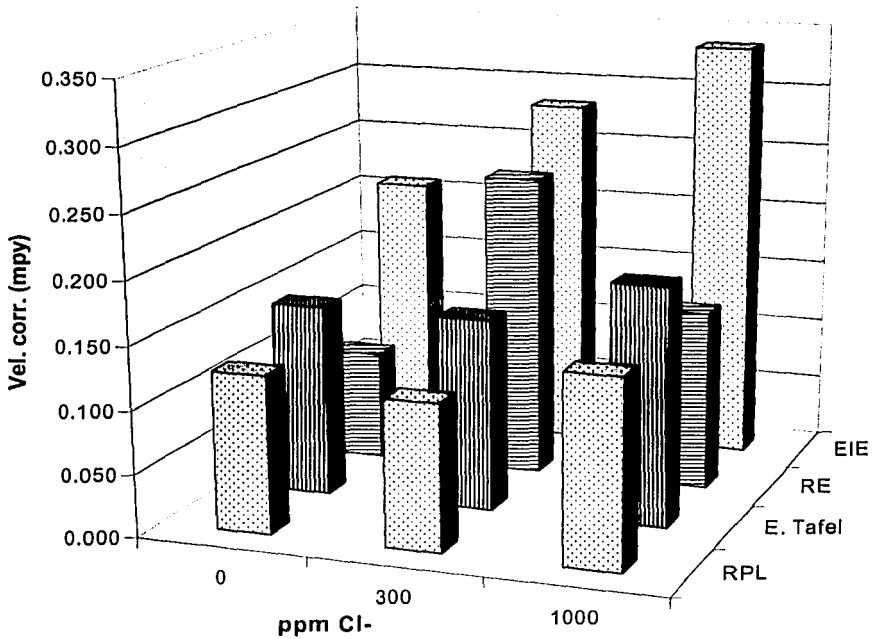


Fig. 43.- Velocidades de corrosión por técnica, DEA 30% deaerada.

TRUJIS CON
FALLA DE EQUIPO

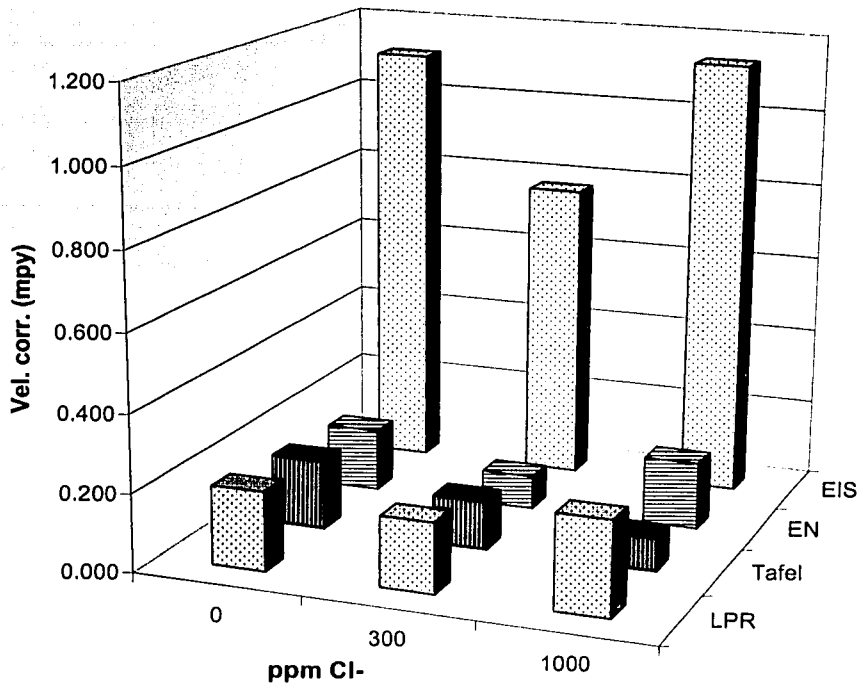


Fig. 44.- Velocidades de corrosión por técnica, DEA 30% deareada y 500 ppm de H₂S.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De lo anterior se aprecia que, de manera general, la técnica EIE es donde se obtienen las mayores velocidades de corrosión, siendo esto más notorio para los sistemas que contienen H_2S . En los sistemas de DEA 30% aereada y deareada la correlación entre EIE y las demás técnicas se puede considerar aceptable, sin embargo, para el sistema con H_2S , que es de mayor complejidad que los anteriores, la técnica de EIE presenta diferencias más apreciables. En este caso, habría que considerar que con la técnica de EIE se propone un modelo para representar el fenómeno de corrosión, el cual aún mostrando un buen ajuste con los datos experimentales pudiera ser una aproximación para su cuantificación.

5.6 Morfología de superficie en especímenes y análisis de productos de corrosión.

En la figura 45 se presenta las probetas utilizadas en este estudio. En ella se muestra el estado de la superficie del metal utilizado antes y después de 20 horas de inmersión en la solución de DEA 30 % con 500 ppm de H_2S , donde se puede apreciar que la película formada sobre el espécimen es uniforme pero muy delgada. Al centro de la probeta que fue expuesta al medio se realizó un daño intencionado para apreciar el contraste entre la superficie metálica y la película formada sobre ella.

De forma complementaria a la determinación de las velocidades de corrosión del acero en estudio en los diferentes medios, se realizó un análisis de la morfología superficial del metal así como un análisis químico de la misma mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Análisis por Dispersión de Rayos X (EDAX), respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

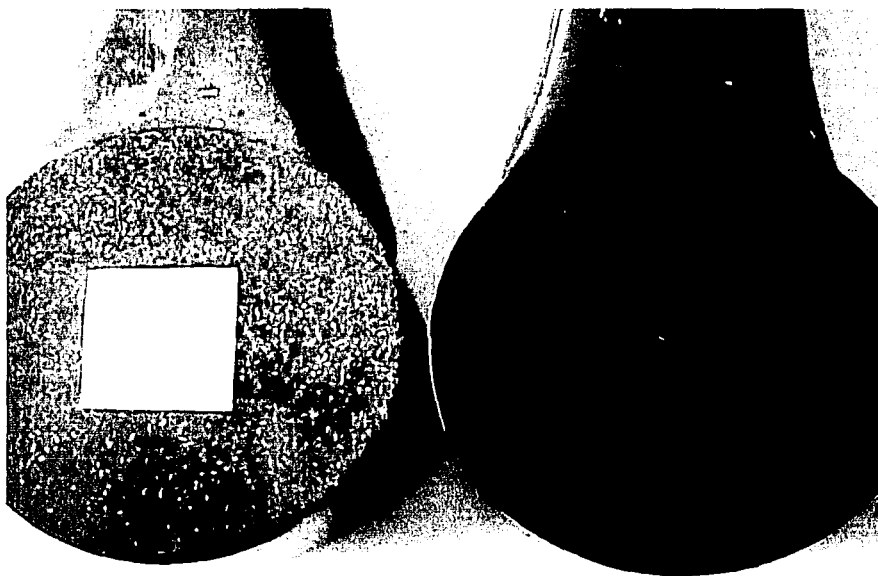


Figura 45.- Aspecto de las probetas empleadas en el sistema DEA 30 % deareada y con H₂S, antes y después de la experimentación

Mediante SEM se obtuvieron imágenes de la superficie metálica antes y después de las 20 horas de experimentación. Para ello, se utilizó un Microscopio de Barrido Electrónico Ambiental (ESEM) modelo XL30 marca Phillips, mientras que el análisis químico se realizó mediante la técnica de dispersión de Rayos X empleando una sonda (EDAX) acoplada al mismo microscopio después de cada prueba (20 Horas). Cada espécimen fue retirado de la celda y enjuagado con agua deionizada, secado mediante una corriente de nitrógeno y finalmente analizado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

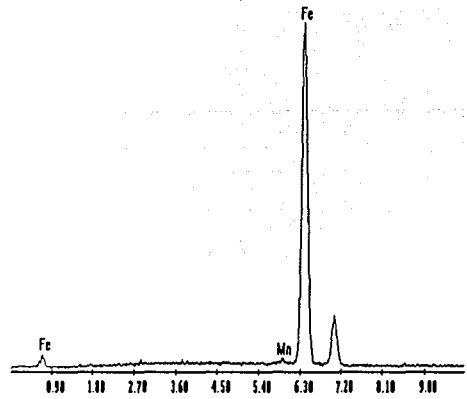
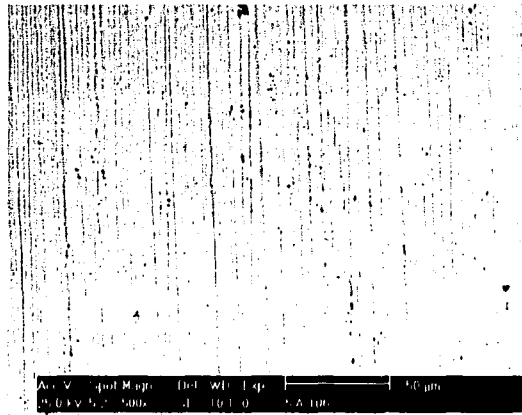
En la figura 46 se presentan las micrografías de la superficie de un espécimen antes de la prueba (A) y después de haber sido expuesto durante 20 horas en una solución de DEA 30 % deareada y con 500 ppm de H₂S (B), con sus correspondientes análisis químicos. De manera visual se aprecia, en el segundo caso, una delgada película oscura que podría corresponder a un sulfuro de hierro. En cierta manera esto se puede confirmar ya que en el correspondiente espectro aparece una señal de azufre (S). Cabe mencionar que para el caso de los especímenes expuestos a los medios de DEA 30% aereada y deareada las imágenes de SEM no muestran cambios en la superficie metálica después de la experimentación.

Por otro lado, con el fin de apreciar posibles efectos en la superficie del metal por la presencia de cloruros, se seleccionó una área específica en los especímenes para ser analizada mediante SEM antes y después de 7 días de exposición en solución de DEA 30 % peso y 500 ppm de H₂S con 0, 300 y 1000 ppm. Cabe mencionar, que el material utilizado en este estudio presentaba inclusiones, las cuales ocasionaron que durante el pulido de las muestras aparecieran pequeñas imperfecciones en la superficie de las mismas. Después de la prueba los especímenes fueron limpiados mediante ácido inhibido, enjuagados con agua deionizada y desengrasados con acetona, de acuerdo a la norma ASTM G1 [27].

En la figura 47 se tienen las micrografías obtenidas, en donde se aprecia que los especímenes no presentan variaciones en su morfología lo que indica que a las condiciones de prueba los cloruros no tienen efecto significativo desde el punto de vista de corrosión localizada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(A)



(B)

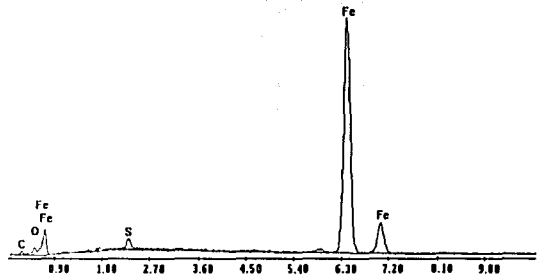
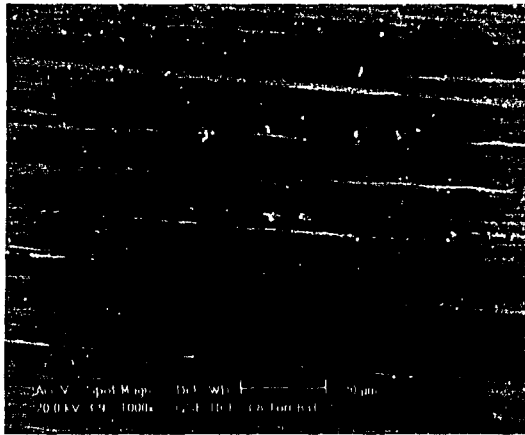


Fig. 46.- SEM y EDX de la superficie metálica A) antes inmersión y B) 20 horas de inmersión en solución de DEA 30%w y 500 ppm de H₂S.

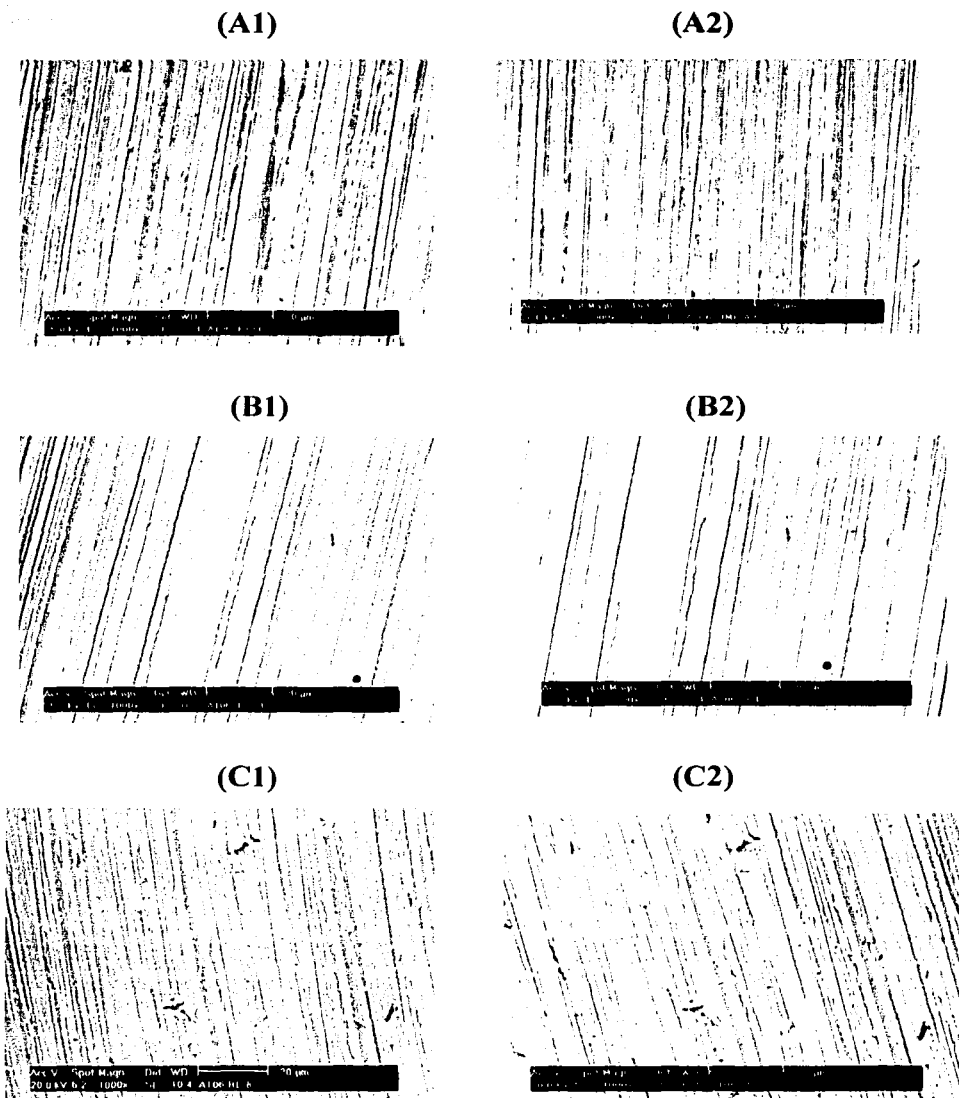


Fig. 47.- SEM de la superficie metálica en solución de DEA 30 %w y 500 ppm de H₂S A) a 0 ppm. B) 300 y C) a 1000 ppm. de Cl⁻, antes (1) y después de 7 días de inmersión (2).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Además del análisis con SEM, se pretendió obtener información de los productos presentes en la película formada en el sistema de DEA 30 con 500 ppm de H₂S. El análisis mediante difracción de rayos X no dio información alguna, ya que por características técnicas del equipo, este no era sensible a la delgada película formada en los especímenes metálicos. Por ello, se intentó realizar dicho análisis con un equipo de difracción de rayos X de haz rasante, en el que tampoco se tuvo éxito ya que la información obtenida correspondía al sustrato metálico sin presentar alguna señal correspondiente a la película. En trabajos posteriores quizás pueda obtenerse información al respecto realizando un crecimiento de la película electroquímicamente, utilizando además técnicas más específicas para películas muy delgadas como la de XPS de haz rasante.

6.- Conclusiones.

Mediante el uso de técnicas electroquímicas de C.D. como Resistencia a la Polarización Lineal y Extrapelación de Tafel y de C.A. como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico, se obtuvieron las velocidades de corrosión del acero al carbono ASTM A-106 Gr. B en solución de DEA 30 % peso bajo condiciones de aereación, deareación y con 500 ppm de H₂S. Así mismo fue posible evaluar el efecto de la concentración de cloruros en dichos sistemas (0, 300 y 1000 ppm).

Los resultados obtenidos de este estudio permiten realizar las conclusiones siguientes:

1. A las condiciones de experimentación establecidas, las velocidades de corrosión de los sistemas evaluados pueden ser consideradas bajas.
2. Las condiciones menos agresivas se tienen en el sistema con DEA 30 % aereada, situación que aunque desde el punto de vista de corrosión es favorable, operacionalmente no es recomendable ya que la presencia de oxígeno favorece la degradación de las aminas, lo que conlleva a la disminución de su eficiencia de absorción del H₂S.
3. Los datos de velocidad de corrosión obtenidos para los sistemas DEA 30 % aereada y deareada indican que existe una buena correlación entre las técnicas utilizadas.
4. En el sistema de DEA 30 % deareada y con H₂S también existe buena correlación entre técnicas, excepto con la de EIE en donde los valores de corrosión son mayores en un orden de magnitud, lo cual también ha sido reportado en la literatura en estudios con sistemas amargos.

5. La presencia de cloruros, a las concentraciones evaluadas, no indicó algún efecto significativo en las velocidades de corrosión determinadas mediante las diferentes técnicas electroquímicas.
6. Las imágenes de SEM no indican evidencia de corrosión localizada en los sistemas evaluados, mientras que el parámetro de IL no refleja de manera clara el tipo de mecanismo de corrosión ya que no se encontró evidencia por la inconsistencia en los valores obtenidos.
7. A las condiciones de prueba, se aprecia que la DEA confiere propiedades inhibitoras de la corrosión al acero en estudio, las cuales se ven incrementadas con el tiempo de prueba.
8. El uso de la técnica de EIE permitió establecer los posibles mecanismos de corrosión en cada uno de los sistemas evaluados.

7.- Referencias Bibliográficas

- 1.- Howard B. Bradley *Petroleum Engineering Handbook*. Society of Petroleum Engineers. 1987, USA.
- 2.- Frances S. Lang and J.F. Mason, JR. Corrosion in Amine Gas Treating Solution. *Corrosion*, febrero 1958.
- 3.- A. L. Kohl and R. B. Nielsen, *Gas Purification*, 5th Edition, Gulf Publishing, Houston, Tx., 1997.
- 4.- M.S. Dupart, T.R. Bacon and D.J. Edwards, Understanding corrosion in alkanolamines gas treating plants II. *Hydrocarbon processing*, abril 1993.
- 5.- Arthur L. Cummings and Fred C. Veatch. Corrosion and corrosion control methods in amine systems containing H₂S. *Corrosion* 97, 341
- 6.- M.S. Dupart, T.R. Bacon and D.J. Edwards, Understanding corrosion in alkanolamines gas treating plants I. *Hydrocarbon processing*, abril 1993.
- 7.- P.C. Rooney and M.S. Dupart, Corrosion in alkanolamine plants: Causes and minimization, *Corrosion 2000*, NACE, Houston, Tx, Paper No. 494.
- 8.- M.G. Fontana and N.D. Green in *Corrosion Engineering*, 2nd edition, McGraw-Hill, 1978.
- 9.- R.B. Nielsen, K.Lewis, J.G. McCulloughn and D.A. Hansen, Controlling Corrosion in Amine Treating Plants, Proceedings of the 45th Annual Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 1995.
- 10.- R.B. Nielsen, K.Lewis, J.G. McCulloughn and D.A. Hansen, Corrosion in Refinery Amine Systems, *Corrosion* 95, NACE, Houston, Tx, Paper No. 571.

- 11.- P.C. Rooney, T.R. Bacon, M.S. Dupart and K.D. Willbanks, Effect of chlorides on solution corrosivity of methyldiethanolamine (MDEA) solutions, NACE, Houston, Tx, Paper No. 345.
- 12.- José A. González Fernández, *Control de la Corrosión Estudio y Medidas por Técnicas Electroquímicas*, C.S.I.C. España, 1989.
- 13.- Hebert H. Uhlig, R. Winston Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Ed. John Wiley & Sons, third edition, 1985.
- 14.- U.R. Evans and T.P. Hoar, *Proc. Roy. Soc. A.*, 137, 343 (1932).
- 15.- C. Wagner and W. Traud, *Z. Elektrochem.*, 44, 391 (1938).
- 16.- M. Stearn and A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104,56 (1957).
- 17.- J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá, *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, I.M.P.-U.N.A.M. 2000.
- 18.- J.E. Randless, *Discuss. Faraday Soc.* 1, 11 (1947).
- 19.- S. Feliu, J. M. Morcillo, *Quim. e Ind.* 28, 635 (1982).
- 20.- Research Solution and Resources, www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm, 2000, actualización junio del 2002.
- 21.- Dawson J.L., Electrochemical Noise Measurement: The definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP, ASTM, 1996.
- 22.- U. Bertocci, F. Huet, *Corrosion* , 51, 131, 1995.
- 23.- M.A. Hernández, F.J.Rodríguez, J. Genescá, E. García, F. J. Boerio, Oscillation and Chaos in Pitting Corrosión of Steel, *Corrosion 99*, NACE, Houston, Tx, Paper No. 197.

- 24.- K. Hladky y J. L. Dawson, *Corros. Sci.*, 21 (1981), 317 y 22 (1982), 231
- 25.- Robert Cottis, Stephen Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE, Houston,Tx, (1999).
- 26.- America Society for Testing and Materials, Estándar Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service, A 106-99, ASTM, USA, 2000.
- 27.- America Society for Testing and Materials, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimen, G1-90, ASTM, USA, 1999.
- 28.- America Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Sulfide Ion in Water, D-4658-92, ASTM, USA, 1992.
- 29.- National Association of Corrosion Engineers, Standard Test Method, Laboratory testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Enviroments TM0177-90, NACE, USA, 1990.
- 30.- National Association of Corrosion Engineers, Standard Test Method, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessels Steel for Resistance for Hydrogen-Induced Cracking, TM0284-96, NACE, USA, 1996.
- 31.- America Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, G59-97, ASTM, USA, 1998.
- 32.- America Society for Testing and Materials, Standard Practice for verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, G106-89, ASTM, USA, 1989.
- 33.- America Society for Testing and Materials, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, G5-87, ASTM, USA, 1987.
34. D.V. Satyanarayana Gupta, Effect of pH in Aqueous Neutral and Alkaline solutions at room Temperature, *Corrosion*, 37,11 (1958).

35. D.A. Shifler, P.J. Moran and Kruger, The effects of water on the passive behavior of 1018 carbon steel in organic solutions, *J. Electrochem. Soc.* 141, 4 (1994).
- 36.- H. Ashassi Sorkhabi and S.A. Nabavi-Amri, Corrosion inhibition of carbon steel in Petroleum/water mixtures by N-containing compounds, *Acta Chim. Slov.* 47,507 (2000).
- 37.- E. Sosa, I. García, R. Cabrera-Sierra, M.A. Rincón, M.T. Oropeza and I. González, *Electrochimica Acta*, 47, 1197 (2002).
- 38.- R.C. Newman, K. Rumash, J. Webster, *Corrs. Sci.* 33 (12) (1992).
- 39.- Houyi Ma, Xiaoliang Cheng, Guiqiu Li, Shenshao Chen, Zhenlan Quan, Shiyong Zhao, Lin Niu, *Corrosion Science*, 42 (2000).
- 40.- H. Y. Ma, X. L. Cheng, S.H. Chen, C. Wang, J.P. Zhang, H.Q. Yang, *J. Electroanal. Chem.* 451 (1998).
- 41.- J. C. Lin, S. P. Jou, W. D. Jehng and S. L. Lee, *In Proceeding International Corrosion Council*, Granada Spain (2002).
- 42.- T. Pajkossy, T. Wandlowski and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 414. (1996) 209.
- 43.- Silverman, D. C. Corrosion Prediction from Circuits Models Application to evaluation of corrosion Inhibitors, *Electrochemical Impedance : Analysis and Interpretation*, ASTM STP 188, J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendings, ASTM, Philadelphia, 1993, pp. 192-204.
- 44.- S.L. Granese and B.M. Rosales. Structural effects of the aromatic quaternary ammonium compounds on inhibition of steel in chloride containing media, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara Italy, 1990.
- 45.- Turgoose, S. and Cottis ,R.A. The Impedance Response of Film-Covered Metals, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendings, ASTM, Philadelphia, 1993, pp. 173-191.

- 46.- J. M. Malo, Curso de inhibidores de Corrosión, UNAM, México, D.F. 1987.
- 47.- Z.A Foroulis, Symposium on the coupling of basic and applied corrosion research, , NACE Houston, Tx. 1966, p.24.
- 48.- Strenberg and V. Branzoi, *Electrochimica Acta*, 29, 15, 1984.
- 49.- T.A. Ramanarayan and S.N. Smith *Corrosión* No. 46, (1990), 66
- 50.- H. Vedage, T.A. Ramanarayan, J.D. and S.N. Smith *Corrosion*, No. 2 (1993), 114.
- 51.- E. Sosa, Caracterización por Técnicas Electroquímicas y Espectroscópicas de Productos de Corrosión (Fe_xS_y) Formados sobre Acero al Carbono en Medios Amargos Alcalinos, *Tesis de Doctorado*, UAM Iztapalapa, México D.F. junio del 2002.
- 52.- R.A. Cottis, Interpretation of Electrochemical Noise Data, *Corrosion*, 57, (2001), 3.
- 53.- Reichert, D. L., Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosion Rates, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, Jeffery R. Kearns, John R. Scully, Pierre R. Roberge, David L Riechert, and John L Dawson, Eds., American Society for Testing and Materials, 1996 pp-79-89.
- 54.- F. Mansfeld and H. Xiao, , J. Electrochem. Soc. col.140, 2205-2209 (1993)
- 55.- A.N. Rothwell, D. A. Eden, 223 *Corrosion* 92. Paper No. 223.
- 56.- T. Yong-Jun, Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarisation Resistance, *The journal of Corrosion Science and Engineering*, 1, (1999), 11
- 57.- J. F. Chen, PESO. F. Bogaerts, *Corrosion Science* vol. 37, 11 (1995).
- 58.- J. L. Dawson, Electrochemical Noise Measurements: The definitive In Situ Technique for Corrosion Applications?, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277 (1996).

- 59.- K. Hladky, J. L. Dawson, *Corrosión Science*, vol. 23, (1982) 205.
- 60.- S. Magaino, A. Kawaguchi, and T. Osaka, *Journal of the Electrochemica Society*, vol. 134, (1987) 2993.
- 61.- N. Stolica, *Corrosion Science*, vol. 9, (1996) 205.
- 62.- D. A. Eden, D. G. John, and J. L. Dawson, International Patent WO 87/07022, World International Property Organization (1987).
- 63.- Z. Sun, F. Mansfeld, *Corrosión* 55, 10 (1999).
- 64.- America Society for Testing and Materials, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related information from Electrochemical Measurements, G102-89, ASTM, USA, 1989.