

00586



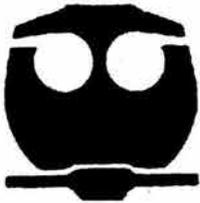
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL FLUJO TURBULENTO SOBRE
LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO EN MEDIOS
ACUOSOS QUE CONTIENEN H_2S DISUELTOS (AMARGOS)"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
D O C T O R E N
I N G E N I E R Í A Q U Í M I C A

P R E S E N T A
RICARDO GALVÁN MARTINEZ



ASESORES:
DR. JOAN GENESCA LLONGERAS
DR. JUAN MENDOZA FLORES



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

00280

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



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

Me es grato informarle que el alumno **RICARDO GALVAN MARTINEZ** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Corrosión (Clave 5039), con el proyecto *"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL FLUJO TURBULENTO SOBRE LA CORROSION DE UN ACERO AL CARBONO EN MEDIOS ACUOSOS QUE CONTIENEN H₂S DISUELTOS (AMARGOS)"*, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)
Primer Vocal:	Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (UAEMor.)
Segundo Vocal:	Dr. Ramiro Pérez Campos (IMP)
Tercer Vocal:	Dr. Homero Castañeda López (IMP)
Secretario:	Dr. Pedro Roquero Tejeda (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Manuel Palomar Pardave (UAM A)
Segundo Suplente:	Dr. Javier Garfías Vásquez (FQ)

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

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 9 de junio de 2004.

El Coordinador


DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

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

AGRADECIMIENTOS

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), gracias por el apoyo económico que me brindaron para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Doctor Joan Genesca Llongueras, gracias por asesorar esta tesis doctoral y por el conocimiento que he obtenido de usted.

Al Doctor Juan Mendoza Flores, gracias por tu amistad y por el conocimiento que me brindaste al asesorar muy acertadamente esta tesis doctoral.

Al Doctor Rubén Duran Romero y al Ingeniero Ernesto Ibarra Núñez, por la amistad, apoyo y dirección que me brindaron para la realización de esta tesis doctoral.

Al instituto Mexicano del Petróleo, gracias por permitirme realizar el presente trabajo de investigación doctoral en sus instalaciones.

A todo el personal del grupo corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo, especialmente a: Tec. Gerardo Rodríguez Sánchez (q.e.p.d.), Tec. José L. Flores Ocegueda, Tec. Juana Rojas Soriano, Tec. José R. Sánchez Ibarra y Q.B.P. Graciela García Caloca, Gracias por todo el apoyo que me brindaron en la realización del presenta trabajo de investigación doctoral.

AGRADECIMIENTOS

A "Dios", gracias por darme la fuerza necesaria para seguir adelante y ayudarme a conseguir todas mis metas.

A mi esposa Claudia Vélez Zúñiga, gracias por apoyarme, por tenerme paciencia, por comprender que aquellas largas horas de ausencia, eran con el fin de obtener esta meta que hoy estoy viendo realizada. Por todo esto, pero principalmente por darme la dicha de ser padre de un hermoso bebe, mi hijo Ricardo, TE AMO.

A mi madre Angélica Martínez y mis hermanos Abraham, Raúl, José y Félix, porque representan la fuerza que me impulsa a seguir siempre adelante. LOS AMO

A mis cuñadas Martha y Lucy, y mis sobrinos Richy, Maryfer, Fanny, Maryjosé y Félix. LOS QUIERO MUCHO.

Con cariño a mi tía Reyna Jiménez y a todos sus hijos, Jaime, Miguel, Rafael, Gabriel y sus respectivas familias. Y con un especial cariño y agradecimiento a mi prima Ana María Martínez, MUCHAS GRACIAS.

A la familia Vélez Zúñiga, gracias por todo el apoyo que me han brindado.

	PÁGINA
1. INTRODUCCIÓN	I
1.1. Introducción	IV
1.2. Hipótesis	V
1.3. Objetivos	VI
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Corrosión Metálica	1
2.1.1. Aspectos Generales de la Corrosión.	1
2.1.1.1. Conceptos de Corrosión.	1
2.1.1.2. Impacto Económico de la corrosión.	1
2.1.1.3. Corrosión Electroquímica.	3
2.1.1.4. Reacciones Electroquímicas de la Corrosión.	4
2.1.1.5. Parámetros Eléctricos Relevantes en Corrosión.	5
2.1.2. Termodinámica de la Corrosión.	5
2.1.2.1. Potencial de Electrodo.	5
2.1.2.2. Energía libre.	6
2.1.2.3. Serie de Fuerza Electromotriz (FEM).	8
2.1.2.4. Ecuación de Nernst.	8
2.1.2.5. Diagrama de Pourbaix.	9
2.1.3. Cinética de la Corrosión.	10
2.1.3.1. Ley de Faraday.	10
2.1.3.2. Densidad de Corriente de Intercambio, i_0	11
2.1.3.3. Ecuación de Tafel.	12
2.1.3.4. Teoría del Potencial Mixto.	14
2.1.3.5. Potencial de corrosión o Potencial Mixto.	14
2.1.3.6. Polarización y sobrepotencial.	16
2.1.3.7. Curvas de Polarización.	18
2.2. Técnicas Electroquímicas para la determinación de la Velocidad de Corrosión (V_{corr}).	21
2.2.1. Método de Extrapolación de Tafel.	21
2.2.2. Resistencia a la Polarización Lineal, R_p .	23
2.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE.	26
2.2.4. Ruido Electroquímico, RE.	35
2.3. Corrosión de Aceros en soluciones acuosas que contienen Ácido Sulfhídrico (H_2S).	39
2.3.1. Relación corrosión- H_2S .	39
2.3.2. Química del H_2S en medios acuosos.	40
2.3.3. Mecanismo de corrosión de un acero en soluciones conteniendo H_2S .	42

2.3.4. Productos de corrosión formados en la corrosión de un acero inmerso en soluciones que contienen H ₂ S disuelto.	49
2.3.5. Flujo y corrosión por H ₂ S.	51
2.4. Flujo de Fluidos	53
2.4.1. Conceptos.	53
2.4.1.1. Fluido	53
2.4.1.2. Regímenes de flujo.	53
2.4.1.3. Numero de Reynolds.	54
2.4.1.4. Esfuerzo de Corte.	55
2.4.2. Análisis de flujo Turbulento.	56
2.4.2.1. Distribución de la Velocidad en Flujo Turbulento.	57
2.4.3. Expresiones semi-empíricas utilizadas para el Análisis del Flujo Turbulento.	60
2.4.3.1. Teoría de longitud de Mezcla.	60
2.4.3.2. Teoría de Transferencia de Momento de Prandtl.	61
2.4.3.3. Hipótesis de Semejanza de Von Kármán.	63
2.4.3.4. Perfil Universal de Velocidad.	64
2.4.3.5. Análisis Adimensional del flujo turbulento.	65
2.4.4. Efecto del Flujo en la Corrosión.	67
2.4.5. Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR).	68
2.4.5.1. Expresiones de Transferencia de masa para el ECR.	69
 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1. Materiales y Equipos.	71
3.1.1. Equipos.	71
3.1.2. Materiales.	71
3.1.3. Medios de Prueba.	71
3.1.4. Temperaturas de Prueba.	72
3.2. Preparación de las muestras de acero API X52.	72
3.2.1. Evaluaciones Electroquímicas.	72
3.2.2. Análisis Superficial.	73
3.3. Seguridad y Manejo del Ácido Sulfhídrico, H₂S.	73
3.4. Preparación de soluciones Electrolíticas o de trabajo.	73
3.5. Curvas de saturación del H₂S y Determinación de la Concentración de Oxígeno Disuelto.	74
3.5.1. Curva de saturación del ácido sulfhídrico (H ₂ S) en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.	74
3.5.2. Curva de saturación del pH en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.	74
3.5.3. Determinación del oxígeno disuelto en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H ₂ S.	75

3.6. Mediciones Electroquímicas.	75
3.6.1. Seguimiento del Potencial de Corrosión, E_{corr} .	77
3.6.2. Medición de la Resistencia a la Polarización, R_p .	77
3.6.3. Medición de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE.	77
3.6.4. Curvas de polarización (CP).	78
3.6.5. Medición de Ruido Electroquímico, RE.	79
3.7. Método Gravimétrico (Pérdida de Peso).	80
3.8. Cálculo de la Velocidad de Corrosión, (V_{corr}).	80
4. CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO CILÍNDRICO ROTATORIO, ECR.	81
5. QUÍMICA DEL H₂S EN SALMUERAS.	85
6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p, EIE, CP, RE Y DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO A CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO, 20°C, 0.7 BAR.	
6.1. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas, 20°C y 0.7 bar.	90
6.1.1. E_{corr}	
6.1.2. R_p	
6.1.3. EIE	
6.1.4. RE	
6.1.5. CP	
6.1.6. Método Gravimétrico.	
6.1.7. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.	
6.2. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C y 0.7 bar.	105
6.2.1. E_{corr}	
6.2.2. R_p	
6.2.3. EIE	
6.2.4. CP	
6.2.5. Método Gravimétrico.	
6.2.6. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.	
7. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p, EIE, CP, RE Y DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO A CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO, 60°C, 0.7 BAR	

7.1. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas, 60°C y 0.7 bar.	117
7.1.1. E _{corr}	
7.1.2. R _p	
7.1.3. EIE	
7.1.4. RE	
7.1.5. CP	
7.1.6. Método Gravimétrico.	
7.1.7. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.	
7.2. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar.	132
7.2.1. E _{corr}	
7.2.2. R _p	
7.2.3. EIE	
7.2.4. CP	
7.2.5. Método Gravimétrico.	
7.2.6. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.	
8. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA CURVAS DE POLARIZACIÓN (CP) A 20°C Y 60°C.	
8.1. Presentación y Análisis de resultados de las curvas de polarización catódicas y anódicas a 20°C y 0.7 bar.	144
8.1.1. Curvas de polarización catódicas en salmuera NACE a 20°C.	144
8.1.2. Curvas de polarización anódicas en salmuera NACE a 20°C.	148
8.1.3. Curvas de polarización catódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 20°C.	150
8.1.4. Curvas de polarización anódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 20°C.	153
8.2. Presentación y Análisis de resultados de las curvas de polarización catódicas y anódicas a 60°C y 0.7 bar.	156
8.2.1. Curvas de polarización catódicas en salmuera NACE a 60°C.	156
8.2.2. Curvas de polarización anódicas en salmuera NACE a 60°C.	159
8.2.3. Curvas de polarización catódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 60°C.	162
8.2.4. Curvas de polarización anódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 60°C.	164

9. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

9.1. Química del H ₂ S en Agua.	167
9.2. Técnicas Electroquímicas y Método Gravimétrico, 20°C, 0.7 bar, Condiciones Estáticas y de Flujo Turbulento.	170
9.3. Técnicas Electroquímicas y Método Gravimétrico, 60°C, 0.7 bar, Condiciones Estáticas y de Flujo Turbulento.	175
9.4. Curvas Potenciodinámicas en Salmuera NACE y NaCl al 3.5% Saturadas con H ₂ S, 20° y 60°C, 0.7 bar.	183

10. CONCLUSIONES.**BIBLIOGRAFIA****APENDICES:**

APENDICE A: Ácido Sulhídrico, H₂S.

APENDICE B: Análisis superficial del electrodo mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Rayos X

APENDICE C: Logros obtenidos a partir del trabajo de investigación.

- Publicación en Revista Internacional
- Publicación en libro Internacional
- Artículo en Memorias de congresos nacionales e internacionales
- Presentación o ponencias de artículos en Congresos nacionales e internacionales

APÉNDICE D: Resultados totales de las técnicas electroquímicas.

APÉNDICE E: Lista de símbolos.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto que tiene la temperatura, la composición del electrolito y el flujo turbulento, sobre la cinética electroquímica del acero API X52 inmerso en salmuera NACE (especificación 1D196) y NaCl al 3.5% saturadas con ácido sulfhídrico (H_2S) a 20° y 60°C, condiciones estáticas y de flujo turbulento.

En la evaluación electroquímica del acero API X52 se utilizaron las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización (R_p), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), Ruido Electroquímico (RE) y Curvas de Polarización (CP). Estas mediciones fueron realizadas en diferentes intervalos de tiempo durante 24 horas. Además, también se realizó la determinación de la velocidad de corrosión mediante el método gravimétrico. Para controlar las condiciones de flujo turbulento en el laboratorio, se utilizó un Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR). Para caracterizar la película de productos de corrosión y la morfología de la corrosión, se realizó un análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X.

En general se comprobó que el incremento en la temperatura y la velocidad de rotación del electrodo aumenta la velocidad de corrosión. Además, también se encontró que la reacción anódica es independiente del flujo y la reacción catódica es dependiente del flujo.

ABSTRACT

The aim of the present work is to explore the effect that temperature, electrolyte composition and turbulent flow conditions have on the electrochemical kinetics of steel samples API X52 immersed in 3.5% NaCl aqueous solution and aqueous solution containing NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ (specification NACE 1D196). Both testing environments were saturated with hydrogen sulfide (H₂S) at 20 and 60 °C, under static and dynamic conditions.

In order to obtain information on the electrochemical corrosion kinetics, Linear Polarization Resistance, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochemical Noise and potentiodynamic polarization curves were used at different immersion times for a period of 24 hours. A rotating cylinder electrode (RCE) was used in order to control the turbulent flow conditions in the laboratory. Selected samples were analyzed in the Scanning Electron Microscope (SEM) and diffractometer of X-ray in order to characterize the layer of corrosion products and the morphology of the corrosion attack.

It was found that temperature and turbulent flow conditions affect the overall corrosion process. The corrosion rate increase as the rotation rate of the electrode increases. It was also found that the anodic reaction is flow independent and the total cathodic reaction is flow dependent.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

La corrosión de estructuras de acero en contacto con medios electrolíticos que contienen ácido sulfhídrico (H_2S) disuelto, conocidos como "amargos", es un fenómeno de gran importancia en la industria del petróleo. Debido a que la mayoría de los hidrocarburos producidos en el territorio nacional contienen H_2S , existe una gran preocupación por parte de los especialistas dedicados al diseño, construcción, operación y mantenimiento, de equipos y estructuras metálicas destinadas a estar en contacto con medios amargos.

Aunque el H_2S no es un ácido fuerte, al disociarse en solución acuosa es altamente corrosivo, debido al carácter ácido de la solución resultante.

México cuenta con más de 54 mil km de tuberías, las cuales transportan aceite crudo (oleoductos), gas (gasoductos), diesel (dieselducto), etc., donde estas tuberías recorren grandes distancias en ambientes que pueden ser superficiales, subterráneos y submarinos. La concentración de H_2S en cada uno de estos fluidos, aunado a los ambientes agresivos en los cuales se encuentran las tuberías, pueden llegar a provocar el deterioro de las mismas, por efecto de la corrosión.

Actualmente México gasta cientos de millones de pesos en sistemas de evaluación y protección contra la corrosión de tuberías y estructuras que están en contacto con ambientes agresivos. Una de las tantas medidas que se han tomado en México para controlar la corrosión de tuberías y estructuras que están en contacto con ambientes agresivos es la selección de materiales producidos con un propósito específico. Es decir, aceros estructurales que presenten una mayor resistencia mecánica y a la corrosión. En la Zona Marina Suroeste de Petróleos Mexicanos (PEMEX) las tuberías están constituidas principalmente de aceros de especificación API X52.

Uno de los grandes retos en el seguimiento de la corrosión es tener la habilidad para obtener resultados precisos y de forma acelerada, que permitan extrapolar los resultados de laboratorio con los procesos reales. Las pruebas de laboratorio, puedan predecir futuros eventos en materiales y estructuras en servicio, en tiempos relativamente cortos. Generalmente las pruebas de seguimiento de la corrosión en el laboratorio están constituidas por pruebas electroquímicas de naturaleza acelerada (técnicas electroquímicas resistencia a la polarización, impedancia, curvas de polarización, etc), pruebas electroquímicas de naturaleza no acelerada (ruido electroquímico) y pruebas por pérdida de peso.

La importancia de las técnicas electroquímicas estriba en que pueden proporcionar datos cinéticos, mecanísticos etc., que engloban el fenómeno corrosivo en tiempos relativamente cortos. Mientras que las pruebas de pérdida de peso están basadas solo en la pérdida física del metal y necesitan tiempos más largos en comparación con las técnicas electroquímicas.

Una de las características del seguimiento de la corrosión mediante técnicas electroquímicas es el incremento en el desarrollo y exploración de nuevas técnicas. Dentro de las técnicas electroquímicas utilizadas en el laboratorio para el seguimiento de la corrosión se pueden mencionar las ya tradicionales, como curvas de polarización (CP), resistencia a la polarización lineal (R_p) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), y las más novedosas, y no por eso menos importantes, las técnicas de medición de ruido electroquímico (RE) y mediciones de armónicos.

La gran mayoría de los estudios de corrosión de aceros en medios que contienen H_2S disuelto se han desarrollado en condiciones de estáticas y teniendo como principal objetivo la determinación de la resistencia de diferentes aleaciones a condiciones combinadas de corrosión y esfuerzos mecánicos de tracción.

En la gran mayoría de los casos reales, la corrosión por H_2S ocurre en condiciones de flujo turbulento, por ejemplo en el transporte de hidrocarburos amargos en ductos. No obstante, el estudio de la corrosión por H_2S en condiciones de flujo turbulento es relativamente nuevo y la bibliografía mundial que reporta la interacción entre el flujo turbulento y la corrosión por H_2S es muy escasa.

La corrosión bajo condiciones de flujo turbulento depende de muchos parámetros, entre los cuales se puede mencionar la temperatura, geometría del electrodo, velocidad de flujo, acidez del medio electrolítico, etc. Además, trabajos de investigación relacionados con este tema muestran que el mecanismo de corrosión está relacionado con la difusión o transferencia de masa. La corrosión bajo condiciones de flujo turbulento e influenciada por un proceso de transferencia de masa ha provocado la introducción de un análisis mediante números adimensionales.

Entre los números adimensionales más utilizados en este sistema, se pueden mencionar, el número de Reynolds, que define el tipo de flujo existente en el sistema, número de Sherwood, que define la velocidad de transferencia de masa y el número de Schmidt, que define las propiedades del transporte de masa del fluido.

En años recientes, la comunidad científica mundial ha iniciado esfuerzos encaminados al estudio de este tema, utilizando diferentes sistemas hidrodinámicos de evaluación, tal es el caso de los sistemas de circuito cerrado (loops), electrodo de impacto de chorro, electrodo cilíndrico rotatorio etc., los cuales han sido utilizados en el estudio de procesos corrosivos bajo condiciones de flujo turbulento.

Actualmente, uno de los equipos más utilizado para simular las condiciones de flujo turbulento en laboratorio, es el electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Este equipo tiene las características de una distribución uniforme de corriente y un perfil

de velocidad con condiciones hidrodinámicas definidas. Además, el ECR requiere de pequeñas cantidades de fluido y permite las mediciones de parámetros electroquímicos.

En el presente trabajo de investigación doctoral se realizó un estudio mediante técnicas electroquímicas, de la influencia que tiene el flujo turbulento y la temperatura sobre la corrosión de un acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S.

HIPÓTESIS

Premisa 1.

En la corrosión que sufre el acero al carbono en un medio acuoso que contiene H_2S disuelto, suceden:

- Procesos de difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del metal (por ejemplo de iones H^+).
- Formación de películas de productos de corrosión (por ejemplo: FeS)

Premisa 2.

El movimiento de un medio líquido corrosivo puede afectar un proceso de corrosión:

- Alterando la difusión de especies desde el seno de la solución hasta la superficie del metal.
- Afectando la formación de películas de productos de corrosión sobre el metal.

Premisa 3.

Los fenómenos de corrosión que suceden en medios en movimiento:

- Pueden suceder en condiciones de flujo laminar o turbulento. Siendo este último, el régimen más frecuente en procesos industriales reales.
- La información que permite comprender y explicar la relación entre las condiciones de flujo turbulento y la corrosión de aceros en medios que contienen H_2S disuelto, es muy escasa.

Por lo tanto, la hipótesis es:

EL FLUJO TURBULENTO, AL AFECTAR LA DIFUSIÓN DE ESPECIES ELECTROACTIVAS Y LA FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN, INCREMENTA LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DEL ACERO, ACELERANDO SU DESTRUCCIÓN.

OBJETIVOS.

1. Determinar la influencia de las condiciones de flujo turbulento mediante técnicas electroquímicas, sobre las cinéticas de oxidación y reducción, de un acero al carbono, en un medio que contenga H_2S disuelto.
2. Determinar la influencia de la temperatura y la composición del electrolito, mediante técnicas electroquímicas, sobre la corrosión de un acero al carbono en un medio acuoso que contenga H_2S disuelto en condiciones de flujo turbulento.
3. Determinar, mediante análisis superficial, el tipo de ataque corrosivo que sufre el acero al carbono, en medios que contienen H_2S disuelto.
4. Aportar información cinética de importancia en el campo de estudio de la corrosión producida por H_2S en condiciones de flujo turbulento.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSIÓN METÁLICA

2.1.1. Aspectos Generales de la Corrosión

2.1.1.1. Concepto de Corrosión

La corrosión es definida como la destrucción o deterioración de un material debido a su reacción con el medio ambiente, provocando con esto la pérdida de propiedades del material.

Los metales se encuentran en la naturaleza en forma combinada (por ejemplo óxidos, cloruros etc.) formando minerales. Estos minerales constituyen el estado más estable de los metales. Los metales se obtienen mediante procesos de metalurgia extractiva, posteriormente son procesados hasta obtener una pieza metálica útil. Para todos estos procesos, se requiere de grandes cantidades de energía.

La corrosión de un metal sucede de manera espontánea (cede energía) y provoca que el metal retorne a su estado combinado, Por estas razones algunos autores mencionan que la corrosión es el proceso metalúrgico extractivo en sentido inverso¹⁻⁵.

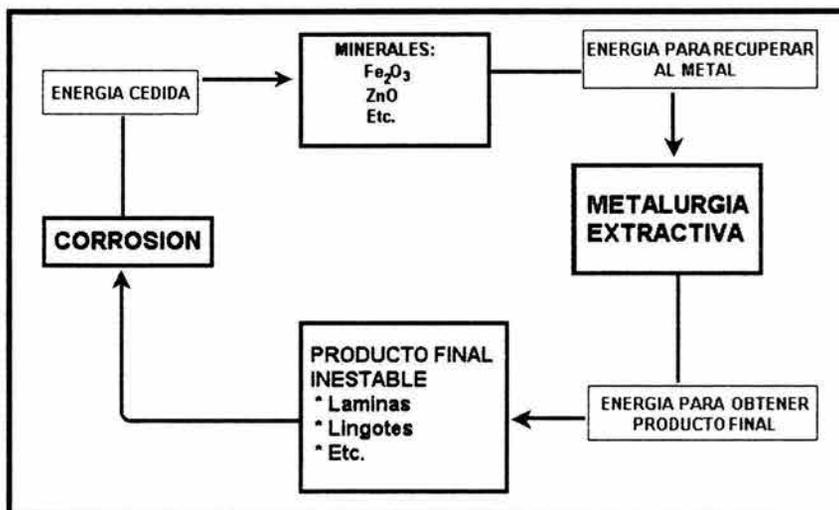


FIGURA 2.1. Esquematización de la corrosión como "Metalurgia Extractiva Inversa"

2.1.1.2. Impacto Económico de la corrosión

La corrosión es un fenómeno que ha tomado importancia en los últimos 30 años. Diferentes países como Estados Unidos, Inglaterra, Alemania, etc., erogaron miles de millones de dólares anualmente para la solución de problemas asociados a la corrosión.

Los problemas de corrosión están afectando una gran cantidad de industrias, entre las cuales se pueden mencionar, la industria naval, química, del papel, alimentaria, plantas termonucleares y geotérmicas. Recientemente, este problema está adquiriendo auge en la industria petrolera, especialmente en los sistemas de ductos y depósitos de gas o crudo.

La corrosión de tuberías subterráneas causó en Estados Unidos durante 1954, pérdidas estimadas entre 500 y 2000 millones de dólares por año. En Gran Bretaña se estimó que durante 1956 los gastos ocasionados por estos procesos eran del orden de 20 millones de libras Esterlinas⁶.

En 1976, se realizaron estudios más detallado en los Estados Unidos, referente al impacto económico que producía la corrosión. Los costos encontrados oscilaron en alrededor de 70 mil millones de dólares⁵. En 1978 un estudio realizado por Batalle: "Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States", y el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, encontró que en Estados Unidos los costos de corrosión eran de 82 mil millones de dólares, alrededor del 1% del Producto Interno Bruto (PIB)⁷.

En 1982, el Departamento de comercio de los Estados Unidos, reportó que los costos de corrosión en la industria estadounidense, eran del orden de 126 mil millones de dólares¹. Ya para 1995, los costos de corrosión en los Estados Unidos eran de alrededor de 276 a 300 mil millones de dólares, lo cual es aproximadamente equivalente al 4% del PIB de este país⁷⁻¹³. De estos costos de corrosión, aproximadamente el 35% pudieron ser evitados mediante el uso de materiales más resistentes a la corrosión, mejoramiento en las técnicas de prevención de la corrosión, buen diseño de equipos, inversión continua en la investigación relacionada con la corrosión, etc.

En 1996, Battelle y la industria especializada del acero de Norte América, estimaron que los costos de corrosión en los Estados Unidos eran de alrededor de 300 mil millones de dólares, aproximadamente el 4% PIB. Esta estimación, solo fue una actualización del estudio realizado en 1978.

Una encuesta realizada en México en 1985, sobre los problemas que plantea la corrosión a la industria química mexicana, señaló la incidencia del fenómeno de corrosión en más del 90% de las industrias que contestaron la encuesta. Como es posible notar, el alto porcentaje de problemas de corrosión que presentó tan solo la industria química es alarmante⁸.

Actualmente, el impacto económico que tiene la corrosión en México no ha sido estimado, pero asumiendo que tuviera un comportamiento similar al de países industrializados como Estados Unidos, de acuerdo a lo mencionado anteriormente, el costo de la corrosión en México podría ser aproximadamente del 4% del PIB, por tal motivo el fenómeno corrosivo es de suma importancia en México

2.1.1.3. Corrosión Electroquímica

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Como todo proceso electroquímico la corrosión requiere de condiciones mínimas para que pueda suceder^{1,5}:

1. Conductor, el cual transportará corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (Conductor metálico)
2. Un electrolito o conductor iónico, el cual transportará corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.
3. Una zona anódica, la cual sufrirá la corrosión y, por consiguiente, producirá electrones.
4. Una zona catódica, la cual consumirá los electrones producidos
5. Una fuerza impulsora o diferencia de potencial

La falta de alguno de estos componentes impedirá que la corrosión se desarrolle. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el hierro (Fe) inmerso en un medio ácido¹, ver figura 2.2.

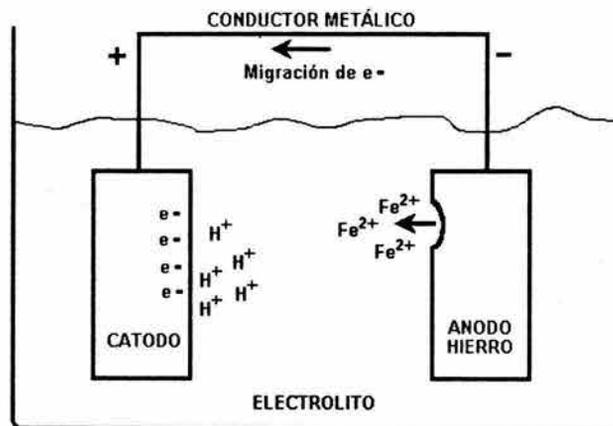


FIGURA 2.2. . Celda de corrosión del hierro en un medio ácido

Es importante mencionar que los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión, se conocen como electrodos, estos electrodos son conductores eléctricos, usualmente metales. En el electrodo anódico se lleva a cabo la corrosión, mientras que en electrodo catódico, se lleva a cabo la reducción de las especies iónicas en solución.

En la figura 2.2 se puede observar un electrodo anódico y un electrodo catódico, inmersos en un medio electrolítico (sustancia que puede conducir electricidad debido al movimiento de iones). La diferencia de potencial creada entre los dos electrodos, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo. Cuando la corrosión sucede, se presentan dos reacciones electroquímicas al mismo tiempo:

a). **Reacción de oxidación o anódica.** Esta reacción libera un número "n" de electrones al oxidarse el metal. Esta reacción es la causante de la destrucción del metal. La reacción anódica de la figura 2.2 esta representada como:



b). **Reacción de reducción o catódica.** En esta reacción se consumen los electrones producidos en la reacción anódica. Alguna especie iónica se reduce para transformarse en una especie con menor estado de oxidación. La reacción catódica de la figura 2 esta representada como:



Por lo tanto la reacción total de la corrosión en la figura 2.2, estará dada por la suma de las reacciones de las ecuaciones 1 y 2, dando:



2.1.1.4. Reacciones Electroquímicas de la Corrosión

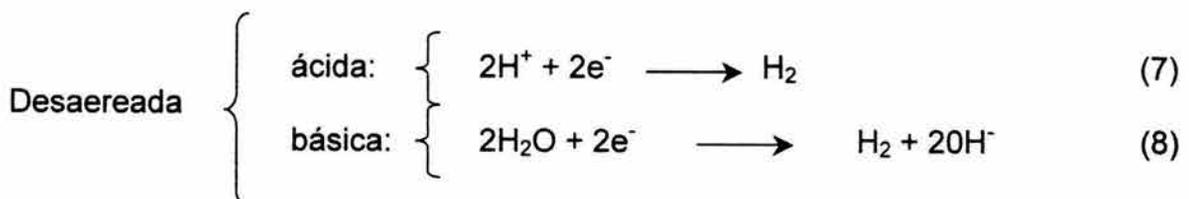
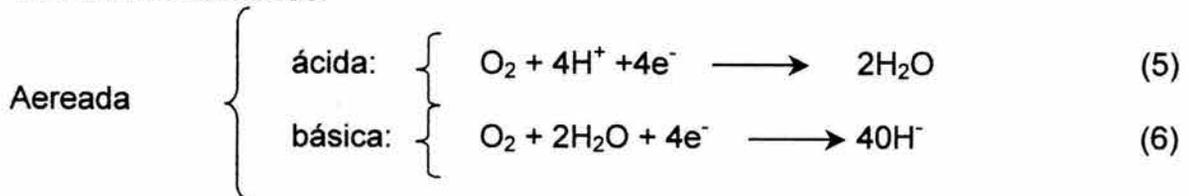
En términos de consumo y producción de electrones, en un proceso de corrosión metálica, la velocidad de reacción de oxidación es igual a la velocidad de reacción de reducción¹.

Siendo M la representación de un metal, las reacciones de oxidación y reducción en corrosión, pueden ser expresadas en forma general como:

Reacción anódica



Reacciones catódicas.



2.1.1.5. Parámetros Eléctricos Relevantes en Corrosión

La naturaleza electroquímica de la corrosión, involucra el movimiento de cargas eléctricas, por lo tanto, se puede describir con la ayuda de parámetros eléctricos, entre los cuales se pueden mencionar:

a). *Corriente Eléctrica (I)*. Cantidad de carga eléctrica que pasa por un conductor por unidad de tiempo y se expresa en coulombs (C) por segundo(s). Este parámetro tiene como unidades el Amperio (A). Entonces $1A = 1C/s$.

b). *Resistencia Eléctrica (R)*. Es oposición de un conductor al paso de corriente eléctrica, se expresa en ohms (Ω).

c). *Potencial (E)*. Es una medida de la energía potencial de una unidad de carga en algún punto de un circuito eléctrico y sus unidades son el volt (V). La diferencia de potencial entre el electrodo anódico y catódico, permite el movimiento de carga eléctrica en un circuito.

Estos tres parámetros eléctricos se relacionan entre sí, mediante la ley de Ohm, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E = R I \quad (9)$$

d). *Densidad de corriente (i)*. Es un parámetro importante en corrosión, y se define como la corriente eléctrica por unidad de área del electrodo anódico en contacto con un medio corrosivo.

2.1.2. Termodinámica de la Corrosión

La viabilidad de una reacción química esta indicada por parámetros termodinámicos, entre las cuales se pueden mencionar, cambios de energía, temperatura, presión, etc. En el fenómeno de la corrosión, los criterios termodinámicos permiten predecir la espontaneidad o dirección del proceso de la corrosión.

2.1.2.1. Potencial de Electrodo.

Cuando un electrodo es sumergido en un medio electrolítico, una serie de fenómenos electrostáticos provocará que los iones presentes en el electrolito, sean rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como "solvatación" (ver figura2.3). Estos iones solvatados se ordenaran en la zona próxima a la superficie del metal. El electrodo responderá a los estímulos del campo producido por la carga del electrolito cercano a la frontera con una carga de signo opuesto, en la superficie del mismo, entonces una separación de cargas sucede espontáneamente⁵.

Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase metal electrolito, llamada "potencial de electrodo". De acuerdo con la ley de Ohm, este potencial es el causante del movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito.

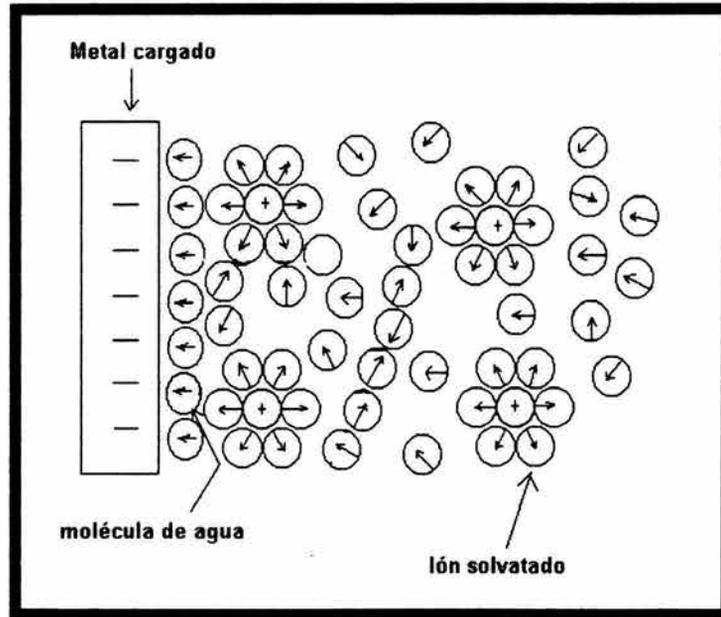


FIGURA 2.3. separación de cargas en la interfase metal-electrolito

2.1.2.2. Energía libre

En términos prácticos la energía libre se define como la energía máxima que puede obtenerse de un sistema para realizar un trabajo. La función termodinámica de estado más comúnmente usada en química para medir la energía libre es la "energía libre de Gibbs" (G), la cual se define como¹⁶:

$$G = H - TS \quad (10)$$

Donde: H es la entalpía del sistema, T es la temperatura y S es la entropía del sistema.

a). Criterio de Espontaneidad:

Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) pueden ser usados para determinar si una transformación (reacción) puede o no suceder espontáneamente. Bajo condiciones de temperatura y presión constante, si el ΔG que acompaña la transformación de un sistema de un estado a otro es negativo, es decir, el ΔG del estado final es mayor que el ΔG del estado inicial, indica que la reacción es espontánea; este es el caso de la corrosión de los materiales metálicos, que con excepción de los metales nobles se verifica espontáneamente.

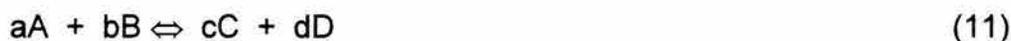
Si el cambio en la ΔG es positiva, indica que la transición representa un incremento en energía, lo cual requiere que se le suministre energía al sistema. Por consiguiente, no es espontánea la reacción. En el caso que ΔG sea igual a cero, entonces la reacción está en equilibrio.

TABLA 2.1. Criterios termodinámicos de espontaneidad

$\Delta G < 0$	La transformación sucederá espontáneamente
$\Delta G > 0$	La transformación sucederá espontáneamente
$\Delta G = 0$	Equilibrio

b). Cambios de Energía Libre en una Reacción Química.

De manera general, una reacción química puede escribirse como:



Donde: A y B son los reactivos, C y D son los productos. Las literales a, b, c y d indican las cantidades en moles de cada producto y reactivo. Entonces para una reacción química, un cambio en la energía libre estará dado por¹⁶:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R^*T \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (12)$$

Donde: ΔG^0 es el cambio de energía libre para el sistema en condiciones estándar, R^* es la constante universal de los gases, T es la temperatura y "a" es la actividad de cada especie.

c). Cambios de Energía Libre en una Reacción Electroquímica.

El cambio de energía libre que acompaña a una reacción electroquímica, esta asociado al potencial del electrodo y puede ser calculado por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{para una reacción anódica}) \quad (13)$$

$$\Delta G = nFE \quad (\text{para una reacción catódica}) \quad (14)$$

Donde: n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (9.6485309×10^4 C/mol) y E es el potencial del electrodo. Las ecuaciones 13 y 14 muestran que E está directamente relacionado con el cambio de energía libre de una reacción electroquímica y, por consiguiente, puede ser una medida para poder predecir si esta reacción sucede o no espontáneamente.

Finalmente, el cambio de energía libre, que es una función de estado, es independiente de la forma o camino seguido por la transformación y no sirve para predecir la velocidad de reacción, sino que solo refleja su tendencia a producirse y su dirección.

2.1.2.3. Serie de Fuerza Electromotriz (FEM)

Considerando una reacción electroquímica, en la cual una ión con carga eléctrica en solución (M^{n+}), consume un número n de electrones (e^-) y se reduce a una especie M , se tiene:



Esta reacción que representa una sola reacción de reducción se denomina "media celda. La serie de FEM, es una escala o lista medias celdas o metales en equilibrio con sus iones. Donde los potenciales de estas medias celdas fueron medidos bajo condiciones estándar, y están referido al Electrodo Normal de Hidrógeno (H₂/H⁺). Este potencial se denomina "potencial estándar" (E^0) y es el potencial de la media celda representada en la ecuación 15. La tabla 2.2 muestra valores de potencial estándar para algunas medias celdas de metales.

TABLA 2.2. Potencial estándar de diferentes medias celdas.

Media Celda	E^0 (V vs. ENH)
$Pt^{2+} + 2 e^- = Pt$	+ 1.20
$Ag^{1+} + 1 e^- = Ag$	+ 0.80
$Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$	+0.34
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.00
$Ni^{2+} + 2 e^- = Ni$	-0.13
$Fe^{2+} + 2 e^- = Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + 3 e^- = Cr$	-0.70

2.1.2.4. Ecuación de Nernst

Al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones), la energía libre del sistema variará, de la misma manera el potencial de electrodo variará también. Esta variación del potencial de electrodo puede ser estimada mediante la ecuación de Nernst^{5,14}.

Considerando la ecuación 15, la ecuación de Nernst correspondiente a esta media celda será:

$$E_{M/M^{n+}} = E^0_{M/M^{n+}} + 2.303 \frac{R^*T}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (16)$$

Donde: $E_{M/M^{n+}}^0$ es el potencial estándar y $a_{M^{n+}}$ es la actividad del ión metálico.

2.1.2.5. Diagrama de Pourbaix.

La aplicación de la termodinámica al fenómeno de la corrosión ha sido más generalizada por medio del gráfico Potencial-pH, denominado "diagrama de Pourbaix"^{1,14,15}. Este gráfico condensa la información termodinámica para diferentes metales inmersos en agua.

Los diagramas de Pourbaix toman en cuenta los equilibrios que pueden suceder entre un metal puro y el agua pura, en condiciones de presión y temperatura estándar. Los equilibrios son representados como líneas rectas, en función del pH de la solución (eje horizontal) y del potencial del electrodo (eje vertical). La construcción de estos diagramas está basada en la Ecuación de Nernst.

En los diagramas de Pourbaix, es posible representar en un solo gráfico equilibrios dependientes únicamente del pH de la solución, equilibrios dependientes únicamente del potencial y dependientes de ambos, potencial y pH.

a). Usos de los Diagramas de Pourbaix en Corrosión.

Los diagramas de Pourbaix indican regiones de pH y potencial en los cuales¹⁷:

1. *Región de Corrosión.* Es la región de pH y E donde la forma termodinámicamente estable del metal (forma iónica o disuelta) será en solución. Con estas condiciones, es posible que la corrosión se lleve a cabo. Región de las especies Fe^{+2} , Fe^{+3} y $HFeO_2^-$, de la figura 2.4

2. *Región de Inmunidad.* En esta región, la forma sólida del metal es termodinámicamente estable, por lo tanto, en esta región el metal no sufrirá daño por corrosión. Región de la especie Fe, de la figura 2.4.

3. *Región de Pasivación.* En esta región, la formación de un producto sólido óxido o hidróxido es termodinámicamente estable. Si el producto sólido formado se adhiere a la superficie metálica en forma compacta y uniforme, probablemente la corrosión se vea disminuida debido a la presencia de este producto sólido. Región de la especie $Fe(OH)_3$, de la figura 2.4.

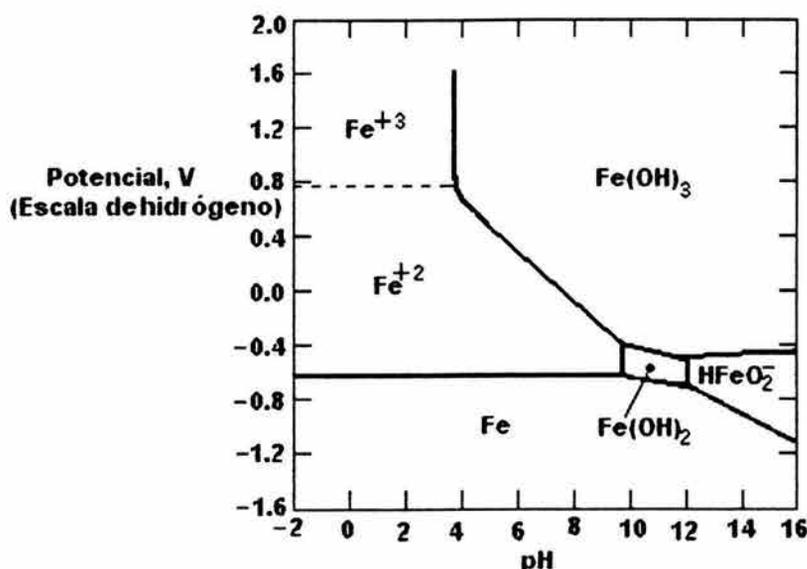


FIGURA 2.4.- Diagrama de Pourbaix (Potencial-pH) para un sistema Fe-H₂O. En este diagrama se pueden definir regiones en las cuales, diferentes especies son termodinámicamente estables.

2.1.3. Cinética de la Corrosión.

La cinética de la corrosión permite estimar la velocidad a la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro de velocidad de corrosión (V_{corr}). Con este parámetro se puede realizar predicciones referentes a la vida útil de un material, equipo o estructura.

La velocidad de corrosión puede ser expresada en diferentes formas entre las cuales se pueden mencionar²:

1. Longitud por unidad de tiempo. Por ejemplo el MPY o milésimas de pulgadas por año o el mmpy⁻¹ o milímetros por año.
2. "Pérdida de peso" o cantidad de masa oxidada por unidad de tiempo. Sus unidades pueden ser: gramos por año. Esta V_{corr} es muy utilizada en mediciones de campo, en los llamados cupones de corrosión.
3. Cantidad de corriente por unidad de área, por ejemplo amperes por cm² o miliamperes por cm² (A/cm² o mA/cm² respectivamente). La V_{corr} expresada así se denomina como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), y es de gran utilidad en los sistemas de protección catódica¹⁷.

2.1.3.1. Leyes de Faraday.

Las leyes de Faraday, permiten relacionar los fenómenos electroquímicos con la destrucción de una pieza metálica por corrosión. Estas leyes pueden ser enunciadas como^{1,5,6}:

1. La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrólisis es proporcional a la carga eléctrica total transferida.
2. La cantidad de sustancias diferentes disueltas o depositadas por el paso de la misma carga eléctrica es proporcional a su equivalente en peso.

Entendiéndose como peso equivalente de un metal al peso atómico entre el número de electrones que puede liberar. La cantidad de carga eléctrica que causará que un equivalente de un metal se disuelva o corroa, es una constante denominada Faraday, el cual equivale a 9.64853×10^4 Coulombs (C). Para fines prácticos de cálculo, puede tomarse su valor como 96,500 C.

La proporcionalidad entre la corriente (I) y la cantidad del metal corroído esta relacionada por la ley Faraday:

$$m = \frac{M^* I t}{nF} \quad (17)$$

Donde: m es la masa del metal corroído (gr), t es el tiempo (s), M^* es el peso molecular del metal (gr/mol), I es la corriente (A) n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday.

Dividiendo la ecuación 17 entre el tiempo, t y el área superficial, A^* , se obtiene la velocidad de corrosión (V_{corr}) en $\text{gr}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$:

$$V_{corr} = \frac{M^* i_{corr}}{nF} \quad (18)$$

Finalmente, dividiendo la ecuación 18 entre la densidad (ρ) de un metal o aleación, se tiene la velocidad de corrosión en unidades de penetración por unidad de tiempo, milésimas de pulgadas por año (MPY):

$$V_{corr} = 0.129 \left[\frac{M^* i_{corr}}{n \rho} \right] \quad (19)$$

2.1.3.2. Densidad de Corriente de Intercambio, i_0

Considerando la siguiente reacción en equilibrio⁶:



Donde Z es una especie electroactiva reducida en equilibrio con su correspondiente especie oxidada, Z^+ , e^- es el número de electrones intercambiados en la reacción.

Este equilibrio se lleva a cabo en el potencial de equilibrio (E_{Z/Z^+}), y se obtiene con la ecuación de Nernst. En este equilibrio la velocidad de reacción de reducción de Z^+ (densidad de corriente de reducción, $i_{c,Z}$) es igual a la velocidad de reacción de oxidación de Z (densidad de corriente de oxidación, $i_{a,Z}$)¹⁴.

$$i_{a,Z} = i_{c,Z} \quad (21)$$

Por consiguiente, en el E_{Z/Z^+} , la corriente total (i_t) en el equilibrio es cero.

$$i_{c,Z} - i_{a,Z} = i_t = 0 \quad (22)$$

Bajo estas condiciones de equilibrio dinámico, una densidad de corriente de intercambio ($i_{0,Z}$), puede ser definida como:

$$i_{0,Z} = i_{a,Z} = i_{c,Z} \quad (23)$$

Cuando una corriente externa es aplicada a la interfase metal-electrolito, dicha interfase adquiere un nuevo valor de potencial (E), diferente al E_{Z/Z^+} original. Este cambio de potencial se le denomina sobrepotencial (η^*) y esta definido como:

$$\eta^* = E - E_{Z/Z^+} \quad (24)$$

Por convención cuando $\eta^* < 0$, se dice que la interfase esta siendo desplazada en dirección catódica, y que la velocidad de reacción de reducción es incrementada. Cuando $\eta^* > 0$, la interfase esta siendo desplazada en dirección anódica y la velocidad de reacción de oxidación, es incrementada.

2.1.3.3. Ecuación de Tafel

Para una reacción electroquímica en equilibrio, la relación entre la corriente total (i_t) y el sobrepotencial (η^*), está dada por la ecuación de Tafel, la cual presenta una relación lineal empírica entre η^* y i_t . Siendo a y b valores constantes, la ecuación de Tafel es:

$$\eta^* = a + b \log i_t \quad (25)$$

Esta ecuación es una línea recta con ordenada al origen "a" y pendiente "b", la última literal, también se le denomina como pendiente de Tafel.

La ecuación de Tafel es válida únicamente en los procesos electroquímicos o de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas a través de la interfase metal-electrolito. Por lo tanto los procesos de corrosión que obedecen la ecuación de Tafel, se definen como procesos controlados por "activación" o "transferencia de carga".

Si la reacción de la ecuación 20 esta controlada por la transferencia de carga, la dependencia de la densidad de corriente de reducción ($i_{c,z}$) y la densidad de corriente de oxidación ($i_{a,z}$) con el sobrepotencial (η^*), esta dado por las siguientes ecuaciones¹⁸:

$$i_{c,z} = i_{0,z} \exp\left(-\frac{\eta^*}{\beta_{c,z}}\right) \quad (26)$$

$$i_{a,z} = i_{0,z} \exp\left(-\frac{\eta^*}{\beta_{a,z}}\right) \quad (27)$$

Donde los coeficientes de Tafel $\beta_{a,z}$ y $\beta_{c,z}$ están definidas como:

$$\beta_{c,z} = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (28)$$

$$\beta_{a,z} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (29)$$

Donde R^* es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F e la constante de Faraday, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y α es el coeficiente de transferencia(o de simetría) y generalmente tiene un valor entre 0 y 1.

Las expresiones que relacionan las pendientes anódicas y catódicas de Tafel ($b_{a,z}$ y $b_{c,z}$ respectivamente) con los parámetros $\beta_{a,z}$ y $\beta_{c,z}$ son:

$$b_{a,z} = 2.303 \beta_{a,z} \quad (30)$$

$$b_{c,z} = 2.303 \beta_{c,z} \quad (31)$$

Cuando la interfase es desplazada en dirección anódica, la constante "a" de la ecuación de Tafel, es igual a:

$$a = \left(-\frac{R^*T}{\alpha F} \ln i_{0,z}\right) \quad (32)$$

Cuando la interfase es desplazada en dirección catódica, la constante "a" de la ecuación de Tafel, es igual a:

$$a = \left(-\frac{R^*T}{(1-\alpha)F} \ln i_{0,z}\right) \quad (33)$$

La i_p que fluye en un sistema está dado por la expresión de “Butler-Volmer”, la cual describe un proceso electroquímico que esta controlado por transferencia de carga.

$$i_p = i_{c,z} - i_{a,z} = i_{o,z} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{R^* T} \eta^* \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{R^* T} \eta^* \right] \right\} \quad (34)$$

2.1.3.4. Teoría del Potencial Mixto.

Cuando un metal se encuentra en un medio corrosivo, se establece un equilibrio dinámico, en el cual el principio de conservación de carga es requerido en la interfase metal – medio corrosivo (electrolito). Así la velocidad de reacción de oxidación, debe de ser igual a la velocidad de reacción de reducción, o bien, la suma de las corrientes de oxidación (i_a) debe de ser igual a la suma de las corrientes de reducción (i_c) en la interfase metal - medio corrosivo^{1,5}. En la figura 2.5 se muestra esquemáticamente esta situación.

A pesar de que existe un equilibrio entre la velocidad en la cual sucede la oxidación y la velocidad a la cual sucede la reducción, es importante tener en cuenta que reacción de oxidación provoca la destrucción del metal.

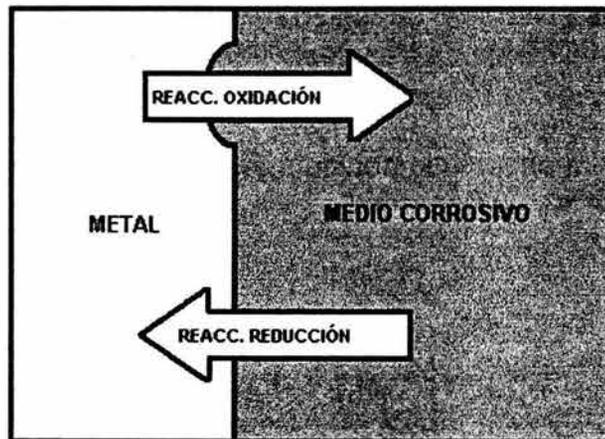


FIGURA 2.5. Equilibrio dinámico que se establece entre la reacción de oxidación y de reducción en la superficie de un metal en corrosión libre

2.1.3.5. Potencial de corrosión o Potencial Mixto.

El proceso de corrosión esquematizado en la figura 2.5, adquirirá espontáneamente el potencial, denominado “Potencial de Corrosión” o E_{corr} . En este potencial, la sumatoria de las corrientes de oxidación correspondiente a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes de reducción.

Este potencial es diferente al potencial de equilibrio (E_{MM}^{n+}) descrito por la ecuación de Nernst en la ecuación 16, debido a que la reacción de reducción y oxidación son distintas. Esta diferencia entre la reacción de oxidación y la reacción de reducción, que caracteriza los proceso de corrosión, es la razón por la cual el E_{corr} se le considera como "Potencial Mixto"

Considerando el caso de la disolución del zinc (Zn) en ácido clorhídrico (HCl) diluido (ver figura 2.6). El metal se disuelve espontáneamente, ocurriendo al mismo tiempo las siguientes reacciones⁶:



Donde la reacción de oxidación de Zn, tendrá asociada una densidad de corriente de oxidación (i_a), mientras que la reacción de reducción del H_2 tendrá asociada una densidad de corriente de reducción (i_c). En condiciones espontáneas la corriente total (i_t) del proceso es igual a cero lo cual implica, que en el E_{corr} , la velocidad a la cual sucede la oxidación del Zn y la velocidad a la cual sucede la reducción del H_2 , expresadas como densidades de corriente (i_a y i_c respectivamente), son de igual magnitud.

$$\text{En el } E_{corr}: i_a = i_c \quad (37)$$

Por consiguiente, en el E_{corr} , la corriente total (i_t) es cero.

$$i_c - i_a = i_t = 0 \quad (38)$$

Por lo tanto, si se considera que en un proceso de corrosión, solo es posible medir directamente la corriente total, y que esta corriente está relacionada directamente a la velocidad de corrosión, entonces la velocidad de un sistema de corrosión, solo puede ser medida de forma indirecta.

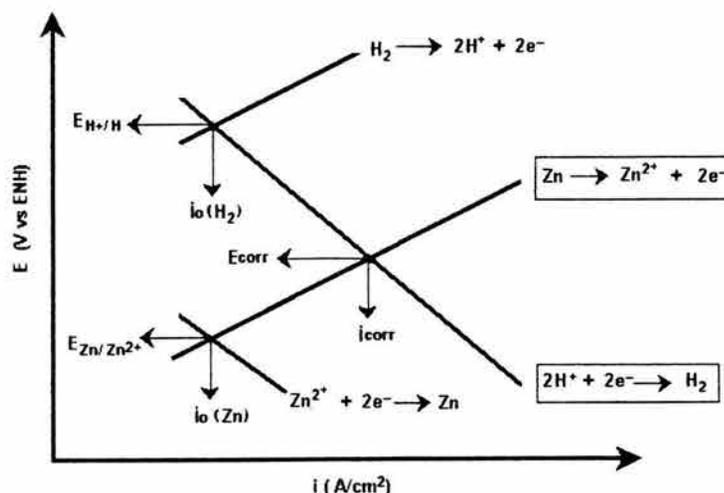


FIGURA 2.6. Representación gráfica de las reacciones electroquímicas coexistentes en el sistema de corrosión del zinc en ácido diluido. Donde $i_0(\text{H}_2)$ o $i_0(\text{Zn})$ es la corriente de intercambio del hidrógeno y del zinc respectivamente, $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ o $E_{\text{H}^+/\text{H}}$ son los potenciales del zinc y del hidrógeno en equilibrio con sus iones, E_{corr} es el potencial mixto o de corrosión e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión.

2.1.3.6. Polarización y sobrepotencial.

La Polarización de una interfase metal-electrolito, puede entenderse como, el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos de sobrepotencial.

El sobrepotencial (η). Es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su E_{corr} , hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (39)$$

Algunos tipos de polarizaciones son:

- **Polarización por activación** (η_{act}). En éste tipo de polarización, el paso más lento es la transferencia de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito. Un ejemplo es el caso del desprendimiento de hidrógeno en un cátodo. El hidrógeno se forma inicialmente como hidrógeno atómico, luego, es necesario que dos hidrógenos atómicos sean reducidos para formar el hidrógeno molecular, posteriormente estas moléculas deben de formar una burbuja y finalmente la burbuja se desprende. El hacer más lento cualquiera de estos pasos puede retardar la secuencia. Entonces la polarización por activación es la energía

necesaria para vencer la resistencia del paso más lento. En este tipo de polarización, la velocidad de reacción medida por la densidad de corriente, es una función logarítmica descrita por la Ecuación de Tafel (ecuación 25).

- *Polarización por Concentración* (η_{dif}). Cuando la especie electroactiva o reactivo catódico es suministrado de forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, el transporte de masa de esta especie electroactiva puede ser el paso más lento del proceso corrosivo. Es decir, en la polarización de concentración el paso más lento de una reacción electroquímica o proceso corrosivo, está dado por la difusión de una especie electroactiva en el electrolito.

El proceso de difusión de una especie electroactiva, Z^+ y su reducción a Z, se realiza a través de varios pasos, primeramente el ion Z^+ se difunde del seno de la solución a la superficie del electrodo (proceso de transporte de masa), ya en la superficie del electrodo el ion Z^+ se puede reducir (proceso de transferencia de carga). La densidad de corriente de reducción (i_{c,Z^+}) asociada con la difusión de Z^+ está dada por la primera ley de Fick de difusión¹⁹:

$$i_{c,Z^+} = nF \frac{D_{Z^+}}{\delta_m} (C_{ss,Z^+} - C_{s,Z^+}) \quad (40)$$

Donde D_{Z^+} es el coeficiente de difusión del ion Z^+ , δ_m es el espesor de la película de difusión, C_{ss,Z^+} es la concentración de los iones Z^+ en el seno de la solución y C_{s,Z^+} es la concentración del ion Z^+ en la superficie del electrodo.

Como la reducción de los iones Z^+ se lleva a cabo en la superficie del electrodo, la concentración de estos iones podría tender a cero y la densidad de corriente podría llegar a tener un valor limitante o una "densidad de corriente límite" (i_{lim,Z^+}). La primera ley de Fick de difusión, define la densidad de corriente límite debido a la difusión de los iones Z^+ como:

$$i_{lim,Z^+} = nF \frac{D_{Z^+}}{\delta} (C_{ss,Z^+}) \quad (41)$$

En la ecuación 41, se observa que la i_{lim,Z^+} es una función de la temperatura y las condiciones hidrodinámicas del sistema, esto, debido a que D_{Z^+} es una función de la temperatura y δ puede verse afectado por el movimiento del electrolito. Si el coeficiente de transferencia de masa del ion Z^+ (k_{Z^+}) está definido por:

$$k_{Z^+} = \frac{D_{Z^+}}{\delta} \quad (42)$$

Entonces la ecuación 41 puede ser expresada como:

$$i_{\text{lim},Z^+} = nF k_{Z^+} C_{ss,Z^+} \quad (43)$$

- *Polarización por Resistencia* (η_{Res}). Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial por efecto de la caída óhmica (IR) entre la superficie del metal y el electrodo de referencia.

- *Polarización Combinada* (η_{comb}). Sobre un electrodo, se dan simultáneamente varios tipos de polarización, aunque generalmente solo una de ellas suele predominar sobre las otras. La polarización total sería:

$$\eta_{\text{comb}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{dif}} + \eta_{\text{Res}} \quad (44)$$

En soluciones acuosas, la polarización por resistencia puede normalmente despreciarse en las proximidades del E_{corr} . En la mayoría de los procesos de corrosión se presentan tanto el η_{act} como el η_{dif} , entonces, el sobrepotencial total (η) está dado por:

$$\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{dif}} \quad (45)$$

2.1.3.7. Curvas de Polarización.

Como ya se mencionó anteriormente, solo es posible medir físicamente la diferencia entre la i_c y la i_a , es decir la corriente total (i_t).

Al polarizar un metal en contacto con un electrolito, circulará por la interfase metal-solución una corriente total. Midiendo esta corriente neta a cada valor de potencial o viceversa, y graficando la relación del potencial con el logaritmo de la corriente es posible obtener una curva de polarización anódica del metal. Esta curva adoptará formas diferentes de acuerdo al proceso corrosivo anódico (polarización por concentración o por difusión.) que imponga el paso más lento en el sistema de corrosión en estudio.

Si se polariza el metal negativamente, y se gráfica también, la relación del potencial en función del logaritmo de la corriente, se puede obtener la curva de polarización catódica de dicho metal^{6,15}. Al igual que en las curvas de polarización anódicas, esta curva adoptará formas diferentes de acuerdo al proceso corrosivo catódico (polarización por concentración o por difusión.) que imponga el paso más lento en el sistema en estudio.

La obtención experimental de curvas de polarización puede realizarse de varias maneras:

a). *Potenciostática*. El potencial se mantiene constante y se mide la variación de la corriente que circula en el sistema.

b). *Galvanostática*. Es cuando la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.

c). *Potenciodinámica*. En este método el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente del sistema.

d). *Galvanodinámica*. La corriente que circula en el sistema se hace variar de manera uniforme con el tiempo y se registra el cambio correspondiente que sufre el potencial.

Sabiendo que en el Potencial de corrosión (E_{corr}) la sumatoria de las corrientes anódicas es igual a la sumatoria de las corrientes catódicas, se puede determinar mediante el método de Extrapolación de Tafel la corriente de corrosión (i_{corr}). En la figura 2.7 (sección 2.2.1., método de extrapolación de Tafel) se puede observar las curvas anódicas y catódicas, en las cuales el paso más lento es la transferencia de carga. En la figura 2.8 (sección 2.2.1., método de extrapolación de Tafel), el proceso dominante de la curva de polarización anódica es la transferencia de carga, mientras que en la curva de polarización catódica, el proceso dominante es la difusión de alguna especie electroactiva.

2.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN (V_{corr}).

Uno de los retos en la evaluación de la corrosión, es tener la habilidad para obtener una medición precisa y de forma acelerada, que permita a las pruebas de laboratorio predecir futuros eventos, en tiempos de exposición relativamente cortos.

El estudio electroquímico de la corrosión, ha proporcionado técnicas indirectas para determinar la V_{corr} de un metal o aleación inmerso en un medio corrosivo. Estas técnicas presentan ventajas sobre los métodos tradicionales usados para determinar V_{corr} , basados en pérdidas de peso¹⁴.

Algunas de las ventajas son:

- Pueden ser no destructivas
- Son rápidas y precisas, es decir se obtiene información del sistema en estudio, en tiempos relativamente cortos de exposición, en comparación con el método de pérdida de peso.
- Permiten obtener valores de V_{corr} instantáneos. Debido a esto las técnicas electroquímicas son utilizadas para el seguimiento de la corrosión en línea y en tiempo real.
- Se obtiene una gran cantidad de información sobre la corrosión de un metal

Las técnicas pueden clasificarse de acuerdo a:

- 1) *Técnicas de Corriente Directa*. Por ejemplo la técnica de extrapolación de Tafel y la técnica de resistencia a la polarización.
- 2) *Técnicas de Corriente Alterna*. Por ejemplo la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
- 3) *Técnicas sin Perturbación Externa*. Per ejemplo la técnica de ruido electroquímico.

2.2.1. Método de Extrapolación de Tafel.

El método de Extrapolación de Tafel se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (i), esta relación es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Este método se utiliza para determinar velocidades de corrosión mediante curvas de polarización anódicas y/o catódicas. Wagner y Traud utilizaron este método para verificar la teoría del potencial mixto^{1,5,20}.

La extrapolación de Tafel es usada para polarizaciones mayores de 0.050V, y al menos, hasta polarizaciones de 0.5 V en dirección anódica y catódica. El método, no es más que la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual al E_{corr} .

Es conveniente que la zona lineal en la cual se valla a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándonos en este punto de intersección, la i_{corr} ¹⁷, ver figura 2.7.

Cuando en un fenómeno corrosivo, el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite²¹. En la figura 2.8, se puede observar éste comportamiento del proceso catódico.

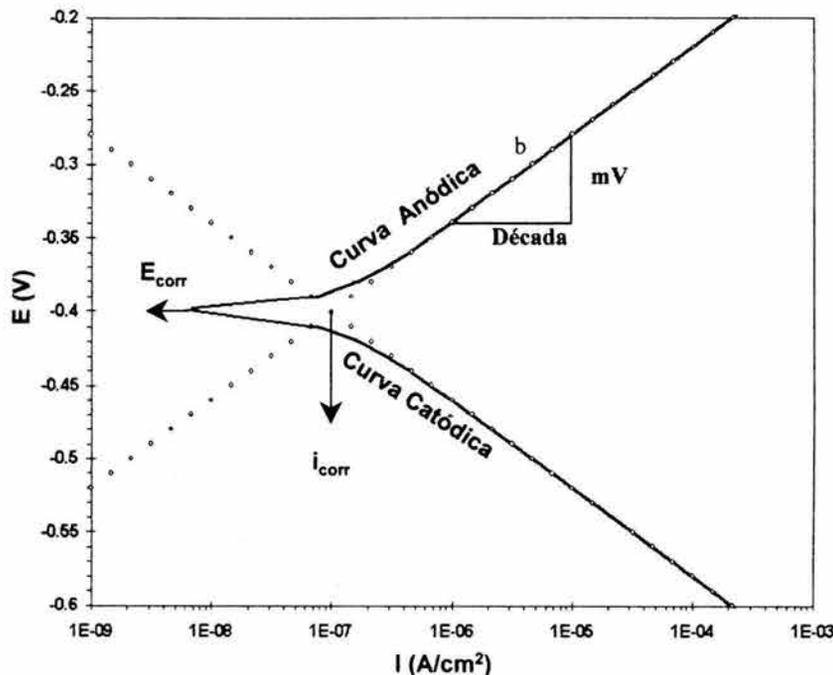


FIGURA 2.7. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico y catódico están controlados por activación, donde b es la pendiente de Tafel (mV/decada)

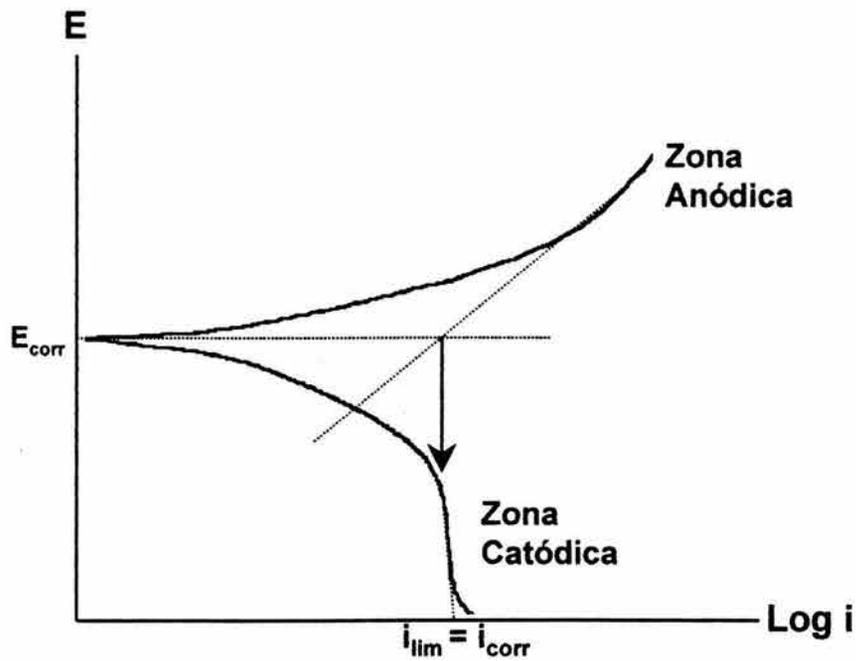


FIGURA 2.8. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim})

2.2.2. Resistencia a la Polarización Lineal, R_p

El uso de la técnica electroquímica resistencia a la polarización (R_p) es común para la medición de la corrosión uniforme, ya sea en el campo o en el laboratorio^{1,22}.

Trabajos de Stern y Geary, mostraron que las curvas de polarización para un sistema de corrosión, controlado por polarización por activación y en valores cercanos al E_{corr} , la densidad de corriente aplicada es aproximadamente lineal con el potencial²³⁻²⁵.

Trabajos realizados por Bockris y otros, muestran que al graficar el potencial contra densidad de corriente (polarización anódica y catódica) cerca del E_{corr} (± 5 a ± 20 mV), la densidad de corriente es lineal con el potencial, y la pendiente de la curva lineal es la R_p ²⁶⁻²⁹.

2.2.2.1. Generalidades

El Método de resistencia a la polarización puede ser derivado de la teoría del potencial mixto^{5,30,31}. Considerando las curvas de polarización anódica y catódica controladas por activación, de la figura 2.9a, las curvas de polarización experimental esperadas pueden ser derivadas de:

$$i_{aplic, c} = i_c - i_a \quad (46)$$

$$i_{aplic, a} = i_a - i_c \quad (47)$$

Donde $i_{aplic, c}$ y $i_{aplic, a}$ son las corrientes totales aplicadas para el proceso catódico y anódico respectivamente. La curva de polarización derivada gráficamente en la figura 2.9b, muestra el comportamiento lineal a bajos sobrepotenciales, casi en el origen. Las figuras 2.9b, 2.9c y 2.9d, muestran que el grado de linealidad de las curvas, depende de los valores de las pendientes de Tafel, b_a y b_c .

En un sistema de corrosión, donde el paso más lento es la transferencia de carga, los sobrepotenciales anódico (η_a) y catódico (η_c), pueden determinarse con las siguientes Expresiones^{5,30-32}:

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{corr}} \quad (48)$$

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (49)$$

Donde β_c y β_a fueron descritas en las ecuaciones 28 y 29.

Convirtiendo las ecuaciones 48 y 49 a forma exponencial y sustituyendo en ecuación 46, se tiene:

$$i_{aplic,c} = i_{corr} \left(10^{\frac{\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} \right) \tag{50}$$

Así $i_{aplic,c}$ es la diferencia entre dos funciones exponenciales cuando $\eta \rightarrow 0$. Rearreglando la ecuación 50 y diferenciando para obtener la ecuación de R_p ^{5,24,33}.

$$R_p = \left[\frac{d\eta}{di_{aplic}} \right]_{\eta \rightarrow 0} = \frac{\Delta\eta}{\Delta i_{aplic}} \tag{51}$$

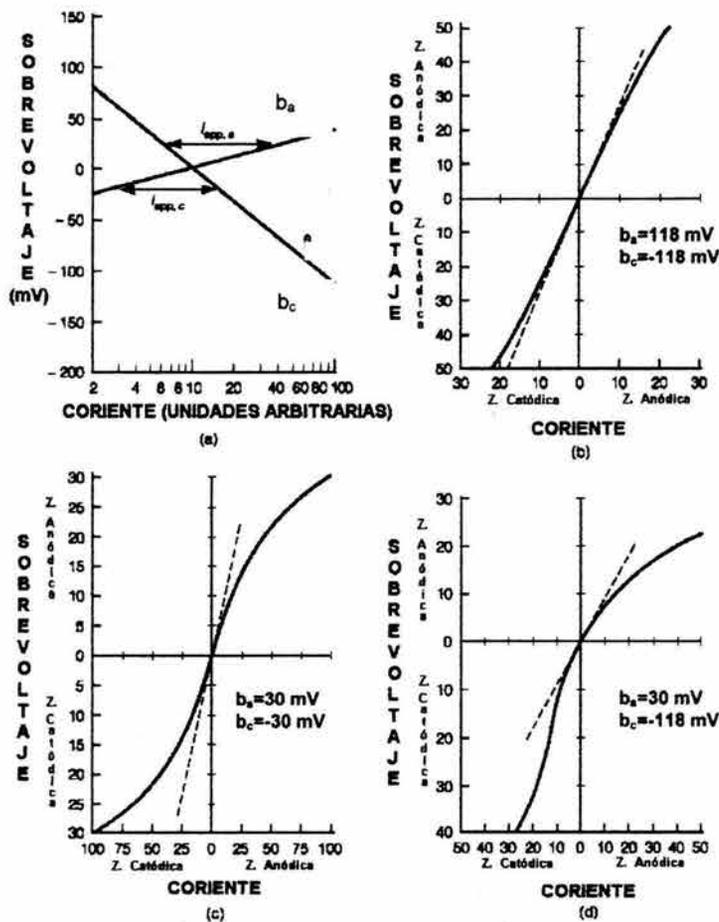


FIGURA 2.9. Representación gráfica de la linealidad existente entre el i y E , en la proximidad del E_{corr} , cuando varían los valores de b_c y b_a en las Curvas de Polarización anódica y catódica.

Así la pendiente de $\frac{\Delta\eta}{\Delta i_{aplic}}$ es la Resistencia a la Polarización o R_p , la cual puede ser determinada por:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (52)$$

Donde B es la constante de proporcionalidad o de Stern – Geary, y esta definida por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (53)$$

La constante B puede obtenerse de manera experimental si se conocen las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica (b_a y b_c respectivamente). En muchas ocasiones, no es posible obtener los valores exactos de b_a y b_c para un sistema de corrosión en particular, en estos casos, es posible encontrar valores de B reportados en la literatura.

Para otros casos, cuando las reacciones anódica y catódica del proceso de corrosión están controladas por activación, suele utilizarse un valor de B igual a 0.026 V, en donde los valores de b_a y b_c son de 0.120 V por década de corriente. Finalmente es posible observar que la corriente de corrosión (i_{corr}) es inversamente proporcional a la R_p ^{27,34-36}.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (54)$$

2.2.2.2. Procesos Controlados por Transferencia de Masa (difusión)

En un proceso de corrosión, que es controlado por difusión o transferencia de masa ^{25,26}, la reacción catódica alcanza una densidad de corriente límite de difusión (i_{lim,Z^+}) por lo cual $b_c \rightarrow \infty$. En estos casos la i_{corr} puede ser determinada con la siguiente expresión ^{37,38}:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 R_p} \quad (55)$$

En caso contrario, cuando la reacción anódica se ve influenciada por un proceso de pasivación, $b_a \rightarrow \infty$, por lo cual la i_{corr} puede ser determinada por ¹⁴:

$$i_{corr} = \frac{b_c}{2.3 R_p} \quad (56)$$

2.2.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIE

2.2.3.1. Generalidades

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica electroquímica que usa una señal alterna de corriente o potencial para polarizar un metal en corrosión, con el objetivo de medir la respuesta de dicho sistema y así obtener la V_{corr} e información cinética del sistema corrosivo en estudio³⁹⁻⁴⁰.

Esta técnica es utilizada en la corrosión de metales recubiertos, ya sea con películas adsorbidas de productos de corrosión, pinturas, inhibidores, etc⁴⁰⁻⁴⁵, proporcionando información sobre el mecanismo de corrosión, degradación y resistencia del recubrimiento o película.

Una característica de esta técnica es su carácter pseudoestacionario, el cual proporciona información sin el requisito de que el sistema electroquímico alcance el estado estacionario^{14,46-49}. Más aún, en sistemas con medios de baja conductividad (suelos, concretos, medios con hidrocarburos etc.), puede proporcionar información detallada muy importante, tal es el caso de la resistencia de la solución, la cual puede ser compensada y así evitar una caída óhmica^{50,51}.

Para estudios de corrosión, en los ensayos de EIE, generalmente se usa una señal alterna de potencial pequeño y de frecuencia variable, posteriormente se mide la respuesta del sistema en corriente. De esta manera, cuando se realizan ensayos de EIE, se procesan registros de corriente tiempo y potencial tiempo, proporcionando una serie de valores de impedancia a diferentes frecuencias, denominados "espectros de impedancia".

La impedancia (Z) es un término que se utiliza para describir en corriente alterna (CA), el equivalente a la resistencia en corriente directa (CD), de tal manera que la ley de Ohm para señales de CA^{47,52}:

$$E = I Z \quad (57)$$

Donde: E es el potencial, I es la corriente y Z es la Impedancia. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito depende de la frecuencia de la señal aplicada. Los barridos típicos de esta técnica son de 10kHz a 0.01 Hz (6 a 7 décadas de corriente)⁵³.

La magnitud de la amplitud de la señal de potencial usada en los ensayos de EIE, suele ser del orden de 0.01 V con respecto al E_{corr} . Por esta razón la EIE es considerada como una técnica no destructiva.

2.2.3.2. Presentación de Resultados de EIE

Generalmente los resultados que un equipo moderno de EIE reporta son:

- Módulo de Impedancia, $|Z|$
- Ángulo de fase, θ
- Componente Real de la Impedancia, Z_r
- Componente Imaginario de la Impedancia, Z_i

La teoría matemática que describe la técnica de EIE, hace uso de matemáticas de números reales e imaginarios, donde estos últimos números incluyen el término "i" o $\sqrt{-1}$. Los términos real e imaginario de la impedancia, hacen referencia a la naturaleza de esos números.

Cuando a un sistema con comportamiento lineal le aplicamos una señal sinusoidal se tiene^{5,54}:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (58)$$

La respuesta es:

$$I = \Delta I \text{ sen}(\omega t + \theta) \quad (59)$$

Donde: E es el potencial, I es la corriente, ΔE es la amplitud máxima del potencial, ΔI es la amplitud de la corriente, ω es la frecuencia angular de la CA, θ es el ángulo de fase, t es el tiempo

La relación entre I y E está definida por:

$$Z: (Z, \theta) \quad (60)$$

Donde el módulo de impedancia ($|Z|$) está dado por:

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (61)$$

Siendo θ es el ángulo de fase entre ΔE y ΔI ^{49,53-56}.

Entonces:

$$Z_r = |Z| \cos \theta \quad (62)$$

$$Z_i = |Z| \text{ sen } \theta \quad (63)$$

Finalmente, la impedancia del sistema es:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (64)$$

El módulo de impedancia está dado por:

$$|Z| = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (65)$$

El ángulo de fase para cada frecuencia esta definido por:

$$\tan \theta(f) = \frac{Z_i(f)}{Z_r(f)} \quad (66)$$

Las ecuaciones 62, 63, 65, 66, indican las relaciones entre los datos reportados por los equipos de EIE, los cuales sirven de base a las dos principales formas de presentación de resultados de EIE, Diagrama de Nyquist y Diagrama de Bode.

a). Diagrama de Nyquist

También conocido como “diagrama de plano complejo”. En este diagrama se grafica la parte imaginaria de la impedancia (Z_i) contra la parte real (Z_r) a cada valor de frecuencia. Debido a que la mayoría de las respuestas en corrosión tienen valores negativos de Z_i , es común que en corrosión, sean graficadas $-Z_i$ vs. Z_r ⁵.

La figura 2.10 muestra un típico diagrama de Nyquist obtenido a partir de un circuito equivalente simple de Randles. El análisis más sencillo de un diagrama de Nyquist, se basa en obtener experimentalmente un semicírculo, en el cual se puede determinar en la frecuencia angular máxima ($\omega_{m\acute{a}x}$), la capacitancia del medio, es decir, la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) si el metal esta desnudo. A altas frecuencias el valor de la resistencia de la solución (R_s), y a bajas frecuencias, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). La suma de R_s y R_{tc} es igual a la resistencia a la polarización (R_p). De esta manera es posible calcular la i_{corr} para un sistema dado, si se conoce su espectro de impedancia y usando la ecuación 52.

En situaciones reales es frecuente que no se obtenga un claro semicírculo, esto es debido a que otros fenómenos pueden ser detectados en el espectro de impedancia, un ejemplo es el fenómeno de difusión.

Es claro que si R_s es grande con respecto a R_{tc} , es necesario considerar el efecto de la resistencia de la solución en los cálculos de i_{corr}

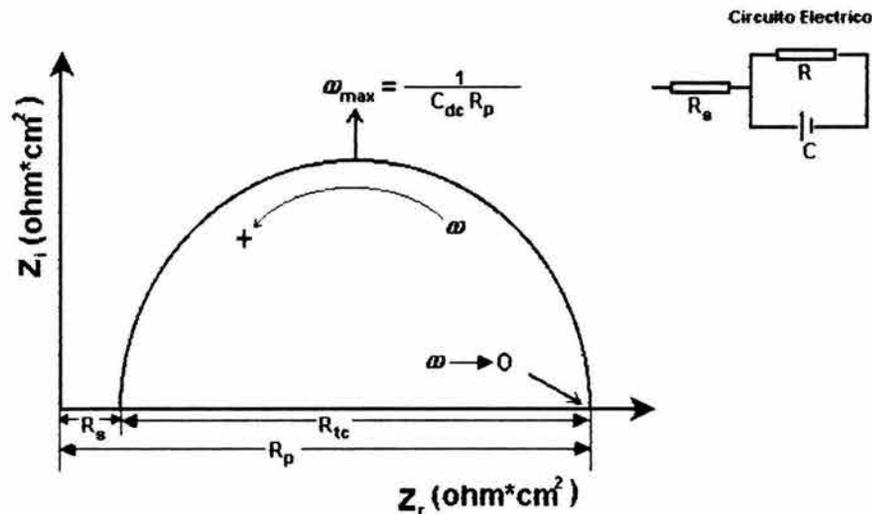


FIGURA 2.10. Diagrama de Nyquist de un circuito equivalente simple de Randles, donde Z_i es la impedancia imaginaria, Z_r es la impedancia real, R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, ω es la frecuencia angular, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa.

b). Diagramas de Bode

Los diagramas de Bode son gráficos de parámetros de impedancia contra la frecuencia, se pueden realizar varias combinaciones, siempre y cuando sean graficados contra la frecuencia. Los diagramas de Bode más comúnmente usados en estudios de corrosión son el logaritmo del módulo de impedancia ($\log |Z|$) y ángulo de fase (θ) contra el logaritmo de la frecuencia^{57,58}. Estos diagramas condensan toda la información generada en un experimento de EIE. La figura 2.11 muestra los diagramas de bode $\log |Z|$ vs $\log f$ y θ vs. $\log f$, del circuito simple de Randles mostrado en la figura 2.10.

Los diagramas de Bode de $\log |Z|$ vs. $\log f$, son útiles para identificar claramente dos magnitudes, La resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). La resistencia a la transferencia de carga, se obtiene por diferencia ($R_{tc} = R_p - R_s$). Además, una vez que se tiene el valor de R_s a altas frecuencias, puede ser sustraída de R_p y así tener los valores de R_{tc} , libres de interferencias óhmicas.

La representación de θ vs. $\log f$ permite determinare la presencia de algunos procesos cinéticos que suceden durante la corrosión del metal. Es decir la presencia de un máximo de θ indica un semicírculo en la representación de Nyquist. De esta manera, la representación de Bode de θ vs. f , permite detectar la presencia de semicírculos y por lo tanto de diferentes procesos, que no necesariamente son evidentes en un diagrama de Nyquist. Un ejemplo puede ser la presencia de capas de productos de corrosión.

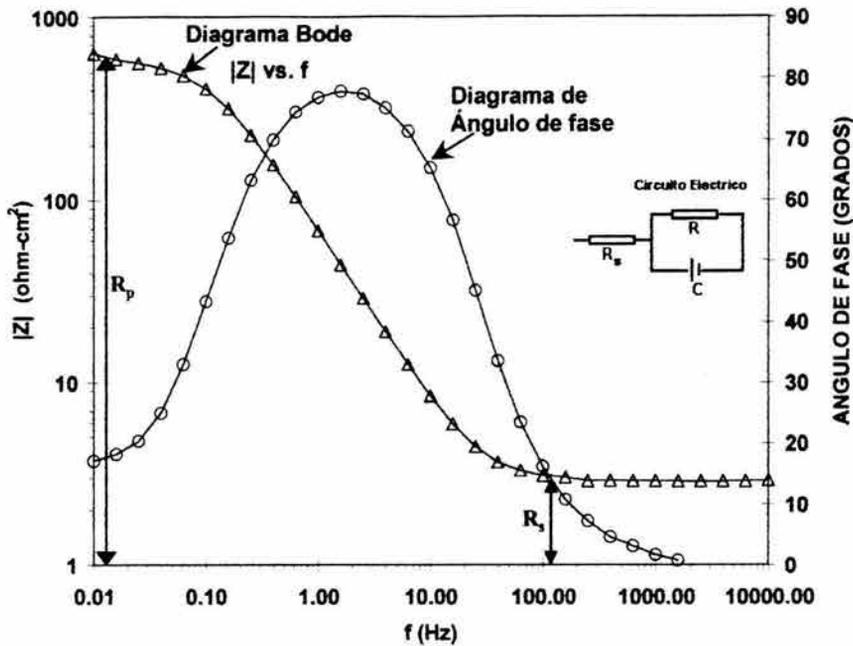


FIGURA 2.11. Diagramas de Bode de un circuito equivalente simple de Randles, ángulo de fase vs. log. f y $|Z|$ vs. log. f . Donde R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución. R_{tc} puede ser calculada: $R_{tc} = R_p - R_s$.

2.2.3.3. Circuito Eléctrico Equivalente.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, etc.) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión^{47,59,60}.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico por si mismo, deben tener explicación física. Esto es importante, ya que pueden existir varios circuitos equivalentes que describen con la misma exactitud los datos experimentales, aunque su explicación física no este relacionada con el comportamiento de la celda de corrosión en estudio.

Elementos de Circuitos equivalentes

a). Resistencia(R).

Es la oposición que pone un conductor al paso de corriente eléctrica (ver sección 2.1.1.4.). La impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia, donde:

$$Z = R \quad (67)$$

b). Capacitor (C).

Es un dispositivo que almacena carga eléctrica, sin permitir el flujo continuo de corriente. La construcción de un capacitor típico, es colocar dos platos paralelos separados por un aislante. La carga eléctrica puede ser almacenada por atracción electrostática, entre los dos platos, cuando la diferencia de potencial entre ellos cambie⁴⁷. En las series de tiempo, la relación entre el potencial y la corriente para un capacitor, esta dada por:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (68)$$

Mientras que en la serie de frecuencia (dominio de frecuencia) es:

$$V = \frac{I}{j\omega C} \quad (69)$$

La relación entre la impedancia del sistema de corrosión y un capacitor, en la serie de frecuencia, es⁵⁴.

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (70)$$

c). Inductor (L).

Los inductores son dispositivos que resisten los cambios en corriente. Estos, casi invariablemente, consisten en rollos de un conductor. La impedancia de un inductor se incrementa con el incremento de la frecuencia. En las series de tiempo, la relación entre el potencial y la corriente para un inductor, esta dada por:

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad (71)$$

Mientras que en la serie de frecuencias (dominio de frecuencias) es:

$$V = j\omega LI \quad (72)$$

La relación entre la impedancia del sistema de corrosión y un Inductor, en la serie de frecuencia, es:

$$Z = j\omega L \quad (73)$$

d). Elemento de Fase constante (CPE).

El CPE es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. Donde la impedancia de un CPE esta dada por la siguiente expresión:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n} \quad (74)$$

Cuando n es igual a cero, entonces el CPE es un una resistencia, cuando n es igual a 1, el CPE es un capacitor, Cuando n es igual a 0.5, sucede la impedancia de Warburg, a altas frecuencias.

El uso del CPE en estudios de corrosión ha causado mucha controversia. Pajkossy en 1994⁶¹, Amaral y Muller en 1999⁶², mencionan que el CPE puede ser atribuido a la rugosidad del electrodo de trabajo, lo cual produce una distribución no uniforme de la densidad de corriente. Hsu y Mansfeld en 2001⁶³, publican que el CPE al estar presente en un circuito eléctrico, ayuda a que el ajuste entre el espectro de impedancia experimental y el simulado sea mejor. Pero dicho elemento no proporciona información referente a las propiedades físicas del proceso corrosivo en estudio.

e). Impedancia de Warburg. Ver sección 2.2.3.5.

En la figura 2.12 se pueden ver dos de los circuitos utilizados en el ajuste de los espectros de impedancia del fenómeno corrosivo en estudio.

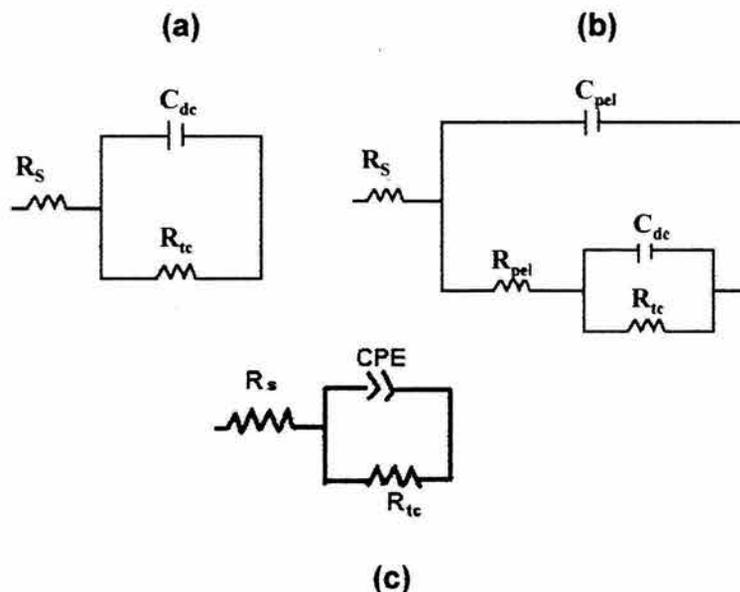


FIGURA 2.12. Circuitos eléctricos equivalentes típicos para: (a) un proceso corrosivo sencillo y (b) corrosión en una superficie con algún recubrimiento o película, (c) un proceso corrosivo sencillo con un elemento de fase constante (CPE). Donde R_s es la resistencia de la solución, Z_f es la impedancia faradaica, C es la capacitancia, C_{pel} y C_{dc} son las capacitancias de la película y de la doble capa respectivamente. R_{pel} y R_{tc} son las resistencias de la película y transferencia de carga respectivamente..

2.2.3.4. Depresión del semicírculo de Nyquist.

En un sistema real el semicírculo de Nyquist para un simple proceso de corrosión, puede muchas veces exhibir una depresión debajo del eje real, éste comportamiento tiene un extenso número de causas entre las cuales es posible mencionar un inapropiado diseño de celda, superficies muy rugosas, dispersión de la constante de tiempo, superficies muy porosas, etc. La siguiente ecuación puede modelar la depresión que sucede en un diagrama de Nyquist es⁵⁴:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad (75)$$

Donde : τ es una constante de tiempo del sistema electroquímico. En un circuito equivalente donde R y C están en paralelo, $\tau = RC$

2.2.3.5. Impedancia de Warburg

Algunas veces la velocidad de una reacción electroquímica puede ser influenciada por la difusión de uno o más reactantes o productos, del seno de la solución hacia la superficie del metal, o bien, la difusión de estos reactantes en la interfase metal-electrolito. Esta situación puede surgir cuando el reactante es suministrado en forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, entonces un proceso de difusión o transferencia de masa, empieza a ser el proceso dominante de la reacción.

Por ejemplo en superficies cubiertas con productos de limitada solubilidad. Otro ejemplo es la Corrosion del acero en agua, en la cual la transferencia de masa del oxígeno disuelto puede controlar la velocidad de corrosión. En estos casos el sistema en estudio tiene una característica conocida como Impedancia de Warburg^{54,64}.

La reacción del electrodo en un proceso de corrosión dominado por difusión, se puede representar por una impedancia (Z), que consiste en una combinación de la resistencia a la de transferencia de carga (R_{tc}) y de las impedancias de transporte de masa de la especie oxidada y de la especie reducida ($Z_{mt,O}$ y $Z_{mt,R}$. Respectivamente)^{46,47}.

$$Z = R_{tc} + Z_{mt,O} + Z_{mt,R} \quad (76)$$

La impedancia debido al transporte de masa se representa por la impedancia de Warburg, Z_W , y se puede definida como:

$$Z_W = Z_{mt,O} + Z_{mt,R} \quad (77)$$

Por lo tanto la impedancia a un potencial dado es:

$$Z = R_{tc} + Z_w \quad (78)$$

Si la variación de la concentración de las formas oxidada y reducida en la superficie del electrodo, está controlada por difusión, es posible demostrar que la impedancia de Warburg (Z_w) en forma compleja es^{64,65}:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (79)$$

En el potencial de equilibrio (E_{corr}), el coeficiente de Warburg está dado por^{14,47}:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (80)$$

Siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión de la forma oxidada y reducida respectivamente, C_O y C_R es la concentración de las especies difusivas oxidadas y reducidas respectivamente.

En un diagrama de Nyquist, la impedancia de Warburg se representa en una recta con una pendiente unitaria, que aparece en el rango de las bajas frecuencias, pues a frecuencias altas el término $1/(\omega)^{1/2}$ se hace despreciable.

La figura 2.13 presenta un espectro de impedancia típico de control por difusión. En esta figura se puede observar una combinación de un semicírculo y una recta de 45° correspondientes a procesos de transferencia de carga y de difusión respectivamente. En este caso la R_{tc} puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje de impedancia real.

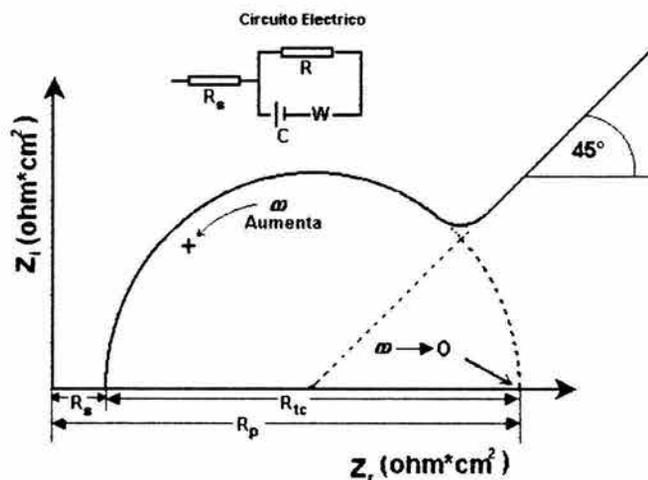


FIGURA 2.13. Diagrama de Nyquist para un circuito simple de Randles, con la R_{tc} en serie con la impedancia de Warburg.

2.2.4. RUIDO ELECTROQUÍMICO, RE

2.2.4.1. Generalidades

Desde finales de los sesentas⁶⁶⁻⁶⁸, el uso de pequeñas variaciones de señales electroquímicas para examinar y/o determinar en forma temprana procesos de corrosión, fue reconocido. Estos resultados dieron origen a una novedosa técnica electroquímica basada en la mediciones del Ruido Electroquímico^{69,70}.

El RE es actualmente popular, debido a que presenta ventajas sobre otras técnicas electroquímicas, tales como: Bajo costo del equipo (solo se necesita un medidor de resistencia cero y un voltímetro digital de alta impedancia), facilidad en colección y análisis de datos y obtención de resultados experimentales en tiempos cortos y, además, no implica perturbación del sistema, debido a que no se aplica voltaje⁷¹.

El RE consiste en fluctuaciones espontáneas de corriente y potencial generadas por procesos de corrosión en función del tiempo^{70,72-86}.

2.2.4.2. Antecedentes

Iverson en 1968⁶⁶, con sus estudios de transientes de corriente y utilizando solo un electrodo de platino, un electrodo de trabajo y un voltímetro de alta impedancia, realizó los primeros trabajos de RE, por lo cual se le considera de los precursores en la medición de esta técnica y relacionarla con la corrosión localizada.

Searson y Dawson en 1988⁸⁷ propusieron que la desviación estándar de las fluctuaciones del ruido del potencial puede ser relacionados con la velocidad de corrosión y el espectro de ruido puede dar información sobre la naturaleza del ataque y diferenciar entre corrosión uniforme y corrosión localizada.

Legat y Zevnik en 1993⁸⁸, también presentaron sus observaciones sobre una base cualitativa de medición de ruido para el estudio de aceros al carbón e inoxidable en varias soluciones acuosas. Sin embargo Mansfeld y Xiao en 1993⁸⁹ encontraron que las conclusiones de Dawson no eran siempre correctas, ya que los resultados que obtuvieron demostraron que la interpretación del potencial del ruido puede ser engañoso, en el caso donde pequeñas fluctuaciones en el proceso corrosivo controlado por transferencia de masa, produce grandes cambios en el potencial de corrosión, tal es el caso de metales y/o aleaciones los cuales son inmunes a la corrosión, por ejemplo el Pt, o bien en sistemas pasivos como en el del acero inoxidable en un medio corrosivo aireado.

En este mismo año Roberge publicó en sus trabajos conclusiones similares a las de Xiao y Mansfeld, entre las cuales menciona que mucha información útil puede llegar a perderse cuando se convierten los datos del RE del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia.

Turgoose y Cottis en 1999⁴⁷ publicaron el libro "impedancia y ruido electroquímico" (Electrochemical Impedance and Noise), con el cual aportaron información de gran importancia para el análisis del RE, ya que presentan en forma sencilla y comprensible el estudio del ruido electroquímico, tanto en el dominio (serie) del tiempo, como en el dominio de la frecuencia. En el 2001 Cottis publicó las bases de este libro, en la que se refiere a los métodos de análisis del RE⁹⁰.

2.2.4.3. Clasificación del Ruido Electroquímico.

De acuerdo con Hladky y Dawson, las fuentes de ruido electroquímico pueden ser clasificadas en 3 categorías⁹¹:

- 1). Por efectos del transporte de cargas. Esta categoría abarca el ruido originado por la agitación térmica de los transportadores de carga, ruido causado por cambios de cargas en cantidades discretas etc.
- 2). Una segunda fuente de ruido se relaciona con los procesos que ocurren sobre la superficie de electrodo, específicamente por su inhomogeneidad.
- 3.). La tercera fuente de ruido electroquímico puede deberse a cambios ambientales, tales como variaciones de los parámetros físicos y químicos del sistema en observación.

2.2.4.4. Análisis de Ruido Electroquímico (RE).

Para analizar el RE necesario analizar varios dominios (series), entre ellos es posible mencionar⁷²:

1. *El dominio o series de tiempo.* Este considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial como una función del tiempo. Dentro de este dominio está el análisis de transientes y los métodos estadísticos de análisis de dato: Media, varianza, desviación estándar, Sesgo, Kurtosis y Resistencia del Ruido.
2. *El dominio de la frecuencia.* Este dominio examina las señales de RE en función de la frecuencia, aunque un potencial en el dominio del tiempo es un valor que varía como una función del tiempo y la misma señal en el dominio de la frecuencia varía como una función de la frecuencia, en ambos casos las señales tendrán un ángulo de fase y una amplitud a cada frecuencia dada.

En este dominio se puede mencionar el análisis de la densidad de potencia espectral y la impedancia del RE

3. *El dominio de Laplace.* Este dominio puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Generalmente este dominio se utiliza mucho en el análisis de circuitos eléctricos.

Actualmente son dos los métodos que más se han utilizado en el tratamiento matemático de los datos del RE, el método estadístico en el dominio del tiempo y el método de análisis espectral en el dominio de la frecuencia^{78,92}. Es importante hacer notar que otros métodos utilizados en el análisis de RE tienen buena aceptación. Entre estos métodos es posible mencionar:

- a). Análisis de transientes^{68,93,94}, utilizado generalmente en el estudio de procesos de corrosión localizada, tales como picaduras y corrosión por esfuerzos,
- b). El método detector de procesos estocásticos^{95,96}.
- c). El método del Caos⁹⁷
- d). El método de Análisis de Onda de la señal de RE⁹⁸, el cual es capaz de revelar las características locales y globales de la señal
- e) Espectroscopía de Emisión Electroquímica, este método fue presentado en 1996 por Chen y Bogaerts⁹⁹. Este método es una técnica no destructiva, la cual realiza mediciones de velocidad de corrosión en tiempo real, además, identifica el fenómeno de corrosión que está sucediendo (localizado o general). Se diferencia de las técnicas de RE, en que uno de los electrodos de trabajo (mediciones de RE con dos electrodos de trabajo y uno de referencia) utilizados en el arreglo experimental, es sustituido por un microcátodo.

La Impedancia del RE (Z_n), el Análisis de Espectros de potencias, la Resistencia del RE (R_n) y el Índice de Localización (IL) son frecuentemente utilizadas en el análisis de los datos obtenidos en las mediciones de RE.

2.2.4.5. Índice de Localización (IL)

El índice de Localización, es un parámetro definido como la relación de la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada media (RMS, por sus siglas en ingles) de la corriente medida^{100,101} (I_{RMS}). En términos generales se puede decir que es una medición de la señal, incluyendo el efecto de la corriente directa o la media de la corriente⁷². Entonces se tiene que el IL es:

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}} \quad (81)$$

El IL es una medida de distribución de los datos alrededor de los valores de I_{RMS} . Este tiene valores que oscilan entre 0 y 1 ($0 \leq IL \leq 1$). Así, valores de IL cercanos a 1, indica que el proceso esta siendo dominado por corrosión localizada. Mientras que valores cercanos a 0, indica que el proceso esta siendo dominado por corrosión uniforme^{71,102,103}.

Sin embargo, Eden¹⁰⁴ menciona en sus trabajos relacionados con el RE, que el IL debe de ser utilizado con mucho cuidado, ya que un valor cercano a 1, no siempre indica corrosión localizada

2.2.4.6. Resistencia del Ruido Electroquímico (R_n).

Cuando se miden las fluctuaciones de ruido del potencial y del ruido de la corriente en forma simultánea es posible obtener la R_n , la cual se ha demostrado que esta directamente relacionada con la resistencia a la polarización ($R_n \approx R_p$).

La R_n se obtiene dividiendo la desviación estándar del potencial medido (σ_E) entre la desviación estándar de la corriente medida (σ_I)^{72,91,101,104-113}.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (82)$$

Una vez obtenida la R_n , se puede calcular la corriente de corrosión (i_{corr}), haciendo una similitud entre la R_n y la R_p , utilizando la ecuación 54.

2.2.4.7. Impedancia del Ruido Electroquímico (Z_n).

Un gráfico de potencia presentado como una función de la frecuencia es denominado como un espectro de potencia¹¹⁴. Una vía para analizar los datos de RE, es obtener la Densidad de Potencia Espectral (DPE) de los datos medidos en el dominio del tiempo, usando métodos tales como la Transformada Rápida de Fourier (TRF) y el Método de Máxima Entropía (MME)^{101,115}.

La Z_n se obtiene dividiendo, para cada frecuencia analizada, la DPE del potencial (ψ_E) entre la DPE de la corriente (ψ_I)^{72,89,104,105,116,117}.

$$Z_{n(f)} = \sqrt{\frac{\psi_E(f)}{\psi_I(f)}} \quad (83)$$

2.3. CORROSIÓN DE ACEROS EN SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S)

2.3.1. Relación Corrosión-H₂S

El ácido sulfhídrico es un gas que al combinarse con el agua forma una solución ácida corrosiva (comúnmente llamada en ingeniería petrolera como "medio amargo"). En estas soluciones, el pH disminuye a medida que la concentración de H₂S aumenta; debido a éste comportamiento, al H₂S se le denomina comúnmente gas ácido.

La capacidad de corroerse de aceros al carbón y de baja aleación en medios que contienen H₂S disuelto, depende de la presión, temperatura y principalmente del pH. Éste último, a medida que disminuye en la solución, velocidad de corrosión aumenta^{118,119}.

La corrosión de estructuras en contacto con medios que contienen H₂S disuelto, es un fenómeno importante en las industrias Química y del Petróleo¹²⁰⁻¹²⁵. En la industria del Petróleo, el H₂S ha sido asociado a daños de equipos, tuberías, estructuras, etc., mediante fenómenos de corrosión y de corrosión inducida por azufre o hidrógeno¹²⁶⁻¹²⁸. El incremento de la presión y la temperatura del medio que contiene H₂S disuelto, incrementa la agresividad de dicho medio hacia el acero al carbón.

La mayoría de los trabajos publicados de corrosión en medios que contienen H₂S, se han enfocado a proveer soluciones técnicas, referentes a desarrollar nuevos y más resistentes materiales, inhibidores orgánicos de corrosión y principalmente se han enfocado al estudio del fenómeno corrosivo que sucede en un material inmerso en un medio amargo y sometido a esfuerzos de tensión bajo condiciones estáticas^{129,130}.

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de investigaciones referente a la corrosión en soluciones que contienen H₂S, existe poca información referente al efecto del flujo sobre el proceso electroquímico que sucede en la superficie del metal inmerso en ambientes que contienen H₂S disuelto.

Este hecho es de particular interés en muchos procesos de transporte de gas, agua y petróleo crudo que contienen H₂S disuelto, los cuales incluyen el movimiento de los mismos bajo condiciones de flujo turbulento y que están en contacto con estructuras de acero.

2.3.2. Química del H₂S en medios acuosos.

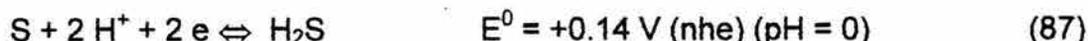
Mellor en 1930¹³¹ presenta un estudio del H₂S en soluciones acuosas, en donde menciona que el H₂S es muy soluble en soluciones acuosas ácidas y básicas. El agua pura disuelve 4.65 volúmenes de gas a 0°C y 2.61 volúmenes a 20°C, en otras unidades, una solución a 0.1 M, bajo condiciones de presión atmosférica y 25°C presenta la siguiente constante de disolución (K_d)¹³¹.



En soluciones acuosas el H₂S es un ácido débil a 20°C, presentando la siguiente disociación^{132,133} y constantes de acidez(pK_{a1}, pK_{a2})^{118,131,134}:



El potencial redox estándar del H₂S a 25°C es:



Ellis y Milestone¹³⁵, determinaron en 1967 mediante un método espectrofotométrico, la primera y segunda constante de ionización para el H₂S en una solución acuosa, a dos diferentes temperaturas: 22° y 90°C. Las constantes de acidez (pK_{a1} y pK_{a2}) se pueden observar en la tabla 2.3.

TABLA 2.3. Constantes de acidez del H₂S en una solución acuosa de acuerdo a Ellis y Milestone¹³⁵.

Temperatura (°C)	pK _{a1}	pK _{a2}
22	7.02	14.0 ± 0.1
90	6.56	12.2 ± 0.1

En 1976, Almgren y colaboradores¹³⁶ determinaron mediante potenciometría la primera constante de acidez (pK_{a1}) del H₂S en agua de mar sintética, esto, a un rango de temperatura de 5 a 25°C y presión atmosférica. En la tabla 2.4 se pueden observar las pK_{a1} con sus respectivas temperaturas.

TABLA 2.4. Constante de acidez del H₂S en una solución acuosa de acuerdo a Almgren y colaboradores¹³⁶.

Temperatura (°C)	pK _{a1}
5	7.134
25	6.8

En 1987, Morse y colaboradores¹³⁷ realizaron una importante recopilación de información referente al sistema H₂S-medio acuoso. En esta recopilación se presentan las disociaciones del H₂S de acuerdo a los años en que fueron obtenidas y los investigadores que calcularon estas constantes de disociación.

TABLA 2.5. Valores de pK_{a1} y pK_{a2} de acuerdo a diferentes investigadores y años en que fueron calculadas estas pKs.

Temperatura (°C)	pK _{a1}	pK _{a2}	Referencia
20		12.44	Kubli (1946)
	6.00	13.10	Konopik y Leberl (1949)
		14.10	Ellis y Golding (1959)
		14.0	Ellis y Milestone (1967)
		17.1	Giggenbach (1971)
25		14.92	Knox (1906)
		13.78	Maronny (1959)
	7.04		Bruner y Zawadki (1909)
	7.04		Thiel y Gressner (1914)
	6.97		Wright y Maass (1932)
	6.96		Latimer (1952)
	7.06		Loy y Himmelblau (1961)
6.98		Khodakovskii et al. (1965)	
30		13.85	Muhammad y Sundarahn (1961)

NOTA. Las citas bibliográficas se pueden encontrar en la referencia¹³⁷

Morse menciona también que el H₂S en medios acuosos sufre una disociación diprótica de acuerdo a las ecuaciones 84 a 86.

Bajo condiciones ácidas, el H₂S es estable, en la figura 2.14 es posible observar la concentración de las especies en que se disocia el H₂S en agua, en función del pH a 25°C.

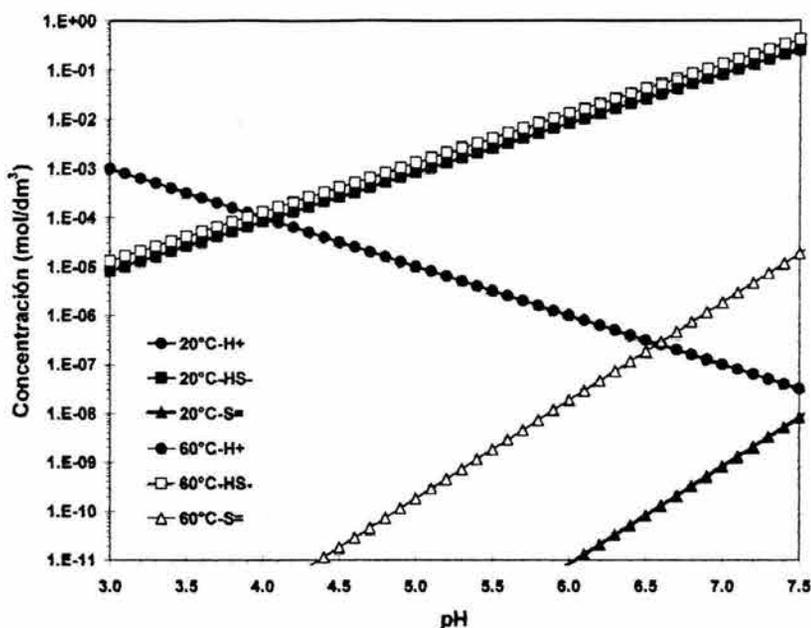


FIGURA 2.14. Concentración de cada una de las especies presentes en solución, al entrar en contacto el H₂S con Agua, en función del pH. 1 atmósfera de presión, concentración del H₂S en solución: 0.055 mol/dm³ para Salmuera NaCl a 20°C y 0.05617 mol/dm³ para salmuera NaCl a 60°C. K_{a1} = 1.50E-07 mol/dm³, K_{a2} = 1.00E-15 mol/dm³ para 20°C, mientras que para 60°C las constantes de disociación fueron: K_{a1} = 2.31E-07 mol/dm³ y K_{a2} = 1.41E-12 mol/dm³.

2.3.3. Mecanismo de Corrosión de un acero en soluciones conteniendo H₂S

El estudio de la corrosión de aceros en medios que contienen H₂S disuelto, ha sido ampliamente desarrollado en las últimas décadas. Muchos de estos estudios se han realizado con el fin de describir el fenómeno de corrosión que sucede entre el acero y el medio con H₂S disuelto bajo diferentes condiciones de laboratorio¹³⁸⁻¹⁴⁵. Es importante mencionar que estos estudios se han realizado principalmente bajo condiciones estáticas^{124,146-148}.

Hausler y colaboradores, en 1972¹⁴⁹ encontraron que la velocidad de corrosión de un acero disminuye a medida que el pH aumenta, esto es, la corrosión del acero es pH dependiente. Además estos autores proponen un mecanismo basado en la conductividad de la película de productos de corrosión (sulfuros ferrosos). Así, cuando las reacciones se llevan a cabo en la superficie del metal, la película es conductora iónica y cuando las reacciones de depolarización del protón se llevan a cabo en la superficie de la película, es conductora electrónica. Este mecanismo se representa esquemáticamente en la figura 2.15

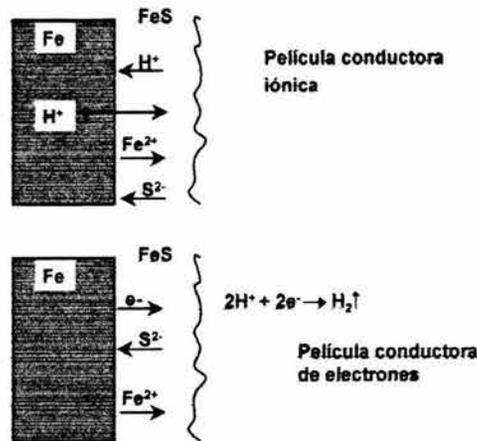
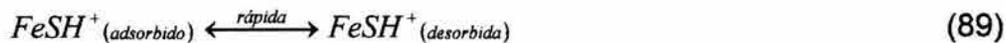
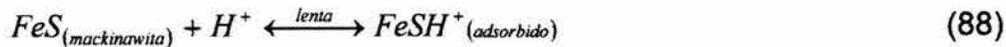


Figura 2.15. Representación esquemática de las reacciones de corrosión propuesto por Hausler.

Param y colaboradores en 1979¹⁵⁰, proponen un mecanismo de disolución de la mackinawita, la cual se convierte en una fuente de iones Fe²⁺:

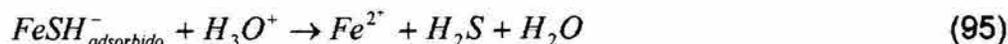
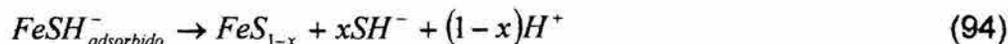
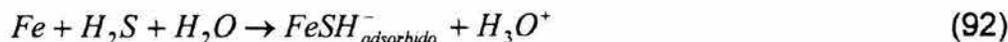


En este mecanismo, la mackinawita que se forma en la superficie del metal reacciona con los iones H⁺ para formar el complejo FeSH⁺, el cual se adsorbe sobre la superficie de la película de productos de corrosión constituida por mackinawita (88). Posteriormente el complejo FeSH⁺ se desprende rápidamente (89) de la película de productos de corrosión hacia el seno de la solución (90), para finalmente liberar los iones Fe²⁺ (91).

En 1980, Shoesmith y colaboradores¹⁵¹ reportan la formación electroquímica de azufre elemental pirrotita (Fe_{1-x}S hexagonal) y troilita (FeS) sobre un electrodo de acero inmerso en una solución que contenía H₂S disuelto, en función del tiempo, pH y cantidad de corriente aplicada.

Shoesmith propone que la corrosión del acero en un medio acuoso que contiene H₂S ocurre por reacciones secuenciales de quimisorción (92) y descarga anódica (93). La especie FeSH⁺_(adsorbida) puede ser incorporada directamente a la película

de mackinawita para su crecimiento (94) o bien puede ser hidrolizada para convertirse en una fuente de iones Fe²⁺ (95)^{151, 152}.



Donde la reacción catódica es:



Este autor describe la formación de la mackinawita en términos de un mecanismo de estado sólido, mediante el cual la mackinawita se puede transformar en otras fases, tales como sulfuro de hierro cúbico y troilita. Además otro punto importante en este mecanismo, es que partir del sulfuro de hierro cúbico es posible obtener un segundo mecanismo en estado sólido con su respectiva formación de mackinawita. Este mecanismo se presenta en la figura 2.16.



Figura 2.16. Representación esquemática de la formación de la mackinawita (de acuerdo al modelo de Shoesmith) a partir de un acero inmerso en medios acuosos que contienen H₂S disueltos.

Wikjord, Rummery, Doern y Owen, también en 1980¹⁵³, proponen que bajo condiciones anaeróbicas los productos de corrosión de un acero al carbono en un medio que contiene H₂S disuelto, siguen la siguiente secuencia de formación: mackinawita (FeS_{1-x} tetragonal) → sulfuro de hierro cúbico (FeS) → troilita (FeS

hexagonal) → pirrotita (Fe_{1-x}S hexagonal) y finalmente se forma la pirita (FeS₂ cúbico). Todas las fases excepto la mackinawita, aparecen con una estructura cristalina característica. Estos autores mencionan que elevadas temperaturas aceleran la transformación secuencial de formación de fases.

En forma general Wikjord y otros investigadores^{124,146-148,153-158} concuerdan que la corrosión del acero en un medio acuoso, requiere que el hierro por si mismo se oxide, mientras que otra especie en solución sea reducida. Esto es, que los iones fierro (Fe²⁺) y el H₂ son los productos primarios de la corrosión. Por tal motivo estos investigadores postulan que la corrosión del acero al carbono en medios acuosos que contienen H₂S disuelto, se desarrolla de acuerdo a las siguientes reacciones:

Ánodo:



Cátodo:



Reacción General:



La reacción catódica esta representada por la electro-disociación de las moléculas de H₂S disuelto, en lugar de los protones H⁺. Los iones ferrosos se generan mediante la disolución del metal formando las diferentes fases tanto cristalinas como meta estables de sulfuro de hierro (mackinawita, sulfuro ferroso cúbico) en la interfase metal - electrolito o bien migran hacia el seno de la solución.

Las fases meta estables se transforman mediante re-disolución del FeS formado inicialmente, en troilita y pirrotita y finalmente en la fase estable pirita.

En la figura 2.17 se puede observar en forma esquemática la formación de los sulfuros de hierro como productos de corrosión.

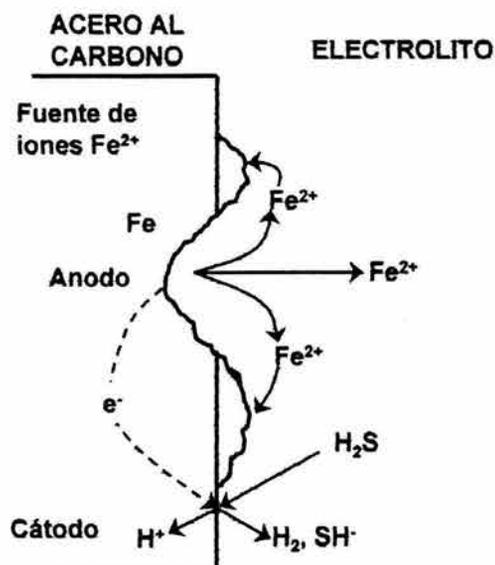


Figura 2.17. Representación esquemática de la formación de la película de FeS, de acuerdo al modelo de Wikjord.

Otro trabajo referente a este tema de investigación, fue realizado también en 1980 por Morris y colaboradores¹⁵⁷. Este grupo de investigadores realizaron un estudio electroquímico de la corrosión de un acero al carbono en un medio que contenía H₂S disuelto. Este estudio electroquímico consistió en la medición de potenciales de corrosión y curvas de polarización a diferentes pH. Un hecho importante en denotar, es que Morris incorporó el movimiento hidrodinámico del electrolito utilizando un electrodo de disco rotatorio. En este estudio, los autores proponen que el acero en presencia de un medio que contiene H₂S puede presentar lo siguiente:

a). El potencial de corrosión del acero es más negativo. Esto se debe al efecto que sufre el potencial del hierro debido al cambio en la concentración del H₂S y del cambio en el potencial reversible del hierro (E_{rev}), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{rev,Fe} = -0.39 - 0.06pH - 0.03 \log P_{H_2S} \quad (100)$$

Donde P_{H_2S} es la presión parcial del H₂S. De acuerdo a Morris, esta expresión surge de introducir en la ecuación de Nernst para el potencial de corrosión del hierro, la concentración del ion Fe²⁺ en función de las constantes de disociación del H₂S y el producto de solubilidad del FeS.

b). La presencia de H₂S, no modifica las pendientes de Tafel de los procesos anódicos dentro del intervalo de pH estudiados (4, 7 y 11 en la escala de pH)

c). La densidad de corriente de intercambio del proceso anódico, no es afectado por el H₂S.

d). La densidad de corriente de corrosión presenta una dependencia con la concentración del H₂S.

e). El producto de corrosión mackinawita no es adherente para las velocidades utilizadas en la investigación: 2 m/segundo (aproximadamente un número de Reynolds de 28 000)

En 1986 Ugundele y White ¹⁵⁸ realizaron un estudio electroquímico similar al realizado por Morris, además, utilizaron los diagramas termodinámicos de potencial - pH para el sistema acero - medio electrolito con H₂S disuelto a diferentes temperaturas: de 0 a 100°C y diferentes presiones parciales de H₂S: de 0 a 4.2 MPa. Ugundele concluyó para una solución que contiene H₂S disuelto, las siguientes reacciones:

Reacción catódica.



Esta reacción puede desarrollarse mediante dos reacciones separadas:



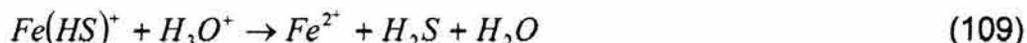
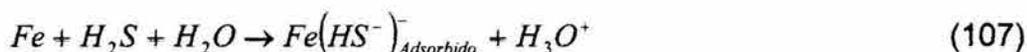
Con este mecanismo de reacción, Ugundele sugiere que después de la adsorción del H₂S en la superficie del metal, este ácido es reducido a hidrógeno atómico y el ion bisulfuro (102)

Reacción anódica



En 1993 Al-Hajji y Reda ¹⁵⁹ al igual que Morris y Ugundele, Realizaron mediciones de Potenciales de corrosión y curvas de polarización a diferentes aceros, los cuales contenían diferentes aleantes con diferentes concentraciones, donde el principal objetivo era observar el comportamiento de dichos aceros en un medio

con H₂S disuelto a temperatura ambiente. Este autor retomó el mecanismo de disolución del acero en medios con H₂S disuelto propuesto por Iofa¹⁶⁰:



Este mismo año (1993), Vedage y colaboradores¹²⁴ describen la corrosión de un acero en NaCl al 3% conteniendo H₂S disuelto a temperaturas de 22° a 95°C. Se utilizaron condiciones de flujo no controladas (agitador magnético), además, utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para estudiar dicho fenómeno de corrosión. La EIE fue utilizada en función de dos procesos diferentes; un proceso de transferencia de carga a altas frecuencias y un proceso de difusión a bajas frecuencias. Es importante mencionar que este autor considera el proceso de difusión a través de la película de productos de corrosión. El mecanismo de reacción anódico y catódico considerado por Vedage es el siguiente:



Así, la oxidación del hierro representa la reacción anódica o disolución del metal, mientras que la reducción del protón es la reacción catódica.

Recientemente (1999-2000) Un grupo de investigadores chinos encabezados por Ma y Cheng¹⁶¹⁻¹⁶⁴ realizan estudios de diferentes metales, tales como hierro, nickel y cobre, inmersos en soluciones que contienen H₂S disuelto y/o ácido sulfúrico. Estos autores continúan con el estudio electroquímico del proceso, esto en cuanto a que realizan pruebas con la técnica electroquímica EIE. Además, los autores también proponen un modelo muy similar al propuesto por Iofa¹⁶⁰. Este modelo matemático también es similar al propuesto por Param¹⁵⁰, debido a que el complejo FeHS⁺ se convierte en una fuente de iones hierro.

2.3.4. Productos de corrosión formados en la corrosión de un acero en soluciones conteniendo H₂S

Durante la década de los cincuenta, se dieron a conocer los primeros trabajos relacionados a la corrosión de aceros en medios que contenían H₂S disuelto y los productos de corrosión que se generaban.

Meyer y colaboradores en 1953¹⁶⁵ sintetizaron un sulfuro de hierro, aún desconocido, mediante la exposición de un acero en una solución de cloruro de sodio al 5% que contenía H₂S disuelto, esto bajo condiciones anaerobias y a un intervalo de pH de 4 a 8. Este sulfuro desconocido fue analizado por difracción de rayos X, determinado su estructura como Fe₉S₈. Este mismo año Prange¹⁶⁶ denominó a este sulfuro desconocido como kansita, esto, debido a que se encontró primeramente en los pozos petroleros de Kansas, los cuales presentaban H₂S en sus aceites crudos. Años más tarde (1966), la kansita fue llamada mackinawita por Milton en 1966¹⁶⁷.

Berner¹⁶⁸⁻¹⁷¹ en la década de los sesenta constituyó uno de los principales investigadores que se dedicó al estudio y caracterización de los productos de corrosión de un acero inmerso en un medio acuoso con H₂S disuelto. En 1962¹⁶⁸, Berner encontró una nueva fase de sulfuro (sulfuro de hierro tetragonal), el cual consideró como el primer producto de corrosión del acero/hierro en medios acuosos que contienen H₂S disuelto. Al comparar los patrones de difracción de rayos x del sulfuro de hierro tetragonal y de la kansita (Meyer, 1953¹⁶⁵ Berner se dio cuenta que eran idénticos, con lo cual Berner concluyó que el producto de corrosión del acero/hierro en medios acuosos con H₂S disuelto era el sulfuro de hierro tetragonal.

En 1963¹⁶⁹, Berner se enfocó en el estudio de la influencia de las bacterias sulfato reductoras (BSR) sobre la corrosión del acero. Donde las BSR producían H₂S como metabolito principal en este proceso corrosivo. En 1964 y 1967^{170,171} Berner continuó con sus estudios de caracterización de los productos de corrosión del acero en medios acuosos con H₂S disuelto, mediante difracción de rayos x. En estas investigaciones Berner logró sintetizar las siguientes fases de sulfuros de hierro: Sulfuro de hierro tetragonal (kansita), pirita, marcasita, sulfuro elemental, sulfuro de hierro cúbico y pirrotita, este autor concluyó que la formación de las diferentes fases de sulfuros de hierro depende de muchos factores, entre los cuales menciona como más importantes al pH, temperatura, presencia de agentes oxidantes específicos y el tipo de acero que se esté corroyendo.

En 1970¹⁷², Sutsuo Takeno sintetiza los siguientes sulfuros: mackinawita, troilita, pirrotita, greigita y sulfuro de hierro meta-estable. Estos sulfuros fueron sintetizados a partir de la corrosión de un acero en medios acuosos que contenían H₂S disuelto, a una temperatura de 50°C, presión atmosférica y diferentes pH. Este mismo año Rinaldo de Médicis¹⁷³ continúa con este sistema en estudio, concluyendo que en ausencia de oxígeno el producto de corrosión inicial es el

sulfuro de hierro tetragonal, Fe_{1+x}S (mackinawita) y asociado a este sulfuro se encuentra una nueva fase, el sulfuro de hierro cúbico. Donde esta nueva fase era meta-estable y tenía una estructura similar a la esfarelita (ZnS cúbico).

Tewary en 1976¹⁷⁴ realizó estudios utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) inmerso en una solución conteniendo H₂S con diferentes condiciones de pH y velocidades de rotación a una temperatura de 25°C y una presión de 0.1 MPa. El EDR fue hecho de FeS comprimido. Este autor concluyó que con el movimiento del electrolito por efecto de la rotación del electrodo y modificación de condiciones de experimentación, las fases troilita y FeS cúbico (componentes principales del EDR) se transformaban en marcasita, pirita y azufre elemental. En 1979, Tewary¹⁷⁵ continuó con sus investigaciones, pero ahora, con un EDR hecho de acero al carbono, una presión de 1.6 MPa y 120°C. En esta nueva investigación, Tewary concluyó lo siguiente:

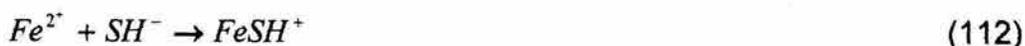
a). La mackinawita es la principal fase formada en la corrosión del acero en medios que contienen H₂S disuelto, aún en condiciones de flujo laminar producidas por la velocidad de flujo del EDR. Además, a partir de la mackinawita se producen las fases restantes.

b). Las fases producidas a partir de la mackinawita siguen la siguiente secuencia:

1. Sulfuro de hierro cúbico
2. Troilita
3. Pirrotita
4. Greigita
5. Pirita
6. Marcasita

Este mismo año, Param y colaboradores¹⁵⁰ realizan investigaciones referente a este sistema en estudio, y sus conclusiones obtenidas concuerda con las obtenidas por Berner¹⁶⁸ y Tewary¹⁷⁵. Este autor propone que el acero al carbono inmerso en una solución que contienen H₂S disuelto, se corroe dando como resultado la formación de iones ferrosos, para posteriormente formar una serie de sulfuros de hierro, donde la mackinawita es el primer producto, posteriormente y dependiendo de las condiciones del sistema, se forma el sulfuro de hierro cúbico, la troilita, pirrotita y pirita. De acuerdo con Param, la mackinawita es la fase más soluble y la formación de las posteriores fases depende de la velocidad de disolución de este sulfuro de fierro.

Taylor en 1980¹⁷⁶ realiza un estudio referente a la formación de la mackinawita, concluyendo que esta fase se forma siguiendo las siguientes reacciones:





En 1987, Morse y colaboradores¹³⁷ realizan una recopilación y análisis de la información existente relacionada con la química del H₂S en medios acuosos y los productos de corrosión del acero al ser expuestos a este medio. En 1992 Hemmingsen¹⁷⁷ y Jayalakshmi¹⁷⁸ realizaron investigaciones referentes a la corrosión del acero en medios que contienen H₂S, enfocados a la formación de la mackinawita. Estos investigadores utilizaron la voltametría cíclica la medición del potencial del electrodo. Sus conclusiones son similares a las anteriores, la mackinawita es el primer producto de corrosión formado en el sistema en estudio. Un punto importante en mencionar es que en la investigación realizada por Hemmingsen se utilizó un electrodo rotatorio a una velocidad de 3000 rpm.

2.3.5. Flujo y Corrosión por H₂S.

La corrosión de estructuras de acero en contacto con medios que contienen H₂S, es un problema muy conocido en la industria petrolera. Este problema ha recibido especial atención por parte de grupos de ingenieros e investigadores alrededor del mundo.

En las operaciones de producción, transportación y refinación de los hidrocarburos, es común encontrar aguas condensadas, las cuales pueden tener disueltas gases ácidos como el H₂S, el cual es el ingrediente principal para que ocurra la llamada corrosión húmeda o ácida, que en condiciones de flujo turbulento se puede ver acelerada por la remoción de capas superficiales de productos de corrosión tales como: FeS y FeS₂.

Estas aguas ácidas condensadas, comúnmente contienen especies corrosivas como el azufre, el cual puede presentarse entre otros como H₂S, ion hidrosulfuro (HS⁻) o ion sulfuro (S⁻²). Las aguas ácidas condensadas son más corrosivas cuando además de azufre se encuentran cianuros o iones cloro¹²⁹.

La mayoría de los trabajos y estudios realizados en este tópico, se han enfocado a proveer soluciones técnicas, en cuanto al desarrollo de materiales metálicos y no metálicos más resistentes a la corrosión, elaboración de inhibidores orgánicos de corrosión y principalmente se ha realizado una gran cantidad de estudios dirigidos al entendimiento del fenómeno corrosivo que sucede a un metal cuando es sometido a efectos combinados de corrosión y esfuerzos mecánicos bajo condiciones estáticas^{129,130}.

Los pocos trabajos referentes a este tema de investigación realizados bajo condiciones de flujo, se desarrollaron utilizando un electrodo de disco rotatorio (flujo laminar) o una barra magnética (condiciones de flujo no controladas) y se enfocaron directamente a la caracterización de los productos de corrosión^{124,150,151,153, 174,175,178} y la obtención de los mecanismos de corrosión del acero^{124,150,151,153,157,174,175}.

Sin embargo, existe muy poca información referente a la influencia que tiene el flujo sobre los procesos electroquímicos que toman lugar sobre la superficie del metal inmerso en medios que contienen H₂S y el análisis de este fenómeno utilizando técnicas electroquímica^{124,157,158,161-164,179}.

Este hecho es de particular interés en industrias que poseen procesos que incluyen el movimiento del fluido bajo condiciones de flujo turbulento, donde el fluido posee H₂S disuelto en agua y esta en contacto directo con estructuras de acero (por ejemplo en el transporte de gas y/o aceite crudo a través de tuberías).

2.4. FLUJO DE FLUIDOS

2.4.1. Conceptos.

2.4.1.1. Fluido

Un fluido es una sustancia (líquido o gas) que se deforma continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante, sin importar que tan pequeño sea este esfuerzo¹⁸⁰. En otras palabras un fluido es aquella sustancia que se deforma continuamente o se escurre, cuando esta sometido a un esfuerzo de corte¹⁸¹.

2.4.1.2. Regímenes de flujo.

Cuando un fluido esta en movimiento, las partículas que lo forman también sufren este movimiento. Durante el movimiento del fluido, estas partículas interactúan unas con otras, provocando con esto, que diferentes fenómenos de transporte sucedan, tal es el caso de la transferencia de masa, momento calor, etc. Generalmente el flujo de fluidos es caracterizado como régimen laminar, de transición y turbulento¹⁸⁰⁻¹⁸³.

a). Flujo Laminar

En este régimen el movimiento del fluido puede ser descrito asumiendo que el fluido está formado por capas de moléculas y que estas capas se deslizan unas sobre otras. Las moléculas o pequeños paquetes moleculares, se deslizan en una sola dirección y mantienen esta posición relativa con respecto a otras capas, es decir, en este régimen ninguna capa de moléculas se mezcla¹⁸³⁻¹⁸⁴, ver figura 2.18.

b). Flujo de Transición.

El flujo laminar se transforma en flujo turbulento. En este régimen las capas comienzan a mezclarse o "romperse" y las partículas empiezan a moverse en forma aleatoria.

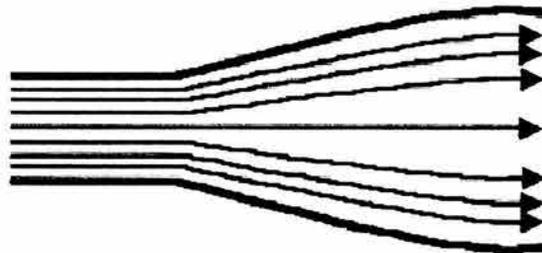


FIGURA 2.18. Esquematización del flujo laminar

c). Flujo Turbulento.

En este régimen el flujo es de tipo errático, ya que el movimiento de las partículas es de tipo irregular y las capas de partículas formadas en el flujo laminar son destruidas por el movimiento o mezclado de dichas partículas en forma aleatoria. Bajo este régimen de flujo, la velocidad y presión en un punto en el espacio no son constantes con el tiempo¹⁸³⁻¹⁸⁵.

Para analizar el flujo turbulento es importante analizar el movimiento de las partículas dentro del flujo, las cuales se mueven o mezclan en forma aleatoria. El movimiento de dichas partículas se realiza en forma de paquetes o remolinos ("eddies"). Los eddies son de tamaño variable y se mueven en forma aleatoria, provocando con esto el incremento de la transferencia de masa, momento y calor que ocurre en el fluido.

2.4.1.3. Numero de Reynolds.

El número de Reynolds es un número adimensional, dependiente de la velocidad del fluido o de la velocidad de rotación del electrodo rotatorio y de una longitud (l) característica del sistema hidrodinámico en estudio. El Re define el tipo de fluido (laminar o turbulento) que está ocurriendo en el sistema en estudio¹⁸³, donde:

$$Re = \frac{Ul}{\nu} \quad (115)$$

Donde U es la velocidad, l es el diámetro de la tubería o el diámetro del Electrodo del sistema hidrodinámico en estudio, y ν es la viscosidad cinemática.

La viscosidad cinemática está definida por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (116)$$

Los regímenes de flujo de fluidos dependen principalmente de la velocidad del fluido o de la velocidad de rotación del electrodo del sistema hidrodinámico en estudio, y que a dicha velocidad le corresponde un número de Reynolds (Re) específico. Además, al Re en el cual sucede el proceso de transición de flujo laminar a turbulento se le denomina número de Reynolds crítico (Re_{crit})

La velocidad crítica, V_c (con un Re_{crit} específico) es la velocidad en la cual sucede el proceso de transición o cambio de flujo de laminar a turbulento. Por lo cual es posible decir que a velocidades mayores a la V_c se presenta el régimen de flujo turbulento y que a velocidades menores que la V_c se presenta el régimen laminar¹⁸⁵.

2.4.1.4. Esfuerzo de Corte

Considerando un fluido entre dos platos paralelos de área A , separadas entre sí por una distancia pequeña y , donde el plato superior está estacionario y el plato inferior es colocado en movimiento en dirección del eje x (ver figura 2.19) con una velocidad V , a un tiempo $t=0$. Se sabe que el fluido adyacente a los platos puede tener la misma velocidad de cada uno de los platos; después el fluido adyacente al plato inferior se mueve con una velocidad V , mientras que el fluido adyacente al plato superior no tiene movimiento¹⁸³⁻¹⁸⁶.

Una vez que transcurrió el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento (momento), y, finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario. Una vez alcanzado este régimen, es preciso conservar el plato inferior en movimiento con la velocidad V , por lo cual, una fuerza F fue necesitada y otra fuerza igual pero opuesta fue ejercida sobre el plato estacionario.

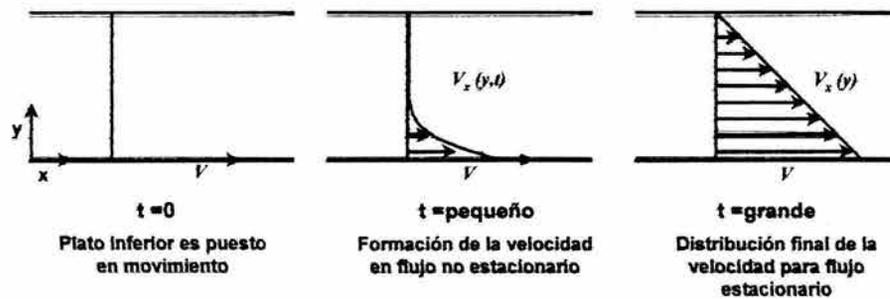


FIGURA 2.19. Flujo laminar del fluido entre dos platos.

En condiciones de flujo laminar en un estado estacionario, para el plato de área A , la fuerza es expresada como:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{y} \quad (117)$$

Donde y , es la distancia entre los dos platos y η es la constante de proporcionalidad.

La fuerza por unidad de área (F/A) es el esfuerzo de corte (τ_{yx}) del sistema. Entonces se tiene:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (118)$$

Donde: τ_{yx} se ejerce en la dirección x sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante y , por el fluido existente en la región donde y es menor, mientras que v_x es el componente x del vector de velocidad del fluido.

Esta relación (ecuación 118) es conocida como *Ley de Newton de la viscosidad* y define la constante de proporcionalidad η , como la viscosidad μ , entonces:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (119)$$

Los fluidos que la cumplen la Ley de Newton se definen como fluidos newtonianos, y generalmente son todos los gases y líquidos sencillos, como el agua. Los fluidos que no cumplen esta ley se les denomina fluidos no newtonianos y son generalmente pastas, suspensiones y polímeros de elevado peso molecular.

De la ecuación 119 se puede observar que τ_{yx} es directamente proporcional a la viscosidad (μ) del fluido, entonces todos los parámetros que afectan μ pueden afectar directamente el valor de τ_{yx} . El Esfuerzo Cortante en la pared del plato estático, cuando $y=0$, es conocido como Esfuerzo de Cortante de la Pared (τ_w).

2.4.2. Análisis de flujo Turbulento

El primer trabajo sistemático del flujo turbulento fue realizado por Osborne Reynolds en 1883. Sus trabajos de flujo en tuberías, incluían la transición del flujo laminar a turbulento¹⁸⁶.

En 1915 Taylor introdujo la idea de la longitud de mezclado, la cual fue acreditada a Prandtl por el estudio completo que realizó de la misma. En 1920 Prandtl y su estudiante Von Kármán desarrollaron teorías semi-empíricas de la turbulencia, siendo la más relevante la teoría de longitud de mezcla.

En 1921 Taylor realizó estudios de la difusión turbulenta, introduciendo la idea de una función de correlación, pero su más importante trabajo fue la teoría de continuidad, la cual en 1935 estableció las bases para la teoría de estadística de la turbulencia.

Lewis Richardson también en 1921 propuso la idea de la energía espectral en cascada en la cual él propuso que la energía cinética turbulenta es transferida a lo largo de pequeños remolinos (eddies) hasta que estos son destruidos.

20 años después los rusos Kolmogorov continuo con los estudios de Richardson, él consideró que las estadísticas en pequeña escala (eddies) eran isotrópicas y que solo dependían de la viscosidad y de la velocidad de disipación. En recientes años se han realizado trabajos experimentales referentes a estructuras coherentes cerca de la pared sólida y observaciones en el océano y la atmósfera, donde el Re es muy grande y consideran su estructura de turbulencia estratificada¹⁸⁷.

2.4.2.1. Distribución de la Velocidad en Flujo Turbulento.

Actualmente se cuenta con métodos directos y que describen el comportamiento del flujo laminar. En el caso del flujo turbulento se dispone de métodos empíricos que pueden calcular los perfiles de velocidad.

Fluctuaciones y Magnitudes de Tiempo Ajustado

Las magnitudes y fluctuaciones de "tiempo ajustado" son aquellas ecuaciones de variación que están promediadas en un corto intervalo de tiempo. Por ejemplo, V_z es la distribución de la velocidad, mientras que \bar{V}_z es la distribución de la velocidad promediada en un intervalo de tiempo o también llamada distribución de la velocidad en "tiempo ajustado"¹⁸⁶.

Antes de analizar el flujo turbulento desde el punto de vista analítico, se harán algunas consideraciones acerca de la naturaleza física del flujo turbulento. Para la descripción acerca de la naturaleza física del flujo turbulento se utiliza como base el flujo en un tubo circular.

Se ha demostrado que para el flujo laminar en un tubo circular, la distribución de velocidad (v_z) y la velocidad media de distribución, $\langle v_z \rangle$ está dada por¹⁸⁶:

$$\frac{v_z}{v_{z,m\acute{a}x}} = \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]; \quad \frac{\langle v_z \rangle}{v_{z,m\acute{a}x}} = \frac{1}{2} \quad (120)$$

Donde v_z es la velocidad de distribución, $\langle v_z \rangle$ es la velocidad promedio de distribución, $v_{z,m\acute{a}x}$ es la velocidad de distribución máxima, R es el radio del tubo y r es una coordenada radial igual a $\sqrt{x^2 + y^2}$.

En el caso del flujo turbulento se ha demostrado experimentalmente que las magnitudes de tiempo ajustado (\bar{v}_z) y $\langle \bar{v}_z \rangle$ están dadas aproximadamente por:

$$\frac{\bar{v}_z}{v_{z,m\acute{a}x}} = \left(1 - \frac{r}{R} \right)^{1/7}; \quad \frac{\langle \bar{v}_z \rangle}{v_{z,m\acute{a}x}} = \frac{4}{5} \quad (121)$$

Estas expresiones son satisfactorias para el intervalo del número de Reynolds de 10^4 a 10^5 . En la figura 2.20 se puede observar la comparación de los perfiles de velocidad laminar y turbulenta.

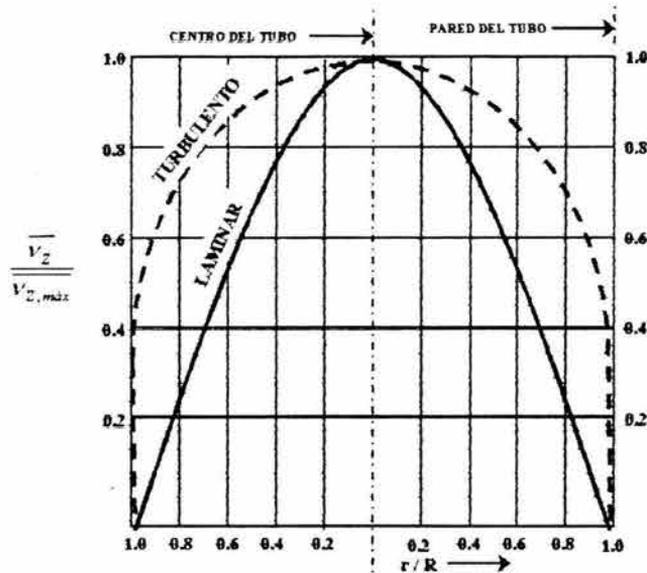


FIGURA 2.20. Comparación cualitativa de las distribuciones de velocidad para flujo turbulento y laminar.

Para tubos circulares, el flujo es laminar cuando el Re es menor que aproximadamente 2.1×10^3 , por arriba de este Re se puede mantener este movimiento laminar si los tubos son muy lisos y se evitan vibraciones, pero si se produce una perturbación en el sistema o aumenta la velocidad de flujo, el flujo laminar se transforma en flujo turbulento. Se consideran tres zonas dentro del tubo¹⁸⁶:

1. *Capa límite laminar.* En esta región el flujo es laminar y puede ser descrito por la ley de Newton de la viscosidad.
2. *Región de transición.* En esta región el grado de turbulencia incrementa constantemente, mientras que el flujo laminar disminuye.
3. *Región de completo desarrollo de flujo.* En esta región la distribución de la velocidad es completamente aleatoria, encontrándose únicamente flujo turbulento.

En la figura 2.21 se pueden observar las tres zonas formadas en el interior del tubo.

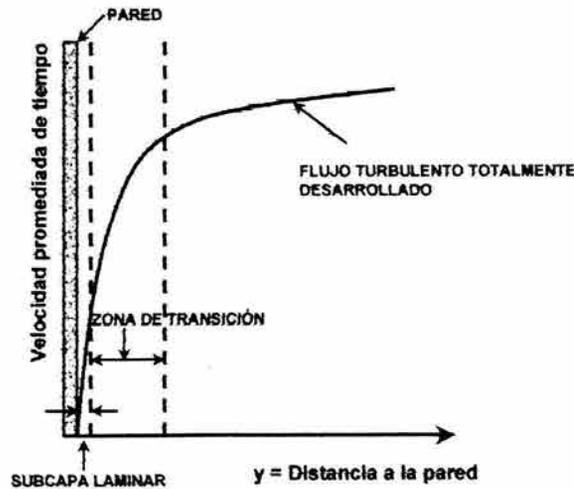


FIGURA 2.21. Distribución de la velocidad en la región próxima a la pared del tubo

En lo que respecta a las fluctuaciones, se analizará el comportamiento del fluido en un punto del tubo en el que el flujo es turbulento. Suponiendo que la velocidad media aumenta lentamente en cuyo caso el componente axial de la velocidad se comportará en la forma que se indica en la figura 2.22.

La velocidad instantánea v_z es una función que oscila irregularmente; entonces se define la velocidad de tiempo ajustado (o velocidad promedio) \bar{v}_z , tomando un promedio del tiempo de v_z en un intervalo de tiempo t_0 que es grande con respecto al tiempo de oscilación turbulenta, pero pequeño en relación con el tiempo de variación de la diferencia de presión que da lugar al flujo, entonces se tiene que:

$$\bar{v}_z = \frac{1}{t_0} \int_0^{+t_0} v_z dt \quad (122)$$

La velocidad instantánea se puede expresar como la suma de la velocidad de tiempo ajustado \bar{v}_z y una velocidad de fluctuación v'_z .

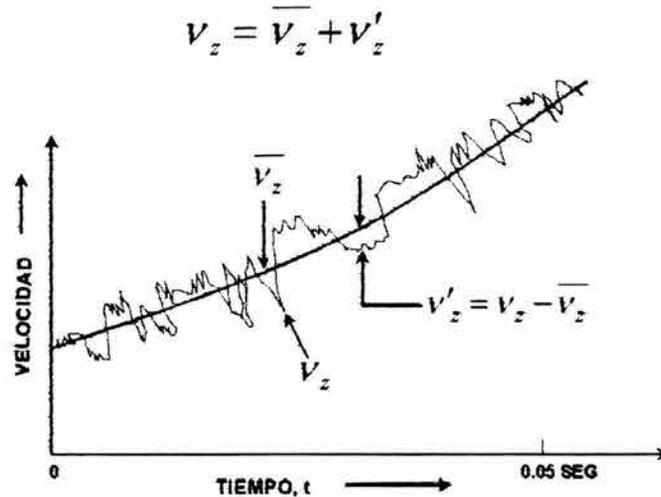


FIGURA 2.22. Oscilación del componente de velocidad alrededor de un valor medio

De acuerdo a esto, es posible expresar los componentes de la velocidad instantánea como:

$$u = \bar{u} + u' \quad (123)$$

$$v = \bar{v} + v' \quad (124)$$

$$\omega = \bar{\omega} + \omega' \quad (125)$$

Donde u , v y ω son componentes de velocidad en los ejes x , y , z .

2.4.3. Expresiones Semi-empíricas utilizadas para el Análisis del Flujo Turbulento

2.4.3.1. Teoría de longitud de Mezcla

Esta teoría se basa en la teoría cinética de los gases y postula un mecanismo para el flujo turbulento, basado en el movimiento de pequeños paquetes o partículas de fluido¹⁸⁸.

Suponiendo que un gran número de estos paquetes de fluido están moviéndose en forma aleatoria en el fluido y transportando con ellos una propiedad transferible M , pudiendo ser de calor, momento o masa. Además se supone que esta propiedad de transferencia M , es conservada por estos paquetes de fluidos durante todo el viaje del fluido.

Considerando el caso del flujo que se desarrolla cerca de la pared del tubo, con valores medios de velocidad, temperatura, etc., el cual solo puede cambiar con la distancia y , medida a partir de la pared, se tiene:

$$M = f(y) \quad (126)$$

Suponiendo que una partícula de fluido de masa m , se mueve de una distancia y_1 a otra distancia y_2 , con una velocidad de fluctuación v' , y se mezcla con su medio circundante, hasta el final del viaje del fluido. Al mismo tiempo para satisfacer la ecuación de continuidad, se supone que otra partícula de masa m , se mueve de una distancia y_2 a otra distancia y_1 . Si se identifican las velocidades de estas partículas con la velocidad de fluctuación transversal v' , es posible decir que para un gran número de estos movimientos, la velocidad promedio de transferencia (A_{transf}) de la propiedad \bar{M} está dado por:

$$A_{transf} = -\overline{v'(y_2 - y_1)} \frac{d\bar{M}}{dy} \quad (127)$$

Si se define una longitud l' tal que: $l' \bar{v}' = \overline{v'(y_2 - y_1)}$, entonces la ecuación (127) queda:

$$A_{transf} = -l' \bar{v}' \frac{d\bar{M}}{dy} \quad (128)$$

Donde \bar{v}' es la raíz cuadrada media del componente de la velocidad del flujo turbulento elevada al cuadrado.

Para el caso del esfuerzo de corte del flujo turbulento τ , se tiene que:

$$\tau = \rho \varepsilon \frac{d\bar{v}}{dy} \quad (129)$$

Donde ε es la viscosidad cinemática "eddy".

2.4.3.2. Teoría de Transferencia de Momento de Prandtl (Teoría de Longitud de Mezcla de Prandtl).

Suponiendo que los remolinos (eddies) se mueven en un fluido de igual forma que lo hacen las moléculas en un gas, Prandtl obtuvo una expresión para la transmisión de cantidad de momento en un fluido, en la que la longitud juega un papel importante^{184,186-189}.

Esta teoría se basa en el hecho de que el momento es conservado en un proceso de transferencia; esto implica que un paquete de eddies moviéndose de una distancia y_1 a otra distancia y_2 , transporta consigo el momento medio x , apropiado para la distancia y_1 . El exceso instantáneo de del momento x en y_2 debido al movimiento turbulento esta dado por:

$$\rho v' = -(y_2 - y_1) \frac{d}{dy} (\rho \bar{u}) \quad (130)$$

Considerando el caso del flujo turbulento en la vecindad de un plano de la figura 2.23, se puede observar la esquematización de esta teoría.

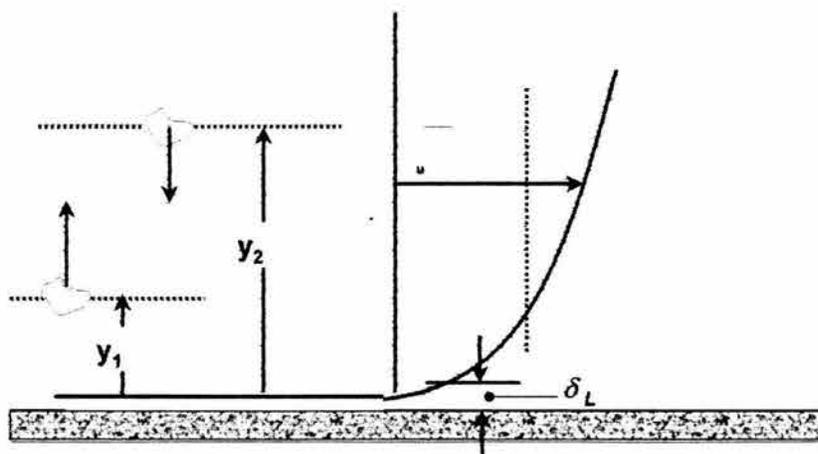


FIGURA 2.23. Teoría de Prandtl

La longitud de mezcla l , es la distancia en dirección transversal, la cual debe de ser cubierta por los eddies, viajando con su velocidad media original para realizar la diferencia entre su velocidad y la velocidad en la nueva lámina, la cual es igual a la velocidad media transversal en el flujo turbulento. Donde l esta dado por:

$$l^2 = \overline{(y_2 - y_1)^2} \quad (131)$$

La teoría de longitud de mezcla de Prandtl esta dada por¹⁸⁸:

$$\tau_t = \rho l^2 \left(\frac{d\bar{u}}{dy} \right)^2 = \rho l^2 \frac{d\bar{u}}{dy} \frac{d\bar{u}}{dy} \quad (132)$$

Donde τ_t es la velocidad de transferencia de momento a través del flujo turbulento.

La viscosidad de eddy esta dado por

$$\varepsilon = l^2 \left(\frac{d\bar{v}}{dy} \right) \quad (133)$$

Usando esta teoría, es posible calcular la distribución de la velocidad para el flujo turbulento cerca de la pared, pero fuera de la subcapa laminar:

$$\bar{v}_1 - \bar{v} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \log_e \frac{\delta}{y} \quad (134)$$

Donde: τ_w es el esfuerzo de corte de la pared, ρ es la densidad del fluido, δ es el espesor de la capa limitante, \bar{v} es la velocidad media en cualquier punto a lo largo del eje y , \bar{v}_1 es la velocidad media en el punto y_1 y k es una constante cuyo valor es de 0.4^{184,186-188}.

2.4.3.3. Hipótesis de Semejanza de Von Kármán.

Esta teoría establece la regla de semejanza, la cual trata de asumir que las fluctuaciones turbulentas son similares en todos los puntos del flujo del fluido, es decir, estas fluctuaciones difieren de un punto a otro, solo por el tiempo y los factores de longitud (l)¹⁹⁰. Una velocidad característica del flujo turbulento, posee fluctuaciones que pueden ser formadas con la ayuda del esfuerzo de corte de la pared, así, se tiene que:

$$v_* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} = \sqrt{v'v'} \quad (135)$$

Donde τ_w es el esfuerzo de corte de la pared, v_* es la velocidad de fricción, y es una medida de la intensidad de los eddies en el flujo turbulento y de la correlación que existe entre los componentes de fluctuación en dirección de los ejes x , y .

Introduciendo una constante adimensional empírica x , Von Kármán asumió que la longitud de mezcla satisfacía la siguiente ecuación

$$l = x \frac{\frac{d\bar{v}}{dy}}{\frac{d^2\bar{v}}{dy^2}} \quad (136)$$

De acuerdo con lo anterior, la longitud de mezcla l , es independiente de la magnitud de la velocidad, siendo esta, solo una función de la distribución de la velocidad.

Con estas aseveraciones, la longitud de mezcla llega a ser solo una función local, mientras que x es una constante dimensional universal la cual solo puede ser determinada empíricamente y debe de tener el mismo valor para todos los flujos turbulento, siempre y cuando satisfaga la aseveración hecha anteriormente.

Así τ_w puede ser determinada por:

$$\tau_w = \rho x^2 \frac{\left(\frac{d\bar{v}}{dy}\right)^4}{\left(\frac{d^2\bar{v}}{dy^2}\right)^2} \quad (137)$$

2.4.3.4. Perfil Universal de Velocidad.

Este método se ha desarrollado a partir de la teoría de longitud de mezcla de Prandtl, y esta basado en el análisis dimensional realizado en el límite de la subcapa laminar.

El Perfil Universal de Velocidad esta dado por¹⁸⁸:

$$v^* = A + B \log y^* \quad (138)$$

Donde A y B son constantes. Teniendo B un valor igual al inverso de la constante k de la teoría de Longitud de Mezcla de Prandtl ($B = 1/k$).

Donde

$$v^* = \frac{\bar{v}}{\sqrt{\tau_w / \rho}} \quad (139)$$

$$y^* = \frac{y \sqrt{\tau_w / \rho}}{\nu} \quad (140)$$

Con los valores de $A = 5.5$ y $B = 2.5$ (cuando $k = 0.4$), se obtuvieron buenas correlaciones con las mediciones experimentales de perfiles de velocidad en flujo turbulento. Al sustituir estos valores en la ecuación 138, se obtiene el siguiente perfil:

$$v^* = 5.5 + 5.75 \log y^* \quad (141)$$

Para la subcapa laminar el perfil de velocidad puede ser determinado por:

$$v^* = y^* \quad (142)$$

Esto siempre y cuando la distribución de la velocidad sea lineal.

De acuerdo con el anterior análisis, el flujo puede ser dividido en tres regiones(ver figura 2.24):

1. Cuando $y^* < 5$, se tiene una subcapa laminar real, $v^* = y^*$
2. Cuando $5 < y^* < 30$, se tiene una zona buffer o de transición, la cual es determinada por:

$$v^* = -3.05 + 5.0 \ln y^* \quad (143)$$

4. Cuando $y^* > 30$ se tiene una zona turbulenta, en la cual el perfil de velocidad puede ser aplicado

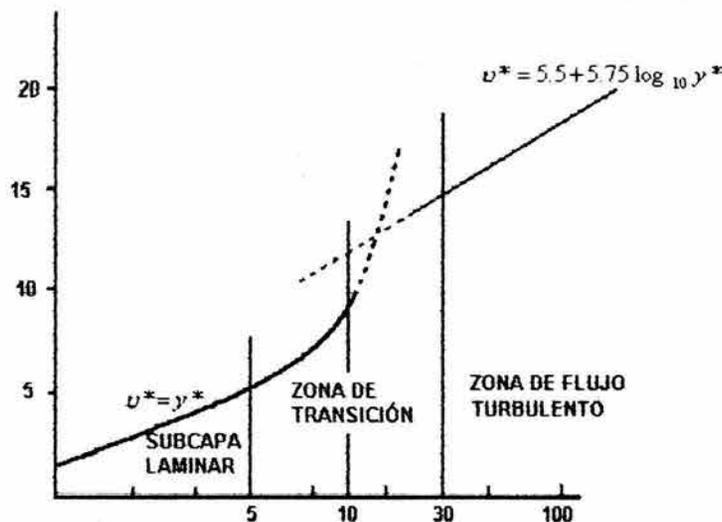


FIGURA 2.24. Representación gráfica de las tres regiones formadas a partir del perfil universal de velocidad.

2.4.3.5. Análisis Adimensional del Flujo Turbulento.

De acuerdo a la teoría de semejanza, cualquier fenómeno físico puede ser representado en la forma de una relación entre números adimensionales.

Actualmente el análisis mediante números adimensionales, es un método utilizado para el procesamiento de los datos experimentales obtenidos bajo condiciones de flujo turbulento y poder describir los procesos de transferencia de masa que ocurren en el sistema en estudio¹⁹¹.

Estos números adimensionales son un grupo de variables que pueden ser consideradas como representativas de ciertas características del fluido. Entre los números adimensionales más utilizados en el estudio de los fenómenos de corrosión bajo condiciones de flujo se tiene^{192,193}:

a). Numero de Reynolds, Re

El número de Reynolds fue definido en la sección 2.4.1.3.

b). Número de Schmidt, Sc.

El número de Schmidt define las propiedades de transporte de masa del fluido. Para una especie *i*.

$$Sc_i = \frac{v}{D_i} \quad (144)$$

Donde: D_i es el coeficiente de difusión de la especie *i* en el fluido.

c). Número de Sherwood, Sh

Este número está asociado con el coeficiente de transferencia de masa (k) y es utilizado para describir los procesos de transferencia de masa de una especie, en un proceso hidrodinámico.

$$Sh_i = \frac{k_i l}{D_i} \quad (145)$$

En el caso de un proceso de transferencia de masa influenciado por la difusión de una especie *i*, la densidad de corriente límite (i_{lim}) y el coeficiente de transferencia de masa pueden ser correlacionados de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_{b,i}} \quad (146)$$

Donde. n son los electrones intercambiados en el proceso, F es la constante de Faraday y $C_{b,i}$ es la concentración de la especie *i* en el seno de la solución

Sustituyendo la ecuación 146 en la ecuación 145, se tiene que:

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i} l}{nFD_i C_i} \quad (147)$$

d). Numero de Stanton, St

El número St esta asociado con el coeficiente de transferencia de masa y es dependiente de la velocidad, y es más comúnmente utilizado en los procesos de convección forzada.

$$St = \frac{k_i}{v} \quad (148)$$

Correlación de números adimensionales en flujo turbulento.

En el análisis de la transferencia de masa bajo condiciones de flujo turbulento, los números adimensionales pueden ser correlacionados con la siguiente expresión¹⁹⁴

$$Sh = (Constante) Re^x Sc^y \quad (149)$$

Donde: La, x, y, y la constante, son obtenidos experimentalmente, pero generalmente x oscila entre 0.3 y 1, y el valor de y, generalmente es de 0.3.

2.4.4. Efecto del flujo en la corrosión.

Un proceso de corrosión puede ser influenciado por el movimiento relativo entre el metal y el ambiente corrosivo. Este movimiento puede incrementar la transferencia de calor y de masa produciendo un incremento en la velocidad de corrosión (V_{corr}).

Es importante mencionar también que en el caso de que el fluido presente partículas sólidas, el movimiento del fluido y por consiguiente de las partículas sólidas suspendidas, provocaran la remoción de películas de productos de corrosión y aumentarán la el desgaste y/o erosión de la superficie del metal, lo cual también incrementará la V_{corr} .

La influencia del flujo sobre la corrosión de estructuras metálicas es muy compleja, pero ha sido muy estudiada, principalmente en la industria petrolera¹⁹⁴⁻¹⁹⁷ donde el efecto de flujo y gases disueltos (principalmente H_2S y el CO_2) en agua son de gran importancia.

El tipo de flujo más común en procesos industriales es el flujo turbulento, sin embargo, actualmente pocos estudios han sido elaborados con estas condiciones. La necesidad de describir el fenómeno de corrosión de metales bajo condiciones de flujo turbulento, ha llevado a muchos investigadores a desarrollar sistemas hidrodinámicos, los cuales han tenido diferente grado de aceptación y éxito¹⁹⁸.

Entre estos sistemas hidrodinámicos se puede mencionar al Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR), los segmentos de tuberías, Segmentos de tuberías concéntricas, y el circuito cerrado o Loops, los cuales han sido importantes en el estudio, mejoramiento y comprensión de los procesos corrosivos que se desarrollan bajo condiciones de flujo turbulento^{193,198-204}.

2.4.5. Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR)

El uso del ECR como un sistema de evaluación hidrodinámico ha tenido gran aceptación en el estudio de los fenómenos de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento^{205,206}.

Esta aceptación, es debido a sus características, entre las cuales se pueden mencionar^{192,207}:

1. Propiedades de transferencia de masa definidos.
2. Opera principalmente bajo condiciones de flujo.
3. La cantidad de medio corrosivo utilizado en las evaluaciones de corrosión es pequeña.
4. Es relativamente fácil construirlo y operarlo.

Se ha encontrado que para un ECR ubicado dentro de una celda concéntrica, la transición entre flujo laminar y flujo turbulento ocurre a bajas velocidades de rotación. Esta transición ocurre a un número de Reynolds de 200 aproximadamente^{194,197}, este número de Reynolds es equivalente a una velocidad periférica de 0.002 m/s (≈ 38 rpm) para un cilindro de 0.01 m de diámetro inmerso en un fluido de $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (por ejemplo agua pura).

Cuando el ECR inmerso en un fluido, rota a muy bajas velocidades de rotación, el fluido se mueve en círculos concéntricos alrededor del cilindro (flujo laminar) y a medida que la velocidad de rotación incrementa, el patrón de flujo se rompe y patrones de flujo celular conocidos como "vórtices de Taylor, aparecen; en este momento el sistema se encuentra bajo condiciones de flujo turbulento. Estos vórtices (o eddies) intensifican la transferencia de masa, calor y momento del ECR.

Gabe y Walsh en 1983²⁰⁷ publicaron algunas características del ECR, las cuales se mencionan en la tabla 2.6

TABLA 2.6.. Características cuantitativas del ECR

CARACTERÍSTICA	ECR
Número de Reynolds Crítico, Re_{crit}	200
Dimensión Crítica, x (o l)	Diámetro
Factor de Fricción $f/2$, para Flujo Turbulento	$0.079Re^{-0.3}$
Correlación de Transferencia de Masa en Flujo Turbulento	$Sh = 0.079Re^{0.7} Sc^{0.356}$
Régimen de Flujo	Turbulento

A pesar de la aceptación que ha tenido el uso del ECR en la evaluación de sistemas bajo condiciones de flujo turbulento, algunos investigadores²⁰⁸ han cuestionado sus resultados, debido a las diferencias encontradas entre el valor de la velocidad de corrosión obtenida en electrodos ubicados en tuberías con flujo turbulento y los obtenidos mediante el ECR. Las razones para estas diferencias no están aún bien comprendidas, sin embargo, especialistas en la materia están tratando de dar explicación a esta aparente diferencia^{209,210}.

Uno de los objetivos de usar en el laboratorio sistemas hidrodinámicos en evaluaciones de corrosión, es el proporcionar una serie de criterios que ayuden a dar explicación del fenómeno de corrosión que sucede bajo condiciones reales. Para conseguir esto, se puede comparar el esfuerzo de corte de la pared (τ_w) obtenido en situaciones reales y un sistema hidrodinámico. Ya que se considera que cuando en dos sistemas hidrodinámicos se obtienen el mismo valor de τ_w en un mismo régimen de flujo (turbulento o laminar), la velocidad de flujo próxima a la superficie y la transferencia de masa son semejantes²⁰³.

2.4.5.1. Expresiones de transferencia de masa para el electrodo cilíndrico rotatorio, ECR.

ECR es una herramienta útil en el análisis de los procesos de transferencia de masa, de los efectos superficiales de películas de productos de corrosión, fenómenos de inhibición, etc.²¹¹⁻²¹³.

En 1954, Eisenberg²¹⁴ y sus colaboradores estudiaron las velocidades de transferencia de masa de electrodos rotatorios de níquel usando el sistema Ferri-Ferrocianuro en una solución alcalina (solución de hidróxido de sodio saturada).

Estos investigadores basándose en la reacción de oxido-reducción de los iones $Fe(CN)_6^{-3} / Fe(CN)_6^{-4}$ determinaron la relación entre la densidad de corriente límite de una especie electroactiva i , en solución ($i_{lim,i}$), y la velocidad periférica del electrodo cilíndrico rotatorio (U_{ECR}). La relación encontrada es representada por la siguiente expresión²¹⁴:

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (150)$$

Donde. n , es el número de electrones intercambiados; F es la constante de Faraday; $C_{b,i}$ es la concentración de la especie i en el seno de la solución; d_{ECR} es el diámetro de ECR, ν es la viscosidad cinemática; D_i es el coeficiente de difusión de la especie i ; U_{ECR} es la velocidad periférica del ECR expresada en m/s.

La ecuación 150 predice una relación lineal entre la $i_{lim,i}$ medida y la velocidad del electrodo elevada a la potencia 0.7, a una temperatura constante²¹:

$$i_{lim,i} = A U_{ECR}^{0.7} \quad (151)$$

Donde :

$$A = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i \quad (152)$$

los estudios de análisis de flujo con el ECR indican que la longitud característica l , utilizada en los cálculos de los números adimensionales Re y Sh , es igual al diámetro del electrodo (d_{ECR}). Entonces la ecuación 150 puede ser expresada en términos de números adimensionales:

$$Sh_{i,ECR} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc_i^{0.356} \quad (153)$$

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y EQUIPO

En el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los siguientes equipos y materiales:

3.1.1. Equipos.

- Sistema de Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR), marca Perking-Elmer EG& G modelo 636
- Potenciostato - Galvanostato marca Solartron modelo SI 1280B
- Potenciostato Solartron modelo SI 1287B y analizador de respuesta de frecuencia Solartron modelo 1250.
- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5900LV.
- Difractómetro de Rayos X, SIEMENS D5000.
- Oxímetro Digital Marca YSI Modelo 58.
- Kit para Análisis Potenciométricos.
- pHmetro Marca Corning modelo 430
- Parrilla con control de temperatura marca Dataplate, modelo 330C

3.1.2. Materiales.

- Electrodo
 - Electrodo de trabajo. Muestras cilíndricas de acero API X52²¹⁵ (figura 3.1)
 - Electrodo de referencia. Electrodo saturado de calomel (SCE)
 - Electrodo Auxiliar. Electrodo de grafito (CE)
- Celda Electroquímica de cristal Pyrex.
- Material de vidrio diverso: Vasos de precipitado, Matraces, pipetas, etc.
- Termómetros.

3.1.3. Medios de Prueba.

- a) Salmuera 3.5% NaCl. Se utilizó agua bidestilada para hacer la solución.
- b) Salmuera NACE de especificación 1D 196²¹⁶. Se utilizó agua bidestilada para hacer la solución. Los reactivos de la salmuera son:
 - NaCl
 - CaCl
 - MgCl

Ambas salmueras fueron desaereadas mediante burbujeo de N₂ gas (99.99 %mol), posteriormente saturadas con H₂S (99.99% mol). Todo el proceso se realizó a una presión de 0.7 bar (Presión Atmosférica del Distrito Federal).

3.1.4. Temperaturas de Prueba.

- a) 20 °C
- b) 60 °C

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO API X52

3.2.1. Evaluaciones Electroquímicas

Todas las muestras (o electrodos de trabajo) usadas fueron obtenidas de una sección de tubo de acero al carbono API X52. Estas muestras fueron maquinadas en forma de cilindro presentando un área total de 5.68 cm² para condiciones estáticas (0 r.p.m.) y para condiciones de flujo (100, 1000, 3000, 5000, 7000 r.p.m.) el área total expuesta del cilindro fue de 3.4 cm² (ver figura 3.1).

Todas las muestras fueron pulidas con papel abrasivo (SiC) números 200, 400 y 600. Una vez pulidas las muestras, fueron lavadas con agua corriente y jabón, posteriormente fueron enjuagadas con agua bidestilada y desengrasada con acetona y por último fueron colocadas en un desecador.

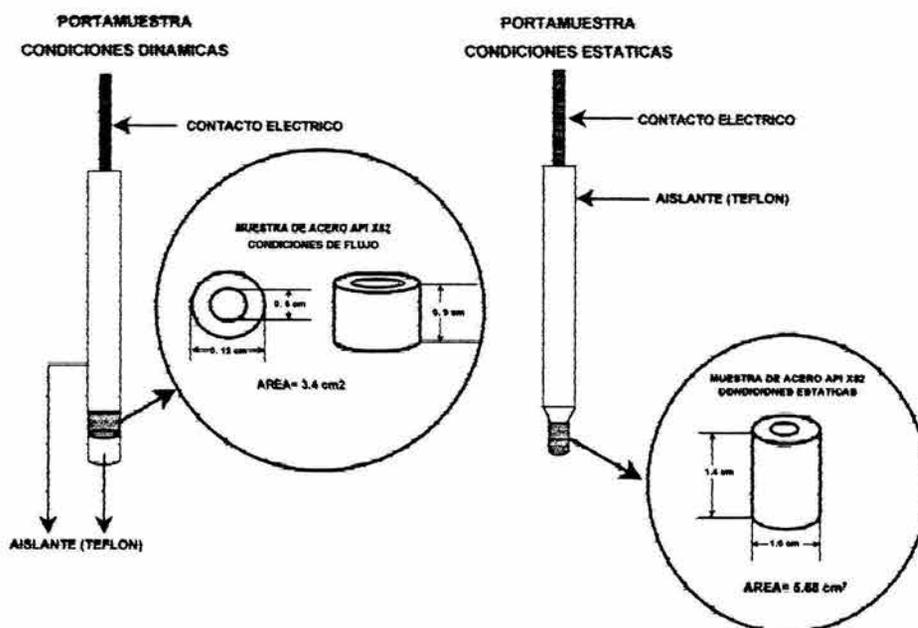


FIGURA 3.1. Electrodo de trabajo de acero API X52 para condiciones de flujo turbulento y condiciones estáticas.

3.2.2. Análisis Superficial

Al finalizar las mediciones electroquímicas de E_{corr} , R_p y EIE, a las muestras de trabajo se les realizó una limpieza mecánica, posteriormente se les realizó una limpieza química con ácido inhibido (de acuerdo a la norma ASTM, designación: G1-90²¹⁷), se limpiaron con ultrasonido, se desgrasaron con acetona y finalmente se colocaron en un desecador para su posterior análisis superficial con microscopía electrónica de barrido.

Para el análisis superficial de la capa formada en la superficie del electrodo de trabajo mediante rayos X (EDX) y Microscopía Electrónica de Barrido, se utilizaron muestras obtenidas de las mediciones electroquímicas sin realizarles ningún tratamiento previo.

3.3. Seguridad y Manejo del Ácido Sulfhídrico, H₂S.

Debido a las características venenosas del H₂S (ver apéndice B), fue necesario extremar precauciones para eliminar cualquier riesgo de contacto con este ácido, al momento de trabajar con él.

Todos los experimentos fueron desarrollados en ambientes que contenían H₂S, por tal razón, se realizaron dentro de una campana extractora de aire: Además, se utilizaron dos trampas químicas: Solución de Sulfato Ferroso 1M y Solución de Hidróxido de Sodio al 10%²¹⁸, para eliminar en su totalidad el gas que no se haya podido disolver en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% (ver figura 3.2).

Cualquier excedente del H₂S que no se haya podido disolver en las trampas químicas, fue eliminado por medio de la campana de extracción.

3.4. Preparación de soluciones Electrolíticas o de trabajo

En el desarrollo del presente trabajo se utilizaron dos soluciones, la salmuera NACE y la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%. Previo a cada experimento, estas dos salmueras fueron burbujeadas con nitrógeno químicamente puro (99.99% mol) durante 20 minutos para eliminar el oxígeno. Posteriormente se burbujeo H₂S (99.99%mol) durante 20 minutos a flujo constante, esto para saturar las salmueras.

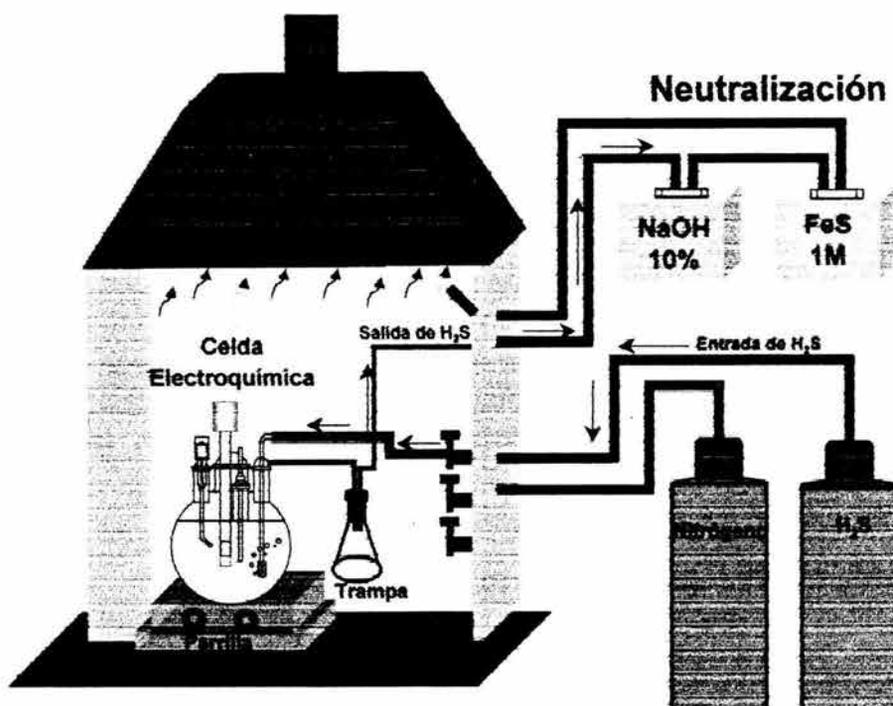


Figura 3.2. Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado en el desarrollo de las mediciones electroquímicas y análisis químico del medio electrolítico.

3.5. Curvas de saturación del H₂S y Determinación de la Concentración de Oxígeno Disuelto.

3.5.1. Curva de saturación del ácido sulfhídrico (H₂S) en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.

Para la elaboración de la curva de saturación, primero se colocaron 800 ml de salmuera en una celda electroquímica, posteriormente se les burbujeó nitrógeno gas (99.99% mol) durante un lapso de tiempo de 20 minutos para eliminar el oxígeno. Finalmente se burbujeó H₂S a las salmueras, tomándose una alícuota de 20 ml a los 2, 4, 6, 10, 20 y 30 minutos para determinarle su concentración de H₂S mediante el método: **Adaptación ANSI/ ASTM 2385-66**²¹⁹. Las curvas de saturación de H₂S se realizaron para las dos salmueras, NaCl al 3.5% y NACE a 20° y 60°C.

3.5.2. Curva de saturación del pH en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.

Para obtener la curva de saturación de H₂S en las dos salmueras mediante pH, se realizó el mismo procedimiento que en la sección 3.5.1. (Curva de saturación del H₂S), solo que al final, a la alícuota de 20 ml se le determinó el pH.

3.5.3. Determinación del oxígeno disuelto en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S.

La determinación de la concentración de oxígeno (O₂) disuelto en las salmueras saturadas con H₂S, se realizó con el oxímetro digital Marca YSI Modelo 58. Primero se colocaron 800 ml de salmuera en una celda electroquímica, posteriormente se les burbujó nitrógeno gas (99.99% mol) durante un lapso de tiempo de 20 minutos. En este lapso de tiempo se realizó la medición de la concentración de O₂ disuelto, cada 3 minutos. Inmediatamente después se burbujó H₂S a la salmuera hasta saturación. En este último paso también se realizó la medición de la concentración O₂ disuelto cada 4 minutos.

3.6. Mediciones Electroquímicas

En todos los experimentos se utilizó una celda electroquímica de vidrio que contenía varias entradas correspondientes a: el difusor de gas, mediante el cual se inyectaba H₂S y/o nitrógeno gas, 2 electrodos auxiliares, 1 electrodo de referencia, 1 electrodos de trabajo y un controlador de temperatura de la parrilla eléctrica (ver figura 3.3 y 3.4).

Se utilizaron dos electrodos auxiliares con el fin de obtener una mejor distribución de la corriente. Además, se utilizó un capilar de Luggin con el propósito de disminuir la caída óhmica. Este capilar fue colocado lo más cerca del electrodo de trabajo (alrededor de 3-5 mm).

Las condiciones hidrodinámicas estuvieron controladas por el electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Se utilizaron velocidades de rotación de 1000, 3000, 5000, 7000 r.p.m. También se trabajó bajo condiciones estáticas (0 rpm).

Los vortex que se formaban al utilizar el electrodo cilíndrico rotatorio a velocidades de 3000, 5000 y 7000 r.p.m. se disminuyeron con los electrodos auxiliares y de referencia, los cuales quedaban inmersos en la salmuera a la altura de la muestra cilíndrica de trabajo, ver figura 3.3.

Los parámetros electroquímicos fueron medidos utilizando el potencióstato/galvanostato marca solartron modelo SI 1280B. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron: medición del potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización (R_p), espectroscopía de impedancia electroquímica o impedancia faradaica (EIE), ruido electroquímico (RE) y curvas de polarización (CP).

Para el almacenamiento y análisis de datos se utilizó una computadora personal. En la transferencia de datos del potencióstato a la computadora se utilizó una tarjeta IEEE488/GPIB bus.

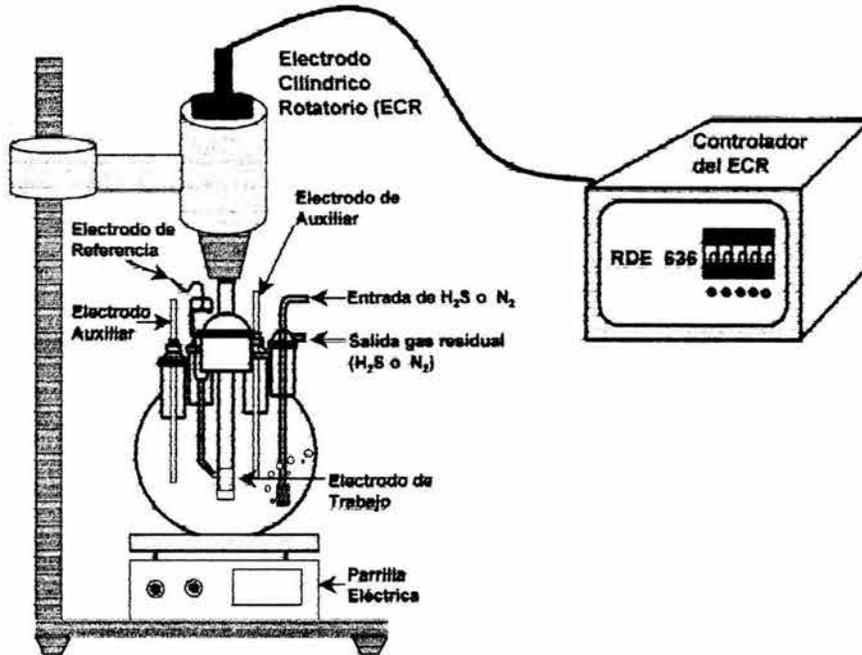


FIGURA 3.3. Arreglo experimental utilizado en mediciones electroquímicas bajo condiciones de flujo.

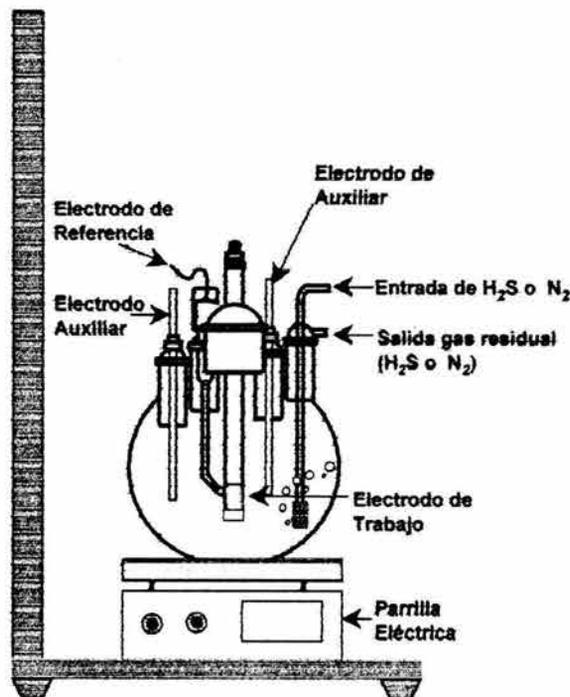


FIGURA 3.4. Arreglo experimental utilizado en mediciones electroquímicas bajo condiciones estáticas.

3.6.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}).

El potencial de corrosión fue medido antes de cada experimento de polarización lineal (R_p) durante un lapso de tiempo de 10 minutos, utilizando el potenciostato / galvanostato marca Solartron modelo SI 1280B.

Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo saturado de calomel (ESC), dos electrodos auxiliares de grafito unidos eléctricamente (cortocircuitados) y un electrodo de trabajo de acero al carbono API X52 (ver figura 3.5). Las lecturas fueron tomadas primeramente cada 20 minutos durante las 2 primeras horas y después cada 2 h. El tiempo total de exposición de la muestra en las salmueras fue de 24 h

3.6.2. Medición de la resistencia a la polarización, R_p .

El equipo utilizado fue un potenciostato / galvanostato marca solartron modelo SI-1280B. Para el análisis de datos se utilizó el software: Corrview v.1.5c. La figura 3.5 muestra un esquema del equipo utilizado en esta medición.

Se utilizó el método potenciodinámico para la obtención de la relación potencial (E) densidad de corriente (i), teniendo un intervalo de sobrepotencial de ± 0.015 V con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo saturado de calomel (ESC), dos electrodos auxiliares de grafito unidos eléctricamente (cortocircuitados) y un electrodo de trabajo de acero al carbono API X52. Las lecturas fueron tomadas primeramente cada 20 minutos durante las 2 primeras horas y después cada 2 h. El tiempo total de exposición de la muestra en las salmueras fue de 24 h

3.6.3. Medición de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), Impedancia

Se utilizó el potenciostato / galvanostato marca solartron modelo SI 1280B. Para realizar la impedancia, se mantuvo un control del potencial (E) y se registró la variación de la densidad de corriente (i). La amplitud de la señal fue de ± 0.010 V con respecto al E_{corr} y el rango de frecuencia fue de 10kHz a 0.01Hz. Se registraron 5 puntos por década de frecuencia.

Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo saturado de calomel (ESC), dos electrodos auxiliares de grafito unidos eléctricamente (cortocircuitados) y un electrodo de trabajo de acero al carbono API X52. Para el análisis de datos se utilizó el software Zview v 2.1. En la figura 3.5 se puede observar la representación esquemática del diagrama experimental de la medición de la EIE.

Las lecturas fueron tomadas primeramente cada 20 minutos durante las 2 primeras horas y después cada 2 h. El tiempo total de exposición de la muestra en las salmueras fue de 24 h

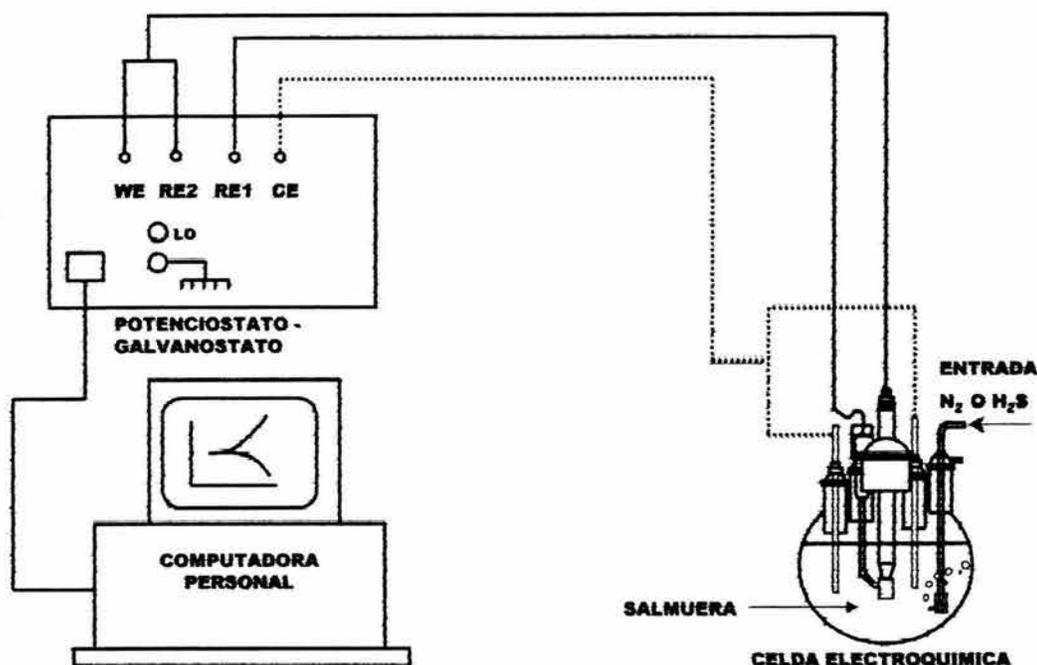


FIGURA 3.5. Arreglo experimental de la medición del potencial de corrosión, resistencia a la polarización lineal, impedancia faradaica y curvas de polarización. Donde WE = electrodo de trabajo, RE2= electrodo de referencia 2 (cortocircuitado con WE), RE1= electrodo de referencia (calomel), CE = electrodo auxiliar (grafito).

3.6.4. Curvas de polarización

El equipo utilizado fue un potencióstato / galvanostato marca solartron modelo SI 1280B Para el análisis de datos se utilizó el software: Corrview v.1.5c.

Se utilizó el método potenciodinámico para la obtención de la relación potencial (E) densidad de corriente (i), con un rango de sobrepotencial de ± 0.5 V con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo saturado de calomel (ESC), dos electrodos auxiliares de grafito unidos eléctricamente (cortocircuitados) y un electrodo de trabajo de acero al carbono API X52.

Las curvas anódicas y catódicas se realizaron por separado. Para cada curva (anódica o catódica) se utilizó solución electrolítica nueva y muestras de acero API X52 recién preparadas.

Las velocidades de rotación fueron: 0, 100, 1000, 3000, 5000, 7000 rpm. El arreglo experimental es igual al presentado en la figura 3.5.

3.6.5. Medición de Ruido Electroquímico (RE)

Se utilizó un potencióstato / galvanostato marca solartron modelo SI 1280B. Para el análisis de datos se empleó el software ENAnalyse.

Se realizaron las mediciones electroquímicas utilizando tres electrodos de trabajo nominalmente idénticos (en su manufactura y preparación). El arreglo experimental se presenta en la figura 3.6.

Las mediciones de RE fueron realizadas a un tiempo cero o inicio del experimento, a las 12 h y 24 h de exposición de la muestra al medio corrosivo. Los datos de i y E se tomaron simultáneamente cada segundo y el número de muestras por medición fue de 1040.

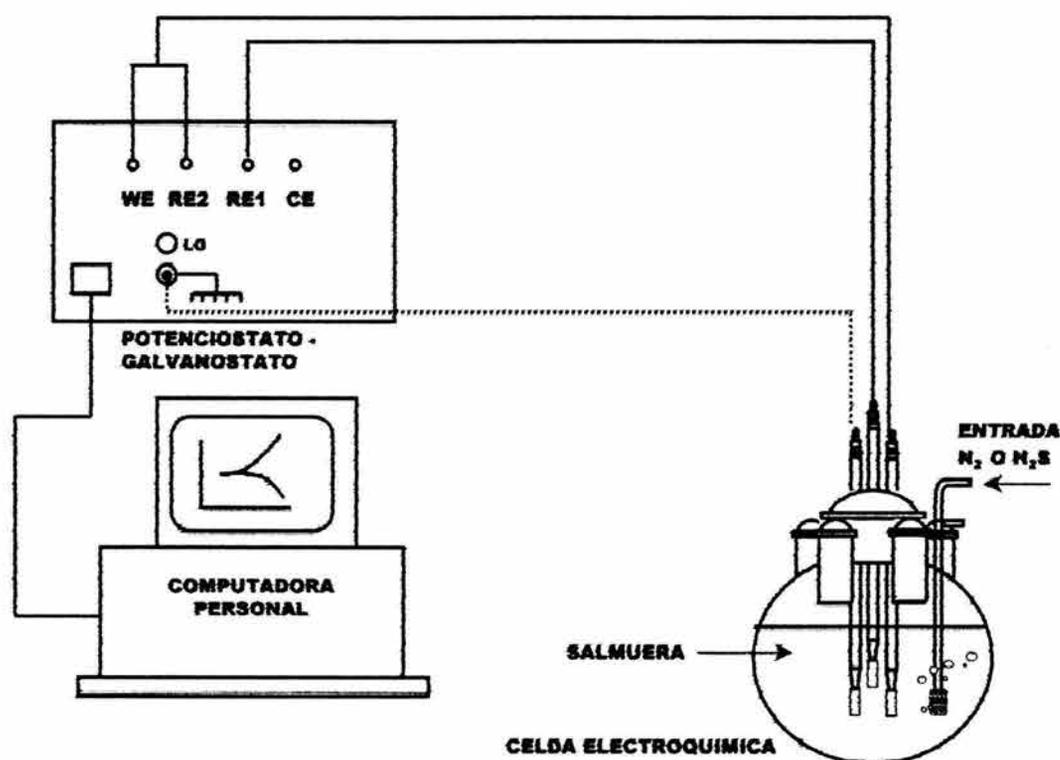


FIGURA 3.6. Arreglo experimental de la medición del ruido electroquímico, usando 3 electrodos de trabajo nominalmente idénticos. WE = electrodo de trabajo, RE2= electrodo de referencia 2 (cortocircuitado con WE), RE1= Electrodo de Referencia. El tercer electrodo de trabajo se conectó a la tierra del equipo.

3.7. Método Gravimétrico (Pérdida de Peso).

Las muestras de acero fueron puestas a peso constante y se les tomó el peso inicial, posteriormente se expusieron a las salmueras saturadas con H₂S durante un tiempo de 5 días. Al término de este tiempo, las muestras fueron lavadas y se les eliminaron los productos de corrosión de acuerdo con la norma ASTM designación G1-90¹⁷¹, finalmente se colocaron otra vez a peso constante y una vez obtenido esto, se obtuvo el peso final de las muestras.

3.8. Cálculo de la Velocidad de Corrosión, (V_{corr})

La velocidad de corrosión (V_{corr}) para todas las técnicas electroquímicas se obtuvo en mm/año (milímetros por año). Para obtener esta V_{corr} primero se obtuvo la corriente de corrosión (i_{corr}) de acuerdo a la ecuación 54:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

Donde:

B = la constante de Stern y Geary, la cual se obtuvo con las pendientes anódicas y catódicas de las Curvas Polarización.

R_p = la resistencia a la polarización. Este valor se obtuvo experimentalmente mediante las técnicas EIE, R_p y RE.

Para el caso del método de pérdida de peso, se obtuvo la velocidad de corrosión peso en unidades de penetración a partir de la siguiente expresión¹:

$$V_{\text{corr}} (\text{mpy}) = \frac{534 W}{\rho A t} \quad (154)$$

Donde:

W = Pérdida de peso

A = Área del espécimen

t = Tiempo de exposición

La velocidad de corrosión obtenida estaba expresada en milésimas de pulgada por año (mpy). Se utilizó la siguiente equivalencia para obtener los resultados de V_{corr} en milímetros por año (mm/año): 1mpy=0.0254 mm/año.

CAPITULO 4. CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO CILÍNDRICO ROTATORIO, ECR

Se utilizó el sistema de electrodo cilíndrico rotatorio (ECR), marca Perking-Elmer EG& G modelo 636. La calibración del ECR, se realizó tomando como base los trabajos de Eisenberg, Tobias y Wilke²¹⁴.

4.1. Desarrollo Experimental.

4.1.1. Arreglo experimental

La calibración se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos. Los electrodos utilizados fueron: electrodo cilíndrico rotatorio de acero API X52, electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel) y electrodo auxiliar (electrodo de grafito). El arreglo experimental es igual al descrito en la sección 3.6. Mediciones electroquímicas.

Las velocidades de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio fueron: 100, 1000, 2000, 3000 y 5000 rpm.

4.1.2. Preparación del electrodo de trabajo y de la solución electrolítica

Los electrodos de trabajo fueron preparados, tal como se describe en la sección 3.2.1. Evaluaciones electroquímicas. Toda la experimentación se realizó a una presión de 0.7 bar (presión atmosférica de la ciudad de México) y a una temperatura de 20°C.

Como solución electrolítica o solución de trabajo, se utilizó la salmuera NaCl al 3.5% saturada de CO₂. En la preparación de esta solución, primeramente se eliminó el oxígeno de la salmuera burbujeando nitrógeno gas (99.99% mol) durante 20 minutos dentro de la salmuera. Posteriormente se burbujeo CO₂ durante 5 hrs para saturar la salmuera²¹.

4.2. Evaluaciones electroquímicas.

El equipo utilizado en las evaluaciones electroquímicas fue un potenciostato / galvanostato marca solartron modelo SI 1280B. Para el análisis de datos se utilizó el software Corrware v. 2.2.

Primeramente se determinaron las curvas de polarización catódicas (CPC) utilizando el método potenciodinámico para la obtención de la relación potencial (E) densidad de corriente (i), teniendo un intervalo de sobrepotencial de + 0.005 V a -0.500 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . La velocidad de barrido fue de 1 mV/s. Para cada CPC se utilizó solución electrolítica nueva y muestras de acero API X52 recién preparadas.

Para cada velocidad de rotación se realizó una curva de polarización catódica, y a partir de estas curvas catódicas (ver figura 4.1) se obtuvieron las densidades de corriente límite experimental ($i_{lim,exp}$). Estas $i_{lim,exp}$ se determinaron a un potencial de -0.3 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} , para cada velocidad de rotación del ECR.

La tabla 4.1, muestra las diferentes $i_{lim,exp}$ obtenidas a partir de las curvas catódicas de polarización.

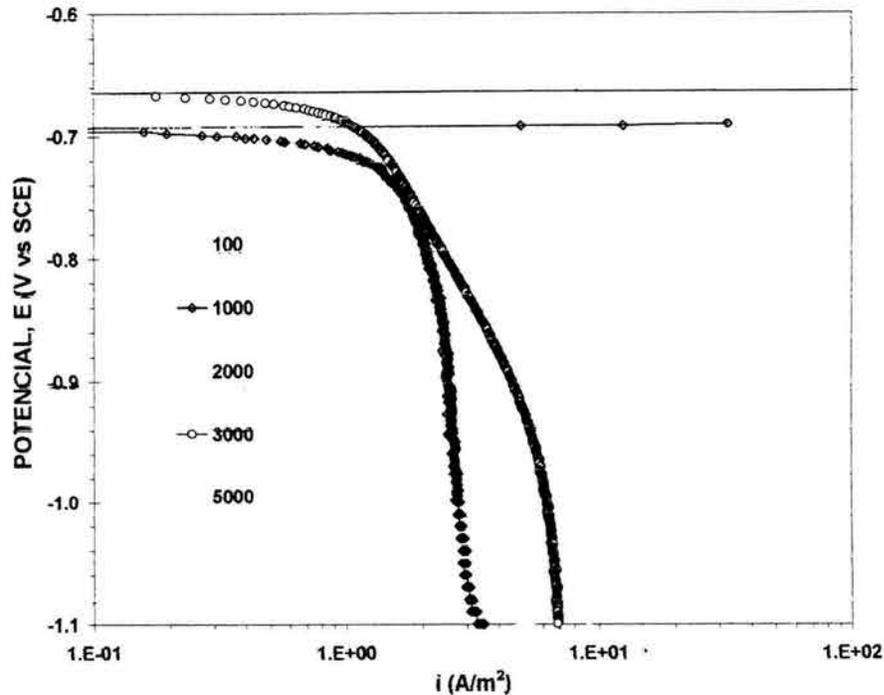


FIGURA 4.1. Curvas de polarización catódicas en función de la velocidad de rotación de un ECR de acero API X52, inmerso en salmuera al 3.5% de NaCl saturada con CO_2 a 20° C y 0.7 bar.

TABLA 4.1.- Densidades de corriente límite experimental, obtenidas a diferentes velocidades de rotación del ECR, a un potencial de -0.3 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} .

Velocidad de rotación (rpm.)	Velocidad periférica (m/s)	$i_{lim,exp}$ (A/m ²)
100	0.0628	2.01
1000	0.6280	2.89
2000	1.2560	4.54
3000	1.8840	6.71
5000	3.1400	8.69

Una vez obtenidas las $i_{lim,exp}$, se procedió a determinar en forma teórica las densidades de corriente límite de difusión ($i_{lim D}$), de reacción ($i_{lim R}$) y total ($i_{lim T}$). Estas densidades de corriente límite, se calcularon mediante fórmulas que correlacionan la difusión de sustancias electroactivas con el fenómeno de la corrosión. La expresión deducida por Eisenberg (ecuación 150) fue utilizada para determinar en forma teórica las densidades de corriente límite para los iones H^+ :

$$i_{lim, H^+} = 0.0791 n F C_{H^+} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} v_{ECR}^{0.7}$$

Para determinar la corriente límite de reacción, se utilizó²¹:

$$i_{lim R} = n F C_{H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{-1}} \quad (155)$$

La figura 4.2, muestra las densidades de corriente límite calculadas, en función de diferentes velocidades periféricas (m/s) del ECR.

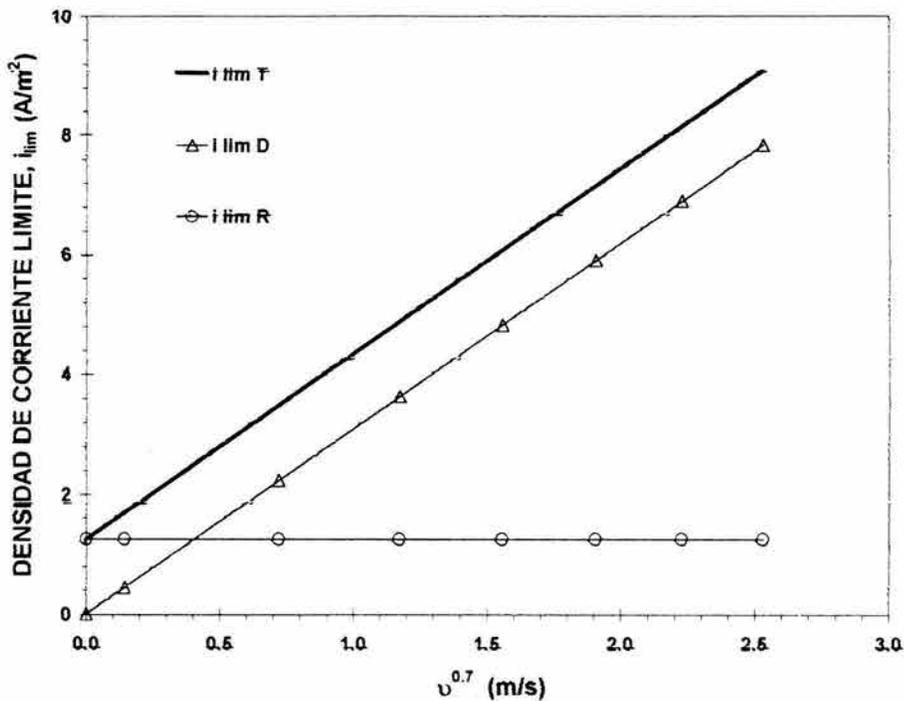


FIGURA 4.2. Corriente límite teórica total ($i_{lim T}$), de difusión ($i_{lim D}$) y de resistencia ($i_{lim R}$), en función de la velocidad periférica de un ECR de acero API X52, inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 20° C y 0.7 bar. Donde: $C_{H_2CO_3} = 0.0699 mol/m^3$, $D_{H_2CO_3} = 2.00 \times 10^{-9} m^2/mol$, $K_{-1} = 17.31 s^{-1}$, $C_{H^+} = 0.1072 mol/m^3$, $D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-9} m^2/mol$, $d_{ECR} = 1.21 \times 10^{-2} m$.

Finalmente, la expresión de Eisenberg postula una dependencia lineal de la densidad de corriente límite con respecto a la velocidad de rotación del ECR elevada a una potencia de 0.7.

La figura 4.3 muestra la dependencia lineal que los datos de $i_{lim,exp}$ tienen con respecto a la velocidad de rotación del ECR (expresada como velocidad periférica, v_{ECR}) elevada a la potencia 0.7

Es importante hacer notar la excelente correlación entre la densidad corriente límite total y la densidad de corriente límite experimental. Esta buena correlación, junto con la dependencia lineal de los valores de $i_{lim,exp}$ con respecto a la velocidad periférica elevada a la 0.7, indica el buen funcionamiento del ECR, por consiguiente se pudo concluir que el ECR se encontraba calibrado.

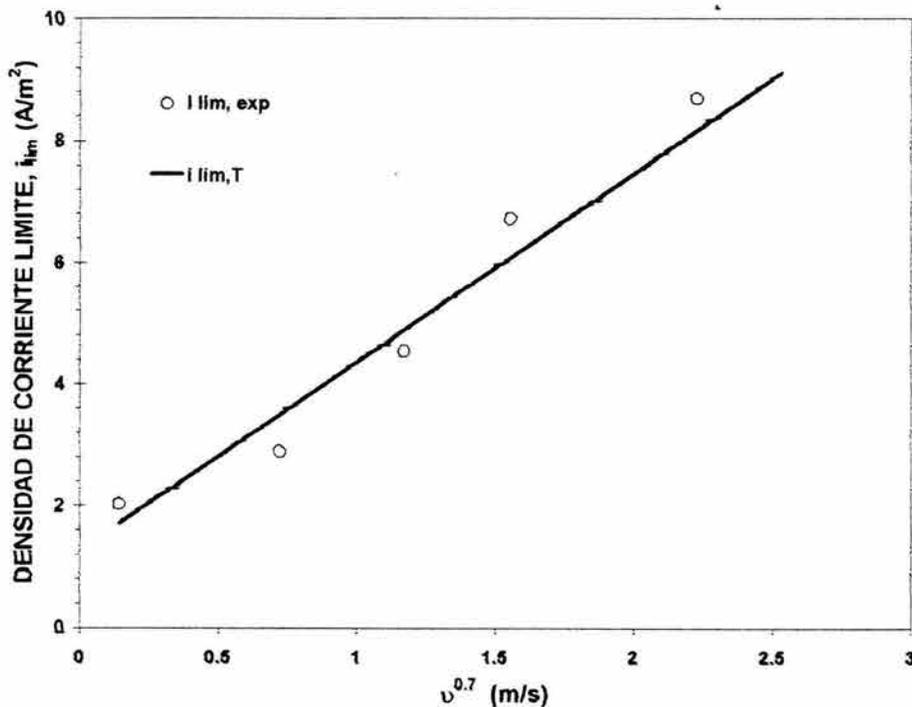


FIGURA 4.3. - Densidad de corriente límite total y experimental, en función de la velocidad periférica de un ECR de acero API X52, inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada CO_2 a $20^\circ C$ y 0.7 bar. Donde $C_{H^+} = 0.1072 \text{ mol/m}^3$, $D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{mol}$, $d_{ECR} = 1.21 \times 10^{-2} \text{ m}$.

CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE SATURACIÓN DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S) EN LAS SALMUERAS NACE Y NaCl AL 3.5%.**5.1. Curvas de Saturación del H₂S en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.**

Las curvas de saturación se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.5.1., del capítulo 3. Se realizaron las curvas de saturación del H₂S en las dos salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), a las dos temperaturas de prueba, 20°C Y 60°C. Esto, con la finalidad de saber el tiempo en el cual las salmueras alcanzaban la saturación con el H₂S y la concentración de saturación del H₂S.

La figura 5.1, muestra la variación de la concentración de H₂S (ppm) en función del tiempo, a una temperatura de 20°C. La salmuera NaCl al 3.5% alcanzó la saturación a una concentración de 1870 ppm, en un tiempo de 6 minutos; mientras que la salmuera NACE alcanzó la saturación a una concentración de 850 ppm en un tiempo de 10 minutos.

La figura 5.2, presenta también la variación de la concentración de H₂S (ppm) en función del tiempo, pero a una temperatura de 60°C. La salmuera NaCl al 3.5% alcanzó la saturación a una concentración de 1700 ppm, mientras que la salmuera NACE alcanzó la saturación a una concentración 850 ppm. Ambas salmueras alcanzaron la saturación en un tiempo de 6 minutos.

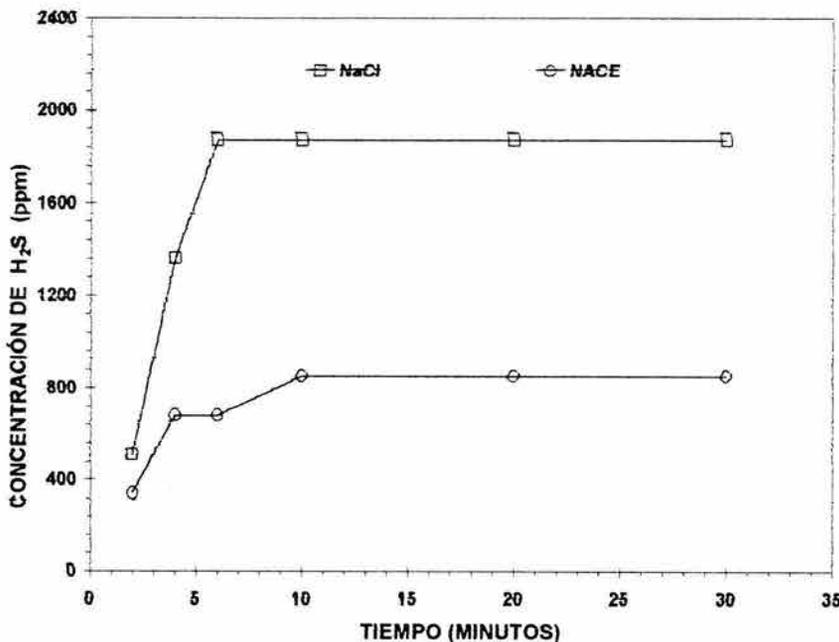


FIGURA 5.1. Variación de la concentración de H₂S en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% en función del tiempo de burbujeo del H₂S, 20° C, 0.7 bar.

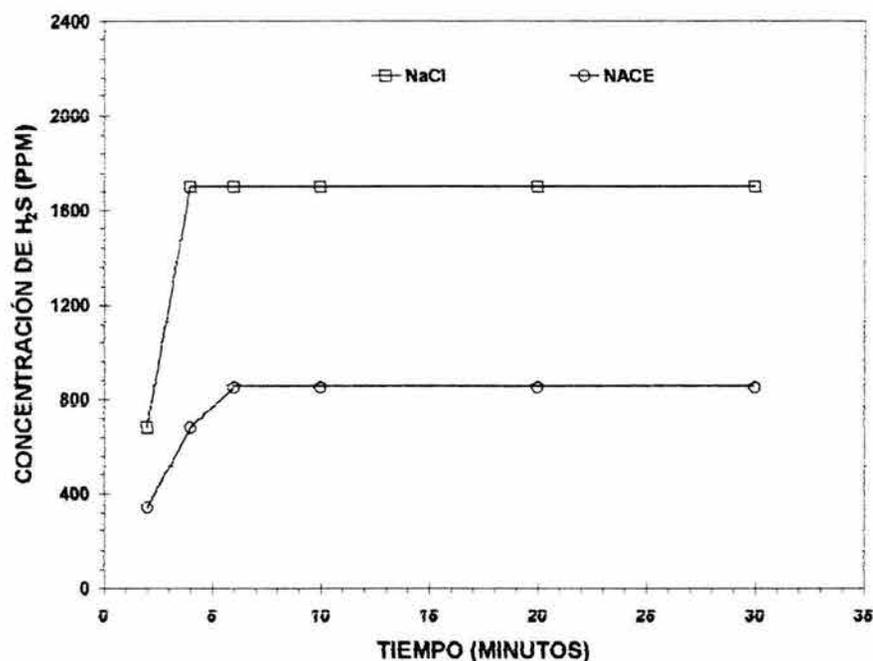


FIGURA 5.2. Variación de la concentración de H₂S en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% en función del tiempo de burbujeo del H₂S, 60° C, 0.7 bar.

Las figuras 5.3 y 5.4 muestran las curvas de saturación del H₂S, obtenidas mediante la medición del pH en función del tiempo. Las curvas de saturación de la figura 5.3, se realizaron a una temperatura de 20°C, mientras que las curvas de saturación de la figura 5.4 se llevaron a cabo a una temperatura de 60°C.

En la figura 5.3 se puede observar que la salmuera NACE, antes de que se burbujeara H₂S, presentó un pH de 6.5. una vez que se inició el burbujeo del H₂S dentro de la salmuera, el pH descendió hasta un valor estable de 4.2. Este pH de saturación se alcanzó en un tiempo de 8 minutos.

La salmuera NaCl al 3.5% presentó un comportamiento similar, inicialmente se obtuvo un pH 6.4, antes de que se burbujeara el H₂S, una vez que se inició el burbujeo del H₂S, el pH descendió hasta un valor estable de 4.1, en un tiempo de 8 minutos.

En la figura 5.4 se puede observar que la salmuera NACE, antes de que se burbujeara el H₂S, presentó un valor de pH de 6.6, una vez que se inició el burbujeo del gas, el pH descendió hasta un valor estable de 4.4. Mientras que el pH de la salmuera NaCl al 3.5%, antes de burbujear el H₂S, fue de 6.7 y una vez que se inició el burbujeo del H₂S, el pH descendió hasta un valor estable de 4.5. En ambas salmueras el pH de saturación se alcanzó a los 8 minutos.

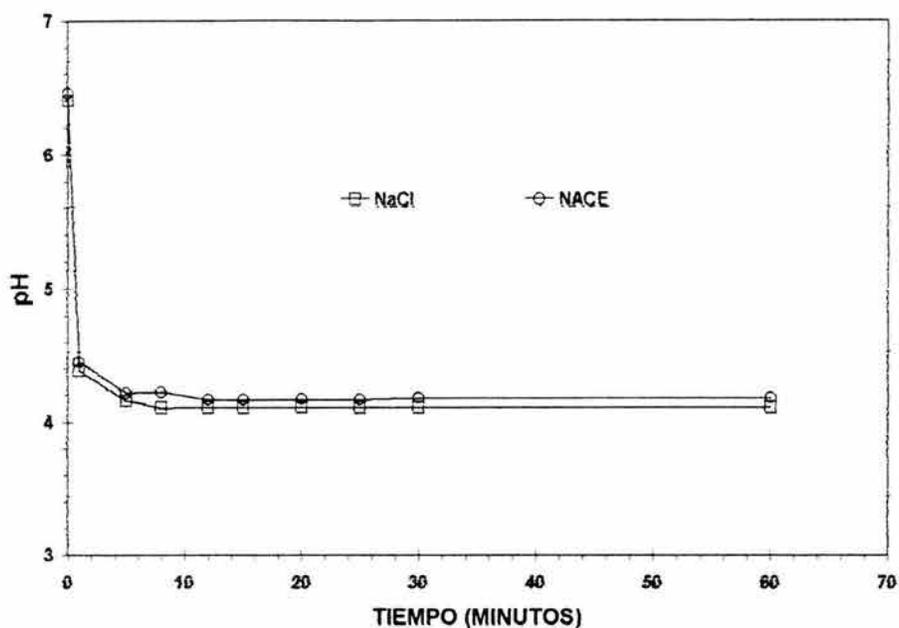


FIGURA 5.3. Variación del pH de las salmueras NACE y NaCl al 3.5% en función del tiempo de burbujeo de H₂S. 20° C, 0.7 bar.

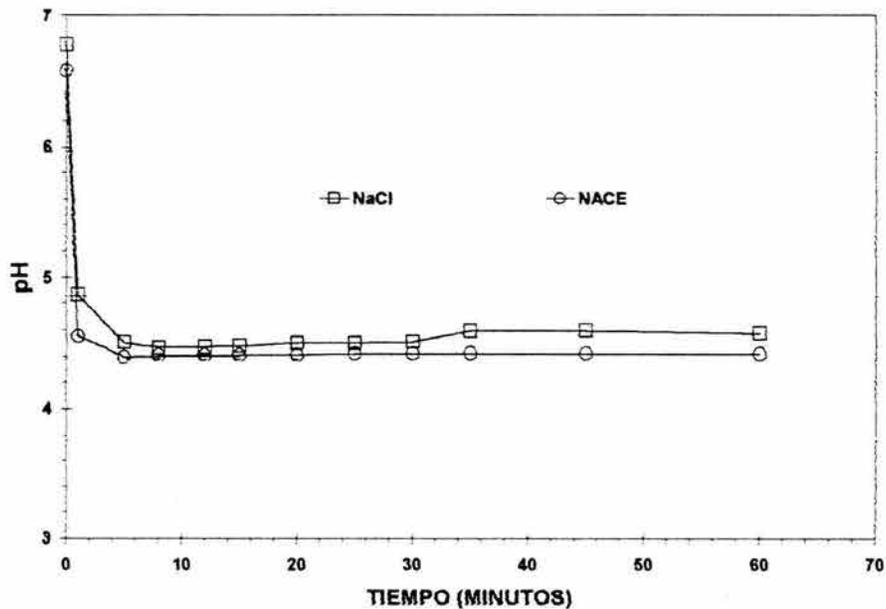


FIGURA 5.4. Variación del pH de las salmueras NACE y NaCl al 3.5% en función del tiempo de burbujeo del H₂S, 60° C, 0.7 bar.

En las figuras 5.5 y 5.6, se puede observar la variación de la concentración de H₂S en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% en función del pH, a 20°C y 60°C. En ambas salmueras y en ambas temperaturas, se puede observar claramente que a medida que el pH decrece, la concentración de H₂S incrementa.

Es importante hacer notar, que la concentración del oxígeno disuelto al terminar el burbujeo de H₂S dentro de las salmueras NACE y NaCl al 3.5%, fue menor a 0.01 mg/litro.

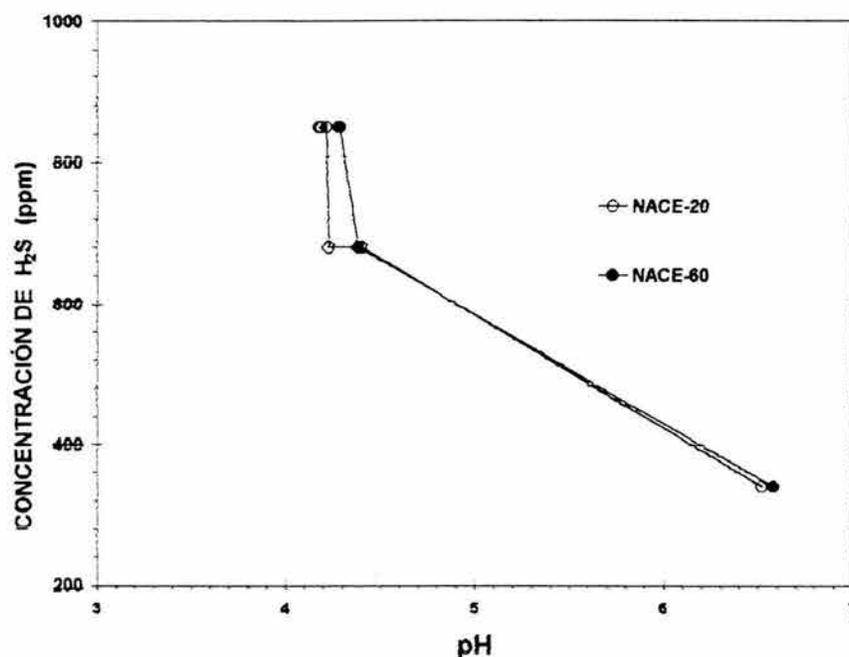


FIGURA 5.5. Variación de la concentración de H₂S en la salmuera NACE en función del pH. 20°C y 60°C, 0.7 bar.

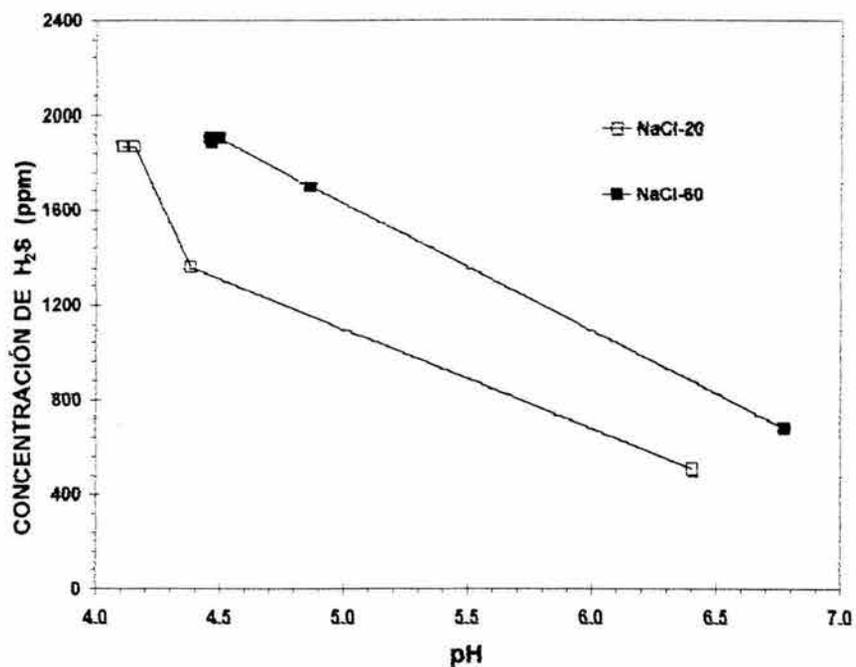


FIGURA 5.6. Variación de la concentración de H₂S en la salmuera NACE, en función del pH. 20°C y 60°C, 0.7 bar.

CAPITULO 6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p , EIE, CP, RE Y DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO A CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO, 20°C, 0.7 BAR,

6.1. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S bajo condiciones estáticas, 20°C y 0.7 bar.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron bajo condiciones estáticas. El pH saturación del H_2S en la salmuera NACE (pH_{NACE}) fue de 4.2 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NACE}$) de 850 ppm. El pH de saturación del H_2S en la salmuera NaCl al 3.5% (pH_{NaCl}) fue de 4.1 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NaCl}$) fue de 1870 ppm.

Se realizaron 3 experimentos independientes para las técnicas electroquímicas E_{corr} , R_p , EIE y curvas de polarización. En el caso de la técnica de RE y el método gravimétrico se realizaron 2 experimentos. Para fines prácticos, cada experimento realizado independientemente se mencionará como: prueba 1, prueba 2 y/o prueba 3. En la presentación de resultados a excepción de curvas de polarización, se muestra solo una prueba, las restantes se podrán observar en el apéndice D.

6.1.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

El primer paso realizado en la evaluación electroquímica, fue la medición del E_{corr} . La figura 6.1 muestra la variación del E_{corr} con respecto al tiempo de exposición de la muestra de acero en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S .

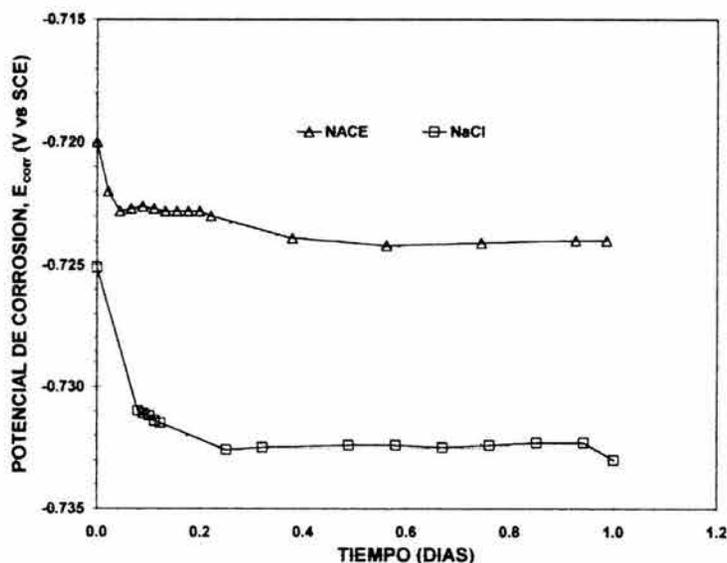


FIGURA 6.1. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE y NaCl al 3.5 saturadas de H_2S , condiciones estáticas, 20°C 0.7 bar, $pH_{NACE}= 4.2$, $[H_2S]_{NACE}= 850$ ppm, $pH_{NaCl}= 4.1$, $[H_2S]_{NaCl}= 1870$ ppm .

Comentarios.

El potencial de corrosión (E_{corr}) inicialmente es alto, pero a medida que transcurre el tiempo de exposición de la muestra en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), el E_{corr} disminuye hasta alcanzar un potencial estable.

6.1.2. Seguimiento de la resistencia a la polarización (R_p) con respecto al tiempo.

La figura 6.2 muestra los datos de V_{corr} calculados a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . La constante de Stern-Gary (B) se obtuvo a partir de los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica y catódica. Los datos calculados de V_{corr} están expresados en mm/año.

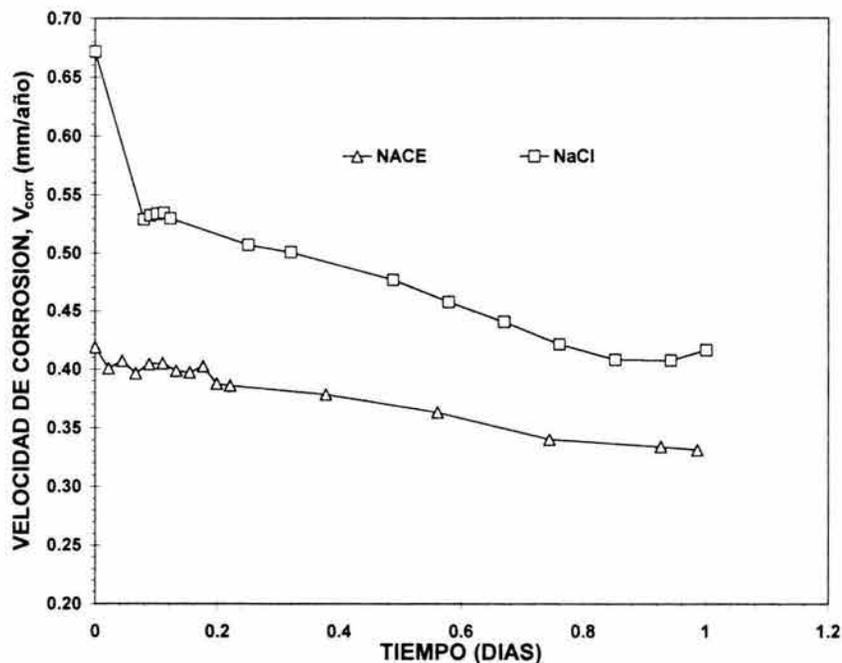


FIGURA 6.2. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en Salmuera NACE saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, $pH_{NACE}= 4.2$, $[H_2S]_{NACE}= 850$ ppm, $pH_{NaCl}= 4.1$, $[H_2S]_{NaCl}= 1870$ ppm.

Comentarios.

La V_{corr} en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) inicialmente es alta, lo cual puede deberse a que al inicio de la experimentación el metal estaba desnudo, por consiguiente más activo, pero a medida que transcurrió el tiempo de exposición de la muestra, la V_{corr} disminuyó. Este comportamiento es atribuido a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver

apéndice B), la cual disminuyó el intercambio electrónico en la interfase metal-electrolito.

La V_{corr} en la salmuera NACE disminuyó de 0.42 mm/año a 0.33 mm/año aproximadamente, para el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, la V_{corr} disminuyó de 0.67 mm/año a 0.41 mm/año aproximadamente. Es importante mencionar que la V_{corr} del acero API X52 presenta un comportamiento similar en ambas salmueras.

6.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE.

Todos los datos de EIE fueron obtenidos de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas. Las figuras 6.3 al 6.8, muestran los resultados obtenidos en los experimentos diferentes de EIE. Las figuras 6.3, 6.4 y 6.5 muestran los resultados de EIE en salmuera NACE, mientras que en las figuras 6.6, 6.7 y 6.8 se pueden observar los datos experimentales de EIE en salmuera NaCl al 3.5%.

6.1.3.1. Análisis gráfico de resultados de EIE

Las figuras 6.3 y 6.6 muestran los datos experimentales de EIE en Diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i), mientras que las figuras 6.4 y 6.7 presentan los datos experimentales de EIE en gráficos de Bode, del módulo de impedancia en función de la frecuencia ($|Z|$ vs f). Las figuras 6.5 y 6.8 presentan los espectros de EIE en gráficos de Bode, del ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f).

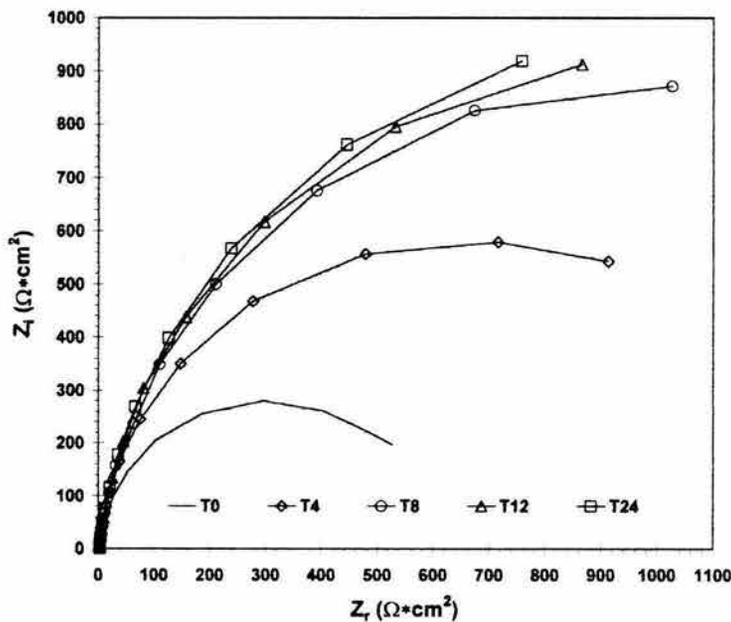


FIGURA 6.3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S. Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.2 y 850 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera

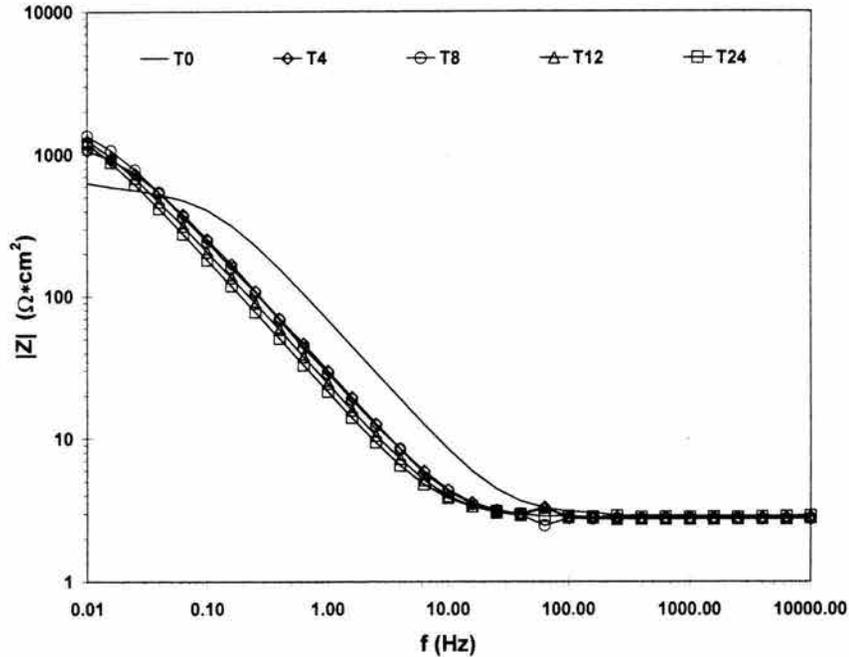


FIGURA 6.4. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S . Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera

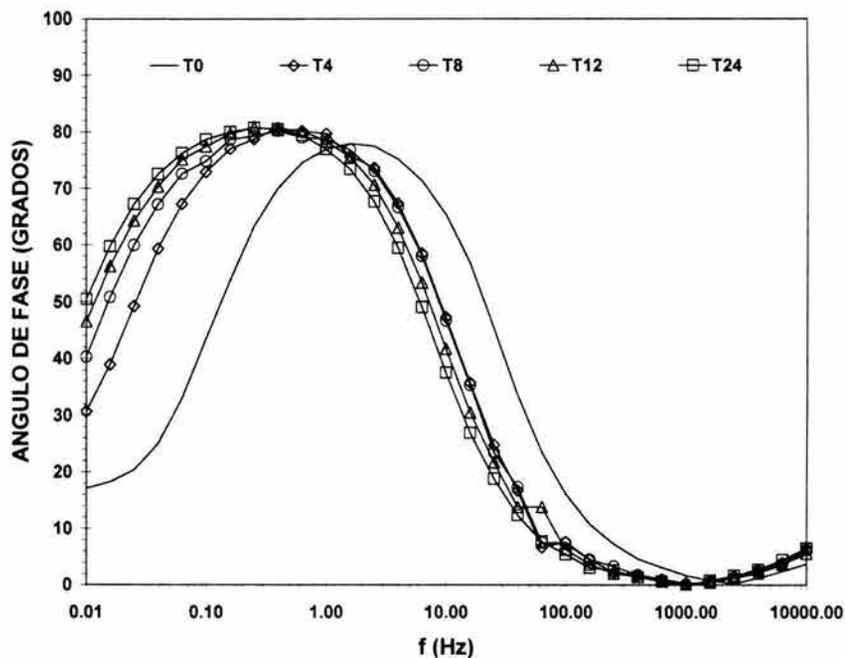


FIGURA 6.5. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S . Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera

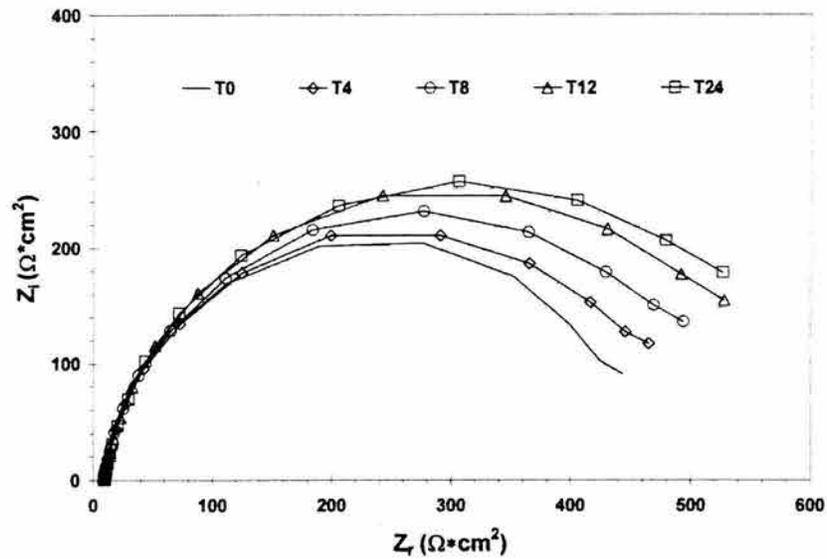


FIGURA 6.6. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S. Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.1 y 1870 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera

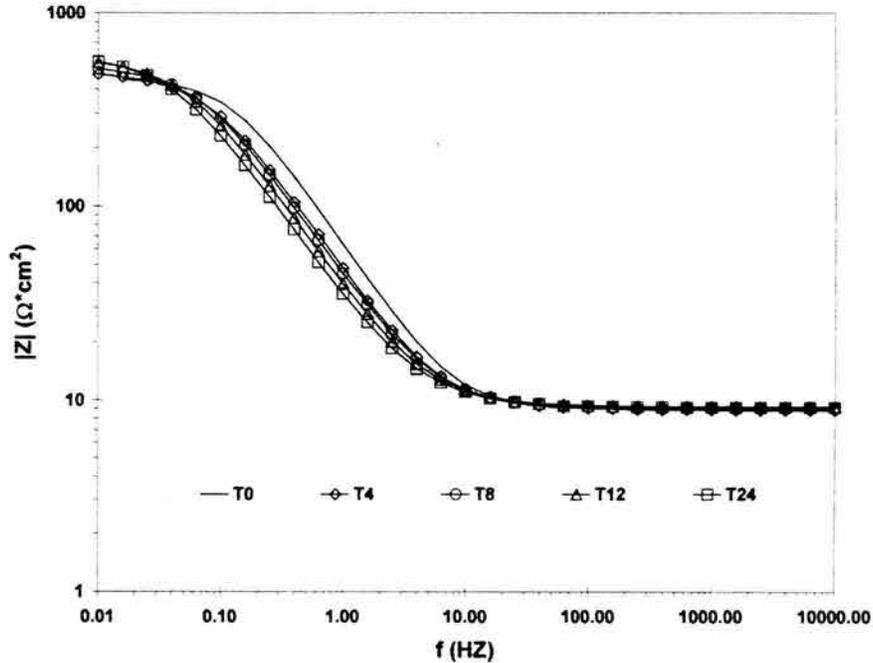


FIGURA 6.7. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S. Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.1 y 1870 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera

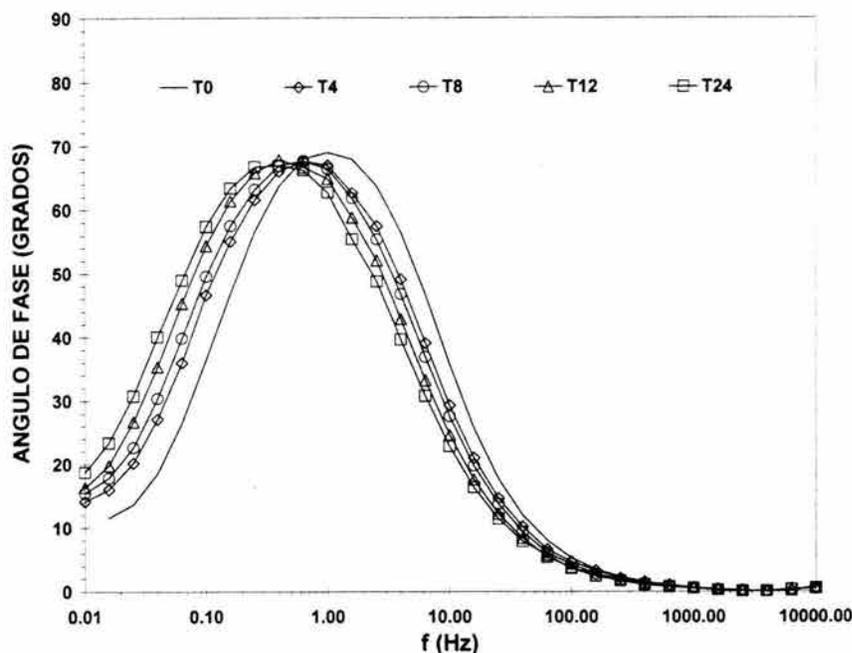


FIGURA 6.8. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S . Condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera

Comentarios.

Los espectros de impedancia, en los diagramas de Nyquist de las figuras 6.3 y 6.6 muestran que a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero API X52 en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S , el diámetro de los espectros de impedancia de las tres pruebas experimentales tiende a incrementarse. Esto puede indicar que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) incrementa con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo.

De acuerdo con la ecuación 54, la i_{corr} es inversamente proporcional a la R_p , por consiguientes los resultados de impedancia muestran que la i_{corr} disminuye con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo. Esta disminución de la i_{corr} es atribuida a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B).

En los espectros de impedancia de las figuras 6.4 y 6.7, la resistencia de la solución puede ser determinada a altas frecuencias y la R_{tc} a bajas frecuencias. Es importante observar como los espectros de impedancia a partir de la cuarta hora de exposición se desplazan a frecuencias más bajas. Las figuras 6.5 y 6.8 presentan gráficos de Bode (ángulo de fase en función de la frecuencia). En estas figuras se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas.

6.1.3.2. Análisis de resultados de EIE usando Circuitos Eléctricos Equivalentes.

El circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIE del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20°C y 0.7 bar, se puede observar en la figura 2.12a (pagina 32). En este circuito eléctrico se puede observar lo siguiente:

1. Un proceso de corrosión libre controlada por la transferencia de carga, el cual esta representado por los siguientes parámetros eléctricos: resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dc})
2. La resistencia debido al paso de corriente a través del electrolito (R_s)

Es importante mencionar que debido a que se observa físicamente la formación de una película de productos de corrosión, se considera que la C_{dc} y la R_{tc} están constituidas por dos proceso diferentes, uno debido al proceso corrosivo y otro ocasionado por la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

Los resultados obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12a, se muestran en la tabla 6.1.

TABLA 6.1. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de la prueba 1 de EIE, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12a. Los espectros de impedancia se obtuvieron a partir de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar

Tiempo (Hrs)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} (F/cm ²)
Salmuera NACE			
0 (T0)	2.92	327.68	0.002251
4 (T4)	2.84	852.00	0.002384
8 (T8)	2.74	1342.75	0.002686
12 (T12)	2.82	1415.46	0.003137
24 (T24)	2.86	1526.78	0.003155
Salmuera NaCl al 3.5%			
0 (T0)	10.81	328.70	0.00127597
4 (T4)	10.44	334.67	0.00234278
8 (T8)	10.75	359.77	0.00236215
12 (T12)	10.99	408.51	0.00258275
24 (T24)	10.88	445.94	0.00296197

Comentarios.

Al igual que en el análisis gráfico de los espectros de EIE, los resultados del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12a muestran que la R_{tc} aumenta a medida que el tiempo de exposición de la muestra también aumenta. Como se puede observar en tabla 6.1, la V_{corr} disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S. Este comportamiento es

atribuido a la presencia de una película de productos de corrosión que se forma en la superficie del metal (ver apéndice B).

6.1.4. Ruido Electroquímico, RE

Los datos obtenidos de las mediciones de RE se analizaron mediante 3 diferentes métodos: impedancia del RE (Z_n), resistencia del RE (R_n) e índice de localización (IL). Estos datos se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S en tres tiempos de exposición de la muestra: 0 hrs (inicio de la experimentación), 12 hrs y 24 hrs.

6.1.4.1. Índice de Localización (IL).

El índice de Localización se obtuvo dividiendo la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada media de la corriente medida (I_{RMS}). EL IL se puede calcular de acuerdo a la ecuación 81.

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}}$$

La tabla 6.2, muestra los índices de localización obtenidos del análisis de datos de las mediciones de RE en las series de tiempo en ambas salmueras.

TABLA 6.2. Parámetros obtenidos en el análisis de RE en las series de tiempo, las mediciones de RE se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, 20°C, 0.7 bar y condiciones estáticas.

Tiempo de exposición (hrs)	Desviación estándar de la corriente (σ_i)	RMS de la corriente (I_{RMS})	Índice de localización (IL)
Salmuera NACE			
0	1.58481×10^{-8}	1.77459×10^{-8}	0.89
12	1.19×10^{-7}	1.19×10^{-7}	1.0
24	2.07×10^{-7}	3.024012×10^{-7}	0.68
Salmuera NaCl al 3.5%			
0	2.2×10^{-7}	2.2×10^{-7}	1.0
12	2.7×10^{-7}	2.7×10^{-7}	1.0
24	2.28×10^{-7}	3.27×10^{-7}	0.69

Nota. RMS es la raíz cuadrada media.

Comentarios.

Los Índices de localización calculados para las dos pruebas, a los tres diferentes tiempos, presentan un valor de 1 o aproximado a 1, lo cual indica que el proceso de corrosión que se llevó a cabo sobre la superficie del electrodo fue del tipo de corrosión localizada^{68,85,87,100} (ver apéndice B).

6.1.4.2. Resistencia del RE (R_n).

La resistencia del RE fue obtenida dividiendo la desviación estándar del potencial medido (σ_E) entre la desviación estándar de la corriente medida (σ_I), multiplicando este cociente por el área total expuesta (ecuación 82).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

Para obtener la corriente de corrosión se utilizó la ecuación 54 (página 25), donde la constante de Stern-Gary (B) se obtuvo a partir de los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica y catódica.

La figura 6.9 compara los valores de velocidad de corrosión (en mm/año), obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) y del método de resistencia de RE (R_n).

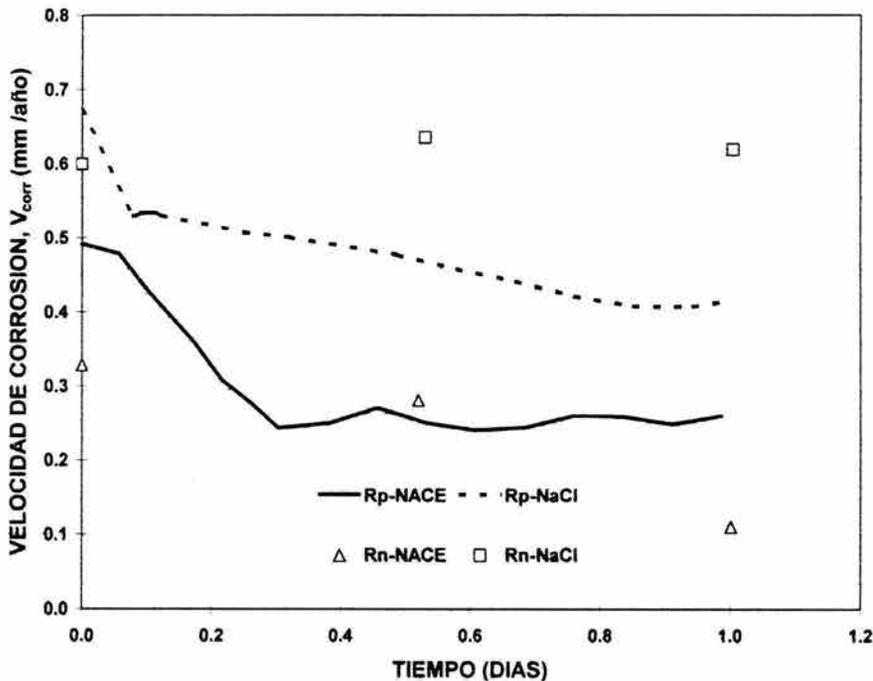


FIGURA 6.9. Comparación de las V_{corr} obtenidas a partir de R_p y R_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.1, $[H_2S]_{NaCl}$: 1870 ppm.

Comentarios.

Como ya se mencionó anteriormente, la V_{corr} obtenida mediante R_p disminuye con respecto al incremento del tiempo de exposición de la muestra, hasta alcanzar un valor estable. La V_{corr} obtenida por R_n en la salmuera NACE, disminuye con respecto al incremento del tiempo de exposición de la muestra desde un valor de

0.32 mm/año, hasta un valor de 0.11 mm/año, en el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, la V_{corr} incrementa ligeramente a las 12 hrs, de 0.59 mm/año a 0.63 mm/año, para después disminuir hasta un valor de 0.61 mm/año.

Es importante mencionar que las V_{corr} obtenidas por R_n en la salmuera NACE presentan la mejor correlación con las V_{corr} obtenidas por R_p . Además, las V_{corr} obtenidas por R_n en la salmuera NaCl al 3.5% son mayores que las V_{corr} obtenidas en la salmuera NACE, es decir, de acuerdo a los resultados de RE, la salmuera NaCl al 3.5% es más corrosiva que la salmuera NACE.

6.1.4.3. Impedancia del RE, Z_n .

Las figuras 6.10 y 6.11 muestran diagramas de Bode, en los cuales se observa la comparación de los espectros de impedancia obtenidos por la técnica EIE y el método de análisis de RE, impedancia del RE (Z_n).

Los espectros de potencia del potencial y de la corriente utilizados para obtener Z_n se obtuvieron mediante el método de máxima entropía (MME).

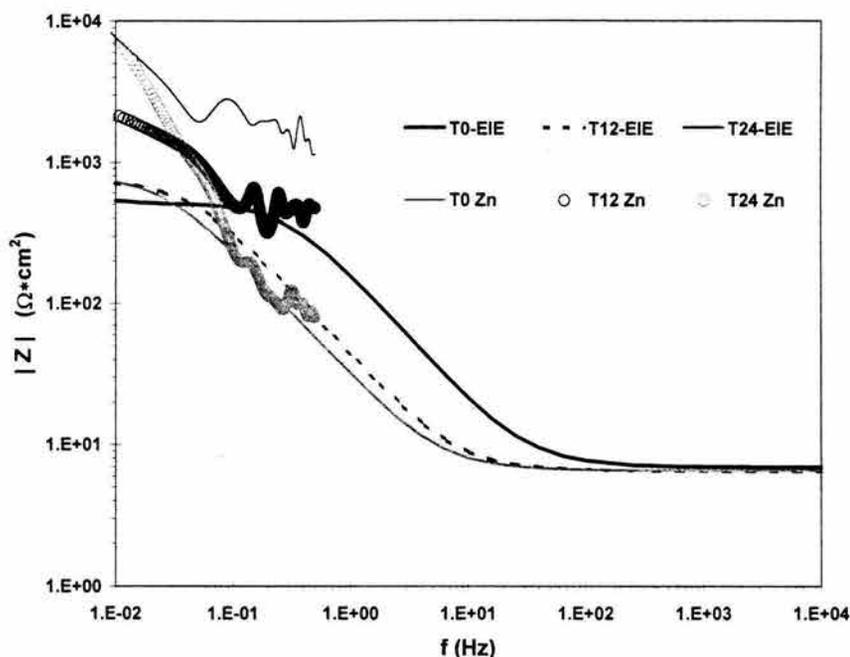


FIGURA 6.10. Comparación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

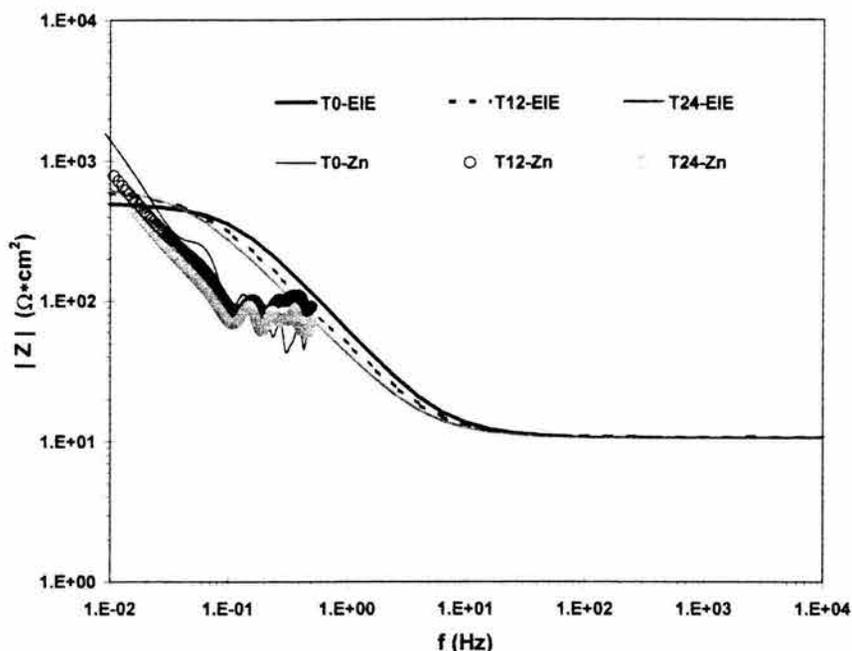


FIGURA 6.11. Comparación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

Comentarios.

Las figuras 6.10 y 6.11 muestran la buena correlación que existe a bajas frecuencias entre los espectros de impedancia, obtenidos mediante la técnica EIE y el método de Z_n . En ambas figuras se puede observar que la correlación entre los espectros obtenidos por EIE y Z_n , es mejor a las 24 hrs.

6.1.5. Curvas de polarización (CP).

Las figuras 6.12 y 6.13 muestran las curvas de polarización obtenidas en 3 pruebas independientes. Estas curvas se obtuvieron al polarizar potenciodinámicamente una muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C y 0.7 bar.

La tabla 6.3 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 6.12 y 6.13 respectivamente. Estos parámetros son: pendiente anódica y catódica de Tafel (b_a y b_c respectivamente), potencial de corrosión (E_{corr}), constante de Stern-Geary (B), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

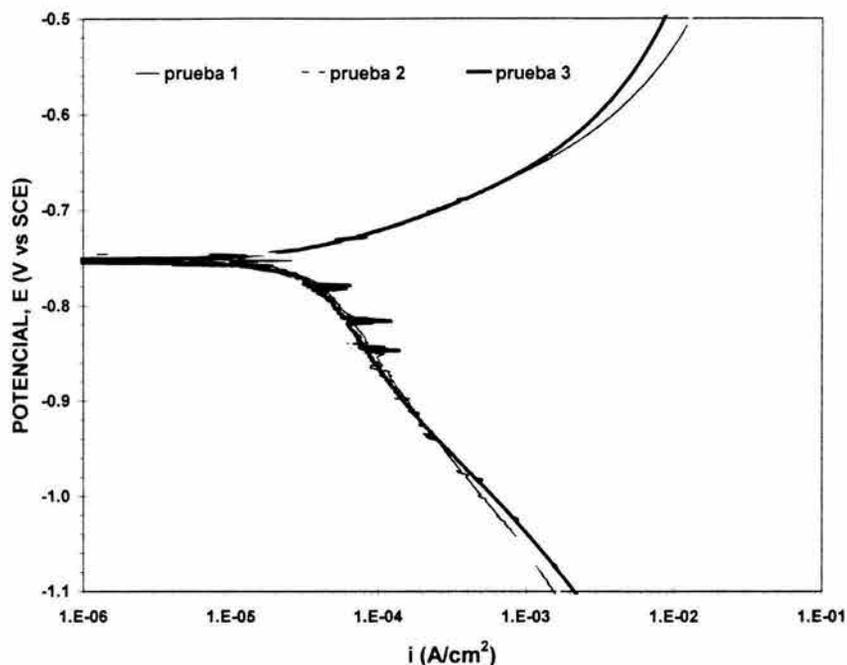


FIGURA 6.12. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización Potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , pH_{NACE} : 4.2, 850 ppm de H_2S , 20°C, 0.7 bar y condiciones estáticas.

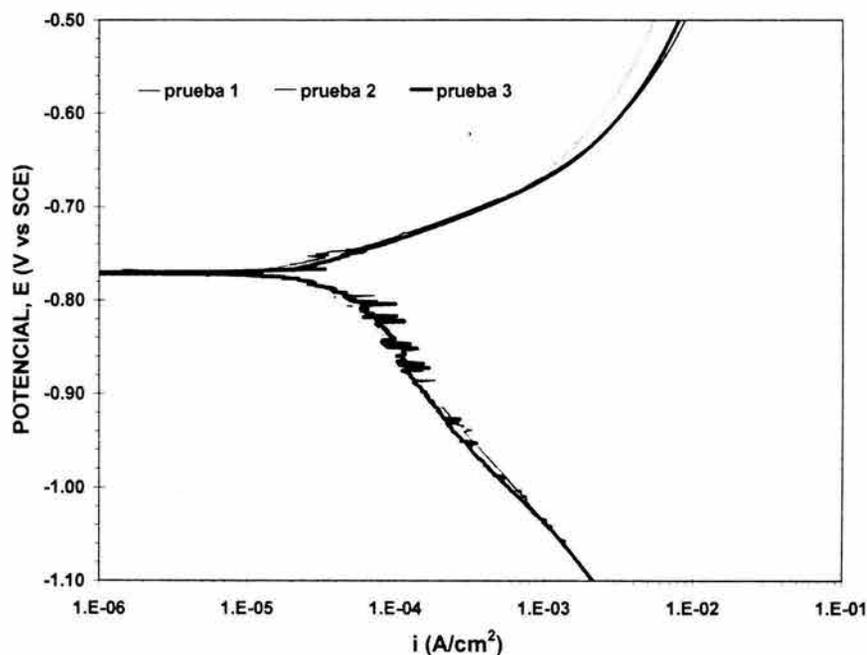


FIGURA 6.13. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , pH_{NaCl} : 4.1, 1870 ppm de H_2S , 20°C, 0.7 bar y condiciones estáticas.

TABLA 6.3. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 6.12 y 6.13.

Experimento	ba (V / década)	bc (V / década)	E _{corr} (V vs SCE)	B (V)	i _{corr} (A / cm ²)
Salmuera NACE					
Prueba 1	0.0815	0.2198	-0.754	0.0258	4.4104x10 ⁻⁵
Prueba 2	0.0810	0.221	-0.746	0.0257	4.41x10 ⁻⁵
Prueba 3	0.0825	0.220	-0.754	0.0260	4.42x10 ⁻⁵
Salmuera NaCl al 3.5%					
Prueba 1	0.0962	0.1532	-0.768	0.02566	6.1963x10 ⁻⁵
Prueba 2	0.099	0.1581	-0.766	0.02643	6.3822x10 ⁻⁵
Prueba 3	0.0970	0.1555	-0.767	0.02594	6.2639x10 ⁻⁵

Comentarios.

En las curvas de polarización de las figuras 6.12 y 6.13, se puede observar la buena reproducibilidad de los valores de densidad de corriente y potencial que se obtuvieron en las tres pruebas diferentes.

En la tabla 6.3, las pendientes catódicas de las curvas de polarización presentan un valor elevado, el cual no puede ser asociado únicamente a un proceso de transferencia de carga. Estos valores sugieren la contribución de un proceso de transferencia de masa sobre la cinética catódica o la formación de una película de productos de corrosión.

6.1.6. Método gravimétrico.

En la determinación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) mediante el método gravimétrico, se realizaron 2 pruebas experimentales para cada salmuera. En el cálculo de la V_{corr} , se utilizó la ecuación 154.

$$V_{corr} (mpy) = \frac{534 W}{\rho A t}$$

Donde los valores de los diferentes parámetros de la ecuación son: densidad del acero (ρ): 7.86 gr/cm³, tiempo de exposición (t): 0.013699 años y el área total expuesta (A): 5 cm² y W es la pérdida de peso. Se realizó un promedio de pérdida de peso de las dos pruebas, para que a partir de este promedio, se calculara la velocidad de corrosión (V_{corr}). Las V_{corr} obtenidas mediante el método gravimétrico, se pueden observar en la tabla 6.4.

TABLA 6.4. Cálculo de la V_{corr} mediante el método gravimétrico de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas, 20°C y 0.7 bar.

Experimento	Pérdida peso (gr)	Promedio pérdida de peso(gr)	V_{corr} (mm/año)
Salmuera NACE			
Prueba 1	0.0123	0.01265	0.3187
Prueba 2	0.013		
Salmuera NaCl al 3.5%			
Prueba 1	0.0239	0.0183	0.4610
Prueba 2	0.0127		

Comentarios.

La velocidad de corrosión (V_{corr}) correspondiente al acero inmerso en la salmuera NaCl al 3.5% es mayor que la V_{corr} del acero en la salmuera NACE.

6.1.7. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.

En esta sección se comparan las velocidades de corrosión (V_{corr}) instantáneas obtenidas mediante las técnicas electroquímicas (R_p , R_n , CP y EIE) con la V_{corr} global obtenida mediante el método gravimétrico.

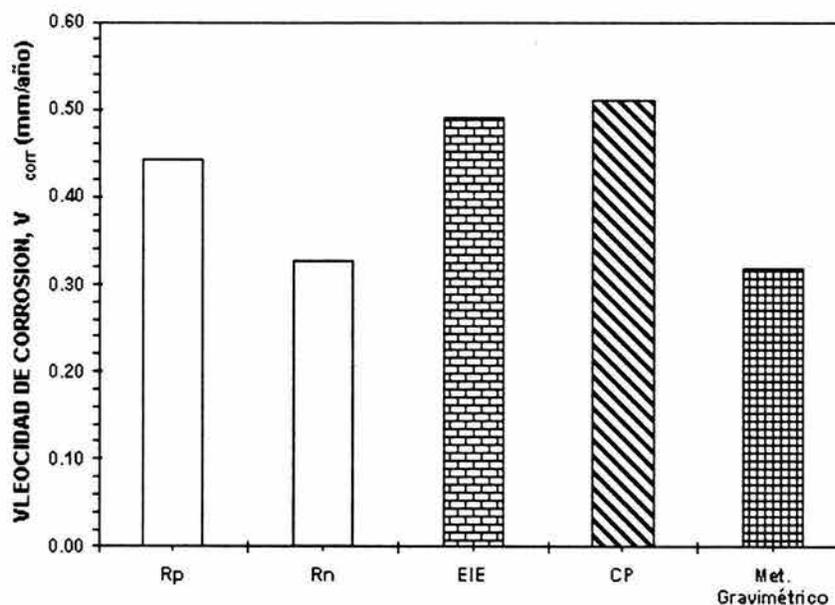


FIGURA 6.14. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), resistencia del RE (R_n), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (CP). Las V_{corr} fueron obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , bajo condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S .

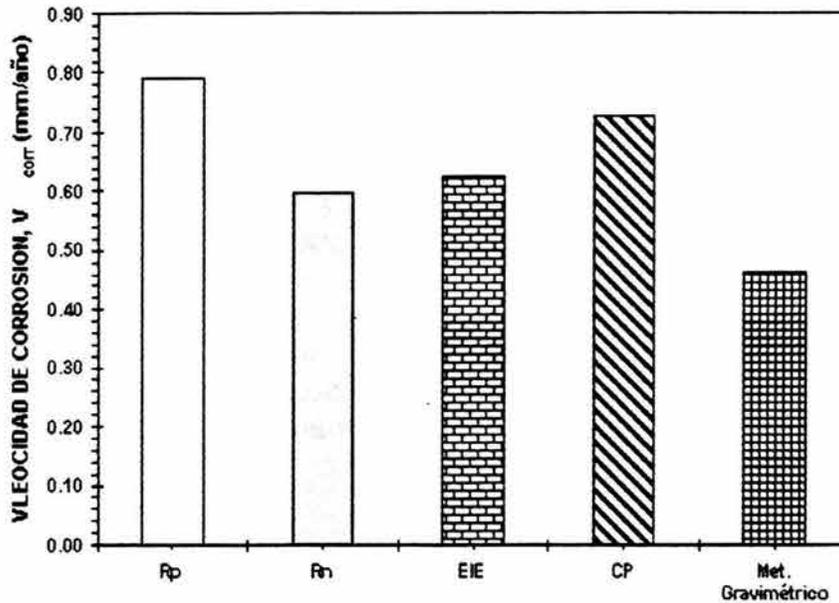


FIGURA 6.15. Comparación de las V_{corr} calculadas mediante el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), resistencia del RE (R_n), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (CP). Las V_{corr} fueron obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , bajo condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S .

Comentarios.

Las V_{corr} calculadas a partir del método gravimétrico y de las diferentes técnicas electroquímicas presentan buena correlación. De acuerdo con el comportamiento anterior, es posible decir que utilizando el método tradicional gravimétrico (pérdida de peso) o bien las técnicas electroquímicas mencionadas en la figura 6.14 y 6.15 (R_p , R_n , EIE y CP), es posible realizar el seguimiento de la V_{corr} del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.1 y $[H_2S]_{NaCl}$: 1870 ppm.

Es importante mencionar la buena correlación que se presenta entre los valores de V_{corr} obtenidos por las técnicas electroquímicas R_p , R_n , EIE, CP y el método gravimétrico.

6.2. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H₂S bajo condiciones de flujo turbulento, 20°C y 0.7 bar.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm). Los valores de presión, temperatura, concentración de H₂S y pH se mantuvieron iguales a los utilizados en condiciones estáticas.

Se realizaron 3 experimentos independientes para las técnicas electroquímicas E_{corr} , R_p , EIE y curvas de polarización. En el caso del método gravimétrico, solo se desarrollaron 2 experimentos. Es importante mencionar que la técnica de RE no se realizó bajo condiciones de flujo turbulento.

Para fines prácticos, cada experimento realizado independientemente, se mencionará como: prueba 1, prueba 2 y/o prueba 3. En la presentación de resultados, a excepción de la técnica curvas de polarización, se muestra solo una prueba, las restantes se podrán observar en el apéndice D.

6.2.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

La figura 6.16 muestra la variación del E_{corr} del acero inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm).

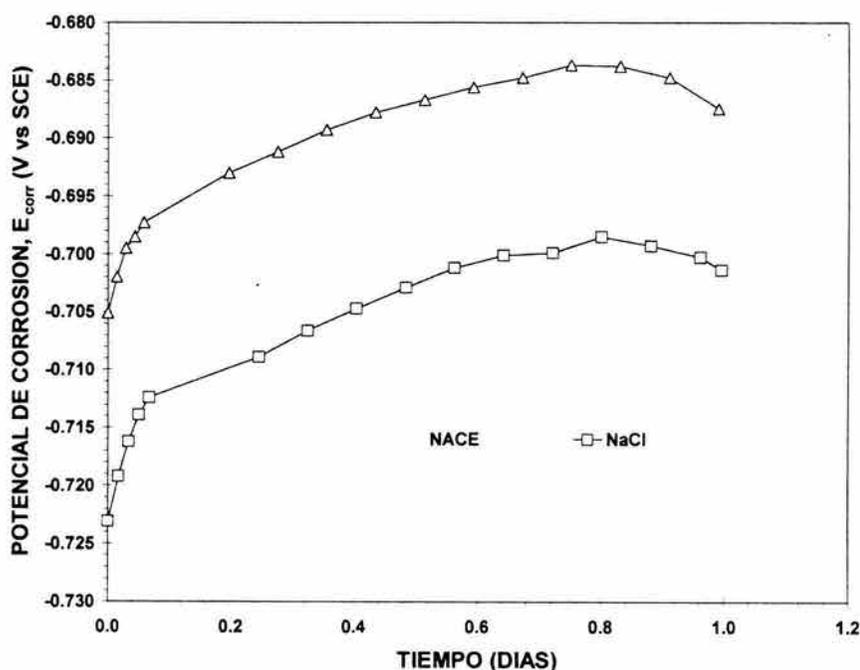


FIGURA 6.16. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.1, $[H_2S]_{NaCl}$: 1870 ppm.

Comentarios.

En la figura 6.16 se puede observar que en ambas salmueras el E_{corr} tiende a incrementar sus valores, a medida que transcurre el tiempo de exposición de la muestra.

6.2.2. Seguimiento de la resistencia a la polarización (R_p) con respecto al tiempo.

La figura 6.17 presenta los valores de V_{corr} calculados a partir de los datos experimentales de R_p , obtenidos de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Los datos calculados de V_{corr} están expresados en milímetros por año (mm/año).

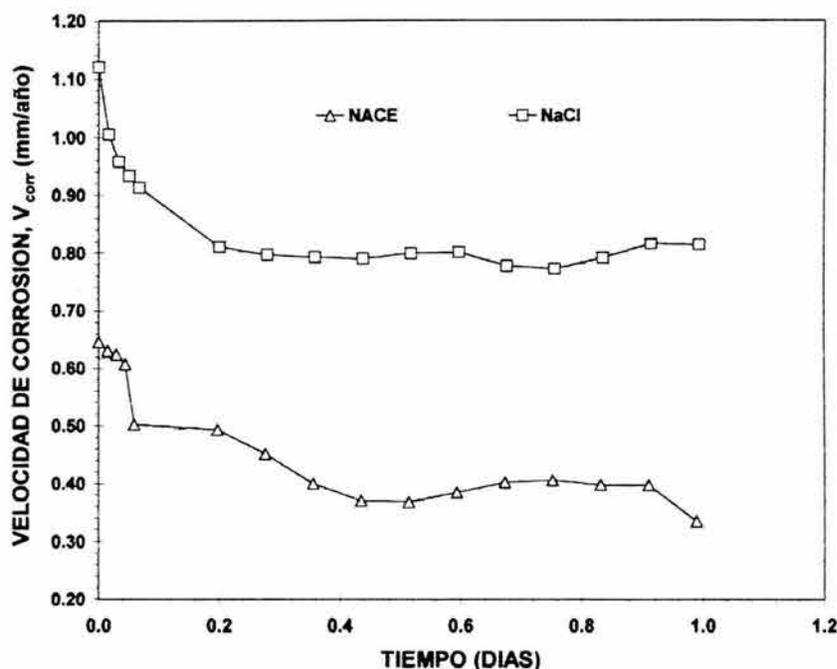


FIGURA 6.17. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas de H_2S , 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2, $[H_2S]_{\text{NACE}}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.1, $[H_2S]_{\text{NaCl}}$: 1870 ppm.

Comentarios.

Para la salmuera NACE, la V_{corr} disminuyó aproximadamente de 0.65 mm/año a 0.38 mm/año, posteriormente aumentó hasta 0.41 para finalmente disminuir a un valor de 0.33 mm/año. En el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, la V_{corr} disminuyó de 1.12 mm/año hasta 0.77 mm/año, posteriormente aumentó hasta 0.81 mm/año para finalmente disminuir hasta un valor de 0.35 mm/año.

Como se puede observar en la figura 6.17, la V_{corr} inicialmente es alta, lo cual puede ser atribuido a que al inicio de la experimentación el metal estaba desnudo, por consiguiente más activo, pero a medida que transcurrió el tiempo de exposición de la muestra en la salmuera saturada con H_2S , la V_{corr} disminuyó. Este decremento de la V_{corr} puede ser atribuido a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B). El posterior incremento de la V_{corr} es atribuido al rompimiento de la película de productos de corrosión por efecto de las condiciones de flujo (1000 rpm).

6.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE.

Las figuras 6.18; 6.19 y 6.20 muestran los resultados de EIE en salmuera NACE, mientras que en las figuras 6.21, 6.22 y 6.6.23 se pueden observar los resultados de EIE en salmuera NaCl al 3.5%. Todos los datos de EIE fueron obtenidos de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C y 0.7 bar.

6.4.3.1. Análisis Gráfico de Resultados de EIE

Las figuras 6.18 y 6.21 muestran los espectros de EIE en diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i). Las figuras 6.19 y 6.22 presentan los datos experimentales de EIE en gráficos de Bode, del módulo de impedancia en función de la frecuencia ($|Z|$ vs f) y las figuras 6.20 y 6.23 muestran los resultados de EIE en gráficos de Bode, del ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f).

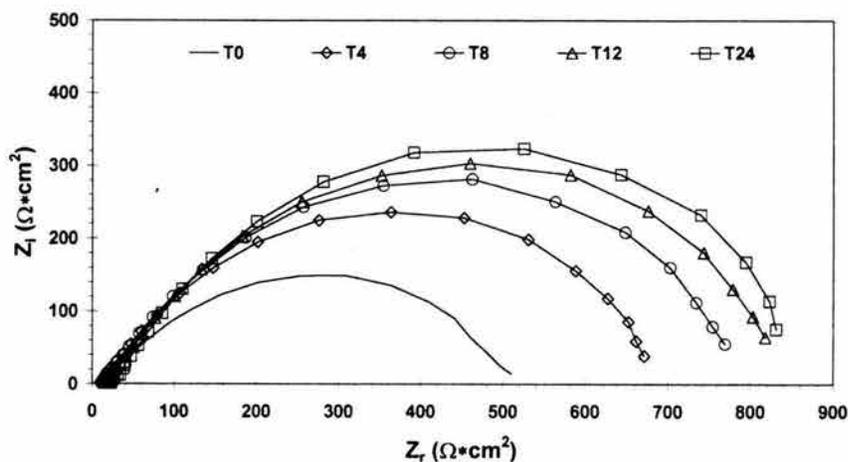


FIGURA 6.18. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

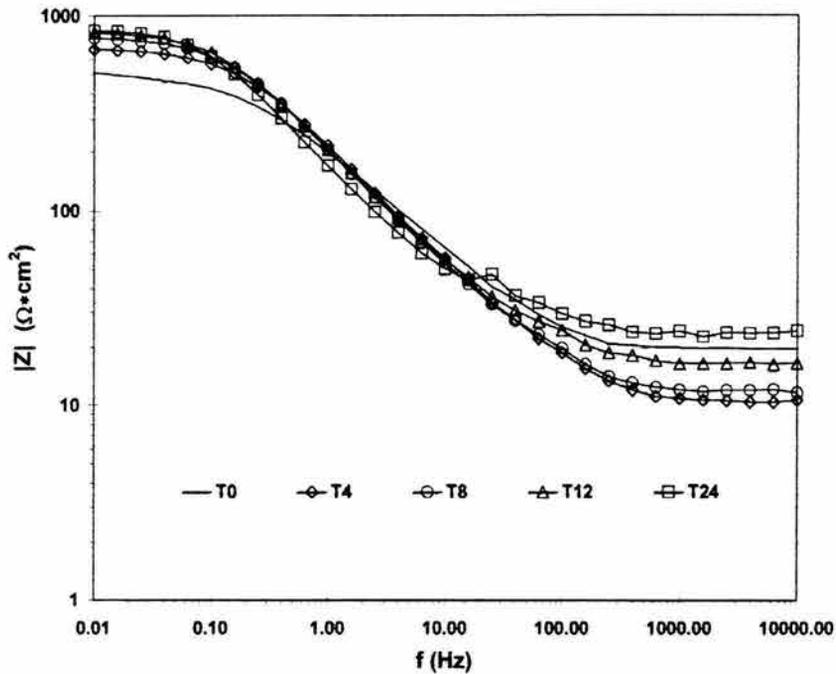


FIGURA 6.19. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

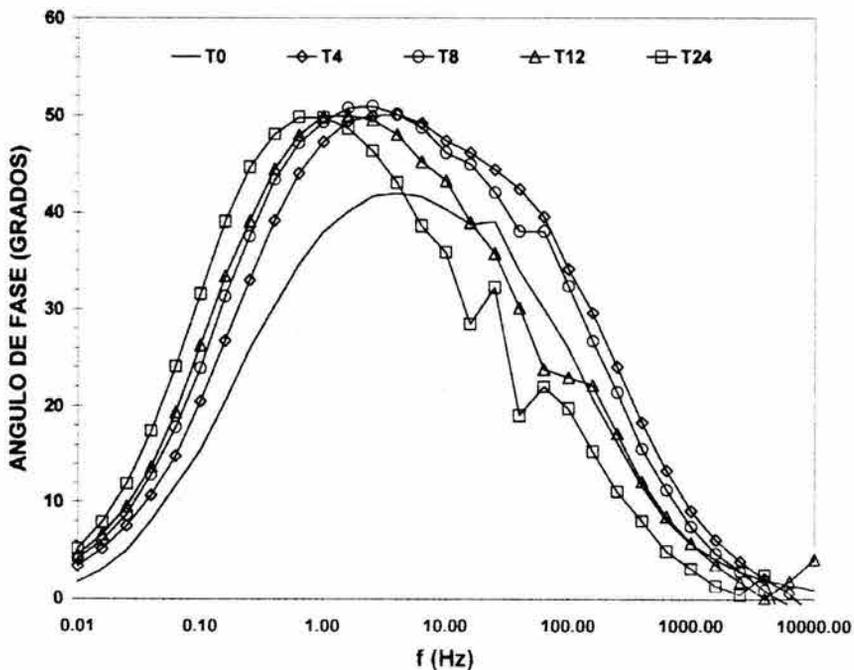


FIGURA 6.20. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

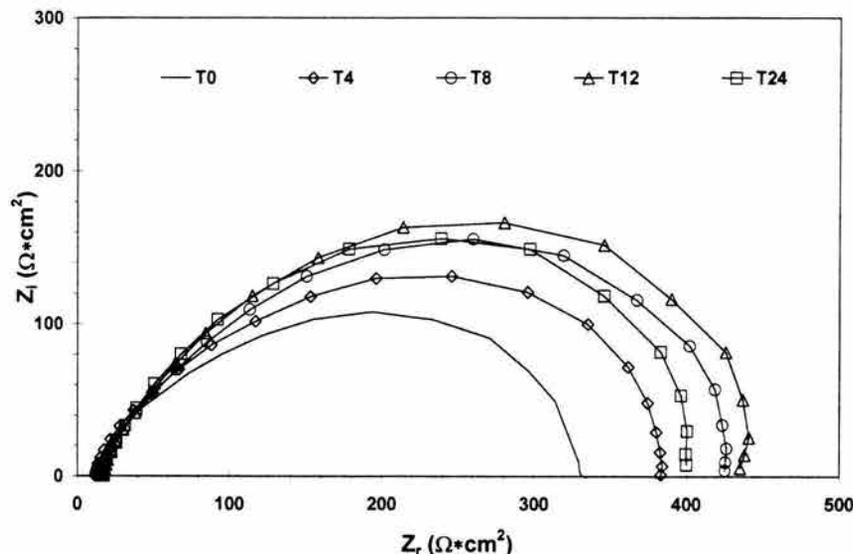


FIGURA 6.21. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.1 y 1870 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

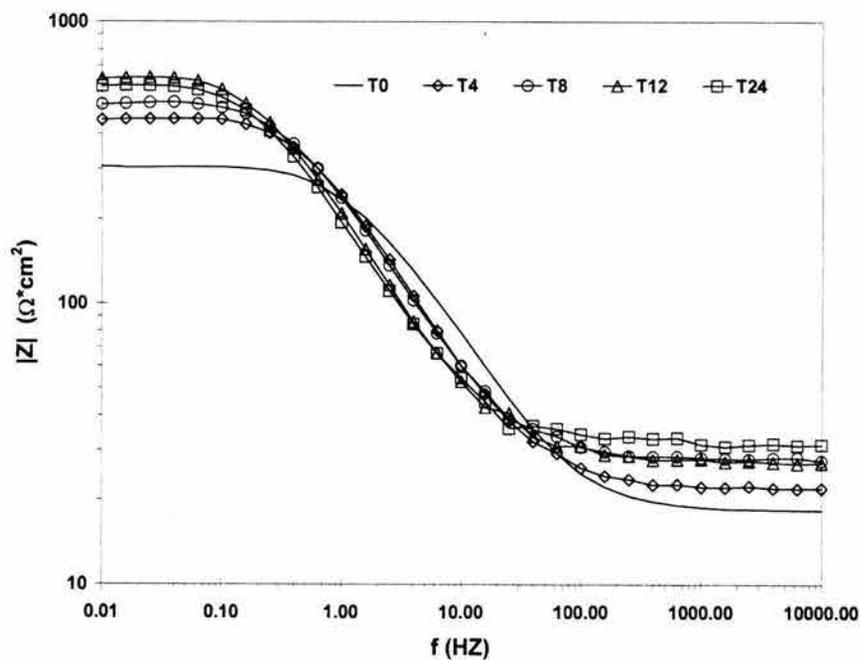


FIGURA 6.22. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.1 y 1870 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

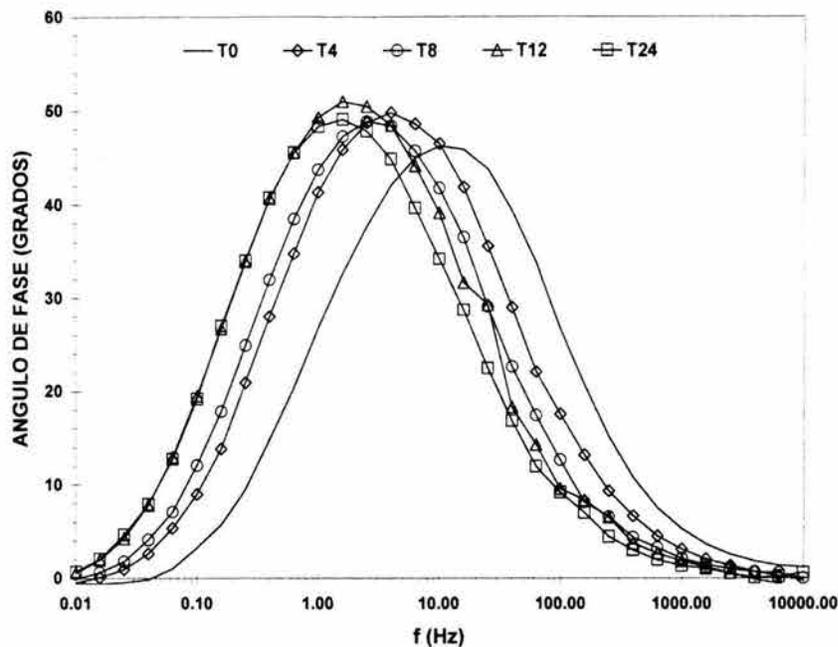


FIGURA 6.23. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

Comentarios.

Los espectros de Impedancia en los diagramas de Nyquist de las figuras 6.18 y 6.21, muestran que a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero API X52 en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S , el diámetro de los espectros de impedancia aumenta. Esto indica que la R_{tc} incrementa con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo. Como se mencionó anteriormente, la i_{corr} es inversamente proporcional a la R_p , por consiguiente los resultados de impedancia muestran que la i_{corr} disminuye con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo.

En los espectros de impedancia de las figuras 6.19 y 6.20, la resistencia de la solución puede ser determinada a altas frecuencias y la R_{tc} a bajas frecuencias. Es importante mencionar que las pendientes de estos espectros de impedancia, entre los límites altos y bajos de frecuencia, son similares. Además, se puede observar claramente el crecimiento de la Resistencia de la solución (R_s) a partir de la cuarta hora de exposición de la muestra.

En las figuras 6.20 y 6.23 se puede observar desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas.

6.4.3.2. Análisis de resultados de EIE usando circuitos eléctricos equivalentes.

El circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIE del acero API X52 inmerso en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20°C y 0.7 bar, se presenta en la figura 2.12c (página 32). En este circuito eléctrico se puede observar lo siguiente:

1. Un proceso de corrosión libre controlado por la transferencia de carga, el cual esta representado por los siguientes parámetros eléctricos: resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y un elemento de fase constante (CPE) que sustituyó a la capacitancia de la doble capa. El CPE se utilizó debido a la depresión que presentaban los espectros de impedancia en el diagrama de Nyquist.
2. La resistencia debido al paso de corriente a través del electrolito (R_s)

Los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente, se pueden observar en la tabla 6.5

TABLA 6.5. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12c. Los espectros de impedancia se obtuvieron a partir de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar.

Tiempo (Hrs)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} (F/cm ²)
Salmuera NACE			
0 (T0)	18.23	506.50	0.001153
4 (T4)	9.862	731.50	0.001083
8 (T8)	11.21	856.50	0.001166
12 (T12)	16.08	921.30	0.001204
24 (T24)	23.54	983.00	0.001534
Salmuera NaCl al 3.5%			
0 (T0)	18.07	295.60	0.0005139
4 (T4)	22.03	453.00	0.0007226
8 (T8)	27.89	509.40	0.0007962
12 (T12)	27.43	648.20	0.0010170
24 (T24)	31.70	597.70	0.0010978

Comentarios.

Al igual que en el análisis gráfico de los espectros de EIE, los resultados del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12c muestran que la R_{tc} aumenta a medida que el tiempo de exposición de la muestra también aumenta. Las V_{corr} disminuyen a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S. Este comportamiento es atribuido a la presencia de una película de productos de corrosión que se forma en la superficie del metal (ver apéndice B).

Es importante mencionar que la salmuera NaCl al 3.5% presenta valores de V_{corr} mayores a los obtenidos en la salmuera NACE.

6.2.4. Curvas de polarización (CP)

En las figura 6.24 y 6.25, se pueden observar las curvas de polarización obtenidas potenciodinámicamente. Estas curvas se obtuvieron al polarizar la muestra en un rango de sobrepotencial de ± 0.500 V con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

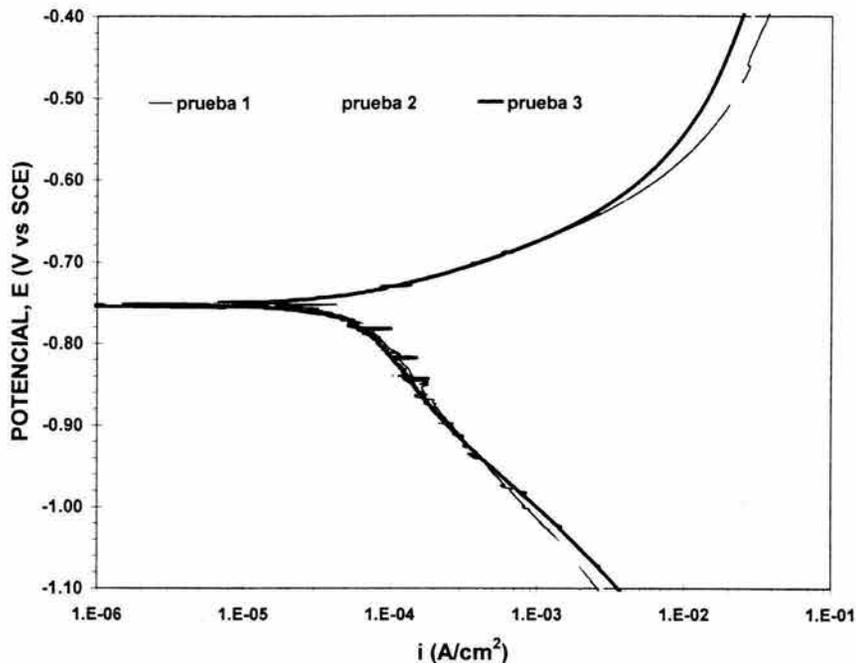


FIGURA 6.24. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , pH_{NACE} : 4.2, 850 ppm de H_2S , 20°C, 0.7 bar y 1000 rpm.

La tabla 6.6 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 6.24 y 6.25. Estos parámetros son: pendiente anódica y catódica de Tafel (b_a y b_c respectivamente), potencial de corrosión (E_{corr}), constante de Stern – Geary (B) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

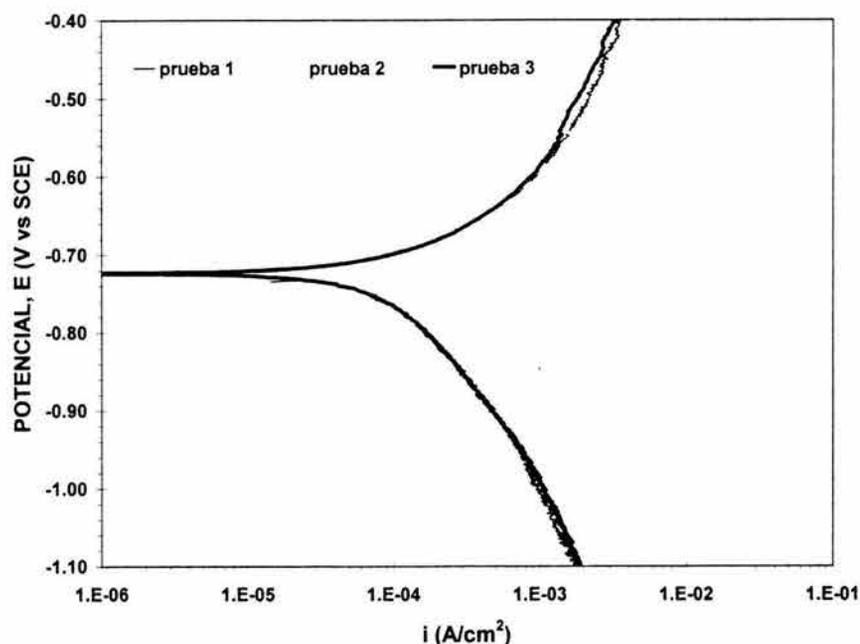


FIGURA 6.25. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, pH_{NaCl}: 4.1, 1870 ppm de H₂S, 20°C, 0.7 bar y 1000 rpm.

TABLA 6.6. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 6.24 (salmuera NACE) y 6.25 (salmuera NaCl al 3.5%).

Experimento	ba (V / década)	bc (V / década)	E _{corr} (V vs SCE)	B (V)	i _{corr} (A / cm ²)
Salmuera NACE					
Prueba 1	0.08610	0.1588	-0.755	0.02424	7.3079 x10 ⁻⁵
Prueba 2	0.08555	0.1658	-0.755	0.02450	7.3863 x10 ⁻⁵
Prueba 3	0.09011	0.1619	-0.757	0.02513	7.6917x10 ⁻⁵
Salmuera NaCl al 3.5%					
Prueba 1	0.1089	0.1970	-0.725	0.03045	1.0675x10 ⁻⁴
Prueba 2	0.1050	0.1887	-0.721	0.0293	1.0272x10 ⁻⁴
Prueba 3	0.1073	0.1906	-0.725	0.0298	1.0447x10 ⁻⁴

Comentarios.

En las curvas de polarización de las figuras 6.24 y 6.25, se puede observar la buena reproducibilidad de los valores de densidad de corriente y potencial que se obtuvieron en las tres pruebas independientes.

Al igual que la salmuera NACE bajo condiciones estáticas, las pendientes catódicas de las curvas de polarización presentan un valor elevado, el cual no puede ser asociado únicamente a un proceso de transferencia de carga. Estos valores sugieren la contribución de un proceso de transferencia de masa sobre la cinética catódica.

6.2.5. Método gravimétrico.

En la determinación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) mediante el método gravimétrico, se realizaron 2 pruebas experimentales para cada salmuera. Al igual que en condiciones estáticas, en el cálculo de la V_{corr} se utilizó la ecuación 154

$$V_{corr} (mpy) = \frac{534 W}{\rho A t}$$

Los valores de los diferentes parámetros de la ecuación 130 son: densidad del acero (ρ): 7.86 gr/cm³, tiempo de exposición (t): 0.013699 años, área total expuesta (A): 3.4 cm² y W es la pérdida de masa del metal. Se realizó un promedio de pérdida de peso de las dos pruebas, para que a partir de este promedio, se calculara la velocidad de corrosión (V_{corr}). La V_{corr} obtenida mediante el método gravimétrico se puede observar en la tabla 6.7.

TABLA 6.7. Cálculo de la V_{corr} mediante el método gravimétrico, de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, 1000 rpm, 20°C y 0.7 bar.

Experimento	Pérdida peso (gr)	Promedio pérdida de peso(gr)	V_{corr} (mm/año)
Salmuera NACE			
Prueba 1	0.0128	0.01315	0.4872
Prueba 2	0.0135		
Salmuera NaCl al 3.5%			
Prueba 1	0.015	0.0155	0.5743
Prueba 2	0.016		

6.2.6. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.

En esta sección se comparan las velocidades de corrosión (V_{corr}) instantáneas calculadas mediante las técnicas electroquímicas, R_p , CP y EIE, con la V_{corr} global obtenida mediante el método gravimétrico.

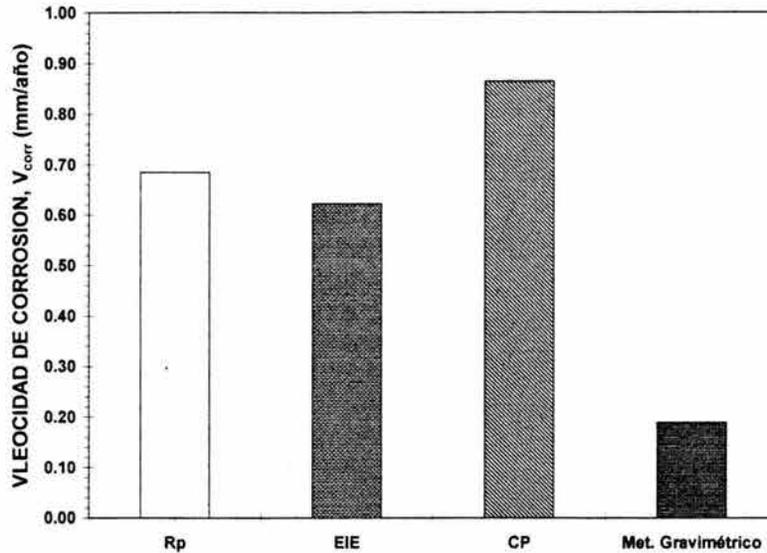


FIGURA 6.26. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), curvas de polarización (CP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Las V_{corr} fueran obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S .

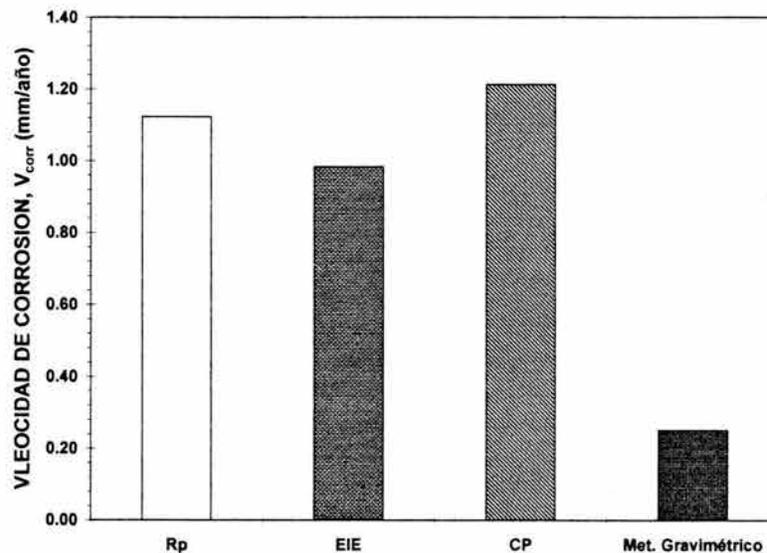


FIGURA 6.27. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), curvas de polarización (CP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Las V_{corr} fueran obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S .

Comentarios.

En las figura 6.26 y 6.27 se puede observar que las V_{corr} obtenidas por las diferentes técnicas electroquímicas (R_p , EIE, CP), presentan buena correlación entre sí. Aun que es importante mencionar que el método gravimétrico bajo condiciones de flujo turbulento no presentó la buena correlación con las técnicas electroquímicas, tal como lo hizo bajo condiciones estáticas. La mejor correlación se presenta entre los valores de V_{corr} obtenidos por el método de R_p y EIE.

Es importante mencionar la buena correlación que se presenta entre los valores de V_{corr} obtenidos por las técnicas electroquímicas R_p , EIE, CP.

CAPITULO 7. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p , EIE, CP, RE Y EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO A 60°C, 0.7 BAR, CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO

7.1. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S bajo condiciones estáticas, 60°C y 0.7 bar.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron bajo condiciones estáticas. El pH saturación del H_2S en la salmuera NACE (pH_{NACE}) fue de 4.4 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NACE}$) fue de 850 ppm. El pH de saturación del H_2S en la salmuera NaCl al 3.5% (pH_{NaCl}) fue de 4.5 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NaCl}$) fue de 1700 ppm.

Se realizaron 3 experimentos independientes para las técnicas electroquímicas E_{corr} , R_p , EIE y curvas de polarización. En el caso de la técnica de RE y el método gravimétrico se realizaron 2 experimentos. Para fines prácticos, cada experimento realizado independientemente se mencionará como: prueba 1, prueba 2 y/o prueba 3. En la presentación de resultados a excepción de curvas de polarización, se muestra únicamente una prueba, las restantes se podrán observar en el apéndice D.

7.1.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

La figura 7.1 muestra la variación del E_{corr} del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas de H_2S .

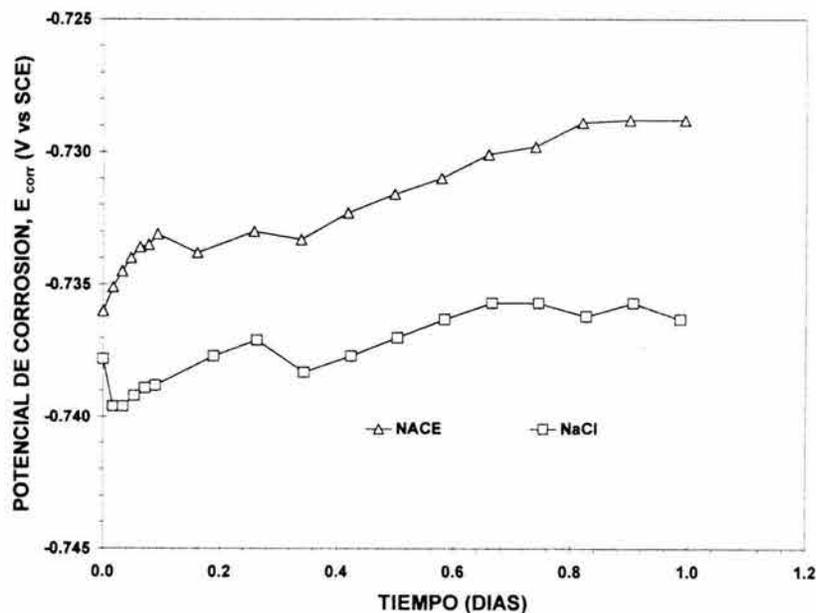


FIGURA 7.1. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C, condiciones estáticas, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

Comentarios.

En la figura 7.1 se puede observar que el E_{corr} tienden a incrementarse a medida que transcurre el tiempo de exposición de la muestra en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S .

7.1.2. Seguimiento de la resistencia a la polarización (R_p) con respecto al tiempo.

La figura 7.2 muestra los datos de V_{corr} , calculados a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición del acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S .

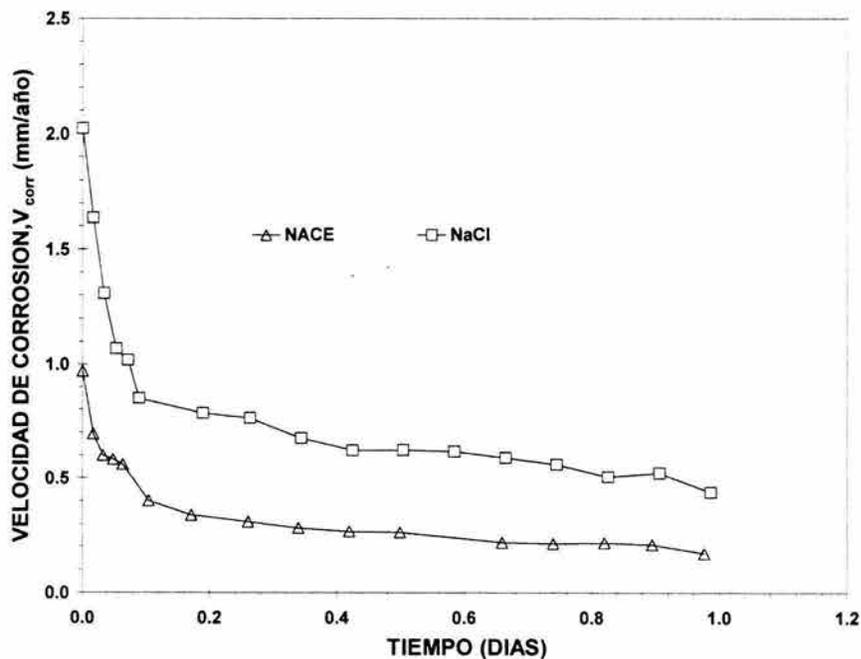


FIGURA 7.2. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C, condiciones estáticas, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

Comentarios.

Para la salmuera NACE, la V_{corr} disminuyó de 1 mm/año hasta un valor estable de 0.17 mm/año. En el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, la V_{corr} disminuyó de 2 mm/año hasta un valor estable de 0.44 mm/año.

la V_{corr} en ambas salmueras es alta, al inicio de cada experimento, lo cual es muy probable que se deba a que inicialmente el metal estaba desnudo, por consiguiente más activo, pero a medida que transcurrió el tiempo de exposición de

la muestra, la V_{corr} disminuyó. Este comportamiento es atribuido a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B).

Es importante mencionar que el comportamiento de la V_{corr} en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) bajo condiciones estáticas a 20° y 60°C es similar.

7.1.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE.

Las figuras 7.3 al 7.8 muestran los resultados de EIE obtenidos de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S bajo condiciones estáticas a 60°C y 0.7 bar. Las figuras 7.3, 7.4 y 7.5 muestran los resultados de EIE en salmuera NACE, mientras que en las figuras 7.6, 7.7 y 7.8 se pueden observar los datos experimentales de EIE en salmuera NaCl al 3.5%.

7.1.3.1. Análisis Gráfico de Resultados de EIE

Las figuras 7.3 y 7.6 muestran los datos experimentales de EIE en diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i), mientras que las figuras 7.4 y 7.7 presentan estos resultados de EIE en gráficos de Bode, del módulo de impedancia en función de la frecuencia ($|Z|$ vs f), finalmente las figuras 7.5 y 7.8 presentan los datos experimentales de EIE en gráficos de Bode, del ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f).

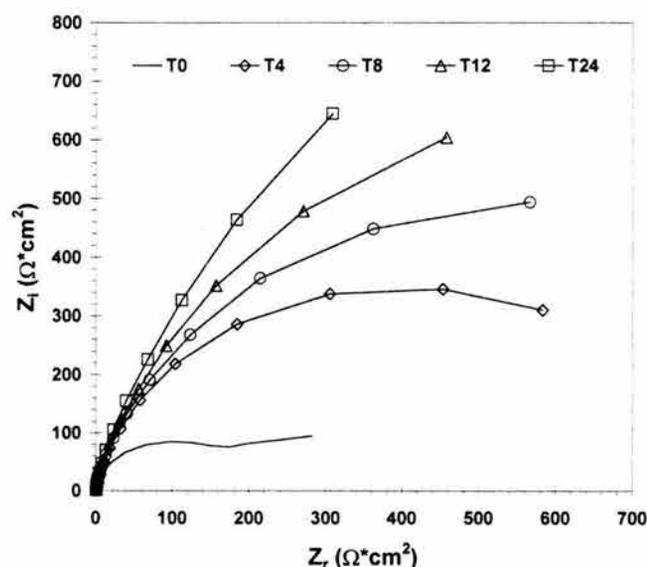


FIGURA 7.3. Prueba 1. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

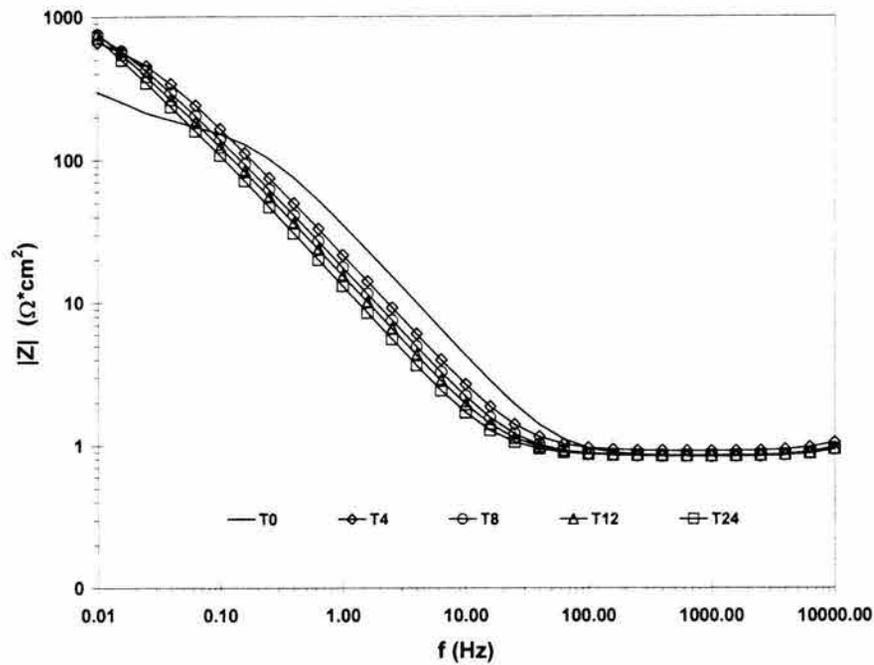


FIGURA 7.4. Prueba 1. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

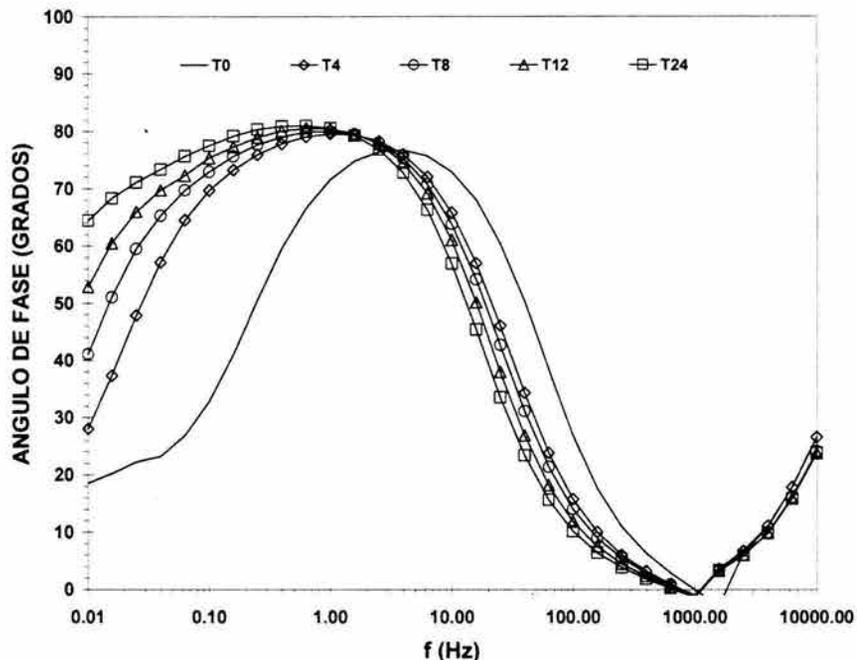


FIGURA 7.5. Prueba 1. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

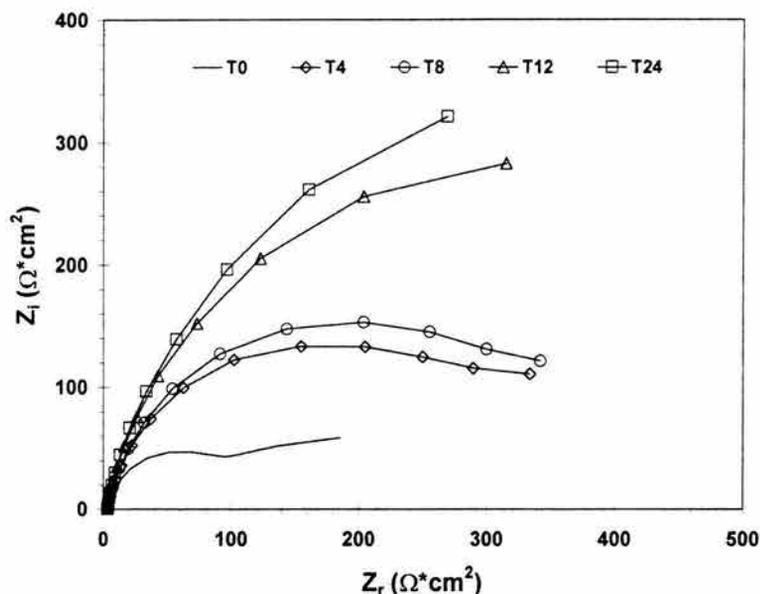


FIGURA 7.6. Prueba 1. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5, 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

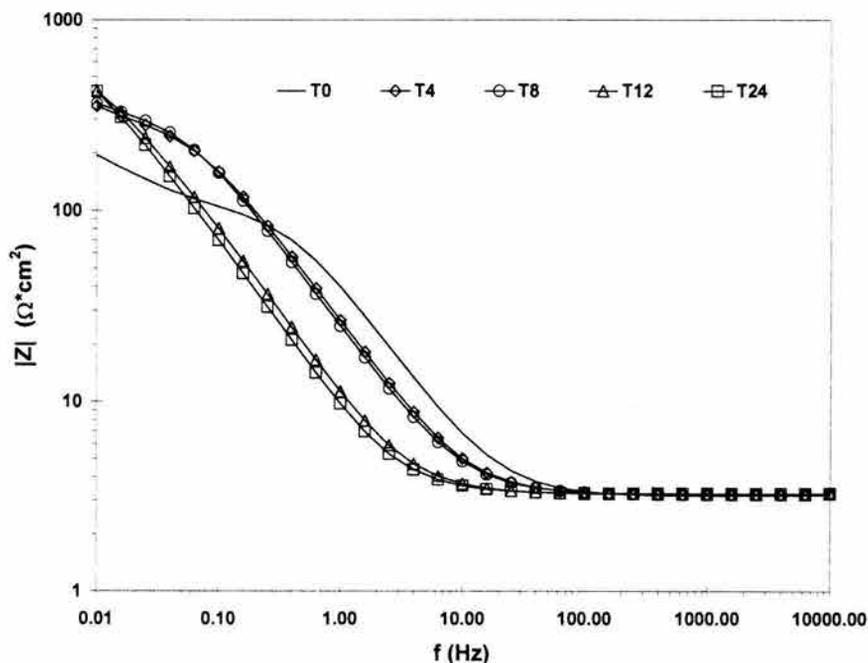


FIGURA 7.7. Prueba 1. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5, 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

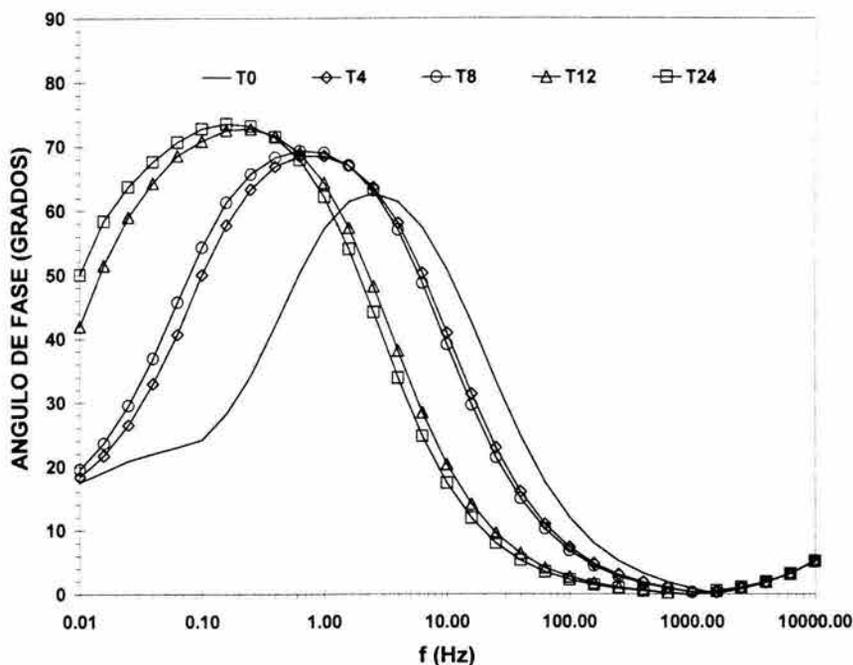


FIGURA 7.8. Prueba 1. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5, 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

Comentarios.

En los diagramas de Nyquist de las figuras 7.3 y 7.6, los espectros de Impedancia muestran que a medida que el tiempo de exposición del acero API X52 en las salmueras aumenta, el diámetro de los espectros de impedancia tiende a aumentar también. Este comportamiento indica que la R_{tc} incrementa con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo. Este incremento de R_{tc} , es atribuido al crecimiento de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B). El comportamiento presentado por la R_{tc} , indica que la i_{corr} tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras saturadas con H_2S .

Es importante mencionar que en los diagramas de Nyquist, los espectros de impedancia obtenidos al inicio de la experimentación en ambas salmueras, presentan un segundo semicírculo incompleto a bajas frecuencias. El semicírculo a bajas frecuencias es atribuido a las reacciones de transferencia de carga (R_{tc} y C_{dc}) del proceso corrosivo, mientras que el semicírculo a altas frecuencias es atribuido a las reacciones que se lleven a cabo debido a la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

Las figuras 7.4 y 7.7 presentan gráficos de Bode (módulo de impedancia en función de la frecuencia). En los espectros de impedancia de estas figuras, la resistencia de la solución puede ser determinada a altas frecuencias y la R_p a bajas frecuencias.

Es importante hacer notar como los espectros de impedancia se desplazan a frecuencias más bajas. Además, a bajas frecuencias es posible observar una segunda constante de tiempo correspondiente a un proceso diferente al proceso de corrosión.

Las figuras 7.5 y 7.8 presentan gráficos de Bode (ángulo de fase en función de la frecuencia). En estas figuras se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas. En los espectros de impedancia obtenidos al inicio de la experimentación, se puede observar la presencia de dos constantes de tiempos. La primera localizada a altas frecuencias, es atribuida a la película de productos de corrosión, mientras que la segunda constante de tiempo localizada a bajas frecuencias, es atribuida a las reacciones de transferencia de carga del proceso corrosivo.

7.1.3.2. Análisis de resultados de EIE usando circuitos eléctricos equivalentes.

El circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIE, se presenta en la figura 2.12b (página 32). En este circuito eléctrico se puede observar lo siguiente:

1. Un proceso de corrosión libre controlada por la transferencia de carga, el cual esta representado por los siguientes parámetros eléctricos: resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dc}).
2. Un proceso debido a la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del metal, el cual esta representado por los siguientes parámetros eléctricos: resistencia de la película (R_{pel}) y la capacitancia de la película (C_{pel}).
3. La resistencia debido al paso de corriente a través del electrolito (R_s)

Los resultados obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12b, se muestran en la tabla 7.1.

TABLA 7.1. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de la prueba 1 de EIE con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12b. Los espectros de impedancia se obtuvieron a partir de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar,

Tiempo (Hrs)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} (F/cm ²)	R_{pel} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{pel} (F/cm ²)
Salmuera NACE					
0 (T0)	0.88	136.49	0.078157	181.76	0.004150
4 (T4)	0.95	567.09	0.004783	144.22	0.006798
8 (T8)	0.87	781.00	0.006308	170.12	0.008477
12 (T12)	0.88	1025.81	0.007793	215.67	0.009943
24 (T24)	0.87	1450.67	0.008567	239.41	0.011940
Salmuera NaCl al 3.5%					
0 (T0)	1.38	87.47	0.07549472	84.46	0.00354
4 (T4)	0.97	269.74	0.01257799	191.3	0.009547
8 (T8)	0.97	334.72	0.01641056	213.97	0.013686
12 (T12)	0.98	382.55	0.01703838	215.78	0.015817
24 (T24)	0.97	415.09	0.02190493	262.76	0.021629

Comentarios.

En la tabla 7.1 se puede observar que la R_{tc} aumenta con el incremento del tiempo de exposición de la muestra en ambas salmueras. De acuerdo con la ecuación 54, la R_p es inversamente proporcional a la i_{corr} , por lo cual, de acuerdo a los resultados de la tabla 7.1 es posible decir que la i_{corr} disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Este comportamiento es atribuido a la presencia de una película de productos de corrosión en la superficie del metal (ver apéndice B).

Es importante mencionar que la R_{pel} al inicio de la experimentación es mayor que la R_{tc} , esto puede ser atribuido a que inicialmente el proceso de corrosión que sucedió en la superficie del electrodo, estaba dominado por las reacciones que sucedían a través de la película de productos de corrosión, pero después de 4 horas el proceso fue dominado por el intercambio electrónico en la interfase metal electrolito.

El comportamiento observado en los resultados de EIE, es similar al presentado en los resultados obtenidos mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización.

7.1.4. Ruido electroquímico, RE

Los datos obtenidos de las mediciones de RE se analizaron mediante 3 diferentes métodos: Impedancia del RE (Z_n), Resistencia del RE (R_n) e Índice de localización (IL). Estos datos se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , en tres tiempos de exposición de la muestra en las salmueras: 0 hrs (inicio de la experimentación), 12 y 24 hrs.

7.1.4.1. Índice de localización (IL).

El índice de localización se obtuvo dividiendo la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada de la media de la corriente medida (I_{RMS}). EL IL se puede calcular de acuerdo a la ecuación 81.

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}}$$

La tabla 7.2, muestra los índices de localización obtenidos del análisis de datos de las mediciones de RE del acero en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%.

TABLA 7.2. Parámetros obtenidos en el análisis de RE en las series de tiempo, las mediciones de RE se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C, 0.7 bar y condiciones estáticas.

Tiempo de Exposición (hrs)	Desviación Estándar de la corriente (σ_i)	RMS de la corriente (I_{RMS})	Índice de Localización (IL)
Salmuera NACE			
0	3.40×10^{-7}	3.40×10^{-7}	1.0
12	9.96×10^{-8}	1.01×10^{-7}	0.99
24	2.00×10^{-7}	2.00×10^{-7}	1.0
Salmuera NaCl al 3.5%			
0	7.70×10^{-4}	7.70×10^{-4}	1.0
12	2.00×10^{-7}	2.00×10^{-7}	1.0
24	2.60×10^{-7}	2.60×10^{-7}	1.0

Nota. RMS es la raíz cuadrada media.

Comentarios..

Los Índices de localización calculados para las dos salmueras en los tres tiempos de exposición, presentan un valor de 1 o aproximado a 1, lo cual indica que el proceso de corrosión que se llevó a cabo sobre la superficie del electrodo, fue del tipo de corrosión localizada^{68,85,87,100} (ver apéndice B).

7.1.4.2. Resistencia del RE (R_n).

La resistencia del RE se obtuvo al dividir la desviación estándar del potencial medido (σ_E) entre la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), multiplicando este cociente por el área total expuesta (ver ecuación 82).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_i}$$

Para obtener la corriente de corrosión se utilizó la ecuación 54 (página 25), donde la constante de Stern-Gary (B) se obtuvo de la pendientes experimentales de Tafel. La figura 7.9 compara los valores de velocidad de corrosión (en mm/año), obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) y del método de resistencia de RE (R_n) en ambas salmueras.

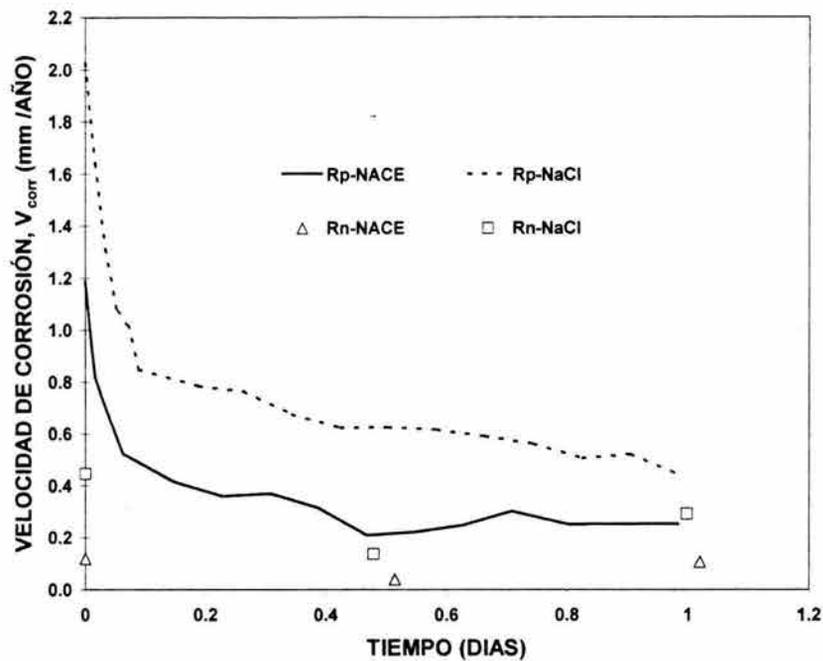


FIGURA 7.9. Comparación de las V_{corr} obtenidas a partir de R_p y R_n , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C, 0.7 bar, condiciones estáticas, pH_{NACE} : 4.4, $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{NACE}}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{NaCl}}$: 1700 ppm.

Comentarios.

Como ya se comentó en la sección 7.1.2, la V_{corr} obtenida mediante R_p disminuye con respecto al incremento del tiempo de exposición de la muestra en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Las V_{corr} obtenidas a partir de R_n presentan la misma tendencia, es decir, disminuyen con respecto al incremento del tiempo de exposición de la muestra en la salmuera. Para la salmuera NACE, la V_{corr} varía de un valor de 0.12 mm/año, hasta un valor de 0.10 mm/año y para la salmuera NaCl al 3.5%, la V_{corr} disminuye de un valor de 0.4 mm/año hasta un valor de 0.29 mm/año.

Es importante mencionar que las V_{corr} obtenidas por R_n son mayores en la salmuera NaCl al 3.5% que en la salmuera NACE. De acuerdo a estos resultados de RE, la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , es más corrosiva para el acero API X52 que la salmuera NACE también saturada con H_2S .

7.1.4.3. Impedancia del RE, Z_n .

Las figuras 7.10 y 7.11 muestran diagramas de Bode, en los cuales se observa la comparación de los espectros de impedancia, obtenidos por la técnica EIE y el método de análisis de RE, impedancia del RE (Z_n). Los espectros de potencia del potencial y de la corriente utilizados para obtener Z_n se obtuvieron utilizando el método de máxima entropía (MME).

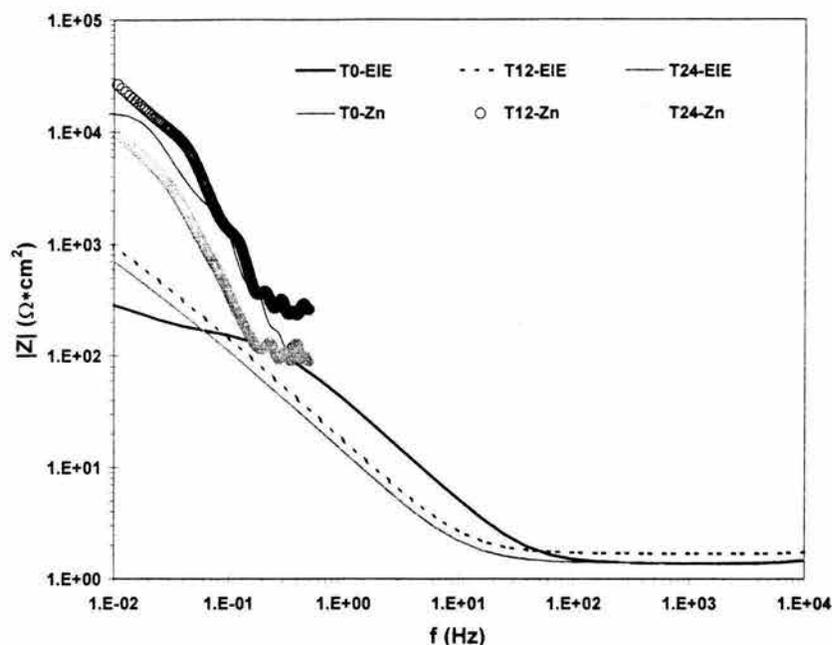


FIGURA 7.10. Prueba 1. Comparación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs

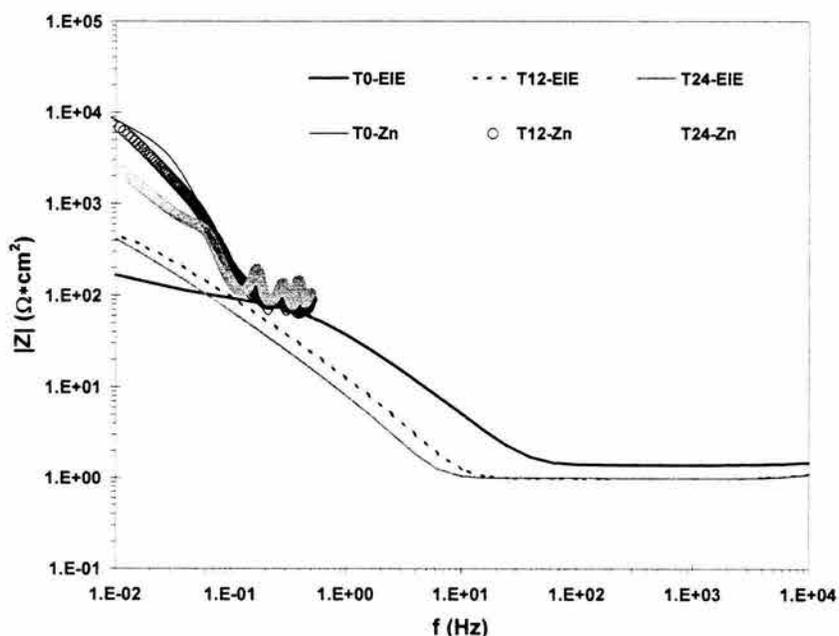


FIGURA 7.11. Prueba 1. Comparación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

Comentarios.

Las figuras 7.10 y 7.11, muestran la buena correlación que existe a bajas frecuencias, entre los espectros de impedancia, obtenidos mediante la técnica EIE y el método de Z_n . En ambas figuras se puede observar que la correlación entre los espectros obtenidos por EIE y Z_n , es mejor al inicio de la experimentación.

7.1.5. Curvas de polarización (CP).

La figura 7.12 y 7.13 muestran las curvas de polarización obtenidas en 3 pruebas independientes. Estas curvas se obtuvieron al polarizar potenciodinámicamente una muestra de acero API X52 en un rango de sobrepotencial de ± 0.500 V con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

La tabla 7.3 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 7.12 y 7.13, estos parámetros son: pendiente anódica y catódica de Tafel (b_a y b_c respectivamente), potencial de corrosión (E_{corr}), constante de Stern – Geary (B), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

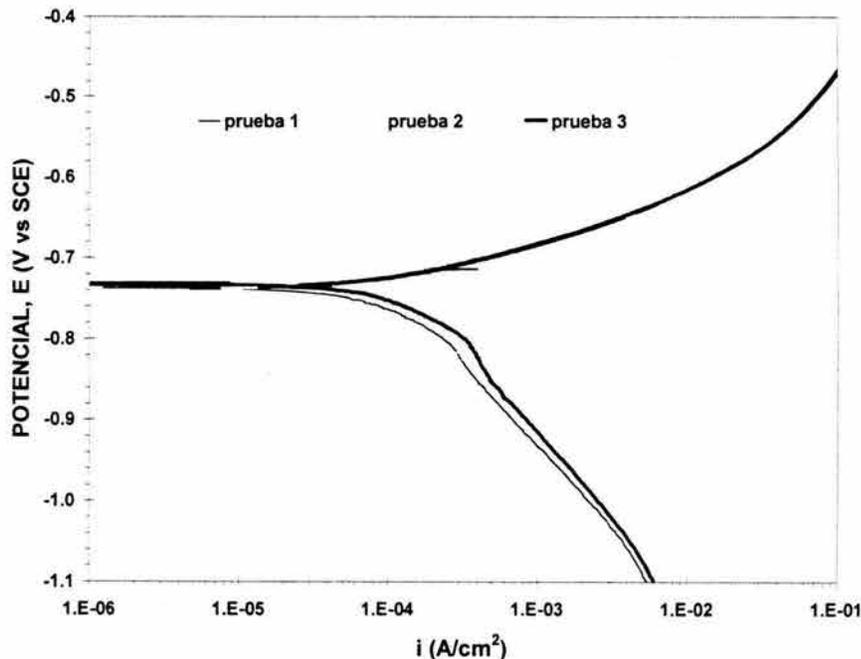


FIGURA 7.12. Curvas de polarización obtenidas a partir de 3 pruebas diferentes de polarización potenciodinámica de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S .

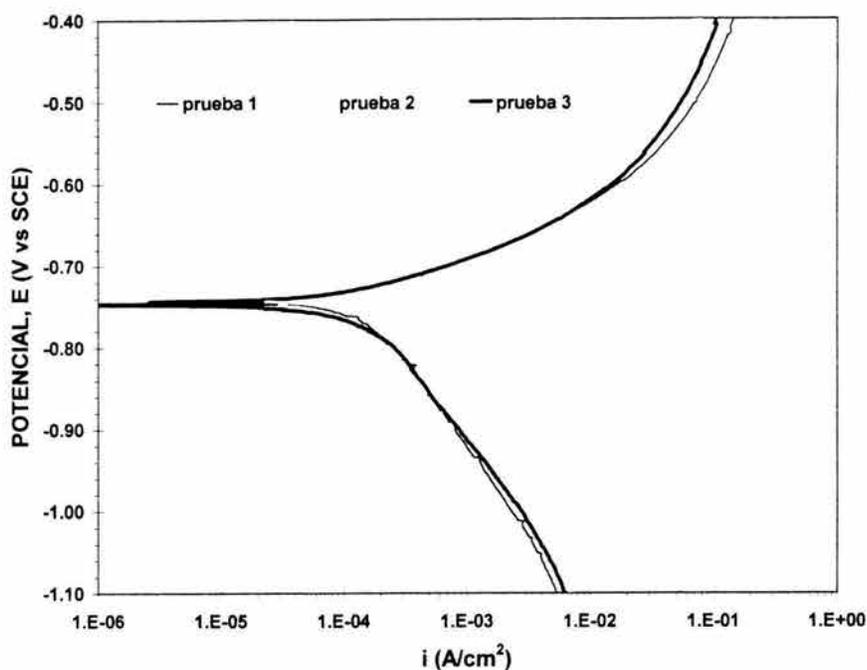


FIGURA 13. Curvas de polarización obtenidas a partir de 3 pruebas diferentes de polarización potenciodinámica de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S .

TABLA 7.3. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización des la figuras 7.12 y 7.13.

Experimento	ba (V / década)	bc (V / década)	E_{corr} (V vs SCE)	B (V)	i_{corr} (A / cm ²)
Salmuera NACE					
Prueba 1	0.0620	0.128	0.75	0.0181	6.83×10^{-5}
Prueba 2	0.0627	0.159	0.7439	0.0195	1.02×10^{-4}
Prueba 3	0.0650	0.145	0.74	0.0194	8.86×10^{-5}
Salmuera NaCl al 3.5%					
Prueba 1	0.068	0.172	-0.744	0.0213	1.47×10^{-4}
Prueba 2	0.080	0.153	-0.743	0.0230	1.39×10^{-4}
Prueba 3	0.081	0.194	-0.746	0.0250	1.15×10^{-4}

Comentarios.

En las curvas de polarización de las figura 7.12 y 7.13 se puede observar la buena reproducibilidad de los valores de densidad de corriente y potencial que se obtuvieron en las tres pruebas diferentes.

Como se puede observar en la tabla 7.3, las pendientes catódicas de las curvas de polarización presentan un valor elevado, el cual no puede ser asociado únicamente a un proceso de transferencia de carga. Estos valores sugieren la contribución de un proceso de transferencia de masa sobre la cinética catódica.

7.1.6. Método gravimétrico.

En la determinación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) mediante el método gravimétrico se realizaron 2 pruebas experimentales para cada salmuera. En el cálculo de la V_{corr} , se utilizó la ecuación 154.

$$V_{corr} (mpy) = \frac{534 W}{\rho A t}$$

Donde los valores de los diferentes parámetros de la ecuación son: Densidad del acero (ρ): 7.86 gr/cm³, tiempo de exposición: 0.013699 años, área total expuesta de: 5 cm² y W es la pérdida de masa. Se realizó un promedio de pérdida de peso de las dos pruebas, para que a partir de este promedio, se calculara la velocidad de corrosión (V_{corr}). La V_{corr} obtenida mediante el método gravimétrico se puede observar en la tabla 7.4.

TABLA 7.4. Cálculo de la V_{corr} mediante el método gravimétrico, de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a condiciones estáticas, 60°C y 0.7 bar.

Experimento	Pérdida Peso (gr)	Promedio Pérdida de peso(gr)	V_{corr} (mm/año)
Salmuera NACE			
Prueba 1	0.0229	0.02115	0.5328
Prueba 2	0.0194		
Salmuera NaCl al 3.5%			
Prueba 1	0.036	0.0269	0.6777
Prueba 2	0.0178		

7.1.7. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.

En esta sección se comparan las velocidades de corrosión (V_{corr}) instantáneas obtenidas mediante las técnicas electroquímicas (R_p , R_n , CP y EIE) con la V_{corr} global obtenida mediante el método gravimétrico.

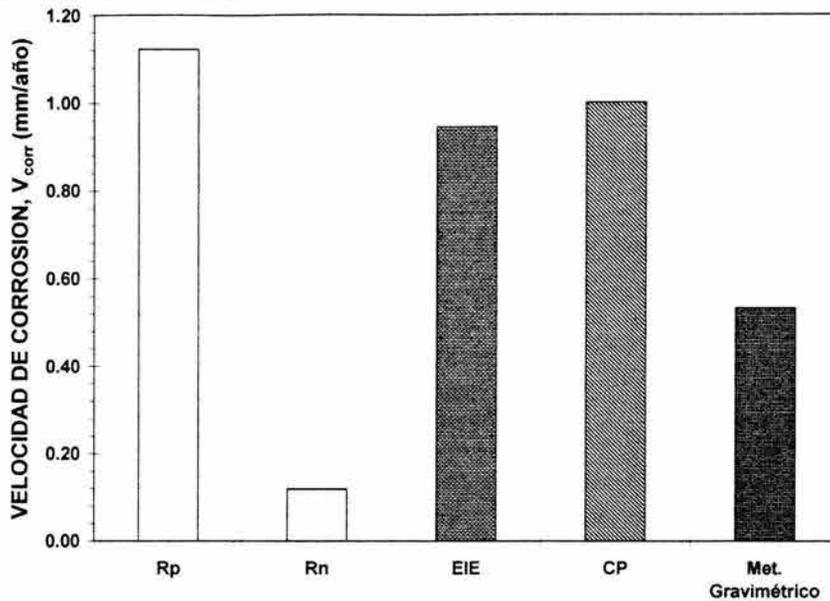


FIGURA 14. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), resistencia del RE (R_n), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (CP). Las V_{corr} fueran obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S .

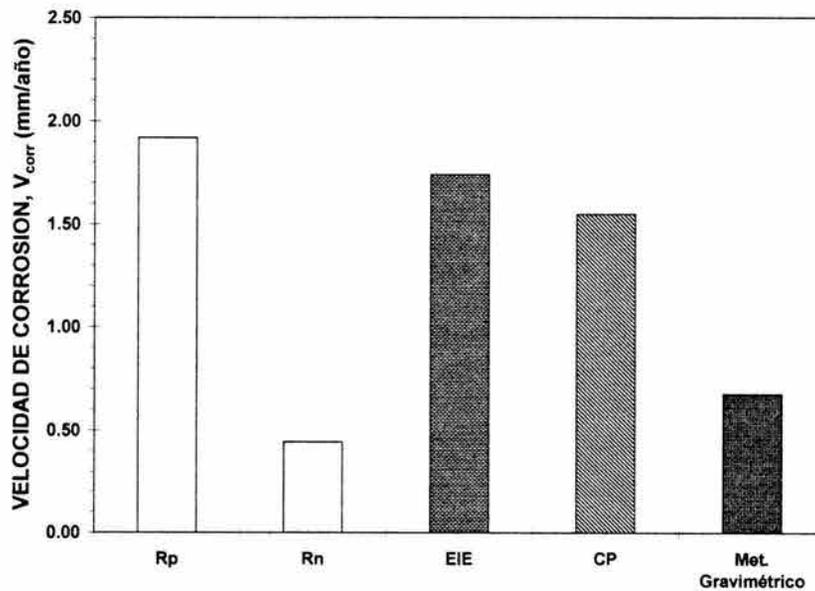


FIGURA 7.15. Comparación de las V_{corr} calculadas mediante el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal (R_p), resistencia del RE (R_n), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (CP). Las V_{corr} fueran obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S .

Comentarios.

Las V_{corr} calculadas a partir del método gravimétrico y de las técnicas electroquímicas R_p , EIE y CP, presentan buena correlación. De acuerdo con el comportamiento anterior, es posible decir utilizando el método tradicional gravimétrico (pérdida de peso) o bien las técnicas electroquímicas R_p , EIE y CP, es posible realizar el seguimiento de la V_{corr} del acero API X52 inmerso en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm y $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

Es importante mencionar que la técnica de R_n a 60°C, no presenta buena correlación con el resto de las técnicas, como en el caso de los resultados de R_n a 20°C. Además, la mejor correlación se presenta entre los valores de V_{corr} obtenidos mediante las técnicas electroquímicas R_p , EIE y CP.

7.2. Pruebas electroquímicas del acero API X52 inmerso en dos diferentes salmueras (salmuera NACE y NaCl al 3.5%) saturadas con H_2S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar.

Todos los experimentos realizados en esta sección, se desarrollaron bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm). Los valores de presión, temperatura, concentración de H_2S y pH se mantuvieron constantes a los utilizados en condiciones estáticas.

Se realizaron 3 experimentos independientes para las pruebas electroquímicas R_p , EIE y curvas de polarización. En el caso del método gravimétrico, únicamente se realizaron 2 experimentos. La técnica de RE no se realizó bajo condiciones de flujo turbulento.

Para fines prácticos, cada experimento realizado independientemente, se mencionará como: prueba 1, prueba 2 y/o prueba 3. En la presentación de resultados, a excepción de la técnica curvas de polarización, se muestra solo una prueba, las restantes se podrán observar en el apéndice D.

7.2.1. Seguimiento del Potencial de Corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

La figura 7.16 muestra la variación del E_{corr} de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm).

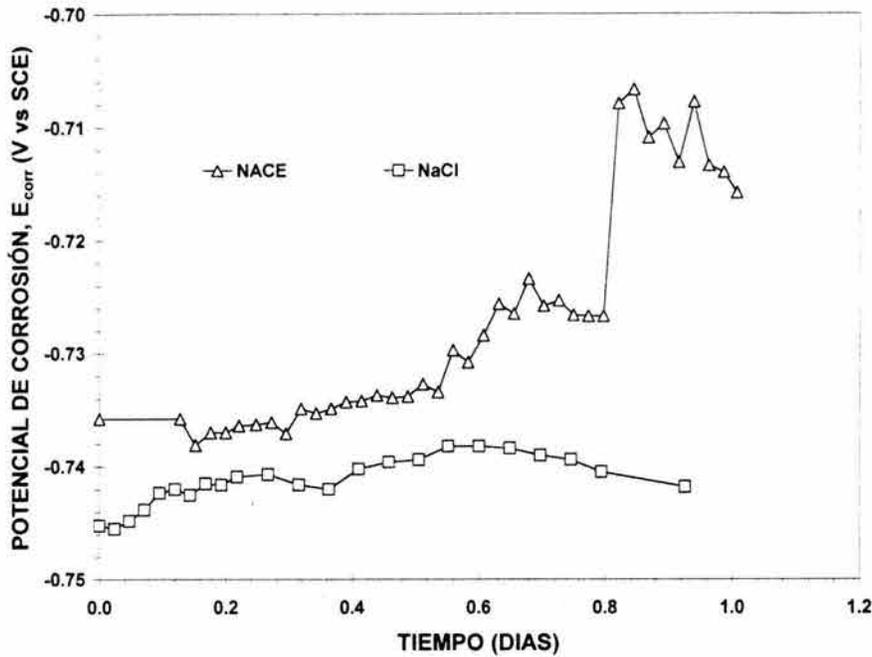


FIGURA 7.16. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

Comentarios.

En la figura 7.16 se puede observar que el E_{corr} del acero en salmuera NACE presenta un comportamiento inestable, debido a que aumenta y disminuye en intervalos de tiempo, es decir, el E_{corr} no logra tener un valor estable en el transcurso de las 24 hrs de exposición de la muestra en la salmuera. En el caso del E_{corr} del acero en salmuera NaCl al 3.5%, el potencial alcanza una ligera estabilización en un potencial de 0.74 V (vs SCE), aunque en el inicio de la experimentación el potencial también presenta un comportamiento inestable.

7.2.2. Seguimiento de la resistencia a la polarización (R_p) con respecto al tiempo.

La figura 7.17 presenta los valores de V_{corr} calculados a partir de los datos experimentales de R_p , los cuales fueron obtenidos de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Los datos calculados de V_{corr} están expresados en milímetros por año (mm/año).

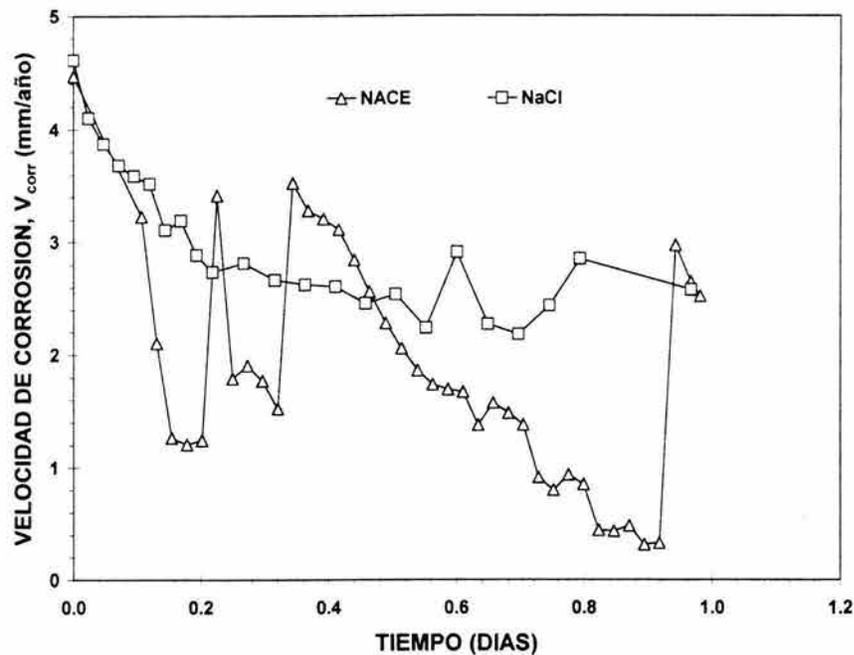


FIGURA 7.17. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

Comentarios.

En la figura 7.17, se puede observar que las 2 pruebas experimentales presentan un comportamiento irregular o inestable durante el transcurso del tiempo de exposición de la muestra en las salmuera, es decir, las V_{corr} aumentan y disminuyen durante diferentes intervalos de tiempo en valores que oscilan entre 0.1 y 3.8 para la salmuera NACE, mientras que para la salmuera NaCl al 3.5%, los valores oscilan entre 2.4 y 3.2 mm/año

Las 2 pruebas inicialmente presentan valores de V_{corr} altos, después, estos valores disminuyen durante un tiempo aproximado de 3 a 5 hrs, para posteriormente aumentar y disminuir durante diferentes intervalos de tiempo. El comportamiento de aumento y disminución de las V_{corr} se presentan durante el tiempo restante de exposición de la muestra en la salmuera.

Inicialmente las V_{corr} son grandes, esto puede ser atribuido a que al inicio de la experimentación el metal estaba desnudo (libre de productos de corrosión) o activo. A medida que transcurrió el tiempo de exposición de la muestra (aproximadamente 3 hrs) la V_{corr} disminuyó, esta disminución de la V_{corr} puede ser atribuida a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B). El comportamiento de aumento y disminución de las V_{corr} , es atribuido al rompimiento y posterior formación de la película de productos de corrosión, por efecto del flujo turbulento del medio.

7.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE.

Las figuras 7.18 al 7.23 presentan los resultados obtenidos en los experimentos de EIE. Las figuras 7.18; 7.19 y 7.20 muestran los resultados de EIE en salmuera NACE, mientras que en las figuras 7.21, 7.22 y 7.23 se pueden observar los resultados de EIE, pero en salmuera NaCl al 3.5%.

Todos los datos de EIE fueron obtenidos de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar.

7.2.3.1. Análisis gráfico de resultados de EIE

Las figuras 7.18 y 7.21 muestran los espectros de EIE en diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i). Las figuras 7.19 y 7.22 presentan los datos experimentales de EIE en gráficos de Bode, del módulo de impedancia en función de la frecuencia ($|Z|$ vs f). En las figuras 7.20 y 7.23 y 7.43 se pueden observar los resultados de EIE en gráficos de Bode, del ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f).

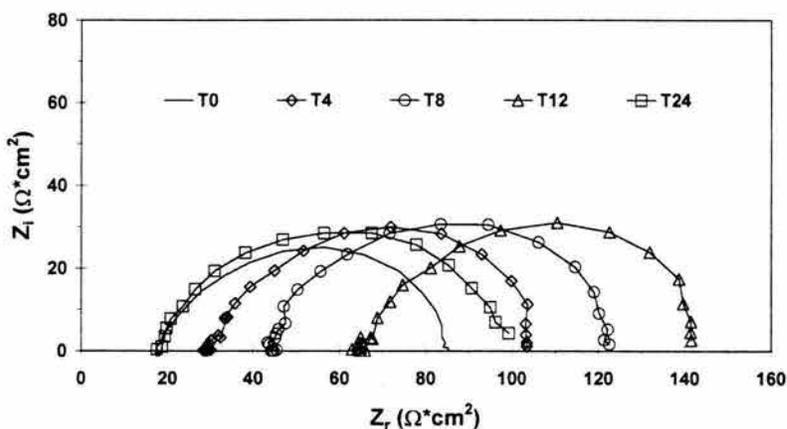


FIGURA 7.18. Prueba 1. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.4, 850 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

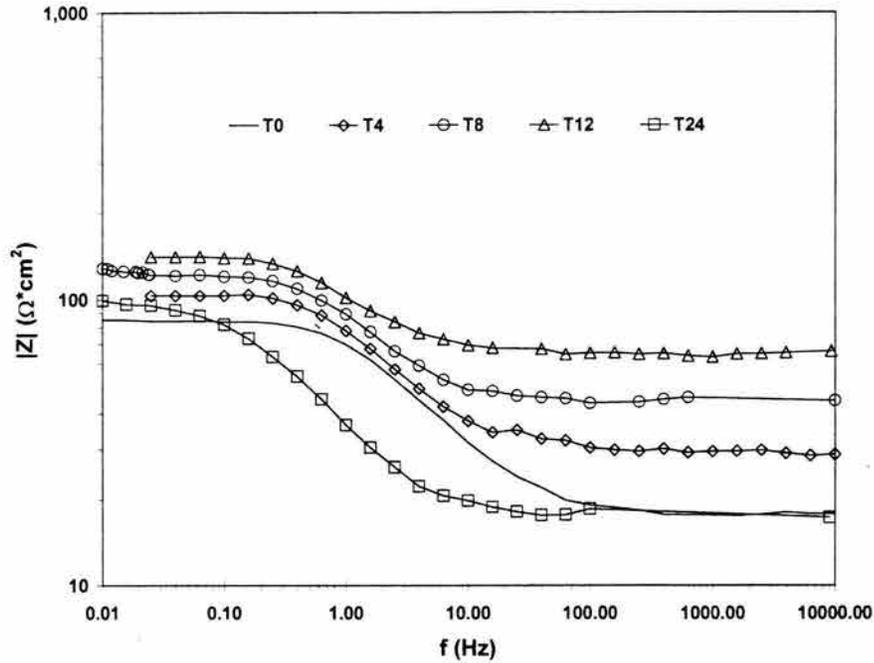


FIGURA 7.19. Prueba 1. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

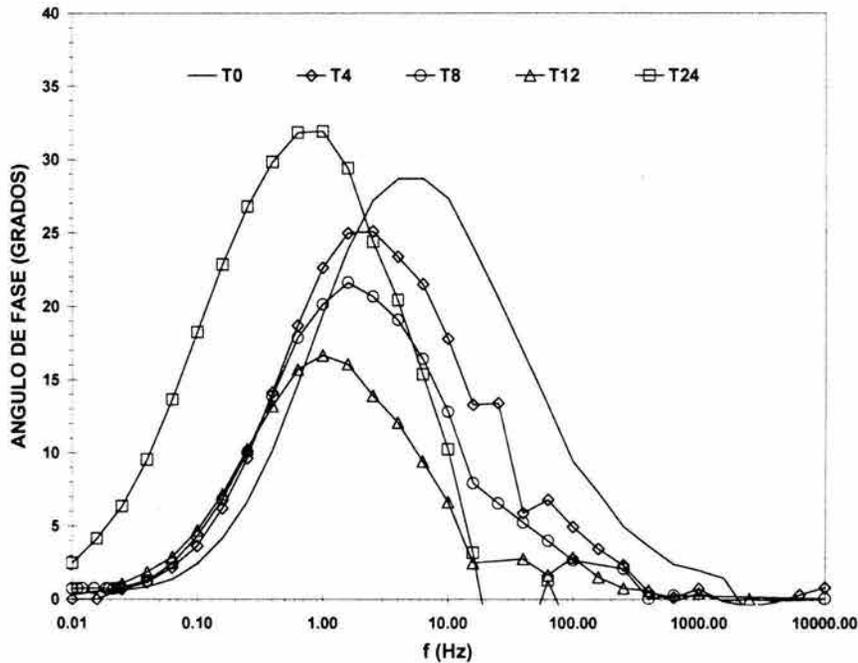


FIGURA 7.20. Prueba 1. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

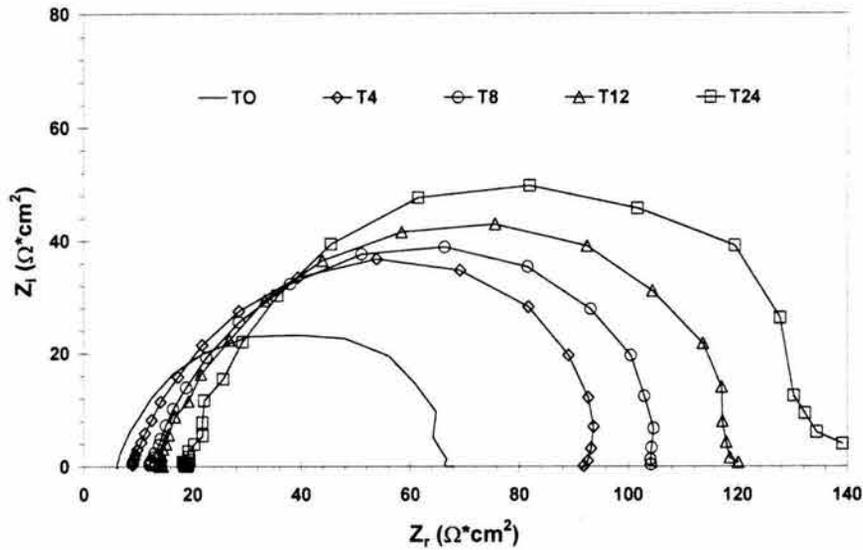


FIGURA 7.21. Prueba 1. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.5, 1700 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

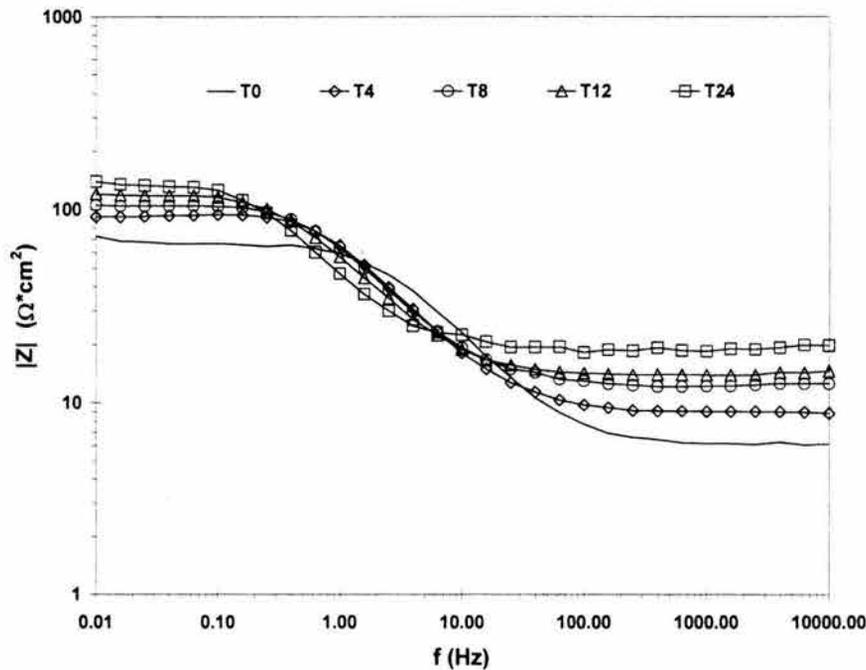


FIGURA 7.22. Prueba 1. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.5, 1700 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición(horas) de la muestra en la salmuera.

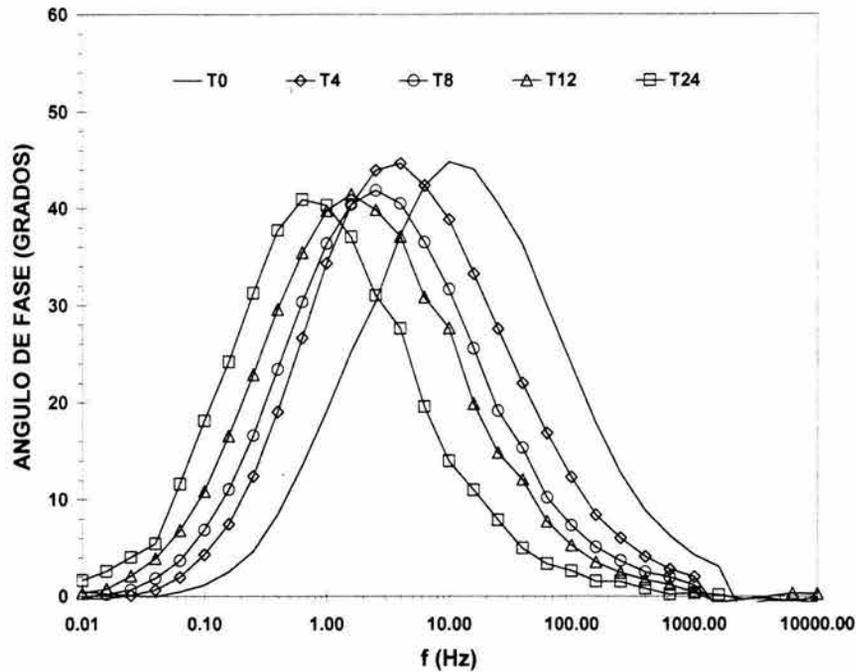


FIGURA 7.23. Prueba 1. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5, 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

Comentarios.

En los diagramas de Nyquist de las figuras 7.18 y 7.21, los espectros de impedancia muestran que a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%, los espectros se desplazan a valores mayores de impedancia real, es decir, la resistencia de la solución (R_s) aumenta con el incremento del tiempo de exposición de la muestra. Es importante mencionar que en el caso de los espectros de EIE en salmuera NACE, la R_s disminuye después de las 12 hrs de exposición.

La variación del diámetro de los espectros de EIE en salmuera NACE es pequeña, aproximadamente 10 ohms, aún así, la R_{tc} aumenta con el incremento del tiempo de exposición de la muestra. En los espectros de EIE en salmuera NaCl al 3.5% se observa que la R_{tc} presenta el mismo comportamiento que presentaron los espectros en salmuera NACE.

El comportamiento presentado por los espectros de impedancia (bajos valores de R_{tc}) es atribuido al efecto del flujo turbulento, esto es, el flujo turbulento no permite que el espesor de la película de productos de corrosión aumente, además, el continuo movimiento de los espectros y el aumento y disminución de los diámetros de los semicírculos son atribuidos al rompimiento y posterior formación de una delgada película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B).

Las figuras 7.19 y 7.22 presentan gráficos de Bode (módulo de impedancia en función de la frecuencia). En los espectros de impedancia de estas figuras, la resistencia de la solución (R_s) puede ser determinada a altas frecuencias y la R_{tc} a bajas frecuencias. Además, se puede observar claramente el crecimiento R_s .

Las figuras 7.20 y 7.23 presentan gráficos de Bode (ángulo de fase en función de la frecuencia). En estas figuras se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas, indicando con esto la probable formación de una película de productos de corrosión afectando a sí el proceso de corrosión. Además, se puede observar que en la salmuera NACE el mayor ángulo de fase se presenta en el espectro de impedancia a las 24 hrs de exposición de la muestra, caso contrario sucede en los espectros de EIE en salmuera NaCl al 3.5%, donde el mayor ángulo de fase se presenta al inicio de la experimentación.

7.2.3.2. Análisis de resultados de EIE usando Circuitos Eléctricos Equivalentes

El circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIE del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a 60°C y 0.7 bar, se puede observar en la figura 2.12c (página 32). En este circuito eléctrico se puede observar lo siguiente:

1. Un proceso de corrosión libre controlado por la transferencia de carga, el cual esta representado por los siguientes parámetros eléctricos: resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y un elemento de fase constante (CPE) que sustituyó a la capacitancia de la doble capa. El CPE se utilizó debido a la depresión que presentaban los espectros de impedancia en el diagrama de Nyquist.
2. La resistencia debido al paso de corriente a través del electrolito (R_s)

Es importante mencionar que debido a que se observa físicamente la formación de una película de productos de corrosión, se considera que la C_{dc} y la R_{tc} están constituidas por dos proceso diferentes, uno debido al proceso corrosivo y otro ocasionado por la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo. Los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente, se pueden observar en la tabla 7.5.

TABLA 7.5. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de la prueba 1 de EIE, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12c. Los espectros de impedancia se obtuvieron a partir de la corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar. Donde R_d es la resistencia difusional

Tiempo (Hrs)	R _s (Ω*cm ²)	R _{tc} (Ω*cm ²)	C _{dc} (F/cm ²)
Salmuera NACE			
0 (T0)	17.6	69.18	0.002002
4 (T4)	29.48	78.5	0.002592
8 (T8)	44.21	80.17	0.002713
12 (T12)	64.89	80.6	0.003407
24 (T24)	17.61	82.32	0.008886
Salmuera NaCl al 3.5%			
0 (T0)	6.051	62.53	0.001485
4 (T4)	8.992	87.38	0.002309
8 (T8)	12.36	95.7	0.002759
12 (T12)	13.99	108.6	0.003546
24 (T24)	19.09	120.6	0.005253

Comentarios.

Al igual que en el análisis gráfico de los espectros de EIE, los resultados del ajuste de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2.12c muestran que la R_{tc} aumenta a medida que el tiempo de exposición de la muestra también aumenta. Las V_{corr} disminuyen a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S. Este comportamiento es atribuido a la presencia de una película de productos de corrosión que se forma en la superficie del metal (ver apéndice B).

Es importante mencionar que los valores de R_s aumentaron con el incremento del tiempo de exposición de muestra en las salmueras.

Es importante mencionar que la salmuera NaCl al 3.5% presenta valores de V_{corr} mayores a los obtenidos en la salmuera NACE.

7.2.4. Curvas de polarización (CP)

En la figura 7.24 y 7.25 se pueden observar las curvas de polarización obtenidas en 3 pruebas independientes. Estas curvas se obtuvieron al polarizar potenciodinámicamente una muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S.

La tabla 7.6 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización de la figura 7.24 y 7.25. Estos parámetros son: pendiente anódica y catódica de Tafel (ba y bc respectivamente), potencial de corrosión (E_{corr}), constante de Stern – Geary (B) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

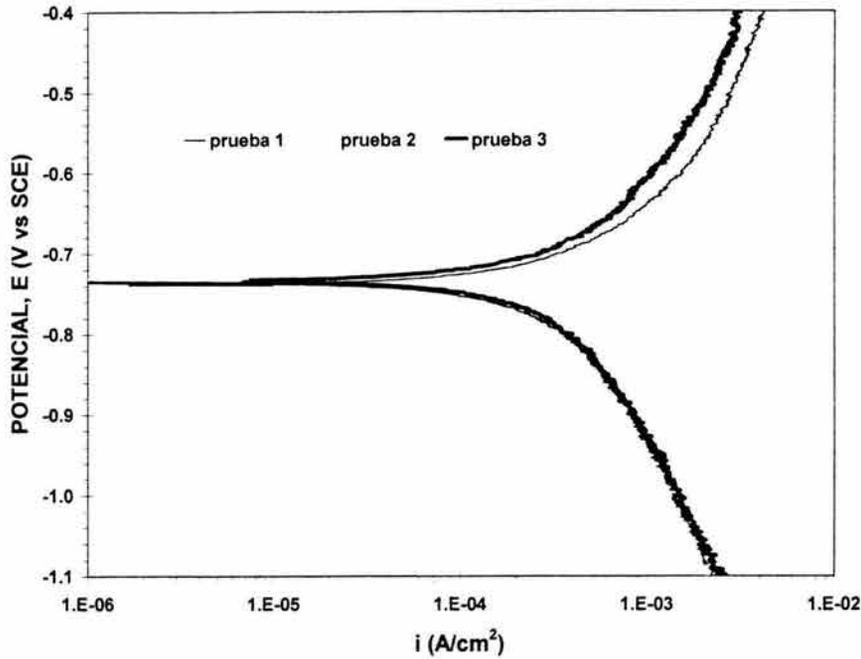


FIGURA 7.24. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.4 y 850 ppm de H₂S.

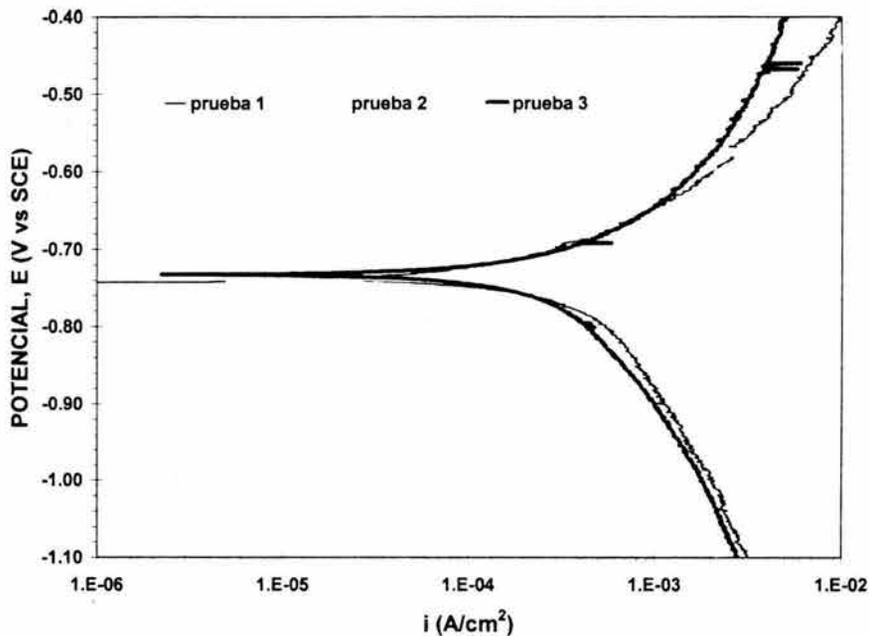


FIGURA 7.25. Curvas de polarización obtenidas a partir de la polarización potenciodinámica de un acero API X52, inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.5 y 1700 ppm de H₂S.

TABLA 7.6. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización anódicas y catódicas de las figuras 7.24 y 7.25.

Experimento	ba (V / década)	bc (V / década)	E _{corr} (V vs SCE)	B (V)	i _{corr} (A / cm ²)
Salmuera NACE					
Prueba 1	0.3100	0.3674	-0.735	0.073	3.77x10 ⁻⁴
Prueba 2	0.3105	0.3710	-0.735	0.073	2.98x10 ⁻⁴
Prueba 3	0.3108	0.3360	-0.732	0.070	3.20x10 ⁻⁴
Salmuera NaCl al 3.5%					
Prueba 1	0.2176	0.3575	-0.739	0.059	4.12x10 ⁻⁴
Prueba 2	0.1861	0.3845	-0.739	0.054	3.10x10 ⁻⁴
Prueba 3	0.2159	0.3308	-0.735	0.057	4.03x10 ⁻⁴

Comentarios.

En las curvas de polarización anódicas y catódicas de las figuras 7.24 y 7.25, se puede observar la buena reproducibilidad de los valores de densidad de corriente y potencial que se obtuvieron en las tres pruebas independientes.

Es importante hacer notar las pendientes Anódicas y catódicas de las curvas de polarización, presentan un valor elevado, el cual es asociado a un proceso de transferencia de masa sobre la cinética catódica.

7.2.5. Método gravimétrico.

Se realizaron 2 pruebas experimentales para la determinación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) mediante el método gravimétrico. Al igual que en condiciones estáticas, la V_{corr} se determinó utilizando la ecuación 130:

$$V_{corr} (mpy) = \frac{534 W}{\rho A t}$$

Los valores de los diferentes parámetros de la ecuación 130 son: densidad del acero (ρ): 7.86 gr/cm³, tiempo de exposición (t): 0.013699 años, área total expuesta (A): 3.4 cm² y W es la pérdida de masa del metal. Se realizó un promedio de pérdida de peso de las dos pruebas, para que a partir de este promedio se calculara la velocidad de corrosión. Las V_{corr} obtenidas mediante el método gravimétrico se pueden observar en la tabla 7.7.

TABLA 7.7. Cálculo de la V_{corr} mediante el método gravimétrico de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a 1000 rpm, 60°C y 0.7 bar.

Experimento	Pérdida Peso (gr)	Promedio Pérdida de peso(gr)	V_{corr} (mm/año)
Salmuera NACE			
Prueba 1	0.028	0.02315	0.8577
Prueba 2	0.0183		
Salmuera NaCl al 3.5%			
Prueba 1	0.0536	0.0462	1.7116
Prueba 2	0.0388		

7.2.6. Comparación de resultados de las técnicas electroquímicas con el método gravimétrico.

En esta sección se comparan las velocidades de corrosión (V_{corr}) instantáneas calculadas mediante las técnicas electroquímicas, R_p , CP y EIE, con la V_{corr} global obtenida mediante el método gravimétrico.

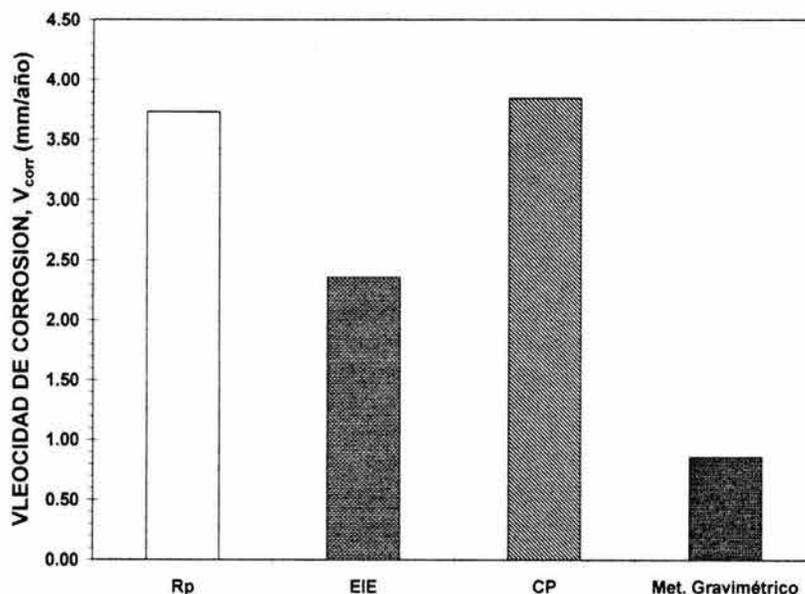


FIGURA 7.26. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización (R_p), curvas de polarización (CP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Las V_{corr} fueron obtenidas a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S .

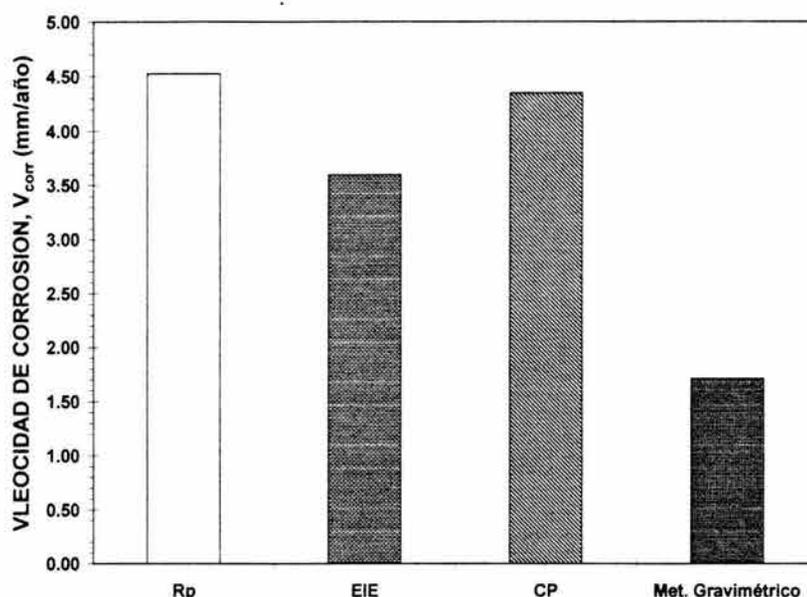


FIGURA 7.27. Comparación de las V_{corr} calculadas con el método gravimétrico y las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización (R_p), curvas de polarización (CP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Las V_{corr} se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S .

Comentarios.

En las figuras 7.26 y 7.27 se puede observar que las V_{corr} obtenidas por la técnica gravimétrica y las diferentes técnicas electroquímicas (R_p , EIE, CP), presentan buena correlación entre sí. Aun que es importante mencionar, que el método gravimétrico bajo condiciones de flujo turbulento no presenta la buena correlación que presentó bajo condiciones estáticas con las técnicas electroquímicas. La mejor correlación se presenta entre los valores de V_{corr} obtenidos por el método de resistencia a la polarización (R_p) y curvas de polarización (CP).

De acuerdo con el comportamiento anterior, se puede decir que utilizando las técnicas electroquímicas mencionadas en la figura 7.26 y 7.27 y el método gravimétrico, es posible realizar el seguimiento de la V_{corr} de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar.

CAPITULO 8. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA CURVAS DE POLARIZACIÓN (CP) A 20°C Y 60°C.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron a condiciones estáticas (0 rpm) y de flujo turbulento. Las velocidades de rotación fueron: 0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm. Las temperaturas fueron: 20°C y 60°C y la presión fue: 0.7 bar. En el caso de la salmuera NACE a 20°C, el pH de saturación fue de 4.2 y la concentración de saturación del H₂S en la salmuera fue de 850 ppm. Para la salmuera NaCl al 3.5%, el pH de saturación fue de 4.1 y la concentración de saturación de H₂S en la salmuera fue de 1870 ppm.

La salmuera NACE a 60°C, presentó un pH de saturación de 4.4 y una concentración de saturación del H₂S en la salmuera de 850 ppm, mientras que la salmuera NaCl al 3.5% presentó un pH de saturación de 4.5 y una concentración de saturación del H₂S en la salmuera de 1700 ppm

Se realizaron 2 experimentos independientes. Para fines prácticos, cada experimento realizado independientemente, se mencionará como: prueba 1 y prueba 2.

8.1. Presentación de resultados de las curvas de polarización catódicas y anódicas a 20°C y 0.7 bar.

8.1.1. Curvas de polarización catódicas en salmuera NACE a 20°C.

Las figuras 8.1 y 8.2 muestran las curvas de polarización catódicas (CPC) a diferentes velocidades de rotación, obtenidas en dos experimentos independientes, prueba 1 y 2. Estas curvas de polarización catódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 20°C y 0.7 bar.

En la figura 8.3 se presentan los valores de potenciales de corrosión (E_{corr}) obtenidos a partir de las curvas experimentales en función de la velocidad de rotación, expresada como velocidad periférica (v_{ECR}). Además, se presenta una curva promedio de los valores de E_{corr} .

En la figura 8.4 se presentan las densidades de corriente catódicas (i_c), tomadas de las CPC de las figuras 8.1 y 8.2, a un potencial constante de 0.860 V. Las i_c están en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7.

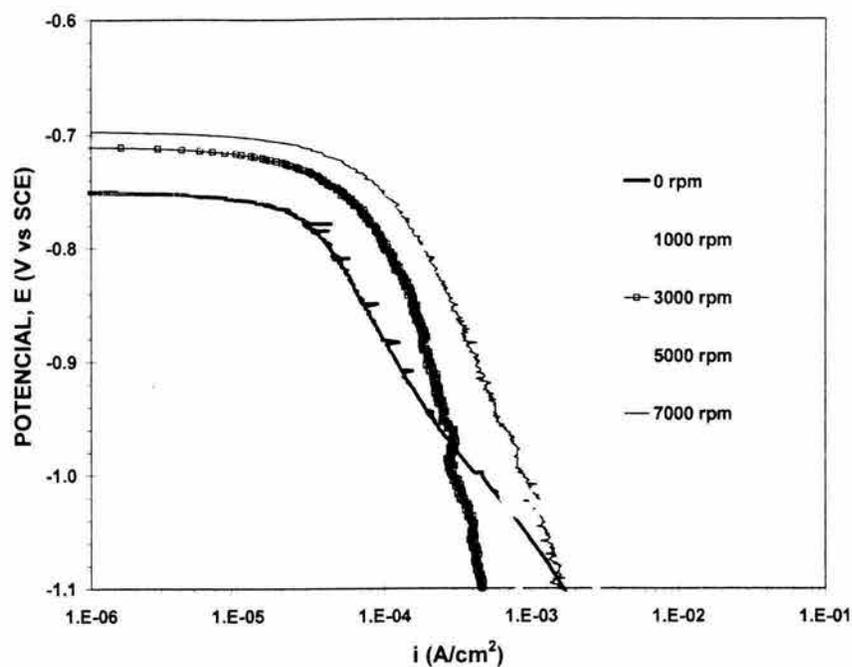


FIGURA 8.1. Prueba 1, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.2 y 850 ppm de H₂S.

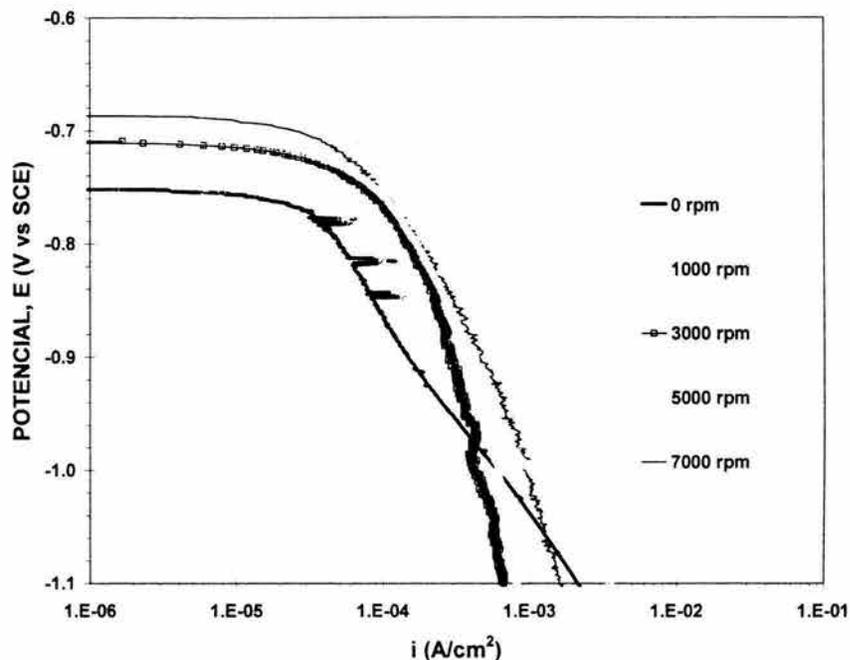


FIGURA 8.2. Prueba 2, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.2 y 850 ppm de H₂S.

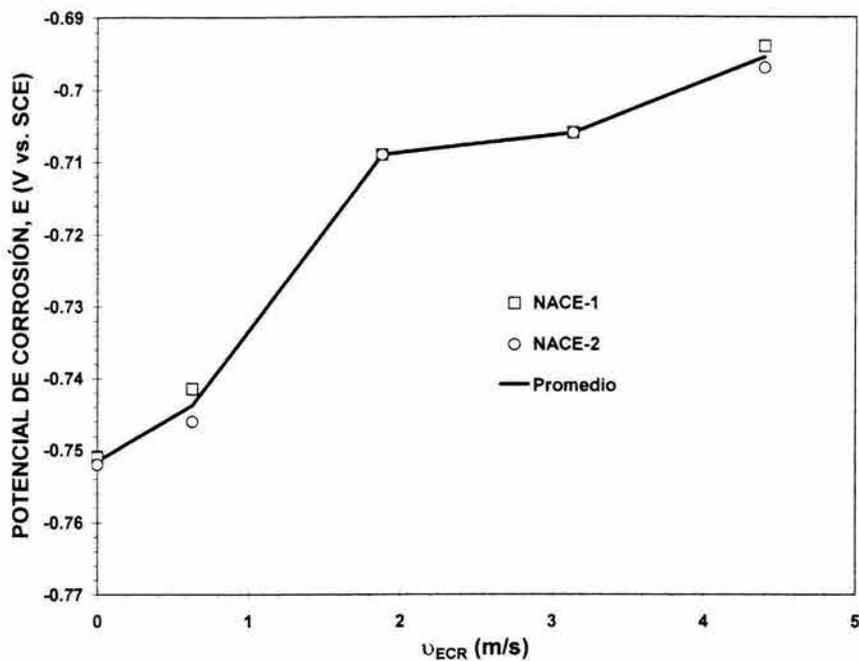


FIGURA 8.3. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica (m/s) del electrodo. NACE-1= prueba 1 y NACE-2= prueba 2. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH = 4.2 y 850 ppm de H_2S .

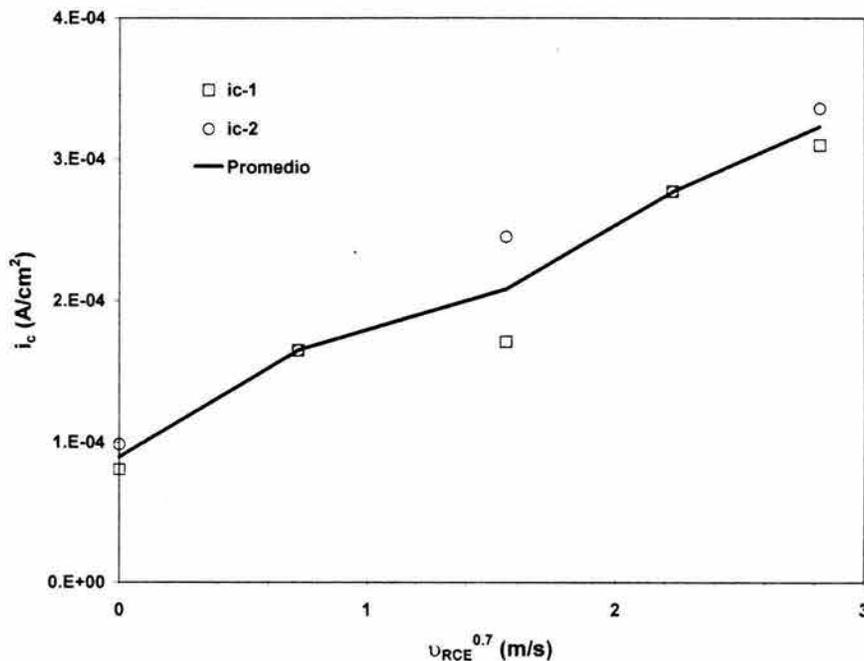


FIGURA 8.4. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar. Los números 1 y 2 corresponde al número de prueba en la cual se obtuvo la i_c .

8.1.2. Curvas de polarización anódicas en salmuera NACE a 20°C.

Las figuras 8.5 y 8.6 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas experimentalmente, en función de la velocidad de rotación del electrodo (0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Estas curvas de polarización anódicas se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 20°C y 0.7 bar.

En la figura 8.7 se presentan los valores de las pendientes anódicas de Tafel en función de la velocidad de rotación del electrodo. Las condiciones experimentales fueron: 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.2 y una concentración de saturación del H₂S en la salmuera NACE de 850 ppm.

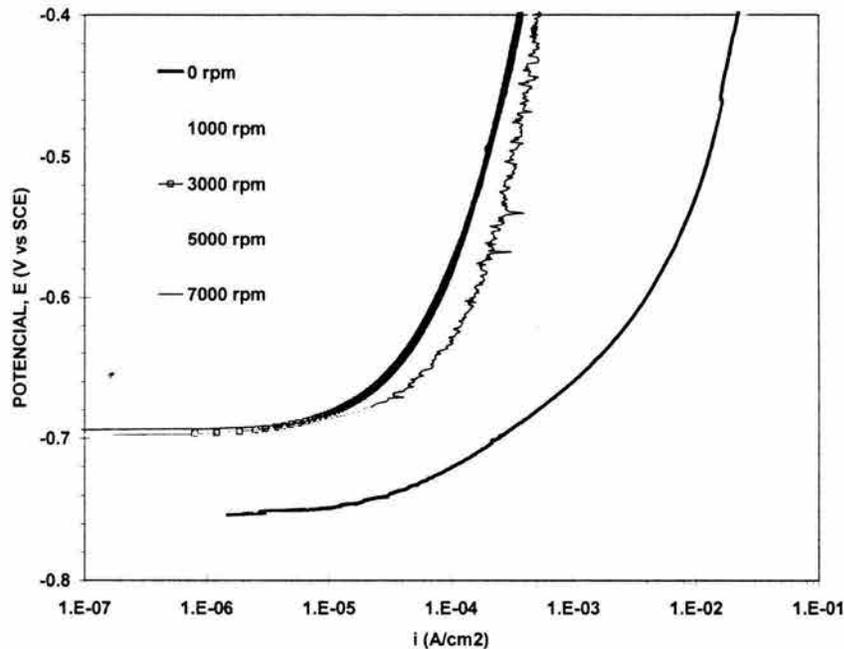


FIGURA 8.5. Prueba 1, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.2 y 850 ppm de H₂S.

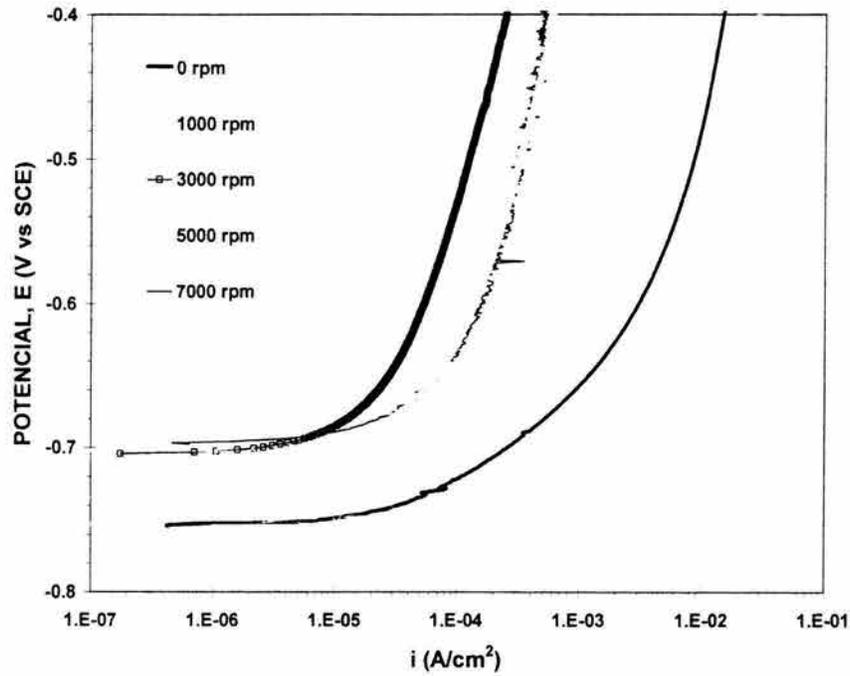


FIGURA 8.6. Prueba 2, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.2 y 850 ppm de H₂S.

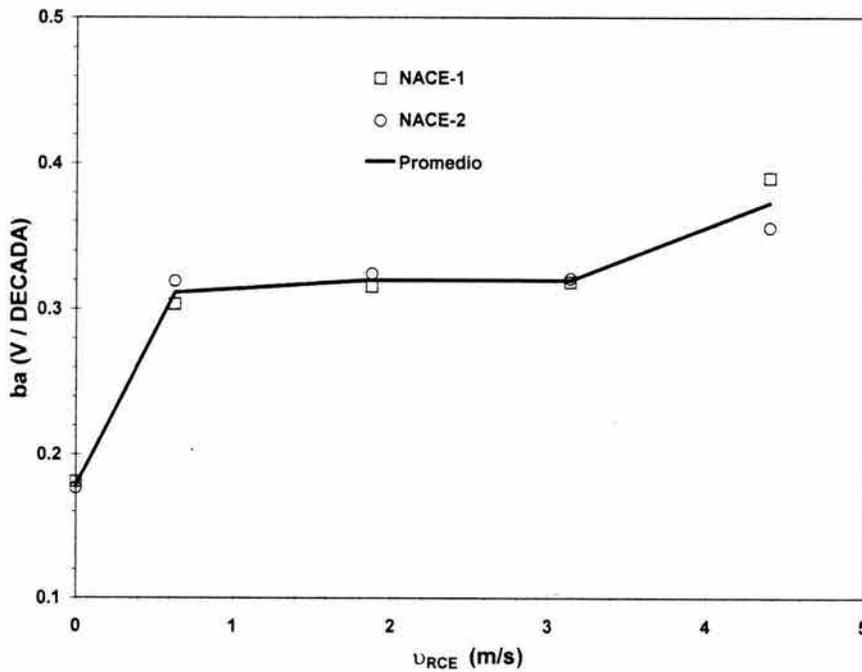


FIGURA 8.7. Pendientes anódicas de Tafel (ba) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 20°C, 0.7 bar, pH = 4.2 y 850 ppm. NACE-1= prueba 1 y NACE-2= prueba 2

Comentarios.

En las figuras 8.1 y 8.2 es posible observar que todas las CPC presentan una región entre -0.760 y -0.950 V aproximadamente, en la cual un proceso de difusión está afectando la reacción catódica total, es decir, una región en la cual se desarrolla un proceso de transferencia de masa. Es importante hacer notar que la i_{lim} , no está completamente definida.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) presentados en la figura 8.3, muestran que a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, el potencial de corrosión también aumenta. Este comportamiento indica que la velocidad de rotación afecta el proceso de corrosión que se lleva a cabo en la superficie del electrodo.

En la figura 8.4 es posible observar que la i_c es afectada por la velocidad de rotación del electrodo, esto es, a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, la densidad de corriente catódica también aumenta. El anterior comportamiento sugiere que un proceso de difusión está influenciando en la reacción general de corrosión del electrodo

En la figura 8.5 y 8.6, se muestra que las curvas de polarización anódicas (CPA) obtenidas a condiciones estáticas (0 rpm) y 1000 rpm, no son influenciadas por la velocidad de rotación del electrodo. Entre las CPA de las velocidades de 1000 y 3000 rpm, se puede observar como la velocidad de rotación afecta la reacción anódica del electrodo, pero después de las 3000 rpm y hasta las 7000 rpm, de nueva cuenta la reacción anódica del electrodo no se ve influenciada por la velocidad de rotación.

Las pendientes anódicas de Tafel mostradas en la figura 8.7, fueron calculadas a partir de las CPA de las figuras 8.5 y 8.6, en la región de +0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . Una cosa que es importante resaltar es que todas las pendientes de Tafel son grandes, esto debido a que son mayores a 0.180 V/década.

De acuerdo con los comportamientos anteriormente mencionados, es posible decir que la corrosión que sucede sobre la superficie del electrodo, se lleva a cabo mediante una mezcla de dos diferentes procesos, un proceso controlado por la difusión y un proceso controlado por activación.

8.1.3. Curvas de polarización catódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 20°C.

Las figuras 8.8 y 8.9 muestran las curvas de polarización catódicas (CPC) a diferentes velocidades de rotación, obtenidas en dos experimentos independientes, prueba 1 y 2. Estas curvas de polarización catódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C y 0.7 bar.

En la figura 8.10 se presentan los valores E_{corr} obtenidos a partir de las curvas experimentales en función de la velocidad de rotación, expresada como velocidad periférica (v_{ECR}). Además, se presenta una curva promedio de los valores de E_{corr} .

En la figura 8.11 se presentan las densidades de corriente catódicas (i_c), tomadas de las CPC de las figuras 8.8 y 8.9, a un potencial constante de 0.860 V. Las i_c están en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7.

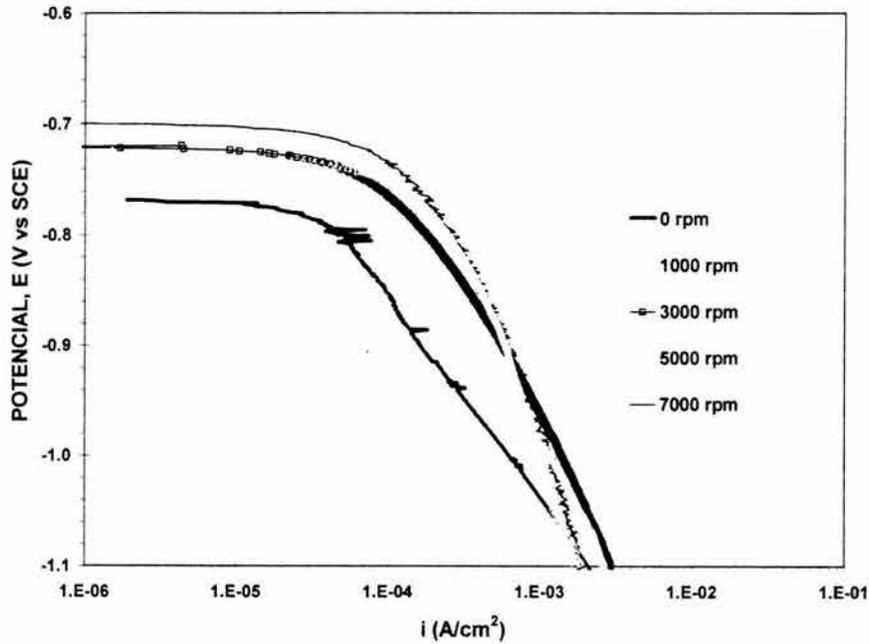


FIGURA 8.8. Prueba 1, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.1 y 1870 ppm de H₂S.

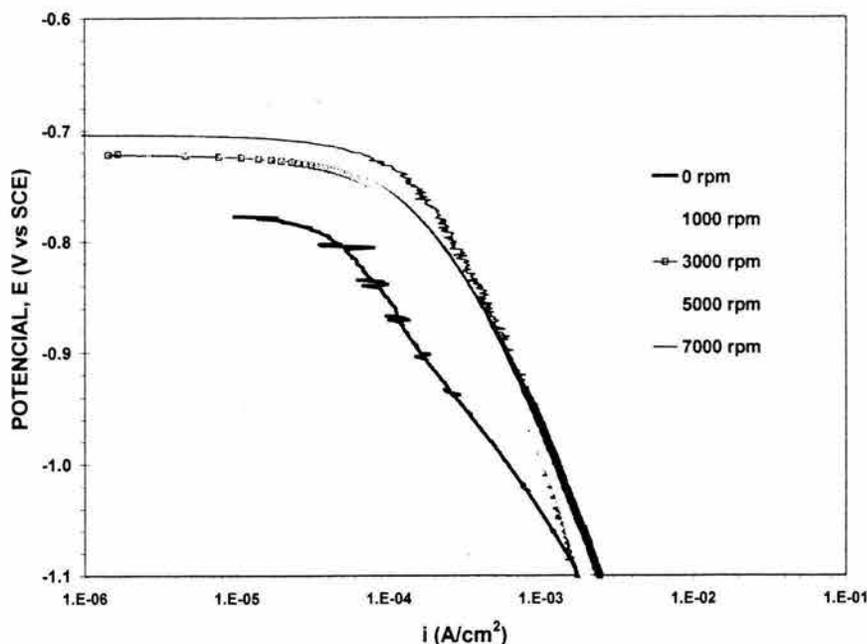


FIGURA 8.9. Prueba 2, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.1 y 1870 ppm de H_2S

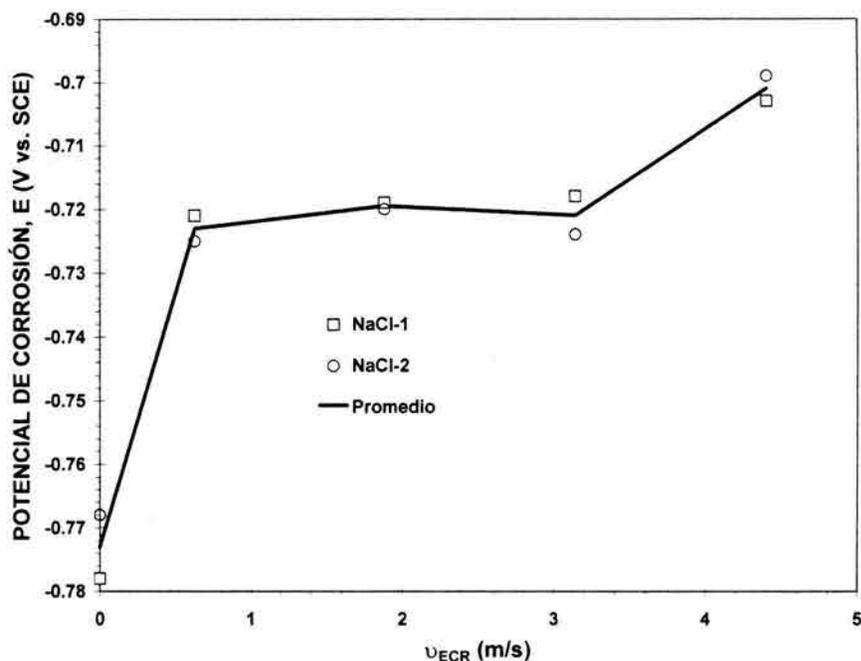


FIGURA 8.10. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica (m/s) del electrodo. NaCl-1= prueba 1 y NaCl-2= prueba 2. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH = 4.1 y 1870 ppm de H_2S .

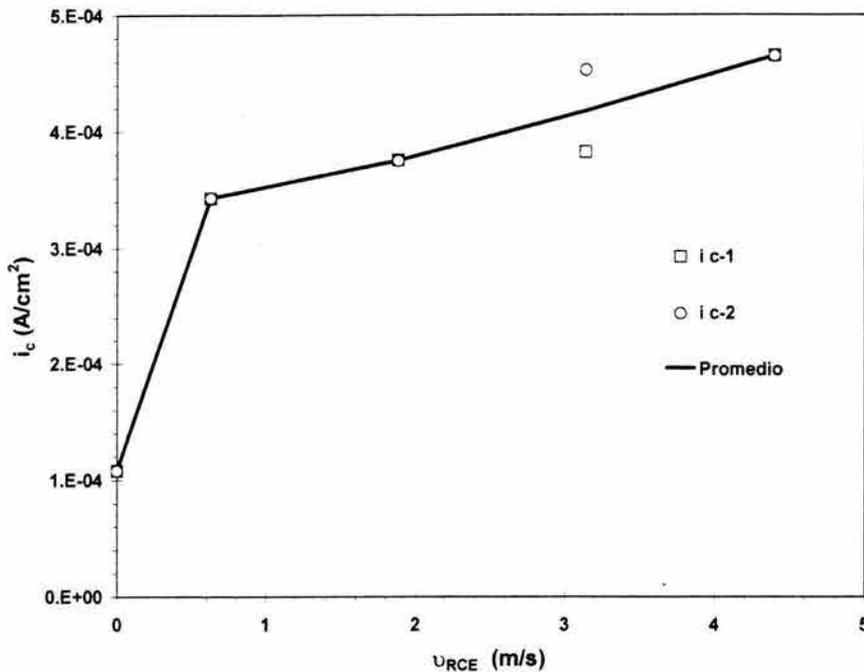


FIGURA 8.11. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{EER}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar. Los números 1 y 2 corresponde al número de prueba en la cual se obtuvo la i_c .

8.1.4. Curvas de polarización anódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 20°C.

Las figuras 8.12 y 8.13 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas experimentalmente, en función de la velocidad de rotación del electrodo (0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Estas curvas de polarización anódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C y 0.7 bar.

En la figura 8.14 se presentan los valores calculados de las pendientes anódicas de Tafel en función de la velocidad de rotación del electrodo. Las condiciones experimentales fueron: 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.1 y una concentración de saturación del H_2S en la salmuera NACE de 1870 ppm.

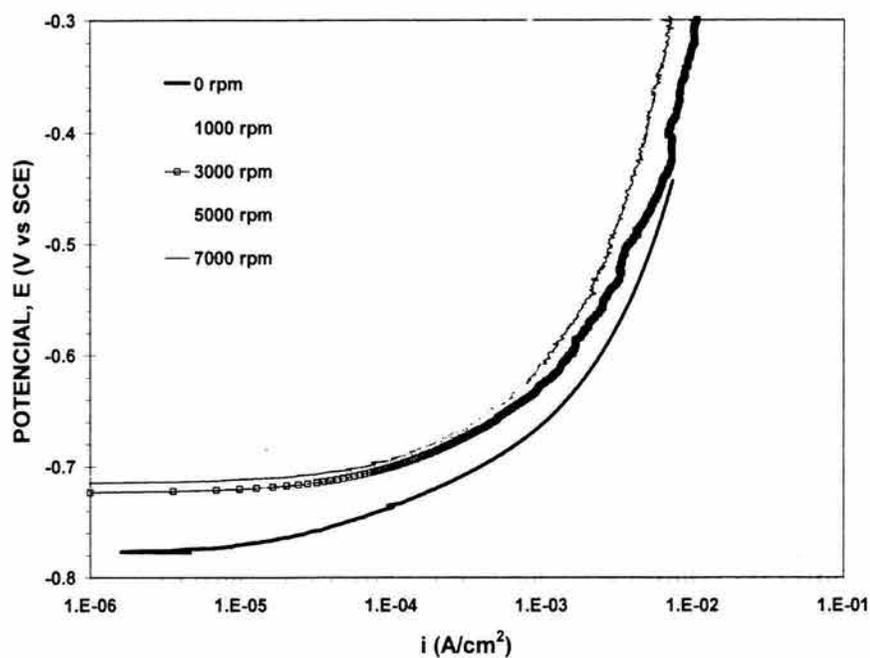


FIGURA 8.12. Prueba 1, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.1 y 1870 ppm de H₂S.

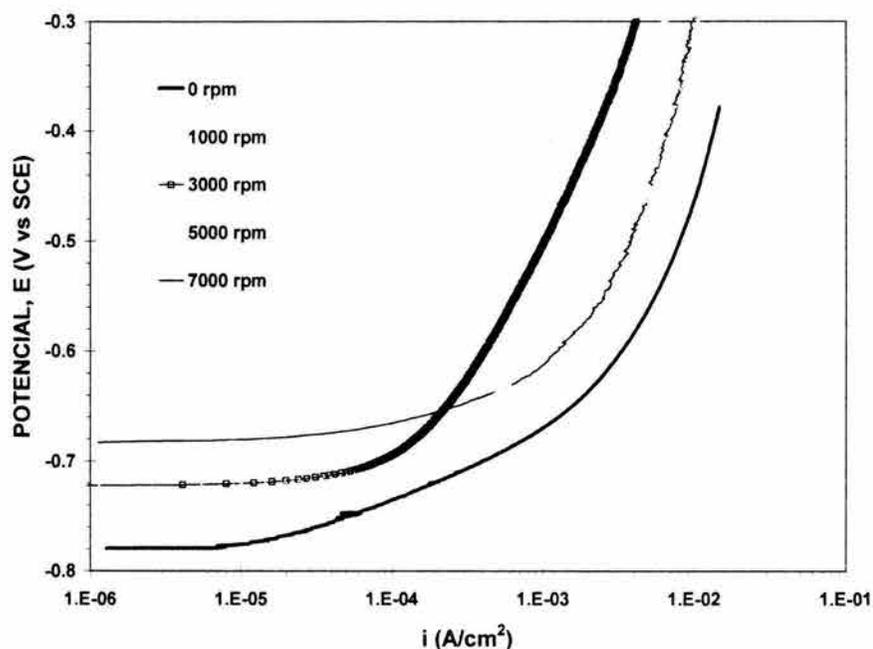


FIGURA 8.13. Prueba 2, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 20°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.1 y 1870 ppm de H₂S.

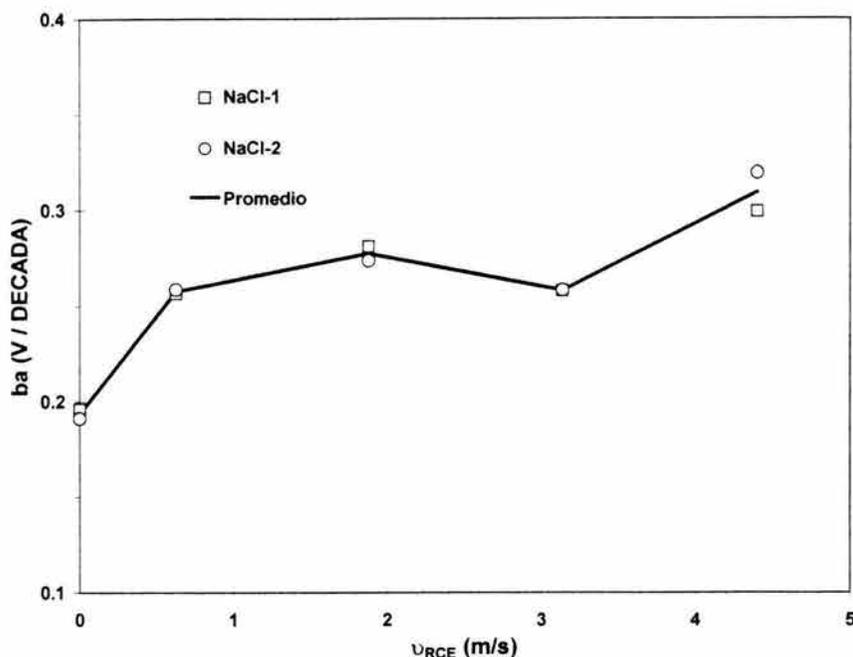


FIGURA 8.14. Pendientes anódicas de Tafel (b_a) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH = 4.1 y 1870 ppm.

Comentarios.

En las figuras 8.8 y 8.9 es posible observar que todas las CPC presentan una región entre 0.800 y 0.950 V aproximadamente, en la cual un proceso de difusión está afectando la reacción catódica total, es decir, una región en la cual se desarrolla un proceso de transferencia de masa. Es importante hacer notar que la i_{lim} , no está completamente definida.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) mostrados en la figura 8.10, muestran que a medida que aumentó la velocidad de rotación del electrodo, el potencial de corrosión también aumentó. Este comportamiento indica que la velocidad de rotación afecta el proceso de corrosión que se lleva a cabo en la superficie del electrodo. Este comportamiento también se observó en los E_{corr} mostrados en la figura 8.3

En la figura 8.11, es posible observar que la i_c es afectada por la velocidad de rotación del electrodo, esto es, a medida que incrementa la velocidad de rotación del electrodo, la densidad de corriente catódica también incrementa. El anterior comportamiento, sugiere que un proceso de difusión está influenciado en la reacción general de corrosión del electrodo

En la figura 8.12 y 8.13, se muestra que las curvas de polarización anódicas (CPA) obtenidas a 0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm, no son influenciadas por la velocidad

de rotación del electrodo. Por consiguiente, es posible decir que la reacción anódica del electrodo no se ve influenciada por la velocidad de rotación.

Las pendientes anódicas de Tafel mostradas en la figura 8.14, fueron calculadas a partir de las CPA de las figuras 8.12 y 8.13, en la región de +0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . Todas las pendientes de Tafel presentan valores mayores a 0.180 V/década.

De acuerdo con los comportamientos anteriormente mencionados, es posible decir que la corrosión que sucede sobre la superficie del electrodo, se lleva a cabo mediante una mezcla de dos diferentes procesos, un proceso controlado por la difusión y un proceso controlado por activación.

8.2. Presentación de resultados de las curvas de polarización catódicas y anódicas a 60°C y 0.7 bar.

8.2.1. Curvas de polarización catódicas en salmuera NACE a 60°C.

Las figuras 8.15 y 8.16 muestran las curvas de polarización catódicas (CPC) a diferentes velocidades de rotación, obtenidas en dos experimentos independientes, prueba 1 y 2. Estas curvas de polarización catódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 60°C y 0.7 bar.

En la figura 8.17 se presentan los valores de potenciales de corrosión (E_{corr}) obtenidos a partir de las curvas experimentales en función de la velocidad de rotación, expresada como velocidad periférica (v_{ECR}). Además, se presenta una curva promedio de los valores de E_{corr} .

En la figura 8.18 se presentan las densidades de corriente catódicas (i_c), tomadas de las CPC de las figuras 8.15 y 8.16, a un potencial constante de 0.860 V. Las i_c están en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7.

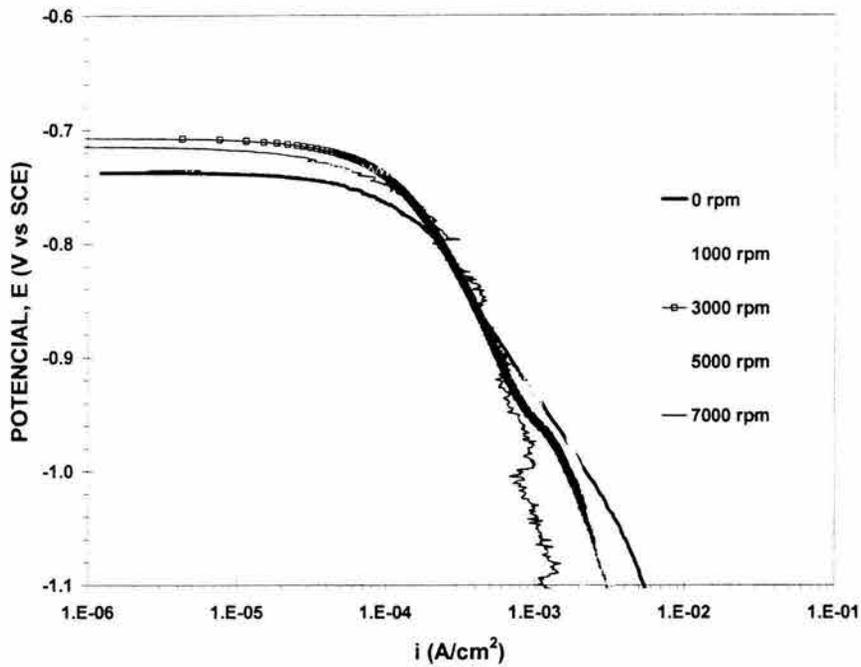


FIGURA 8.15. Prueba 1, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.4 y 850 ppm de H₂S.

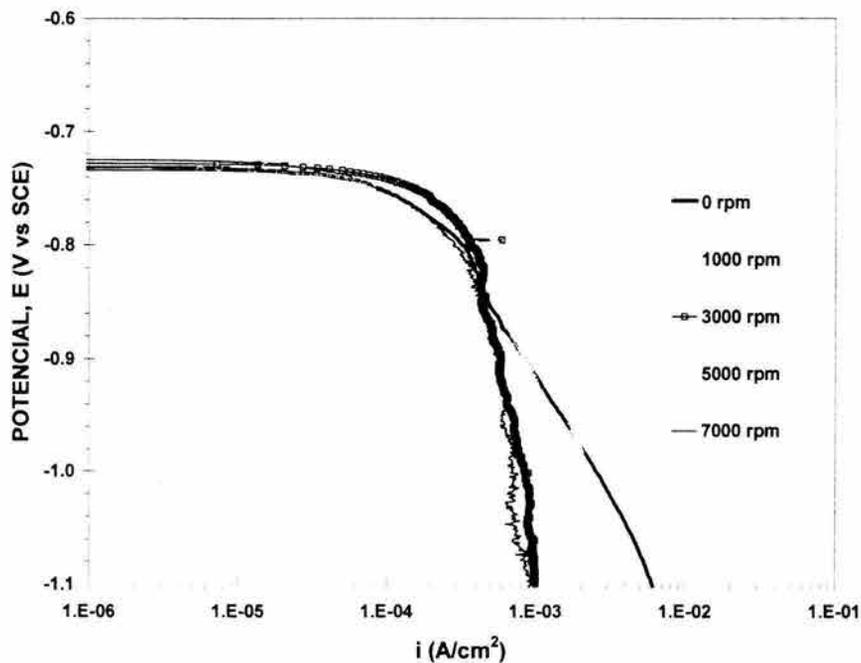


FIGURA 8.16. Prueba 2, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.4 y 850 ppm de H₂S.

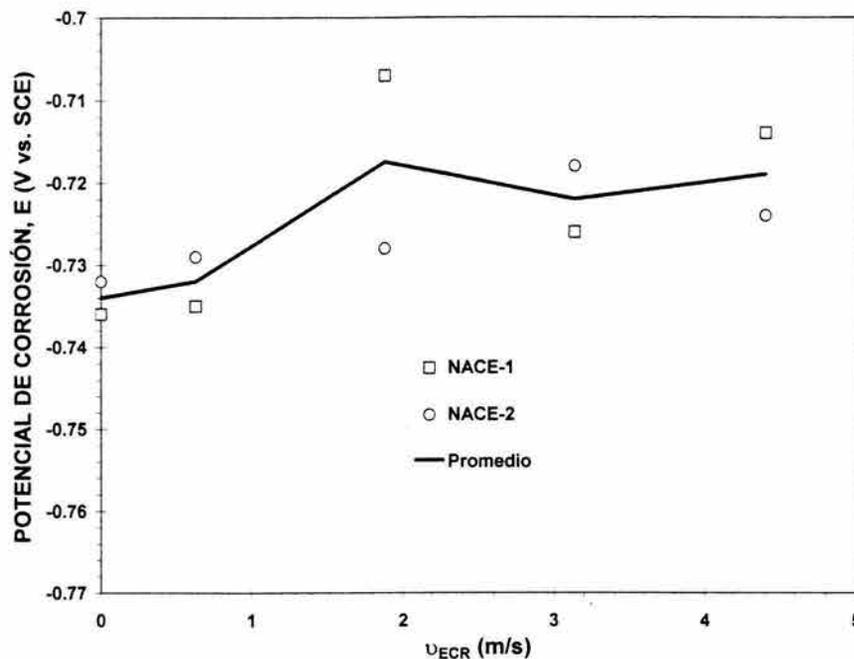


FIGURA 8.17. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica (m/s) del electrodo. NACE-1= prueba 1 y NACE-2= prueba 2. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 60°C, 0.7 bar, pH = 4.4 y 850 ppm de H₂S.

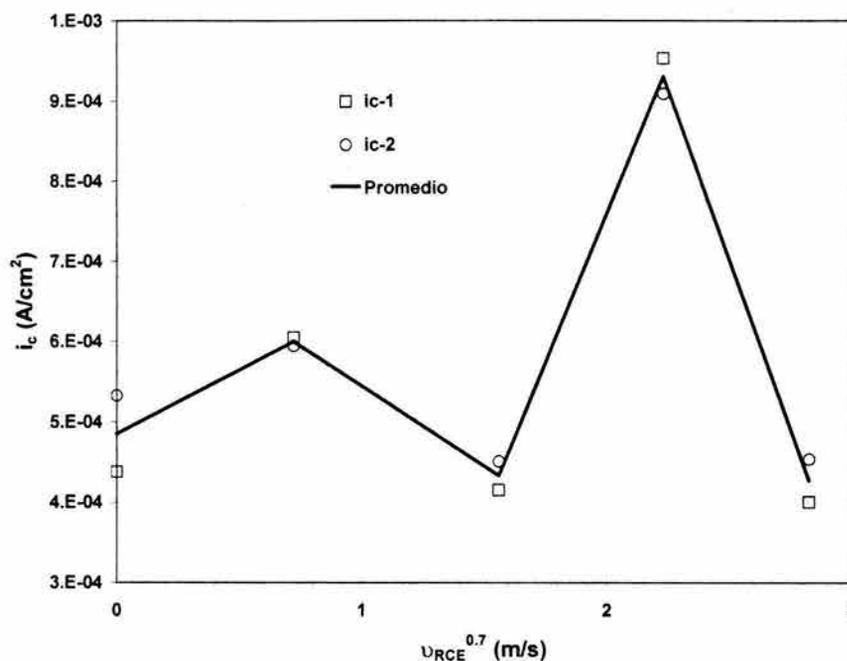


FIGURA 8.18. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 60°C y 0.7 bar. Los números 1 y 2 corresponde al número de prueba en la cual se obtuvo la i_c

8.2.2. Curvas de polarización anódicas en salmuera NACE a 60°C.

Las figuras 8.19 y 8.20 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas experimentalmente, en función de la velocidad de rotación del electrodo (0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Estas curvas de polarización anódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 60°C y 0.7 bar.

En la figura 8.21 se presentan los valores calculados de las pendientes anódicas de Tafel, en función de la velocidad de rotación del electrodo. Las condiciones experimentales fueron: 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.4 y una concentración de saturación del H₂S en la salmuera NACE de 850 ppm.

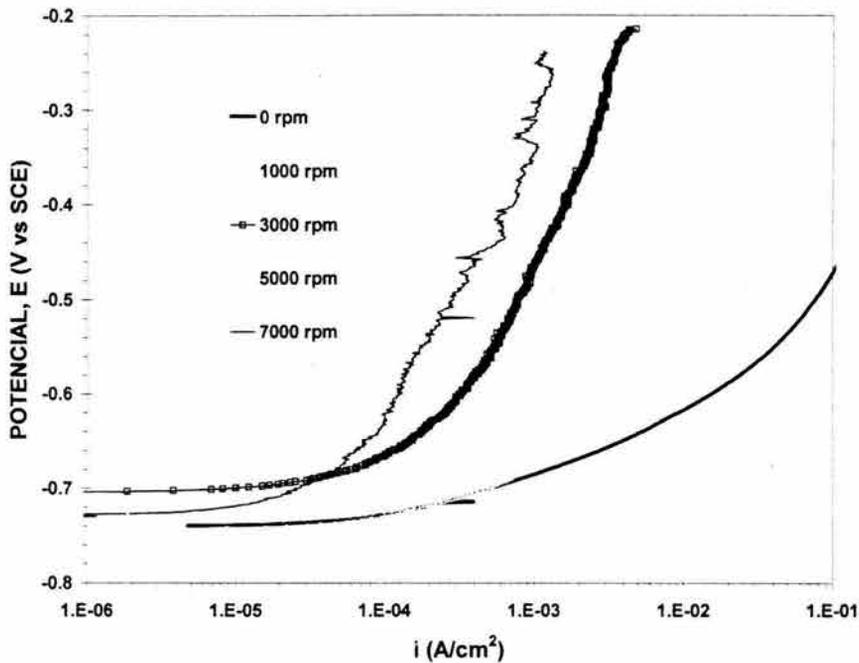


FIGURA 8.19. Prueba 1, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.4 y 850 ppm de H₂S.

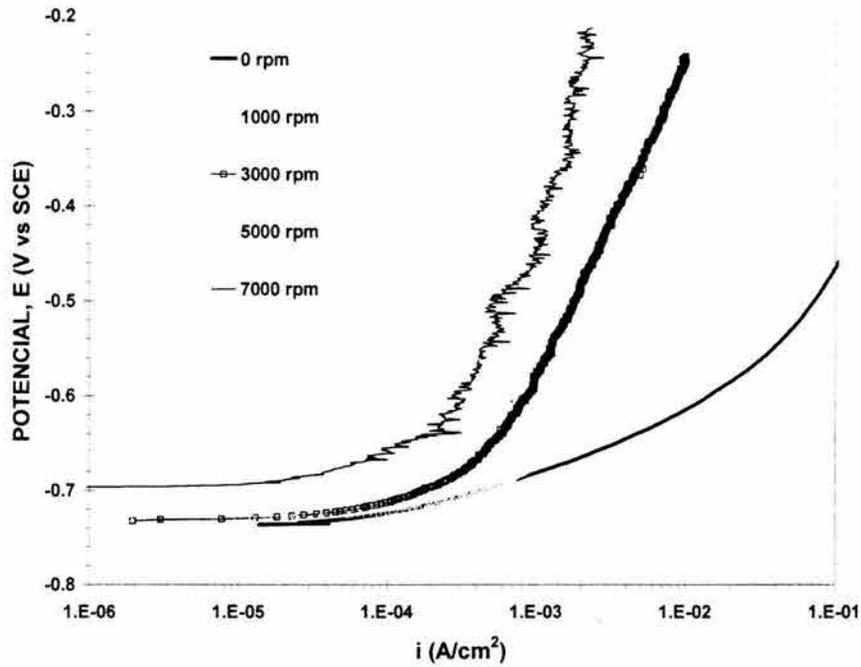


FIGURA 8.20. Prueba 1, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.4 y 850 ppm de H₂S.

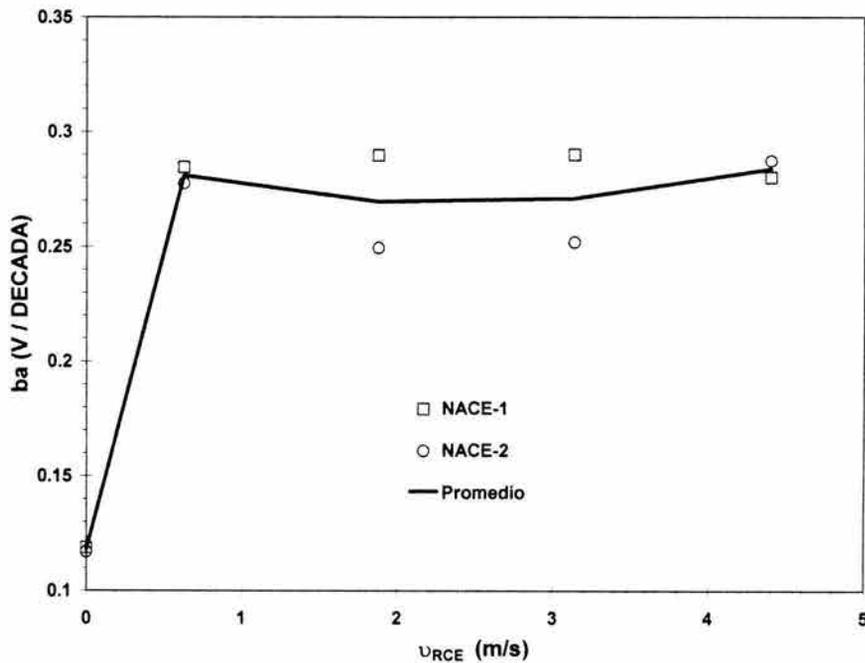


FIGURA 21. Pendientes anódicas de Tafel (b_a) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 60°C, 0.7 bar, pH = 4.4 y 850 ppm.

Comentarios.

Al igual que en las CPC de las figuras 8.1 y 8.2, las CPC de las figuras 8.15 y 8.16 muestran una región entre -0.760 y -0.950 V aproximadamente, en la cual un proceso de difusión esta afectando la reacción catódica total, es decir, una región en la cual se desarrolla un proceso de transferencia de masa. Es importante hacer notar que en las velocidades de rotación de 1000 hasta 7000 rpm, la i_{lim} , no esta completamente definida.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) presentados en la figura 8.17, muestran que en las velocidades de 0, 1000 y 3000 rpm, a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, el potencial de corrosión aumenta de -0.734 V hasta -0.717 V. Pero en la velocidad de 5000 rpm disminuye aun valor de -0.722 , para finalmente aumentar hasta -0.719 V en la velocidad rotación de 7000 rpm

En la figura 8.18, es posible observar que la densidad de corriente catódica (i_c) es afectada por la velocidad de rotación del electrodo, debido a que presenta un comportamiento inestable o irregular, esto es, porque la i_c aumenta y disminuye a medida que incrementa la velocidad de rotación. La i_c para condiciones estáticas (0 rpm) es de 4.85×10^{-4} , al aumentar la velocidad de rotación a 1000 rpm, la i_c disminuyó hasta 6.00×10^{-4} . A 3000 rpm la i_c aumentó hasta 4.33×10^{-4} , para después a 5000 rpm disminuir hasta un valor de 9.31×10^{-4} . Finalmente a 7000 rpm, la i_c disminuyó hasta 4.27×10^{-4} . De acuerdo con el comportamiento anterior, es posible decir que aunado al proceso de difusión que afecta la reacción catódica total, se presenta un rompimiento de la película de productos de corrosión debido al efecto del flujo turbulento, con lo cual se aumenta la i_c . Posteriormente se presenta una regeneración de esta película, lo cual produce que la i_c disminuya.

En las figuras 8.19 y 8.20, se muestra que las curvas de polarización anódicas (CPA) obtenidas a condiciones estáticas (0 rpm) y 1000 rpm, son influenciadas por la velocidad de rotación del electrodo. El comportamiento presentado por la i_c en la figura 8.18, también es presentado en las curvas de polarización anódicas, esto debido a que presentan un aumento y disminución de densidad de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad de corrosión.

Las pendientes anódicas de Tafel mostradas en la figura 8.21 se puede observar que todas las pendientes bajo condiciones de flujo turbulento (1000 a 7000 rpm) son mayores de 0.250 V/década. Es importante hacer notar que las pendientes anódicas bajo condiciones de flujo turbulento, presentan estabilidad en un valor aproximado de 0.270 V/década

De acuerdo con los comportamientos anteriormente mencionados, es posible decir que la corrosión que sucede sobre la superficie del electrodo, se lleva a cabo mediante una mezcla de dos diferentes procesos, un proceso controlado por la difusión y un proceso controlado por activación.

8.2.3. Curvas de polarización catódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 60°C.

Las figuras 8.22 y 8.23 muestran las curvas de polarización catódicas (CPC) a diferentes velocidades de rotación, obtenidas en dos experimentos independientes, prueba 1 y 2. Estas curvas de polarización catódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, 60°C y 0.7 bar.

La figura 8.24 muestra los valores E_{corr} obtenidos a partir de las curvas experimentales en función de la velocidad de rotación, expresada como velocidad periférica (v_{ECR}). Además, se presenta una curva promedio de los valores de E_{corr} .

En la figura 8.25 se presentan las densidades de corriente catódicas (i_c), tomadas de las CPC de las figuras 8.22 y 8.23, a un potencial constante de 0.860 V. Las i_c están en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7.

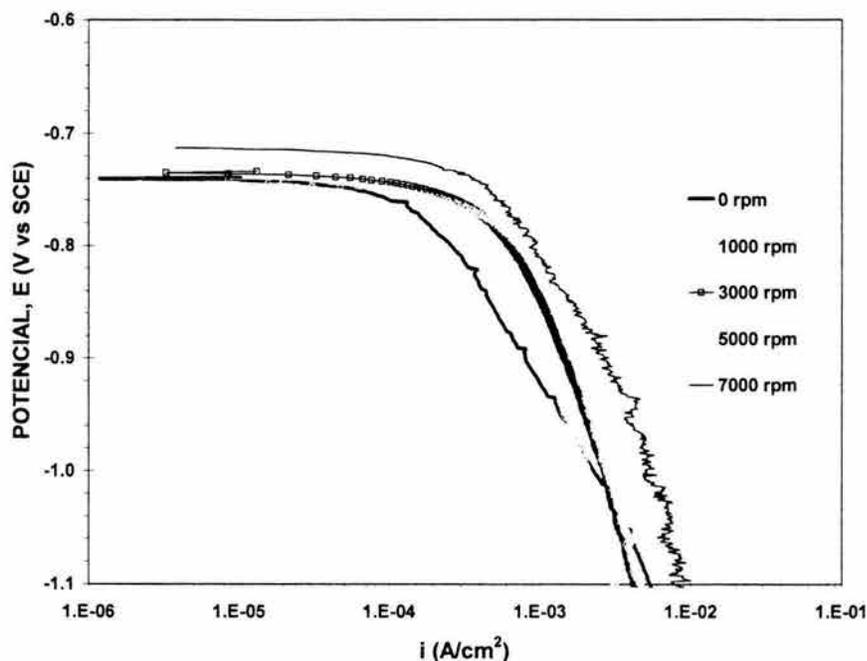


FIGURA 8.22. Prueba 1, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.5 y 1700 ppm de H₂S.

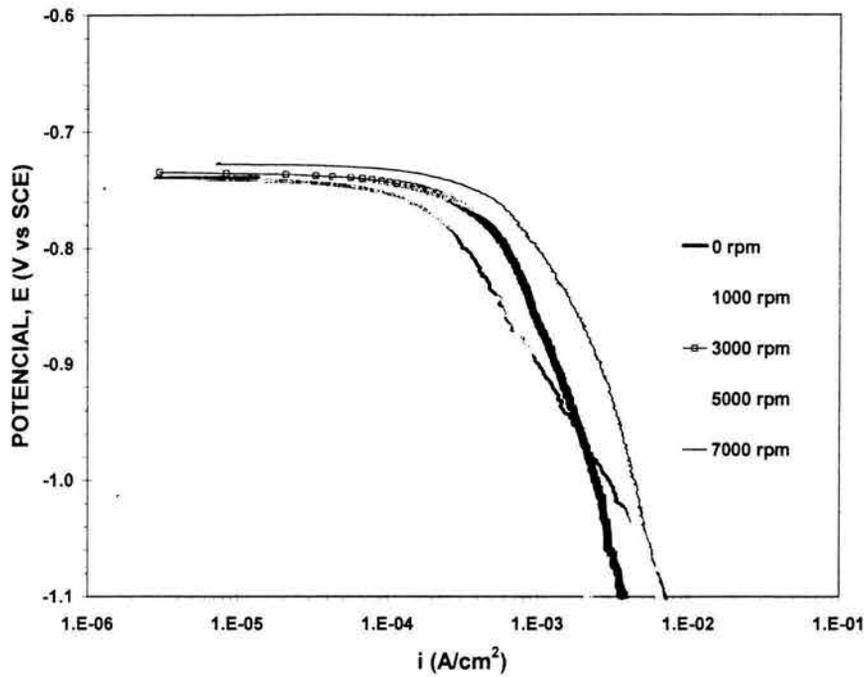


FIGURA 8.23. Prueba 2, curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.5 y 1700 ppm de H₂S

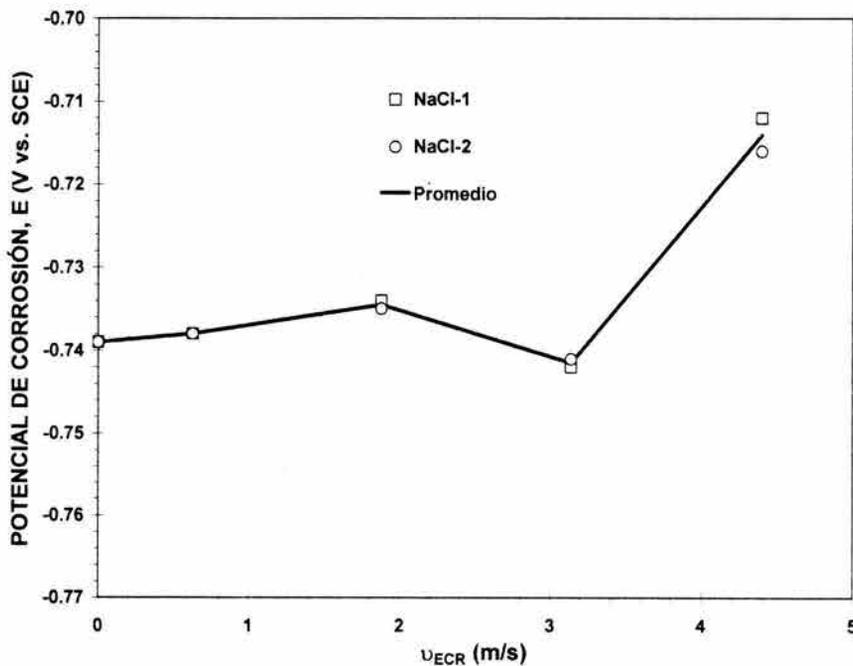


FIGURA 8.24. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica (m/s) del electrodo. NaCl-1= prueba 1 y NaCl-2= prueba 2. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 60°C, 0.7 bar, pH = 4.5 y 1700 ppm de H₂S.

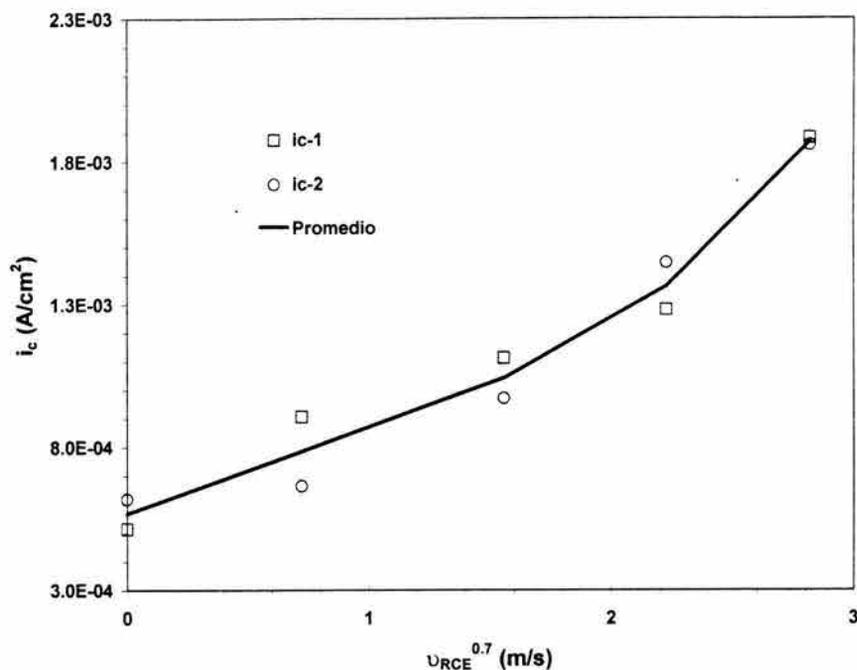


FIGURA 8.25. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{EGR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 60°C y 0.7 bar. Los números 1 y 2 corresponde al número de prueba en la cual se obtuvo la i_c .

8.2.4. Curvas de polarización anódicas en salmuera NaCl al 3.5% a 60°C.

Las figuras 8.26 y 8.27 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas experimentalmente, en función de la velocidad de rotación del electrodo (0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Estas curvas de polarización anódicas, se obtuvieron a partir del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C y 0.7 bar.

En la figura 8.28 se presentan los valores calculados de las pendientes anódicas de Tafel en función de la velocidad de rotación del electrodo. Las condiciones experimentales fueron: 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.5 y una concentración de saturación del H_2S en la salmuera NACE de 1700 ppm.

Comentarios.

En las figuras 8.26 y 8.27 es posible mencionar que todas las CPC presentan una región entre 0.800 y 0.950 V aproximadamente, en la cual un proceso de difusión esta afectando la reacción catódica total, es decir, una región en la cual se desarrolla un proceso de transferencia de masa. Es importante hacer notar que la i_{lim} , no está completamente definida.

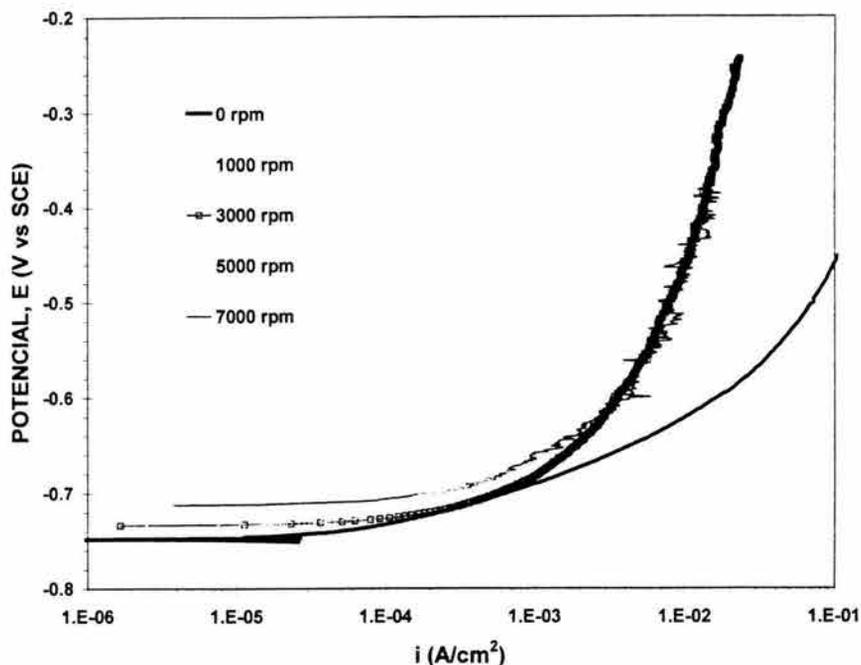


FIGURA 8.26. Prueba 1, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.5 y 1700 ppm de H₂S.

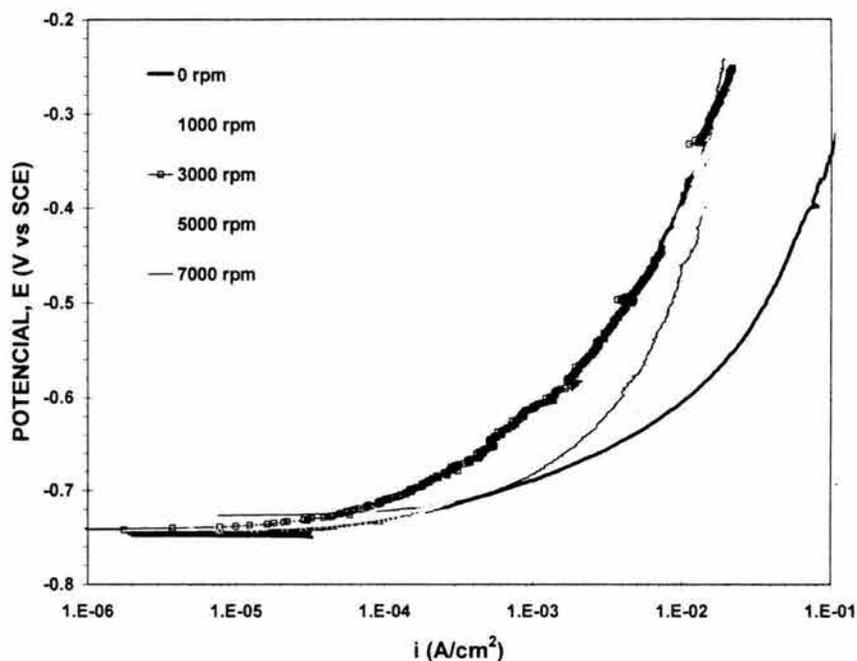


FIGURA 8.27. Prueba 2, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, 60°C, 0.7 bar, pH de saturación de 4.5 y 1700 ppm de H₂S.

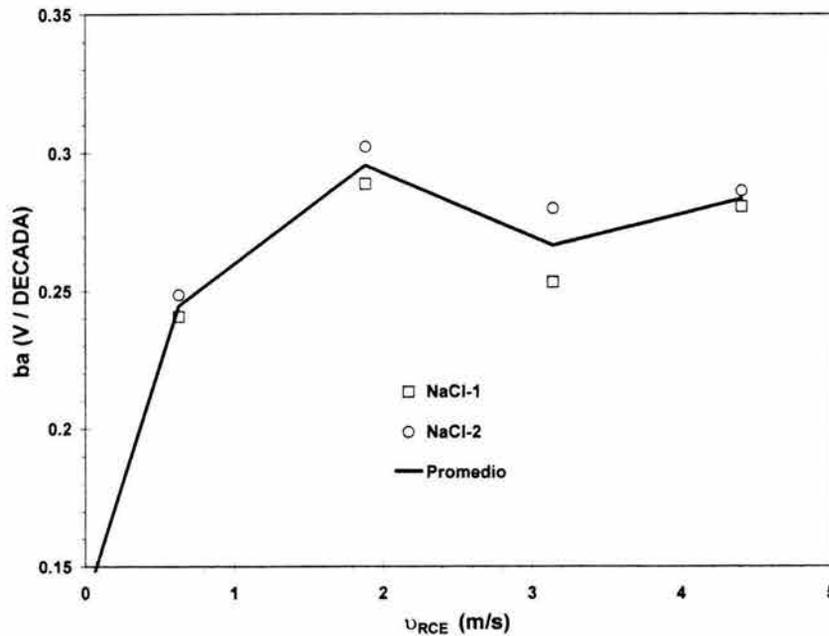


FIGURA 8.28. Pendientes anódicas de Tafel (ba) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 60°C, 0.7 bar, pH = 4.5 y 1700 ppm.

En los potenciales de corrosión (E_{corr}) presentados en la figura 8.24, se puede observar que exceptuando la velocidad de rotación de 3000 rpm, el E_{corr} aumenta a medida que incrementa la velocidad de rotación. Este comportamiento indica que la velocidad de rotación afecta el proceso de corrosión que se lleva a cabo en la superficie del electrodo.

En la figura 8.25, es posible observar que la i_c es afectada por la velocidad de rotación del electrodo, esto es, a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, la densidad de corriente catódica también aumenta. El anterior comportamiento, sugiere que un proceso de difusión está influenciando en la reacción general de corrosión del electrodo.

En las figura 8.26 y 8.27, se muestra que las curvas de polarización anódicas (CPA) obtenidas a 0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm, no son influenciadas por la velocidad de rotación del electrodo. Por consiguiente, es posible decir que la reacción anódica del electrodo no se ve influenciada por la velocidad de rotación del electrodo. Como se puede observar en la figura 8.28, todas las pendientes de Tafel bajo condiciones de flujo turbulento (1000 a 7000 rpm) son mayores de 0.240 V/década.

De acuerdo con los comportamientos anteriormente mencionados, es posible decir que la corrosión que sucede sobre la superficie del electrodo, se lleva a cabo mediante una mezcla de dos diferentes procesos, un proceso controlado por la difusión y un proceso controlado por activación.

CAPITULO 9 ANÁLISIS DE RESULTADOS

9.1. Química del H₂S en agua.

9.1.1. Especies electroactivas del H₂S en agua.

La determinación de las especies electroactivas H⁺, HS⁻ y S⁻², se realizó a 20 y 60 °C, 1 atmósfera de presión y agua pura como medio de disolución.

Se utilizaron las constantes de disociación $K_{a1} = 1.15 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ y $K_{a2} = 1 \times 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$ para una temperatura de 20°C y para 60°C, las constantes fueron: $K_{a1} = 2.31 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ y $K_{a2} = 1.41 \times 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$. Estas constantes se obtuvieron de la bibliografía^{118,131-133}.

La concentración de H₂S para la salmuera NaCl fue de 1870 (0.055 M), para 20°C y de 1700 (0.050 M) para 60°C. Para la salmuera NACE, la concentración del H₂S a 20°C y 60°C fue de 850 ppm (0.025 M).

La figura 9.1 presenta la concentración de los iones H⁺, HS⁻ y del ion S⁻² en agua. Es importante notar que a un pH de saturación de 4.1 (de la salmuera NaCl) y 20°C, se puede encontrar en solución los iones H⁺ y HS⁻ a una concentración de aproximadamente $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, mientras que la concentración de los iones sulfuro(S⁻²) no se encuentran presentes a este pH.

A 60°C a un pH de saturación de 4.5 (salmuera NaCl), la concentración de los iones H⁺ y HS⁻, no presentan gran variación con respecto a los valores de concentración de estos iones a 20°C. Pero los iones S⁻² aumentaron su concentración, razón por la cual al pudiéndose encontrar una concentración de aproximadamente $1 \times 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$.

La figura 9.2 presenta la concentración de los iones H⁺, HS⁻ y del ion S⁻² en agua, pero a un pH de saturación de 4.2 (salmuera NACE). A 20°C, se puede encontrar en solución los iones H⁺ y HS⁻ a una concentración de aproximadamente $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, mientras que la concentración de los iones sulfuro(S⁻²) no se encuentran presentes a este pH.

A 60°C a un pH de saturación de 4.4 (salmuera NACE), la concentración de los iones H⁺ y HS⁻, no presentan gran variación con respecto a los valores de concentración de estos iones a 20°C. Los iones S⁻² al igual en la salmuera NACE a 60°C, aumentaron su concentración, pudiéndose encontrar una concentración de aproximadamente $1 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$.

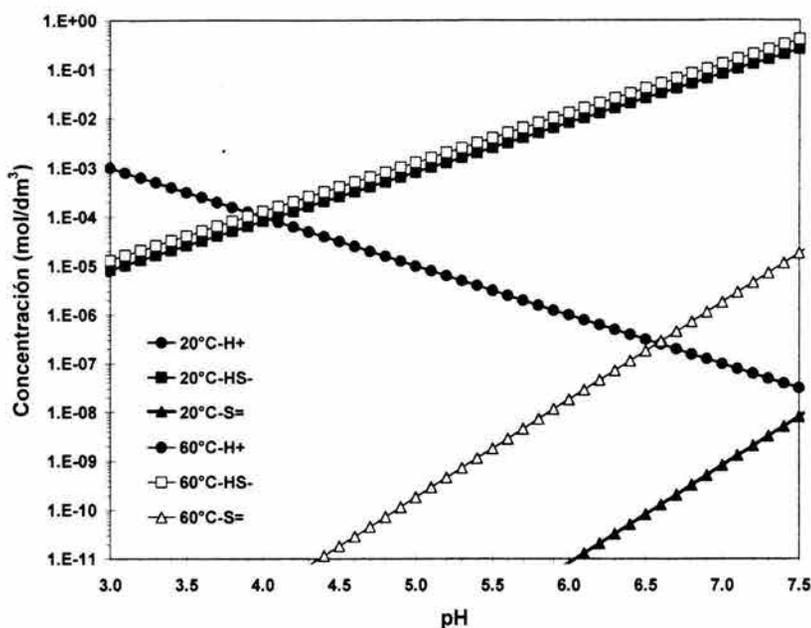


FIGURA 9.1. Concentración de cada una de las especies presentes en solución, al entrar en contacto el H_2S con Agua, en función del pH. 1 atmósfera de presión, concentración del H_2S en solución: 0.055 mol/dm^3 para Salmuera NaCl a 20°C y 0.050 mol/dm^3 para salmuera NaCl a 60°C . $K_{a1} = 1.50\text{E-}07 \text{ mol/dm}^3$, $K_{a2} = 1.00\text{E-}15 \text{ mol/dm}^3$ para 20°C , mientras que para 60°C las constantes de disociación fueron: $K_{a1} = 2.31\text{E-}07 \text{ mol/dm}^3$ y $K_{a2} = 1.41\text{E-}12 \text{ mol/dm}^3$.

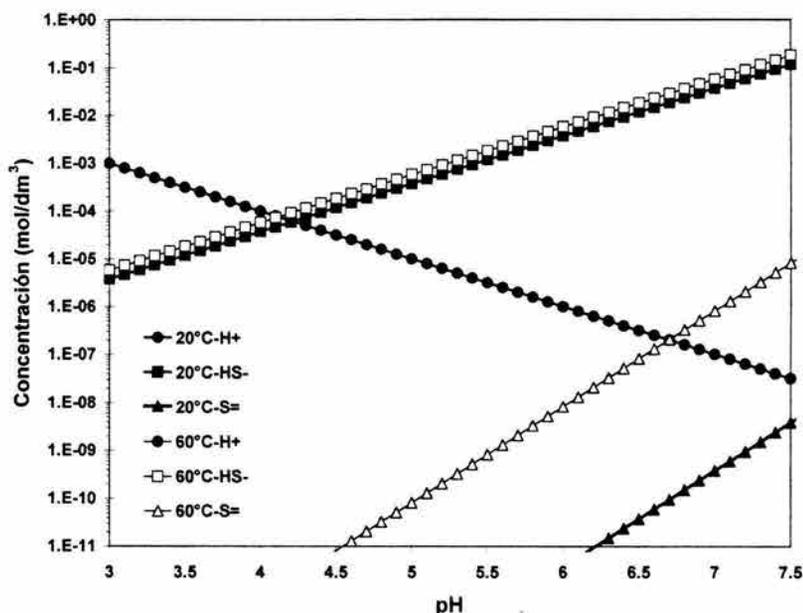
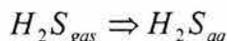


FIGURA 9.2. Concentración de cada una de las especies presentes en solución, al entrar en contacto el H_2S con Agua, en función del pH. 1 atmósfera de presión, concentración del H_2S en solución: 0.025 mol/dm^3 para la Salmuera NACE a 20°C y 60°C . $K_{a1} = 1.50\text{E-}07 \text{ mol/dm}^3$, $K_{a2} = 1.00\text{E-}15 \text{ mol/dm}^3$ para 20°C , mientras que para 60°C las constantes de disociación fueron: $K_{a1} = 2.31\text{E-}07 \text{ mol/dm}^3$ y $K_{a2} = 1.41\text{E-}12 \text{ mol/dm}^3$.

9.1.2. Equilibrios Químicos del. H₂S en Agua:

Cundo el H₂S en fase gaseosa entra en contacto con agua, éste se disuelve y permanece en solución, de acuerdo a la ecuación 84 de la sección 2.3.2., Química del H₂S:



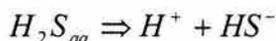
La constante de equilibrio asociada a esta reacción es¹⁶ :

$$K_d = \frac{[H_2S_{aq}]}{[H_2S_g]} = \frac{[H_2S_{aq}]}{P_{H_2S}} \quad (156)$$

Donde: P_{H_2S} es 0.7 atm y $[H_2S_{aq}]$ es 0.055 M (salmuera NaCl, 20°C), se tiene que:

$$K_d = 0.07857 \text{ mol / lt * atm.}$$

La primera disociación del H₂S se realiza de acuerdo a la ecuación 85 de la sección 2.3.2., Química del H₂S:



Con una constante de acidez, K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S_{aq}]} \quad (157)$$

Para determinar la concentración del ion bisulfuro ($[HS^-]$), se Tomó K_{a1} de la bibliografía, donde el valor de K_{a1} ^{118,131-133} es 1.15×10^{-7} , La concentración del ion hidrógeno ($[H^+]$), para un pH de 4.1 es $7.9433E-05$ mol/lt y la concentración del ácido sulfhídrico disuelto ($[H_2S_{aq}]$) es de 0.055 M. Entonces:

$$[HS^-] = 7.9626 \times 10^{-5} \text{ mol/ dm}^3$$

La segunda disociación del H₂S, se realiza de acuerdo a la ecuación 86 de la sección 2.3.2., Química del H₂S:



Con una constante de acidez, K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (158)$$

Para determinar la concentración del ion sulfuro ($[S^{2-}]$) Tomando K_{a2} de la bibliografía, se tiene que: $K_{a2}^{118,131-133}$ es 1×10^{-15} , La concentración del ion hidrógeno ($[H^+]$), para un pH de 4.1 es 7.9433×10^{-5} mol/lit y la concentración del ion bisulfuro ($[HS^-]$) es de 7.9626×10^{-5} mol/lit. Entonces:

$$[S^{2-}] = 1.0024 \times 10^{-15} \text{ mol/ dm}^3$$

9.2. Técnicas Electroquímicas y Método Gravimétrico, 20°C, 0.7 bar, Condiciones Estáticas y de Flujo Turbulento.

La figura 9.3 presenta los E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C y 0.7 bar.

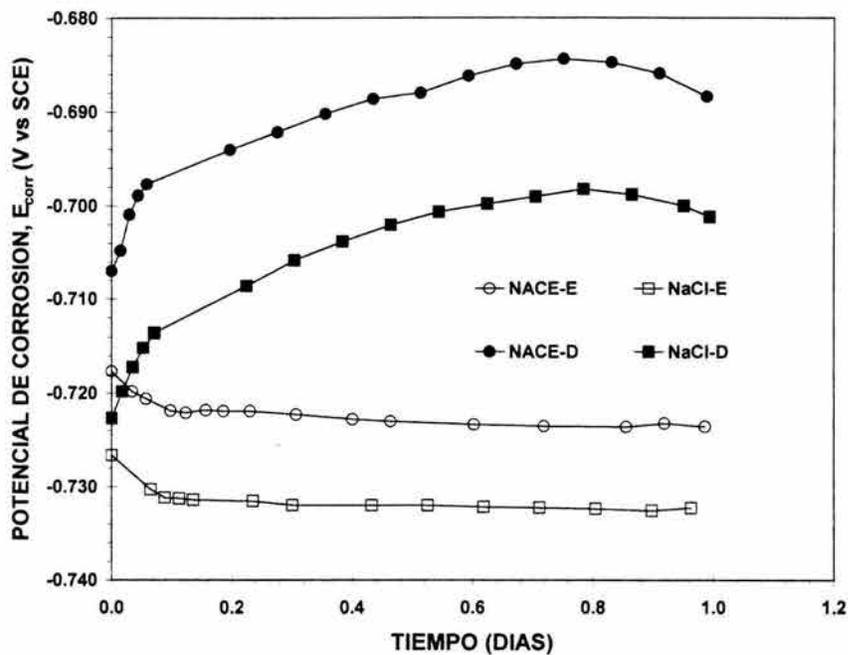


FIGURA 9.3. Comparación del E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Donde. E= condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C, 0.7 bar

En la figura 9.4 se muestra la comparación de las velocidades de corrosión (V_{corr}) calculadas a partir de los datos experimentales de R_p , del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en las dos salmueras, NACE y NaCl al 3.5%, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento.

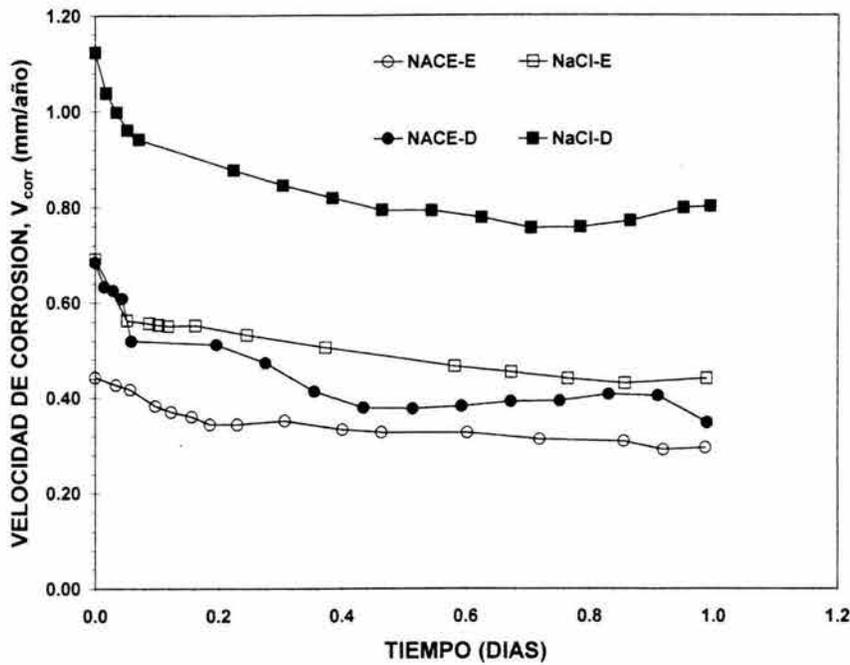


FIGURA 9.4. Comparación de las V_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . E= condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento, 20°C, 0.7 bar

La figura 9.5 presenta la comparación de los espectros de impedancia obtenidos a las 0 hrs (inicio de la experimentación) y a las 24 hrs de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas (figura 9.5a) y flujo turbulento (figura 9.5b), 20°C y 0.7 bar.

En la figura 9.6a se presenta la comparación de los espectros de impedancia obtenidos a las 0 hrs (inicio de la experimentación) y a las 24 hrs de exposición de la muestra de acero API X52 en la salmuera NACE saturada con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento. La figura 9.6b, realiza esta misma comparación, pero en la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S .

En la tabla 1 se presenta las V_{corr} obtenidas a partir de la técnica electroquímica, curvas de polarización y el método gravimétrico.

TABLA 9.1. Comparación de las V_{corr} obtenidas con las técnicas R_p y Curvas de Polarización.

	Condiciones Estáticas		Condiciones De flujo turbulento	
	NaCl al 3.5% V_{corr} (mm/año)	NACE V_{corr} (mm/año)	NaCl al 3.5% V_{corr} (mm/año)	NACE V_{corr} (mm/año)
Método Gravimétrico	0.4610	0.3187	0.2510	0.1892
Curvas de Polarización	0.7282	0.5117	1.2133	0.8652

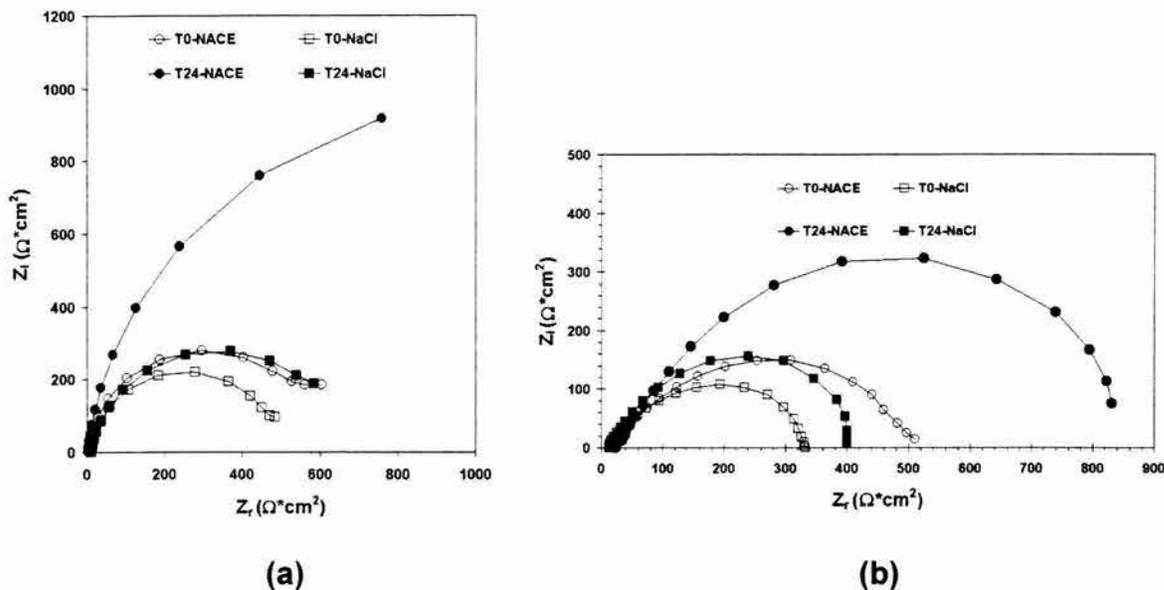


FIGURA 9.5. Espectros de impedancia en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Los tiempos de exposición son: 0 hrs (T0) o inicio del experimento y a las 24 hrs (T24). (a) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas. (b) Espectros de impedancia bajo condiciones de flujo turbulento, 20°C, 0.7 bar.

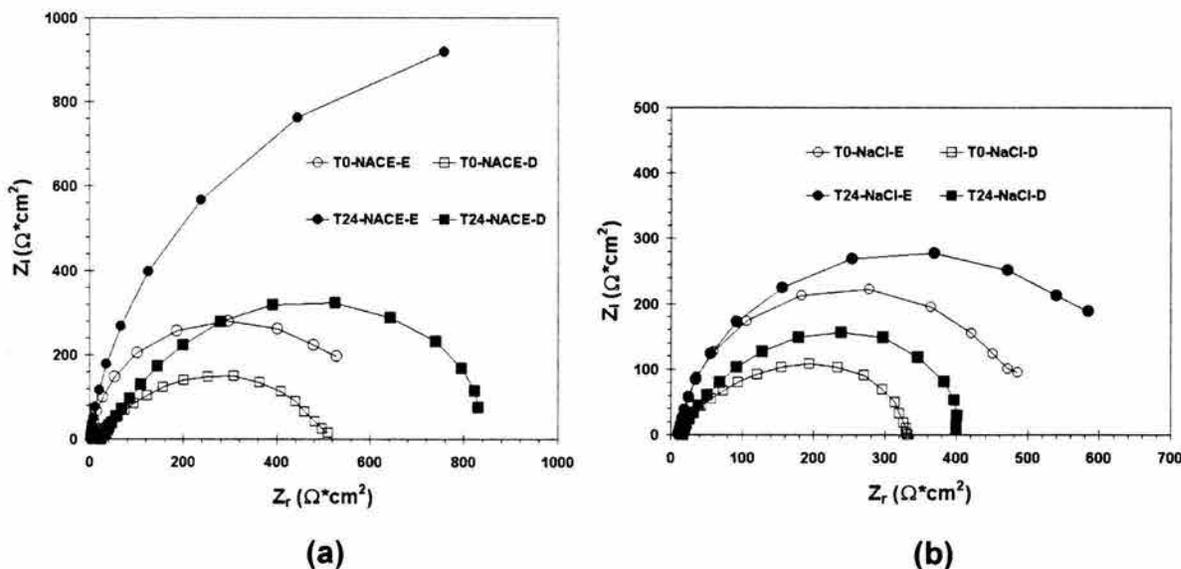


FIGURA 9.6. Espectros de impedancia en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S . Los tiempos de exposición son: 0 hrs (T0) o inicio del experimento y a las 24 hrs (T24). (a) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento en salmuera NACE. (b) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento en salmuera NaCl al 3.5%. Donde E= Condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento, 20°C, 0.7 bar.

9.2.1. Determinación de la influencia de la composición de la salmuera, en el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras saturadas con H₂S, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 20°C y 0.7 bar

En la figura 9.3 se puede observar como los potenciales de corrosión (E_{corr}) para la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, son más electronegativos que los E_{corr} correspondientes a la salmuera NACE. Este comportamiento se puede observar, tanto en condiciones estáticas, como en condiciones de flujo turbulento (1000 rpm).

En la figura 9.4 se puede observar que las V_{corr} en salmuera NaCl al 3.5% bajo condiciones estáticas, disminuyeron de 0.69 mm/año hasta un valor estable de 0.44 mm/año, en el caso de la salmuera NACE, las V_{corr} disminuyen de 0.44 mm/año hasta un valor estable de 0.29 mm/año. En cuanto a la V_{corr} de la salmuera NaCl al 3.5% bajo condiciones de flujo turbulento, los valores disminuyeron de 1.12 mm/año hasta 0.80 mm/año, mientras que las V_{corr} para la salmuera NACE disminuyeron de 0.68 mm/año hasta 0.34 mm/año. De acuerdo con estos valores es posible determinar que la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento a 20°C y 0.7 bar, es más corrosiva que la salmuera NACE, bajo estas mismas condiciones.

En la figura 9.4 se puede observar que las V_{corr} para ambas salmueras, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, inicialmente son grandes y disminuyen a medida que transcurre el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras, hasta un valor estable. Este comportamiento es atribuido a que al inicio de la experimentación el metal estaba desnudo, por consiguiente más activo y a medida que transcurrió el tiempo de exposición de la muestra, la V_{corr} disminuyó. Param, Pound, Shoesmith y otros investigadores^{122,129,146-154} atribuyen este comportamiento a la formación de una película de sulfuro de hierro (FeS) sobre la superficie del electrodo (ver apéndice B), la cual limita el intercambio electrónico en la interfase metal-electrolito. Estos investigadores consideran también que esta película es parcialmente porosa, por lo cual protege al metal, además esta constituida principalmente por Mackinawita.

Bajo condiciones estáticas, las velocidades de corrosión (V_{corr}), obtenidas con la técnica, curvas de polarización y el método gravimétrico (tabla 9.1), muestran claramente la influencia de la composición de la salmuera; ya que las V_{corr} del acero API X52 usando como medio corrosivo la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, son mayores que las V_{corr} obtenidas usando la salmuera NACE como medio corrosivo. Es decir, en el proceso de corrosión del acero API X52, la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, es más corrosiva que la salmuera NACE también saturada con H₂S. Este mismo comportamiento se presenta bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, es también más corrosiva para el acero API X52, que la salmuera NACE saturada con H₂S.

El comportamiento observado en las curvas de V_{corr} de la figura 9.4 y en los valores de V_{corr} mostrados en la tabla 9.1, también se presenta en los espectros de impedancia obtenidos con la técnica EIE. En la figura 9.5a y 9.5b se observa que los diámetros de los espectros de impedancia, tanto en condiciones estáticas como en condiciones de flujo turbulento, son mayores para la corrosión del acero en la salmuera NACE saturada con H_2S , que para la salmuera NaCl al 3.5% también saturada con H_2S . Esto indica que al realizar el intercepto de los espectros de impedancia con el eje de impedancia real (Z_r), la R_{tc} será mayor para la salmuera NACE que para la salmuera NaCl al 3.5%. Por consiguiente, la V_{corr} será mayor para la salmuera NaCl al 3.5%.

En general, los resultados de las técnicas electroquímicas y el método gravimétrico demuestran que la salmuera NaCl al 3.5% es más corrosiva que la salmuera NACE para el acero API X52 bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento a 20°C y 0.7 bar.

9.2.2. Determinación de la influencia del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 20°C y 0.7 bar

En la figura 9.3, se puede observar la influencia del flujo turbulento sobre el potencial de corrosión de acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5%, saturadas con H_2S . En ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), el potencial de corrosión bajo condiciones estáticas, tiende a disminuir su valor hasta llegar a un valor de potencial estable. Caso contrario sucede con el potencial de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento, el potencial tiende a incrementarse, sin llegar a un potencial estable.

En la figura 9.4 se observa que los valores de V_{corr} del acero API X52 en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) saturada con H_2S bajo condiciones de flujo turbulento, son mayores que los valores de V_{corr} bajo condiciones estáticas. De acuerdo este comportamiento, es posible decir que el flujo turbulento incrementa la V_{corr} del Acero API X52, en las dos salmueras saturadas con H_2S a 20°C y 0.7 bar. Wikjord¹⁵³ atribuye este comportamiento a que las condiciones hidrodinámicas afectan el espesor de la película de productos de corrosión, por lo cual las V_{corr} incrementan.

Es importante hacer notar que las V_{corr} determinadas mediante el método gravimétrico y curvas de polarización, presentan el mismo comportamiento que las V_{corr} determinadas con la técnica R_p , ya que los valores de V_{corr} del acero API X52, obtenidos en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), bajo condiciones de flujo turbulento, son mayores que las V_{corr} , determinadas bajo condiciones estáticas (ver tabla 9.1).

Los espectros de impedancia obtenidos con la técnica EIE, presentan un comportamiento similar al observado anteriormente con las técnicas de R_p , curvas de polarización y el método gravimétrico. En la figura 9.6a y 9.6b se observa que

los diámetros de los espectros de impedancia en condiciones estáticas son mayores que los obtenidos bajo condiciones de flujo en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%). Esto indica, que al realizar el intercepto de los espectros de impedancia con el eje de impedancia real (Z_r), la R_{tc} será mayor para las salmueras NACE y NaCl bajo condiciones estáticas que para estas salmueras, pero bajo condiciones de flujo turbulento. Por consiguiente, la V_{corr} del acero bajo condiciones de flujo turbulento será mayor que bajo condiciones estacionarias.

9.3. Técnicas Electroquímicas y Método Gravimétrico, 60°C, 0.7 bar, Condiciones Estáticas y de Flujo Turbulento.

La figura 9.7, muestra los E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 60°C y 0.7 bar.

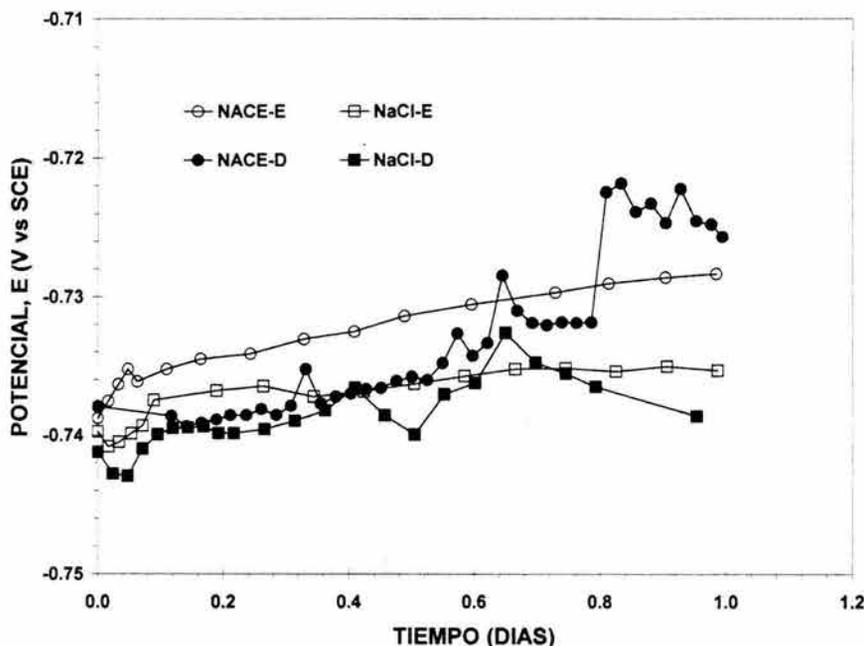


FIGURA 9.7. Comparación del E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C y 0.7 bar. Donde. E= condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento

En la figura 9.8 se muestra la comparación de las velocidades de corrosión (V_{corr}) calculadas a partir de los datos experimentales de R_p , del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en las dos salmueras, NACE y NaCl al 3.5%, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 60°C y 0.7 bar.

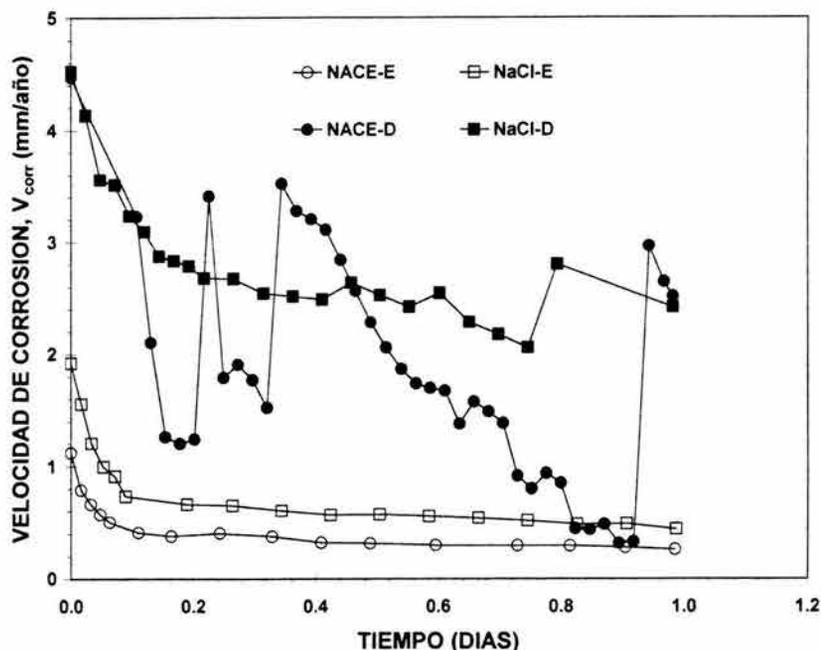


FIGURA 9.8. Comparación de las V_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C y 0.7 bar. E= condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento.

La figura 9.9 presenta la comparación de los espectros de impedancia obtenidos a las 0 hrs (inicio de la experimentación) y a las 24 hrs de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas (figura 9.9a) y de flujo turbulento (figura 9.9b) a 60°C y 0.7 bar.

En la figura 9.10a se presenta la comparación de los espectros de impedancia obtenidos a las 0 hrs (inicio de la experimentación) y a las 24 hrs de exposición de la muestra de acero API X52 en la salmuera NACE saturada con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento. La figura 9.10b, realiza esta misma comparación, pero en la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S .

La figura 9.11, muestra la influencia de la temperatura sobre el E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C y 60°C y 0.7 bar.

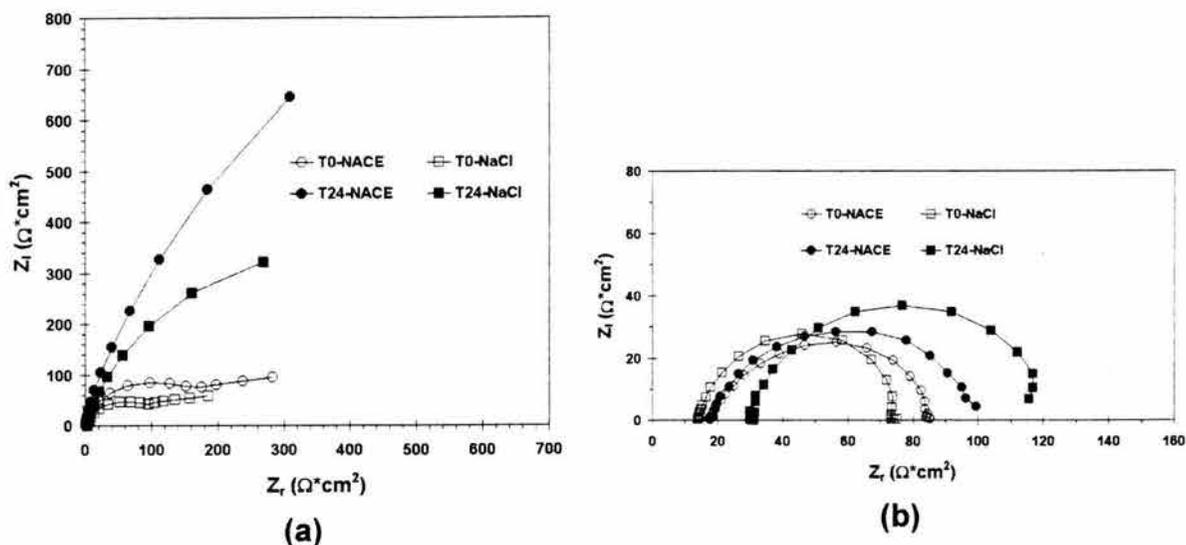


FIGURA 9.9. Comparación de los espectros de impedancia en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 60°C , 0.7 bar. Los tiempos de exposición son: 0 hrs (T0) o inicio del experimento y a las 24 hrs (T24). (a) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas. (b) Espectros de impedancia bajo condiciones de flujo turbulento.

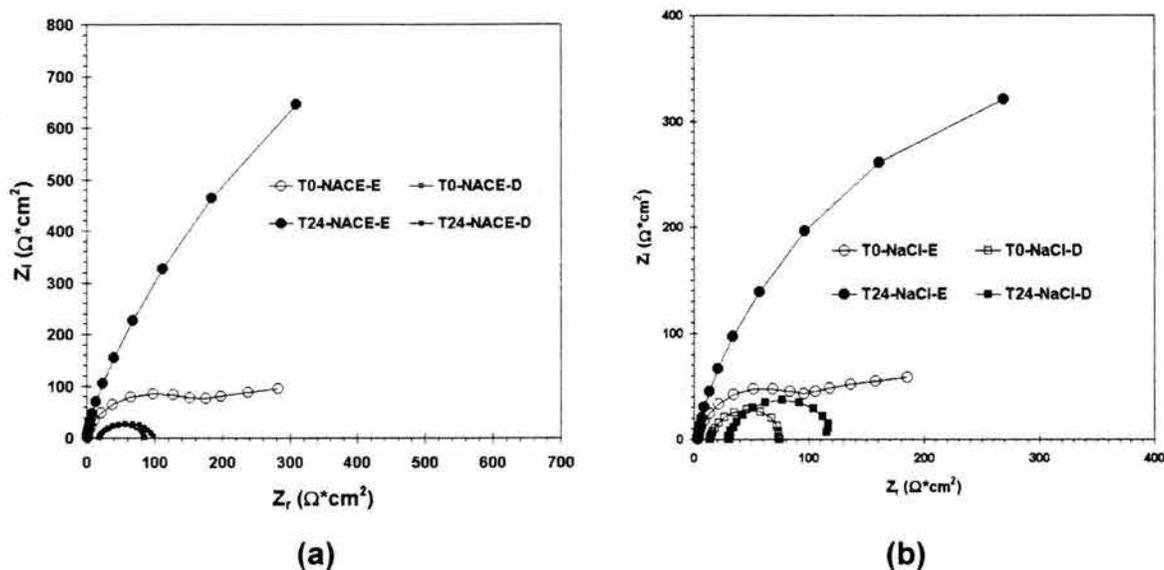


FIGURA 9.10. Comparación de los espectros de impedancia en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas de H_2S , 60°C , 0.7 bar. Los tiempos de exposición son: 0 hrs (T0) o inicio del experimento y a las 24 hrs (T24). (a) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento en salmuera NACE. (b) Espectros de impedancia bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento en salmuera NaCl al 3.5%. Donde E= Condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento.

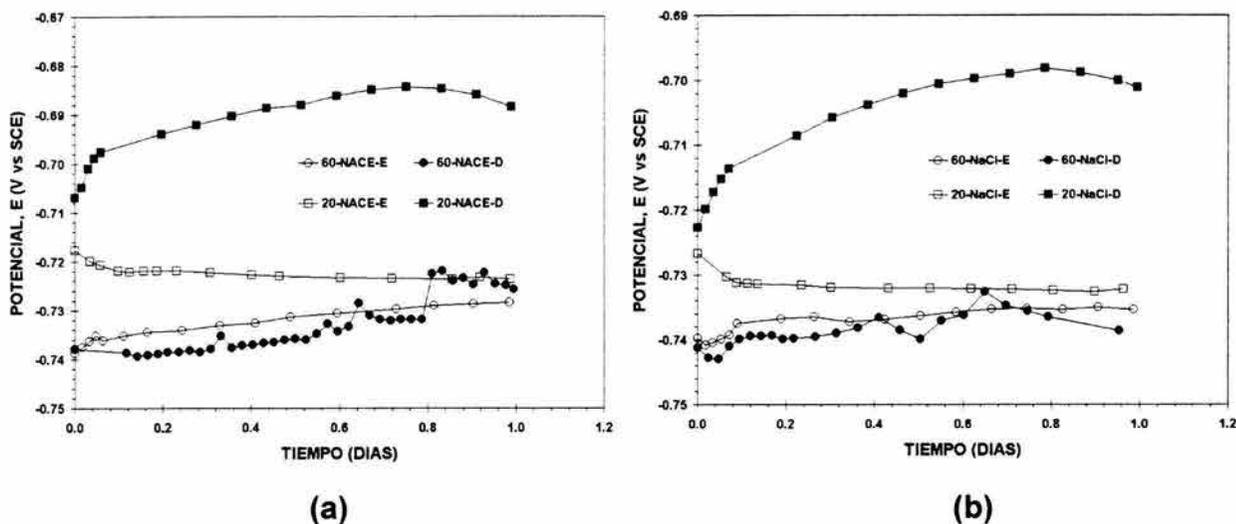


FIGURA 9.11. Influencia de la temperatura sobre el E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C y 60°C, 0.7 bar. Donde. E= condiciones estáticas y D= condiciones de flujo turbulento (1000 rpm)

En la figura 9.12 se hace la comparación de las velocidades de corrosión (V_{corr}) basándose en las temperaturas de trabajo (20° y 60°C). Estas V_{corr} fueron calculadas a partir de los datos experimentales de R_p del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en las dos salmueras, NACE y NaCl al 3.5%, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento.

En la tabla 9.2 se presentan las V_{corr} obtenidas a partir de la técnica electroquímica, curvas de polarización y el método gravimétrico.

TABLA 9.2. Comparación de las V_{corr} obtenidas con las técnicas R_p y Curvas de Polarización, 20°C y 60°C y 0.7 bar. Condiciones estáticas y de flujo turbulento

	Condiciones Estáticas		Condiciones de flujo turbulento	
	NaCl al 3.5% V_{corr} (mm/año)	NACE V_{corr} (mm/año)	NaCl al 3.5% V_{corr} (mm/año)	NACE V_{corr} (mm/año)
Temperatura: 20°C				
Método Gravimétrico	0.4610	0.3187	0.2510	0.1892
Curvas de Polarización	0.7282	0.5117	1.2133	0.8652
Temperatura: 60°C				
Método Gravimétrico	0.6777	0.5328	1.7117	0.8577
Curvas de Polarización	1.5487	1.0009	4.3500	3.8451

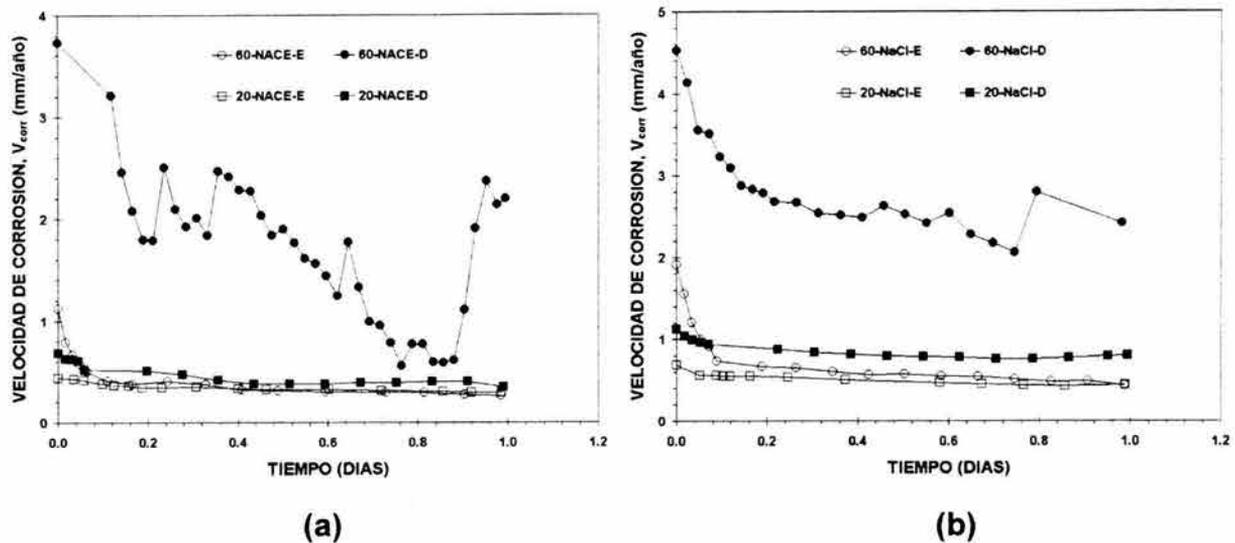


FIGURA 9.12. Influencia de la temperatura sobre la V_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C y 60°C, 0.7 bar.

9.3.1. Determinación de la influencia de la composición de la salmuera, en el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 60°C y 0.7 bar

En la figura 9.7 se puede observar como los potenciales de corrosión (E_{corr}) para la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, son más electronegativos que los E_{corr} correspondientes a la salmuera NACE bajo condiciones estáticas.

Los valores de E_{corr} bajo condiciones de flujo muestran que la composición de la salmuera no presenta gran influencia sobre el E_{corr} , esto es, a excepción de las 5 últimas horas, los valores de E_{corr} en promedio son similares. Es importante hacer mención en lo que se refiere a la estabilidad del sistema, los valores de E_{corr} bajo condiciones estáticas presentan un crecimiento estable ascendente, mientras que los valores de E_{corr} bajo condiciones de flujo turbulento aumentan y disminuyen en diferentes intervalos de tiempo, por lo cual no presentan valores estables en el transcurso de las 24 hrs de exposición de la muestra en las dos salmueras.

En la figura 9.8 se presentan las V_{corr} obtenidas a partir de los datos experimentales de R_p . En esta figura se puede observar que las V_{corr} correspondientes a la salmuera NaCl al 3.5% son mayores que los valores de V_{corr} de la salmuera NACE, tanto en condiciones estáticas como en condiciones de flujo turbulento. Las V_{corr} en salmuera NaCl al 3.5% bajo condiciones estáticas, disminuyen de 1.9 mm/año hasta un valor estable de 0.44 mm/año, en el caso de la salmuera NACE, las V_{corr} disminuyen de 1.12 mm/año hasta un valor estable de 0.26 mm/año.

En la figura 9.9a, se observa el mismo comportamiento que el presentado en la figura 9.8, En esta figura se puede observar que los espectros de Impedancia bajo condiciones estáticas aumentan su diámetro a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero en las salmueras. Esto indica que la R_{tc} incrementa con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo.

La disminución de la V_{corr} observado en las figuras 9.8 y 9.9a, de acuerdo a las investigaciones de Param, Ewing, Pound, Shoesmith y otros investigadores^{122,129,146-154}, se debe a la formación de una película de productos de corrosión principalmente sulfuro de hierro (FeS) sobre la superficie del electrodo.

En la que respecta a la V_{corr} bajo condiciones de flujo turbulento, en ambas salmueras las V_{corr} disminuyen con el aumento del tiempo de exposición de la muestra en la salmuera, pero después de aproximadamente 5 hrs de exposición, aumentan y disminuyen en diferentes intervalos de tiempo.

Este comportamiento es atribuido a que inicialmente se forma la película de productos de corrosión (FeS) sobre la superficie del electrodo^{122,129,146-154}, pero a medida que transcurre el tiempo la película se rompe, provocando con esto el aumento de la V_{corr} . Posteriormente la película se reestructura, provocando así la disminución de la V_{corr} . El rompimiento de la película de productos de corrosión, de acuerdo a las investigaciones de Wikjord¹⁵³, es atribuido a los efectos mecánicos del flujo turbulento.

Los diámetros de los espectros de impedancia en condiciones estáticas, son mayores para la corrosión del acero en la salmuera NACE saturada con H_2S , que para la salmuera NaCl al 3.5% también saturada con H_2S . Esto indica que al realizar el intercepto de los espectros de impedancia con el eje de impedancia real (Z_r), la R_{tc} será mayor para la salmuera NACE que para la salmuera NaCl al 3.5%. Por consiguiente, la V_{corr} será mayor para la salmuera NaCl al 3.5%.

Es importante mencionar que los espectros de impedancia presentan la formación incompleta de un segundo semicírculo a bajas frecuencias. Vedage¹²⁴ en 1993 realizó investigaciones relacionadas con la corrosión del H_2S en salmueras, este investigador atribuye el semicírculo a bajas frecuencias a las reacciones de transferencia de carga (R_{tc} y C_{dc}) del proceso corrosivo, mientras que el semicírculo a altas frecuencias es atribuido a las reacciones que se lleven a cabo debido a la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

En la figura 9.9b, se puede observar que el diámetro de los espectros de impedancia correspondientes a la salmuera NACE son ligeramente más grandes (10 ohm aproximadamente) que el diámetro de los espectros de impedancia de la salmuera NaCl al 3.5%. Así, es posible decir que la R_{tc} es mayor para la salmuera NACE que para la salmuera NaCl al 3.5%, por consiguiente, los comportamientos presentados por los espectros de impedancia de las figuras 9.9a y 9.9b, confirman los resultados obtenidos con la técnica R_p .

Bajo condiciones estáticas, las velocidades de corrosión (V_{corr}), obtenidas con las técnicas curvas de polarización y el método gravimétrico (tabla 9.2), muestran la influencia de la composición de la salmuera, ya que las V_{corr} del acero API X52 usando como medio corrosivo la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , son mayores que las V_{corr} obtenidas usando la salmuera NACE como medio corrosivo. Es decir, en el proceso de corrosión del acero API X52, la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S es más corrosiva que la salmuera NACE también saturada con H_2S . Este mismo comportamiento se presenta bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S es también más corrosiva para el acero API X52, que la salmuera NACE saturada con H_2S .

9.3.2. Determinación de la influencia del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 60°C y 0.7 bar

En la figura 9.7, se puede observar que el flujo turbulento presenta poca influencia sobre el potencial de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5%, saturadas con H_2S . Esto debido a que los valores de E_{corr} , presentan poca variación en ambas condiciones (flujo y estáticas).

Es importante mencionar que en ambas salmueras, el potencial de corrosión tiende a presentar un comportamiento inestable, ya que los E_{corr} aumentan y disminuyen en diferentes intervalos de tiempo. Este comportamiento es atribuido al efecto mecánico del flujo turbulento

En la figura 9.8, se puede observar que bajo condiciones de flujo turbulento, las V_{corr} correspondientes a la salmuera NaCl al 3.5%, inicialmente presenta un valor de 4.5 mm/año y disminuye hasta 2.4 mm/año, mientras que la V_{corr} correspondiente a la salmuera NACE presenta un valor de 3.7 mm/año y desciende hasta un valor de 2.2 mm/año. La V_{corr} para la salmuera NaCl al 3.5% bajo condiciones estáticas inicialmente presenta un valor de 1.9 mm/año y desciende hasta un valor estable de 0.44 mm/año, mientras que la V_{corr} para la salmuera NACE, inicialmente presenta un valor de 1.12 y desciende hasta un valor estable de 0.26 mm/año.

De acuerdo con estos resultados se puede concluir que el flujo turbulento aumenta la V_{corr} en ambas salmueras. Además. Es importante hacer notar que las V_{corr} para ambas salmueras presentan un comportamiento inestable, esto es, las V_{corr} aumentan y disminuyen a medida que transcurre el tiempo de exposición de la muestra en la salmuera. Este comportamiento es atribuido al efecto mecánico que tiene el flujo turbulento sobre la película de productos de corrosión. Es decir, el flujo turbulento rompe la película de productos de corrosión, por lo cual la V_{corr} aumenta, posteriormente la V_{corr} disminuye, debido probablemente a la reestructuración de la película de productos de corrosión. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Wikjord¹⁵³, ya que este autor en sus

investigaciones demuestra que la película de FeS es afectada por las condiciones hidrodinámicas del sistema.

Las V_{corr} determinadas mediante el método gravimétrico y curvas de polarización, presentan el mismo comportamiento que las V_{corr} determinadas con las técnicas de R_p , ya que los valores de V_{corr} del acero API X52, obtenidos en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), bajo condiciones de flujo turbulento, son mayores que las V_{corr} , determinadas bajo condiciones estáticas (ver tabla 9.2).

Los espectros de impedancia obtenidos con la técnica EIE, presentan un comportamiento similar al observado anteriormente con las técnicas de R_p , curvas de polarización y el método gravimétrico. En la figura 9.10a y 9.10b se observa que en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), los diámetros de los espectros de impedancia en condiciones estáticas son mayores que los obtenidos bajo condiciones de flujo turbulento. Esto indica, que al realizar el intercepto de los espectros de impedancia con el eje de impedancia real (Z_r), la R_p será mayor para las salmueras en condiciones estáticas que en condiciones de flujo turbulento. Por consiguiente, la V_{corr} del acero bajo condiciones de flujo turbulento será mayor que bajo condiciones estacionarias.

9.3.3. Determinación de la influencia de la temperatura sobre el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras saturadas con H_2S , bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, 20°C y 60°C, 0.7 bar

En la figura 9.11a se puede observar como los valores de E_{corr} para la salmuera NACE bajo condiciones estáticas y 60°C, presenta valores que oscilan entre -0.738V y -0.728 V, mientras que a 20°C, los valores son del orden -0.717 V y -0.723 V. Esta misma salmuera, pero bajo condiciones de flujo turbulento y 60°C, presenta valores de E_{corr} entre -0.739 V y -0.725V, mientras que a 20°C los valores se encuentran entre -0.707 V y -0.688 V.

En la figura 9.11b, se puede observar que la salmuera NaCl al 3.5% bajo condiciones estáticas y 60°C, presenta valores de E_{corr} que oscilan entre -0.739 V y -0.735V, mientras que a 20°C, sus valores se encuentran entre -0.726 V y -0.732V. Esta misma salmuera, pero bajo condiciones de flujo turbulento y 60°C, presenta valores de E_{corr} del orden de -0.741 V -0.738 V, mientras que a 20°C, sus valores oscilan entre -0.722 V y -0.701 V.

De acuerdo con el comportamiento observado en el E_{corr} de las figuras 9.11a y 9.11b, los valores de E_{corr} para ambas salmueras y ambas condiciones (estáticas y de flujo turbulento) a 60°C, son más electronegativos que los valores de E_{corr} a 20°C. Esto demuestra que el incremento de temperatura de 20° a 60°C, si tiene influencia sobre el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE o salmuera NaCl al 3.5% saturadas con H_2S .

En la figura 9.12a, se puede observar como la V_{corr} para la salmuera NACE bajo condiciones estáticas y 60°C, disminuye de 1.12 mm/año a 0.26 mm/año, mientras que a 20°C, la V_{corr} disminuye de 0.44 mm/año a 0.29 mm/año. Para el caso de esta misma salmuera, pero bajo condiciones de flujo turbulento y 60°C, la V_{corr} disminuyó de 3.73 mm/año a 2.20 mm/año, mientras que a 20°C disminuye de 0.68 mm/año hasta 0.34 mm/año.

En la figura 9.12b, se muestra que bajo condiciones estáticas y 60°C, la V_{corr} para la salmuera NaCl al 3.5% disminuye de 1.9 mm/año hasta 0.44 mm/año, mientras que a 20°C, disminuye de 0.69 mm/año hasta 0.44 mm/año. Para el caso de esta misma salmuera, pero bajo condiciones de flujo turbulento y 60°C, la V_{corr} disminuye de 4.5 mm/año hasta 2.4 mm/año, mientras que a 20°C disminuye de 1.12 mm/año hasta 0.80 mm/año.

La influencia del incremento de la temperatura de la salmuera NACE de 20° a 60°C bajo condiciones estáticas, solo se presentó al inicio de la experimentación, esto es, inicialmente la V_{corr} a 60°C es mayor que a 20°C, pero aproximadamente a la 2 hrs del tiempo de exposición de la muestra, las V_{corr} para ambas temperaturas son similares. En esta misma salmuera bajo condiciones de flujo turbulento, se puede observar que el incremento de la temperatura de 20° a 60°C aumenta la V_{corr} , esto debido a que las V_{corr} son mayores a 60°C que a 20°C. En el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, se puede observar que el incremento de la temperatura de 20° a 60°C aumenta la V_{corr} en ambas condiciones, esto debido a que las V_{corr} son mayores a 60° que a 20°C.

En la tabla 9.2, se muestra que las V_{corr} del acero API X52 en ambas salmueras, obtenidas mediante la técnica electroquímica curvas de polarización y el método gravimétrico, son mayores a 60°C que a 20°C, tanto en condiciones estáticas como en condiciones de flujo turbulento. Esto demuestra que el incremento de la temperatura de la salmuera de 20° a 60°C, aumenta la V_{corr} del acero API X52.

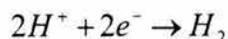
En forma general se puede concluir que el aumento de la temperatura de 20° a 60°C, incrementa la V_{corr} en ambas salmueras. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Vedage¹²⁴, el cual demuestra en sus investigaciones que la R_{tc} disminuye con el incremento de la temperatura, de acuerdo a esta disminución, la V_{corr} aumenta.

9.4. Curvas Potenciodinámicas en Salmuera NACE y NaCl al 3.5% Saturadas con H₂S, 20° y 60°C, 0.7 bar.

Se realizaron curvas potenciodinámicas en sentido catódico y anódico para determinar la influencia del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE o NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a una presión de 0.7 bar y dos diferentes temperaturas, 20° y 60°C. Se realizó un análisis cinético catódico para determinar la reacción de reducción del sistema,

esto, mediante el análisis de la densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad del electrodo cilíndrico rotatorio.

De acuerdo a la expresión de Eisenberg²¹⁴, la i_{lim} está relacionada con la reacción catódica del sistema de corrosión en estudio. En el presente trabajo se propone la reducción del ion hidrógeno (ecuación 2) y/o del H_2S , como principales reacciones de reducción del proceso de corrosión en estudio.



9.4.1. Determinación de los parámetros físico químicos de las salmueras

Debido a que no se dispone de los parámetros fisicoquímicos de las salmueras, la salmuera saturada con H_2S se consideró como agua pura, para determinarle sus propiedades físicas.

a). La densidad del medio (agua), cambia con la variación de la temperatura. Este cambio está dado por la siguiente expresión²²⁰:

$$\rho = 1152.3 - 0.5116T \quad (160)$$

Donde la densidad (ρ) esta dada en kg / m^3 y la temperatura T en $^{\circ}K$

b). La variación de la viscosidad del medio a una temperatura dada fue calculada mediante la siguiente expresión²²⁰:

$$\mu = \mu_{H_2O}^0 10^{\left(\frac{1.3272(20-T) - 0.001053(T-20)^2}{T+105} \right)} \quad (161)$$

Donde μ esta dada en kg / ms , $\mu_{H_2O}^0$ es la viscosidad del agua a $20^{\circ}C$ y tiene un valor de $1.002 \times 10^{-3} kg/ms$, T esta dada en $^{\circ}C$.

c). Para determinar el coeficiente de difusión del ion H^+ (D_{H^+}), se utilizó la siguiente expresión²²¹:

$$D_{H^+} = \lambda_{H^+} \frac{RT}{z^2 F^2} \quad (162)$$

Donde T esta dada en $^{\circ}K$, λ_{H^+} es la conductividad molar iónica del ion H^+ y esta dada por la siguiente expresión²¹:

$$\lambda_{H^+} = \lambda_{H^+, 25^\circ C} + a(T - 25) + b(T - 25)^2 + c(T - 25)^3 \quad (163)$$

Donde a, b y c son constantes y sus valores son 4.81595, -1.03125 y -0.7670 respectivamente, $\lambda_{H^+, 25^\circ C}$ es igual 349.85 y T esta dada en °C.

El coeficiente de difusión del H₂S (D_{H_2S}) a 20°C, se obtuvo en la bibliografía¹³³, mientras que a 60°C, se obtuvo utilizando la siguiente expresión²¹:

$$\frac{D_{i,1} \mu_1}{T_1} = \frac{D_{i,2} \mu_2}{T_2} \quad (164)$$

9.4.2. Curvas de polarización catódicas

Schmitt y Rothman^{222,223} realizaron estudios acerca de la relación entre la i_{lim} y el electrodo de disco rotatorio. Estos investigadores realizaron las mediciones de i_{lim} bajo condiciones de flujo laminar en una solución saturada con CO₂. Aplicando estas ideas, pero utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio (ECR) y una solución saturada de H₂S, se realizó el análisis cinético catódico del proceso de corrosión del acero en salmuera saturada con H₂S.

Para la determinación del valor de la i_{lim} , bajo condiciones de flujo turbulento en un ECR, se utilizó la expresión propuesta por Eisenberg, Tobías y Wilke (ecuación 126)²¹⁴:

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i \nu_{ECR}^{0.7}$$

9.4.2.1. Influencia de la temperatura de la salmuera en la cinética catódica.

En las figuras 9.13 al 9.16, se realiza un análisis entre las i_{lim} de la reducción del H₂S y del H⁺ ($i_{lim \text{ teórica-H}_2S}$ y $i_{lim \text{ teórica-H}^+}$ respectivamente) calculadas a partir de la expresión de Eisenberg²¹⁴ y las corrientes catódicas promedio ($i_{c\text{-promedio}}$), obtenidas de las curvas de polarización en sentido catódico a un potencial constante de -0.860 V. Las figuras 9.13 y 9.14 se realizaron a una temperatura de 20°C, mientras que la las figuras 9.15 y 9.16 se realizaron a 60°C. La presión en todos los experimentos fue de 0.7 bar.

En las figura 9.13a, 9.14a, 9.15a y 9.16a se comparan los valores de las densidades de corriente catódicas obtenidas experimentalmente y las densidades de corriente límites de la reducción del H⁺, calculadas a partir de la expresión de Eisenberg. En el caso de las figuras 9.13b, 9.14b, 9.15b y 9.16b, se realiza la comparación entre las densidades de corriente catódicas obtenidas experimentalmente y las densidades de corriente límite de la reducción del H₂S, calculadas también a partir de la expresión de Eisenberg.

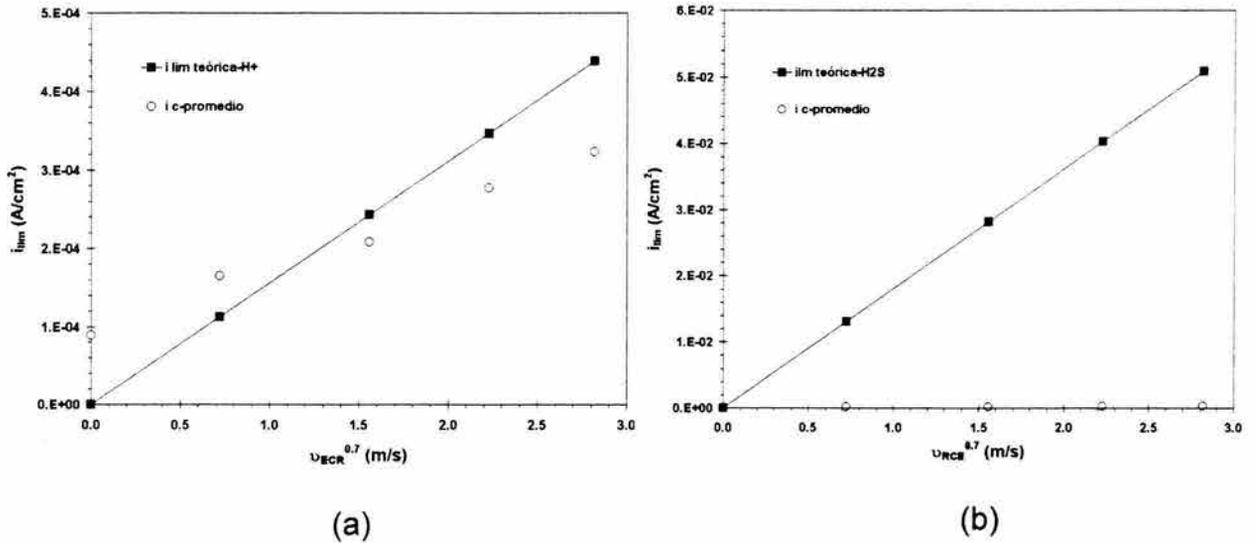


FIGURA 9.13. Densidad de corriente catódica ($i_{c\text{-promedio}}$) y densidad de corriente límite de la reducción del H^+ ($i_{lim\ teórica-H^+}$) y del H_2S ($i_{lim\ teórica-H_2S}$), en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S . La $i_{lim\ teórica-H^+}$ y la $i_{lim\ teórica-H_2S}$ fueron calculadas a partir de la expresión de Eisenberg. Donde $D_{H^+} = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{H_2S} = 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\nu = 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{H^+} = 0.0631 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{H_2S} = 25 \text{ mol}/\text{m}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 0.7 \text{ bar}$.

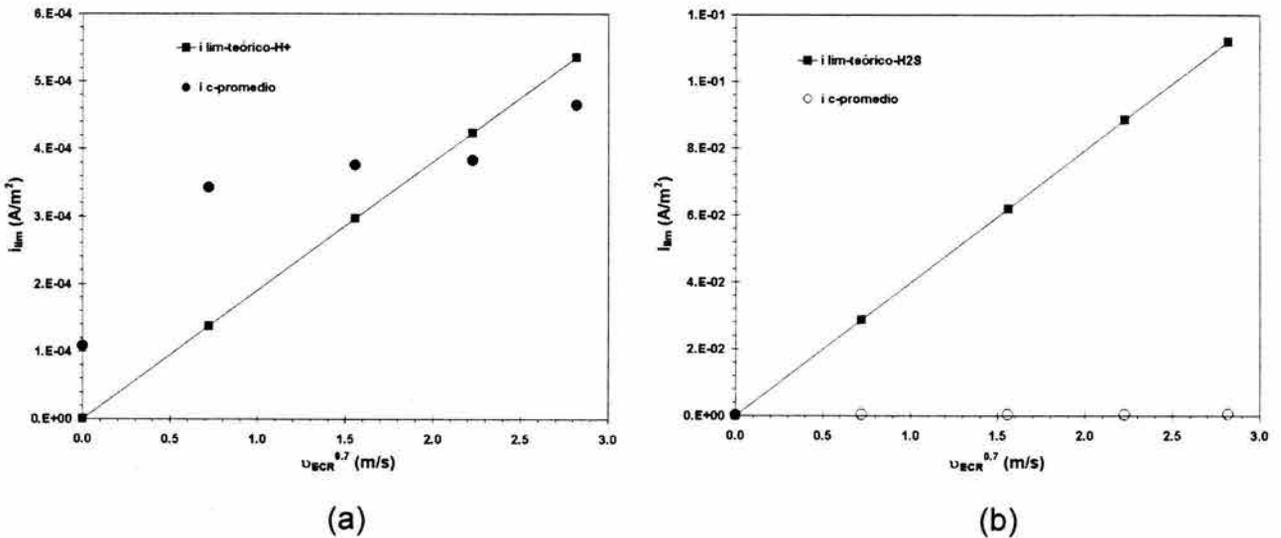
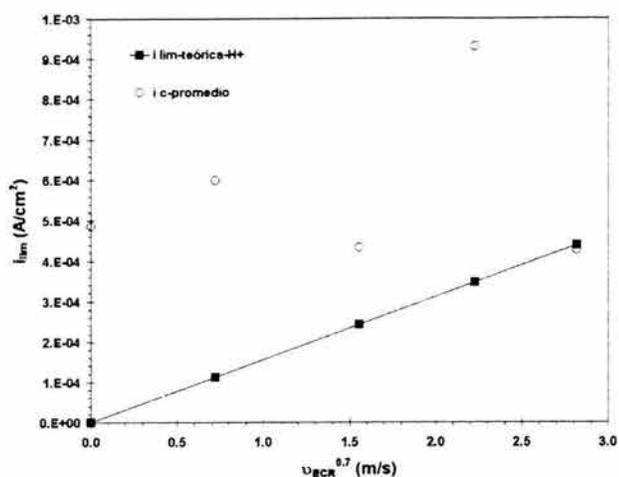
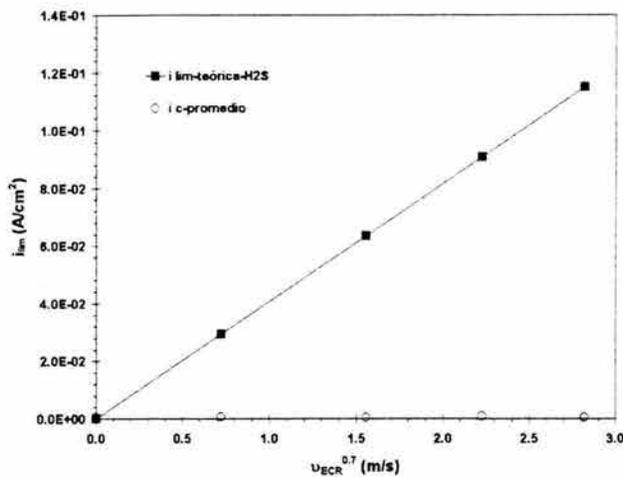


FIGURA 9.14. Densidad de corriente catódica ($i_{c\text{-promedio}}$) y densidad de corriente límite de la reducción del H^+ ($i_{lim\ teórica-H^+}$) y del H_2S ($i_{lim\ teórica-H_2S}$), en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S . La $i_{lim\ teórica-H^+}$ y la $i_{lim\ teórica-H_2S}$ fueron calculadas a partir de la expresión de Eisenberg. Donde $D_{H^+} = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{H_2S} = 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\nu = 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{H^+} = 0.07940 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{H_2S} = 55 \text{ mol}/\text{m}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 0.7 \text{ bar}$.

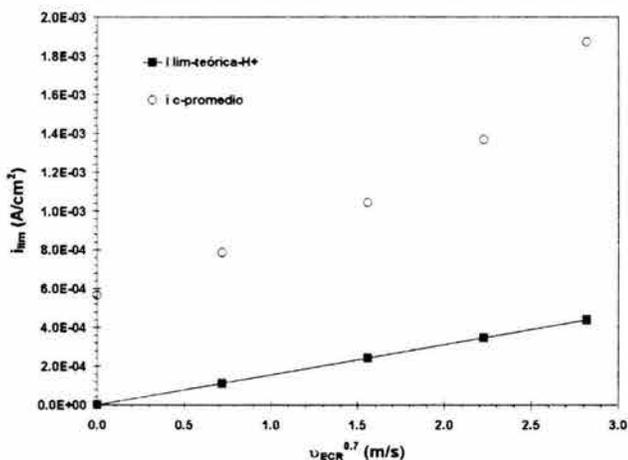


(a)

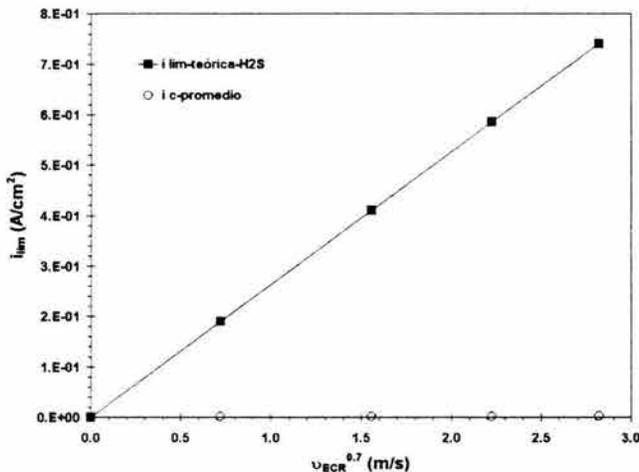


(b)

FIGURA 9.15. Densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y densidad de corriente límite de la reducción del H^+ ($i_{lim\ teórica-H+}$) y del H_2S ($i_{lim\ teórica-H2S}$), en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S . La $i_{lim\ teórica-H+}$ y la $i_{lim\ teórica-H2S}$ fueron calculadas a partir de la expresión de Eisenberg. Donde $D_{H^+} = 1.49 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{H_2S} = 3.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\nu = 4.75 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{H^+} = 0.0398 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{H_2S} = 25 \text{ mol}/\text{m}^3$, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 0.7 \text{ bar}$.



(a)



(b)

FIGURA 9.16. Densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y densidad de corriente límite de la reducción del H^+ ($i_{lim\ teórica-H+}$) y del H_2S ($i_{lim\ teórica-H2S}$), en función de la velocidad periférica del electrodo (v_{ECR}) elevada a la 0.7. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S . La $i_{lim\ teórica-H+}$ y la $i_{lim\ teórica-H2S}$ fueron calculadas a partir de la expresión de Eisenberg. Donde $D_{H^+} = 1.49 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{H_2S} = 1.98 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\nu = 4.75 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{H^+} = 0.0316 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{H_2S} = 50 \text{ mol}/\text{m}^3$, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 0.7 \text{ bar}$.

En las figuras 9.13a y 9.14a se puede observar que a 20°C, tanto en la salmuera NACE como en la salmuera NaCl al 3.5%, la corriente catódica medida experimentalmente ($i_{c\text{-promedio}}$) es afectada por el flujo, esto es, a medida que aumenta la velocidad periférica de rotación, la corriente catódica también aumenta. Como se puede observar en estas figuras, tanto la densidad de corriente límite del H^+ obtenida por medio de la expresión de Eisenberg²¹⁴, como la densidad de corriente catódica obtenida experimentalmente, presentan una misma tendencia, es decir, presentan una dependencia lineal con la velocidad periférica de rotación elevada a la 0.7.

De acuerdo con el comportamiento anteriormente mencionado, es posible decir que la densidad de corriente catódica experimental esta asociada con el proceso de difusión del ion H^+ a través de la película de productos de corrosión (Vedage, 1993).

La $i_{c\text{-promedio}}$ mostrada en la figura 9.15a no presenta la buena correlación que se observó en las $i_{c\text{-promedio}}$ de las figuras 9.13a y 9.14a, pero en las velocidades de rotación de 1000 y 5000 rpm (0.628 y 3.140 m/s respectivamente), la $i_{c\text{-promedio}}$ aumentó con la velocidad de rotación elevada a la 0.7, lo cual demuestra que el proceso de corrosión con estas condiciones, también estaba influenciado por la difusión del ion H^+ .

En la figura 9.16a se puede observar que la $i_{c\text{-promedio}}$ aumenta con la velocidad de rotación periférica elevada a la 0.7. Al igual que las tres figuras anteriores, el proceso de corrosión también estaba influenciado por la difusión del ion H^+ .

Por otro lado, en las figuras 9.13b, 9.14b, 9.15b y 9.16b, se puede observar claramente que la $i_{c\text{-promedio}}$ no presenta ninguna relación con la densidad de corriente límite de la reducción del H_2S ($i_{lim\text{ teórica-H}_2S}$), calculada mediante la expresión de Eisenberg²¹⁴.

De acuerdo con el comportamiento observado en las figuras 9.13, 9.14, 9.15 y 9.16 se decidió que la reducción del ion H^+ , era la reacción que más influencia tenía en la cinética catódica total del electrodo. Además, es importante mencionar que la mejor correlación entre las densidades de corriente límite teóricas y experimentales, se presentaron a la temperatura de 20°C.

9.4.2.2. Comparación entre la i_{corr} , la i_c y la i_{lim}

En la figura 9.17 al 9.20, se puede observar la comparación entre los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente catódica ($i_{c\text{-promedio}}$) y la densidad de corriente límite ($i_{lim\text{-teórica-H}^+}$) calculada con la expresión de Eisenberg, en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. La i_{corr} fue obtenida para cada sistema, mediante extrapolación de Tafel, en una región de ± 0.150 V (vs SCE) con respecto al potencial de corrosión.

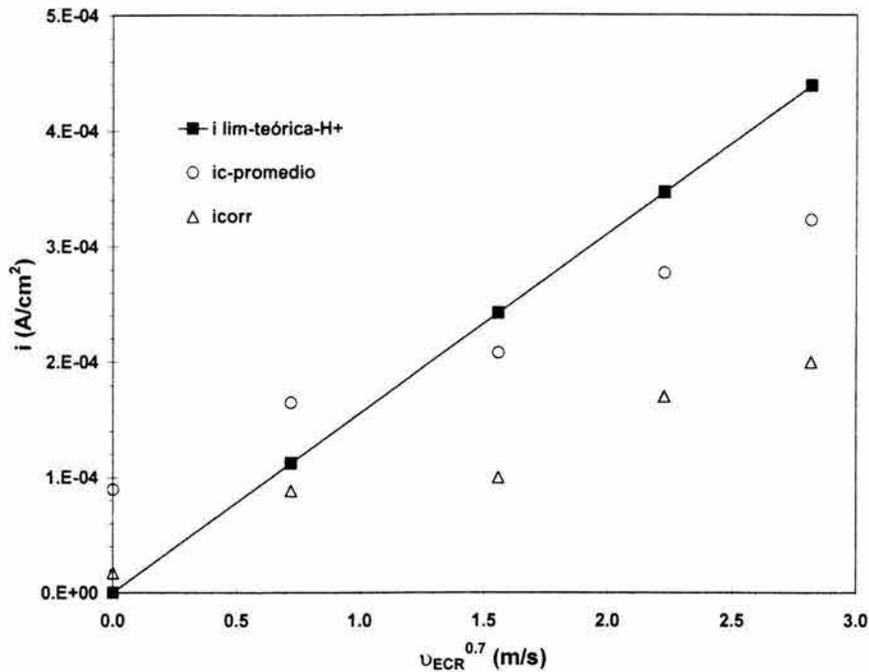


FIGURA 9.17. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y la densidad de corriente límite ($i_{lim-teórica-H+}$) calculada con la expresión de Eisenberg, en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. La i_{corr} se obtuvo mediante extrapolación de Tafel a ± 0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . La $i_{c-promedio}$ y la $i_{lim-teórica-H+}$ fueron presentadas en la figura 13a. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 20°C y 0.7 bar

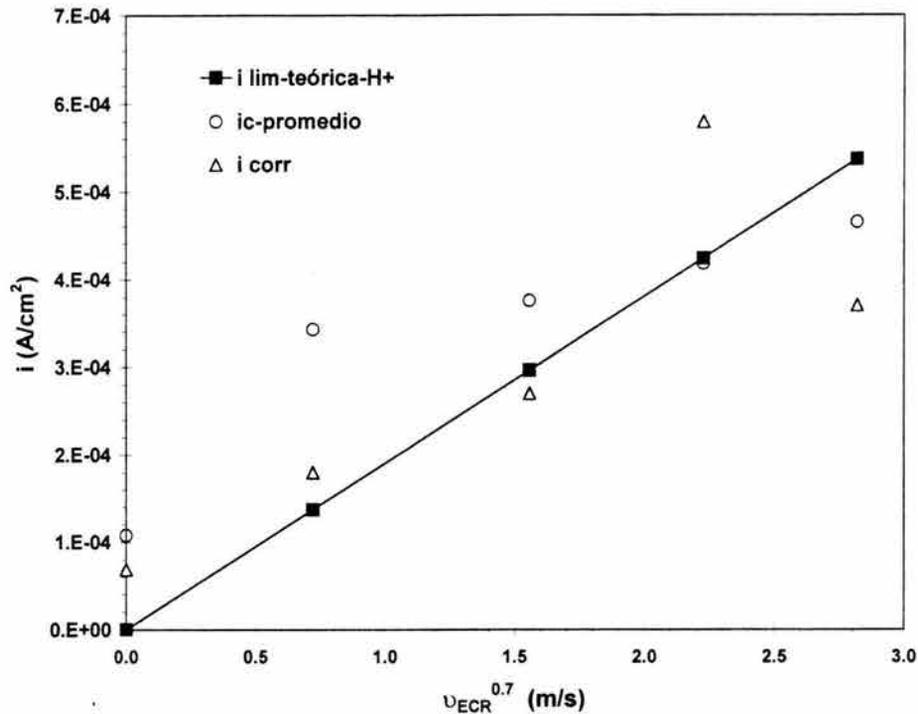


FIGURA 9.18. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y la densidad de corriente límite ($i_{lim-teórica-H+}$) calculada con la expresión de Eisenberg, en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. La i_{corr} se obtuvo mediante extrapolación de Tafel a ± 0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . La $i_{c-promedio}$ y la $i_{lim-teórica-H+}$ fueron presentadas en la figura 14a. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar

En las primeras dos figuras (9.17 y 9.18) se puede observar que al igual que la $i_{c-promedio}$ y la $i_{lim-teórica-H+}$, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) presenta el comportamiento predicho por la expresión de Eisenberg²¹⁴, la cual indica una dependencia lineal con respecto a la velocidad de rotación, es decir, la i_{corr} aumentó con el incremento de la velocidad periférica elevada a la 0.7. Este comportamiento indica que el proceso de corrosión que se desarrolló en la superficie del electrodo, está influenciado por un proceso de difusión o transferencia de masa.

Las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) de las figuras 9.19 y 9.20 no presentan dependencia lineal con la velocidad periférica, pero sus valores muestran buena correlación con los valores de la densidad de corriente límite ($i_{lim-teórica-H+}$) calculadas a partir de la expresión de Eisenberg²¹⁴ y las densidades de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) obtenidas experimentalmente. Por tal razón, también se considera que el proceso de corrosión que se desarrolló en la superficie del electrodo, también está influenciado por un proceso transferencia de masa.

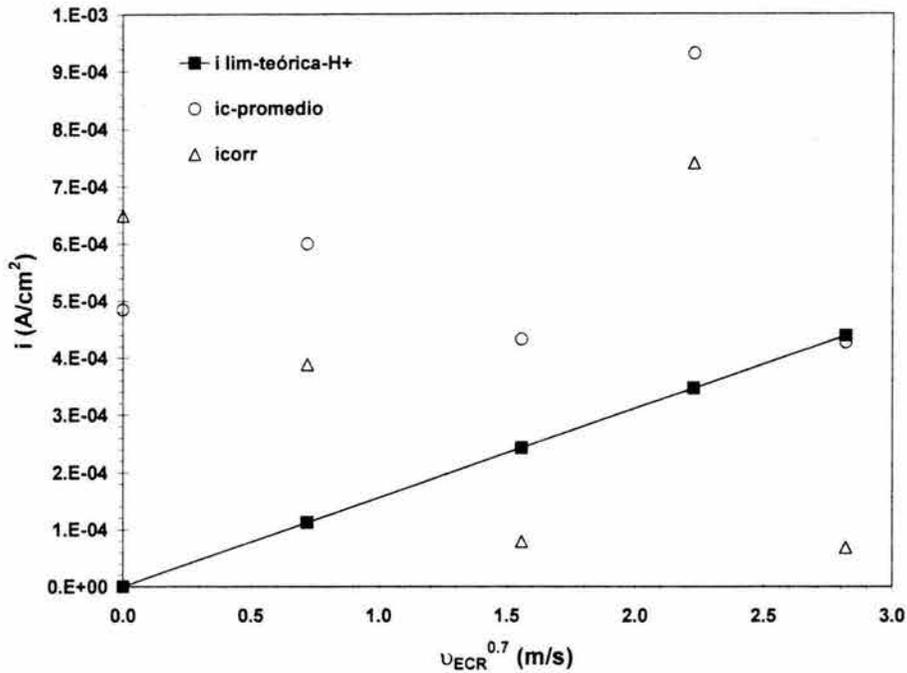


FIGURA 9.19. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y la densidad de corriente límite ($i_{lim-teórica-H+}$) calculada con la expresión de Eisenberg, en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. La i_{corr} se obtuvo mediante extrapolación de Tafel a ± 0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . La $i_{c-promedio}$ y la $i_{lim-teórica-H+}$ fueron presentadas en la figura 15a. Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 60°C y 0.7 bar

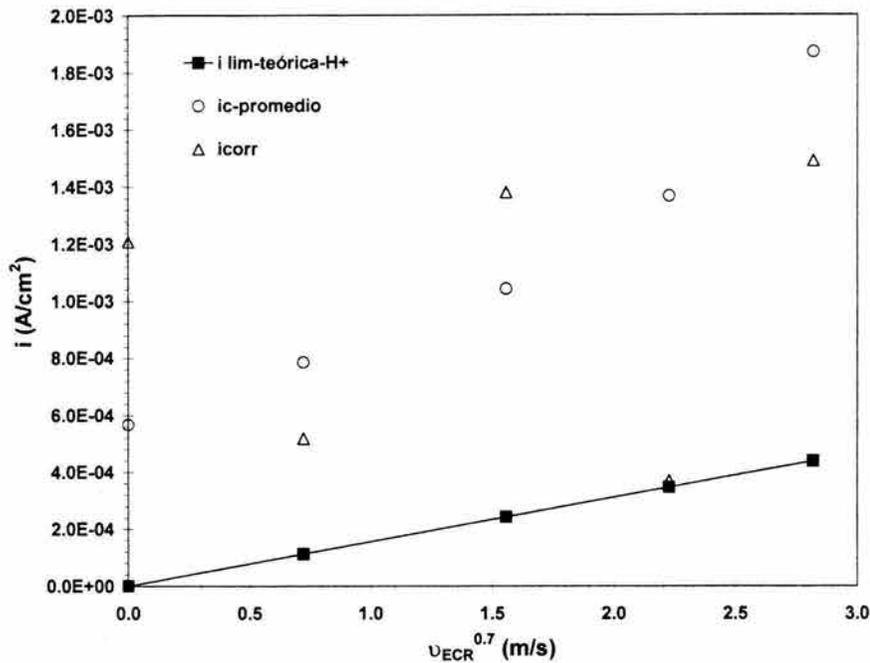


FIGURA 9.20. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente catódica ($i_{c-promedio}$) y la densidad de corriente límite ($i_{lim-teórica-H+}$) calculada con la expresión de Eisenberg, en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. La i_{corr} se obtuvo mediante extrapolación de Tafel a ± 0.150 V (vs SCE) con respecto al E_{corr} . La $i_{c-promedio}$ y la $i_{lim-teórica-H+}$ fueron presentadas en la figura 16a. Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 60°C y 0.7 bar

9.4.3. Curvas de polarización Anódicas

9.4.3.1. Influencia de la temperatura de la salmuera en las curvas de polarización anódicas

En las figuras 9.21 y 9.22 se comparan las curvas de polarización obtenidas de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 0.7 bar, 20° y 60°C. La velocidad de rotación fue de 3000 rpm (1.88 m/s) para la figura 9.21 y de 7000 rpm (4.4 m/s) para la figura 9.22.

En estas figuras se observa que al incrementar la temperatura de 20° a 60°C, la densidad de corriente de corrosión también incrementa. Esto de acuerdo a las pendientes de Tafel anódicas (líneas rectas) que se presentan en las figuras. Así, con el anterior comportamiento se cumple lo esperado, ya que al aumentar la temperatura la V_{corr} también aumenta¹²⁴.

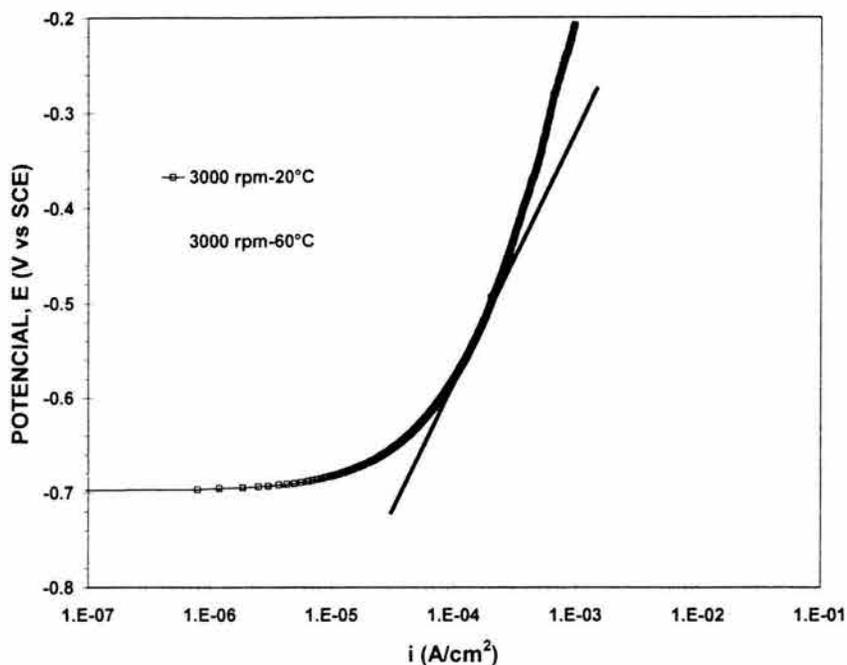


FIGURA 9.21. Curva de polarización anódica obtenida de un electrodo cilíndrico rotatorio a una velocidad de rotación de 3000 rpm (1.88 m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 0.7 bar, 20° y 60°C

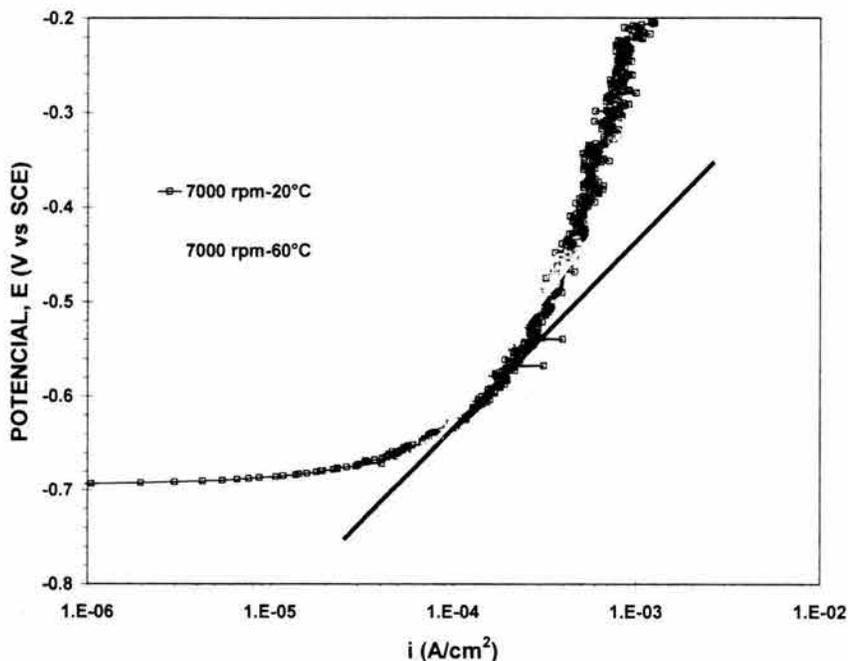


FIGURA 9.10. Curva de polarización anódica obtenida de un electrodo cilíndrico rotatorio a una velocidad de rotación de 7000 rpm (4.4 m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 0.7 bar, 20° y 60°C.

En las figuras 9.23 y 9.24 se comparan las curvas de polarización obtenidas de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S a 0.7 bar, 20° y 60°C. La velocidad de rotación fue de 3000 rpm (1.88 m/s) para la figura 9.23 y de 7000 rpm (4.4 m/s) para la figura 9.24.

Las curvas de polarización de las figuras 9.23 y 9.24 presentan un comportamiento similar al de las figuras 9.21 y 9.22, esto es, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) aumentó con el incremento de la temperatura de 20° a 60°C.

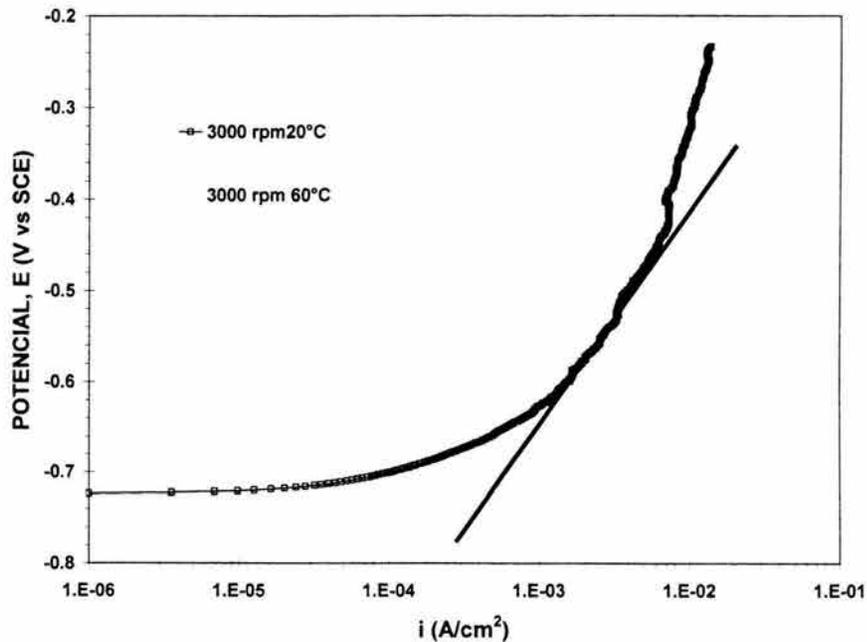


FIGURA 9.23. Curva de polarización anódica obtenida de un electrodo cilíndrico rotatorio a una velocidad de rotación de 3000 rpm (1.88 m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 0.7 bar, 20° y 60°C.

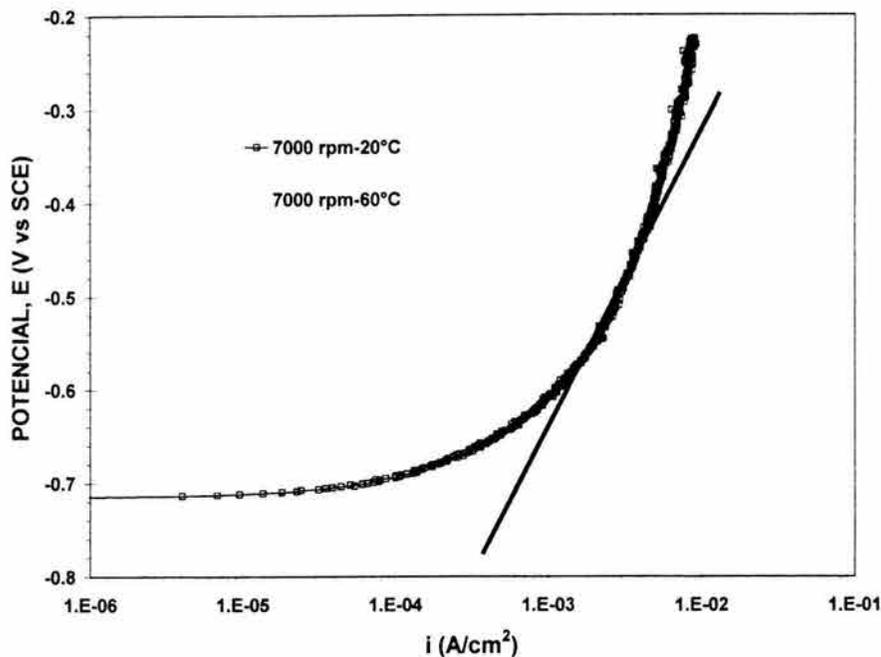


FIGURA 9.24. Curva de polarización anódica obtenida de un electrodo cilíndrico rotatorio a una velocidad de rotación de 7000 rpm (4.4 m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 0.7 bar, 20° y 60°C.

9.4.3.2. Efecto de la temperatura de la salmuera sobre las pendientes de Tafel anódicas

En las figuras 9.25 y 9.26 se puede observar el comportamiento de las pendientes de Tafel anódicas (b_a) en función de la temperatura y de las velocidades de rotación del electrodo, 1000 a 7000 rpm (de 0.628 a 4.4 m/s). La figura 9.25 corresponde al proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, mientras que la figura 9.26 corresponde al mismo acero, pero inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S. Las temperaturas de trabajo fueron de 20° y 60°C, y la presión de 0.7 bar.

En la figura 9.25 se puede observar que las b_a a 20°C, presentan una variación de aproximadamente 0.030 a 0.035 V/década, con respecto a las b_a , a 60°C. Además, todas las b_a a 20° y 60°C son grandes. Mendoza²¹ atribuye este comportamiento a un proceso de pasivación que puede estar sucediendo sobre la superficie del metal. Es importante mencionar que en ambas temperaturas, las b_a no son afectadas con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo, excepto en la velocidad de rotación de 7000 rpm (4.4 m/s) a 20°C.

Las pendientes de Tafel anódicas (b_a) en la figura 9.26 no son afectadas por el incremento de la temperatura de 20° a 60°C. En lo que refiere al incremento de la velocidad de rotación, las b_a son ligeramente afectadas. Es importante mencionar que los b_a son grandes, al igual que las b_a de la figura 9.25. Mendoza²¹ atribuye este comportamiento a un proceso de pasivación que podría estar sucediendo en la superficie del electrodo.

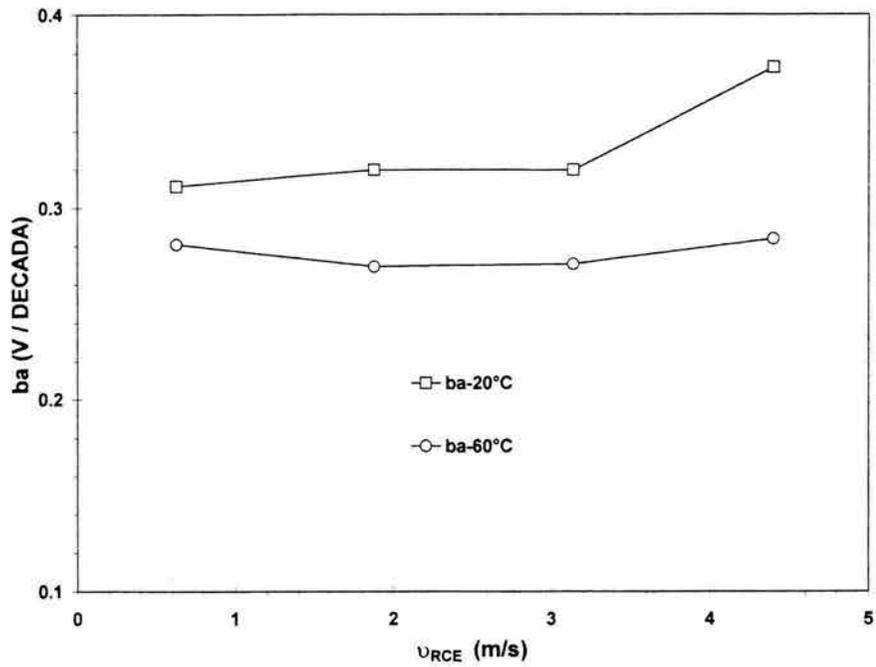


FIGURA 9.25. Pendientes de Tafel en función de la temperatura y de la velocidad periférica (m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 0.7 bar, 20° y 60°C.

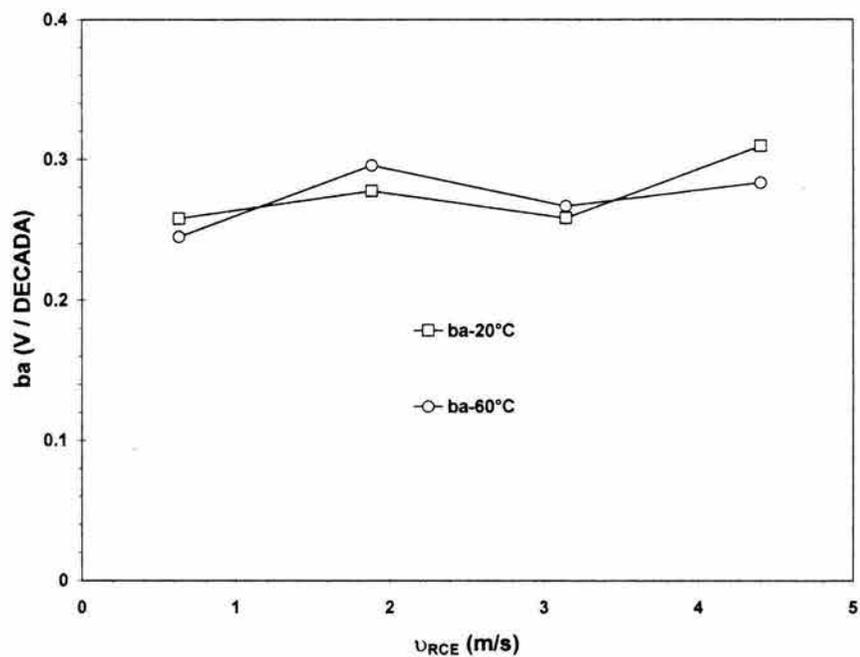


FIGURA 9.26. Pendientes de Tafel en función de la temperatura y de la velocidad periférica (m/s). Acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 0.7 bar, 20° y 60°C.

9.4.4. Efecto de la velocidad de rotación y de la temperatura de la salmuera sobre el potencial de corrosión (E_{corr})

En la figura 9.27 se puede observar los potenciales de corrosión (E_{corr}) en función de la temperatura y de la velocidad de rotación expresada como velocidad periférica (m/s). Las velocidades utilizadas en este gráfico son 1000 a 7000 rpm (0.628 a 4.40 m/s). Los E_{corr} fueron obtenidos de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a dos diferentes temperaturas, 20° y 60°C y una presión de 0.7 bar.

En esta figura se puede observar que en ambas salmueras a una temperatura de 20°C, a medida que aumentó la velocidad de rotación, el E_{corr} también incrementó. En la salmuera NACE a 60°C, a partir de la velocidad de rotación de 3000 rpm (1.88 m/s), el E_{corr} no se ve influenciado con el aumento de la velocidad de rotación. En el caso de la salmuera NaCl al 3.5%, el E_{corr} presentó un comportamiento inestable, esto es aumentó y disminuyó a medida que la velocidad de rotación también aumentó.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) se ven influenciados con el aumentó de temperatura de 20° a 60°C. Con excepción del E_{corr} obtenido en la salmuera NACE a 20°C y a 1000 rpm (0.628 m/s), todos los E_{corr} a 20°C son más electronegativos que los E_{corr} a 60°C.

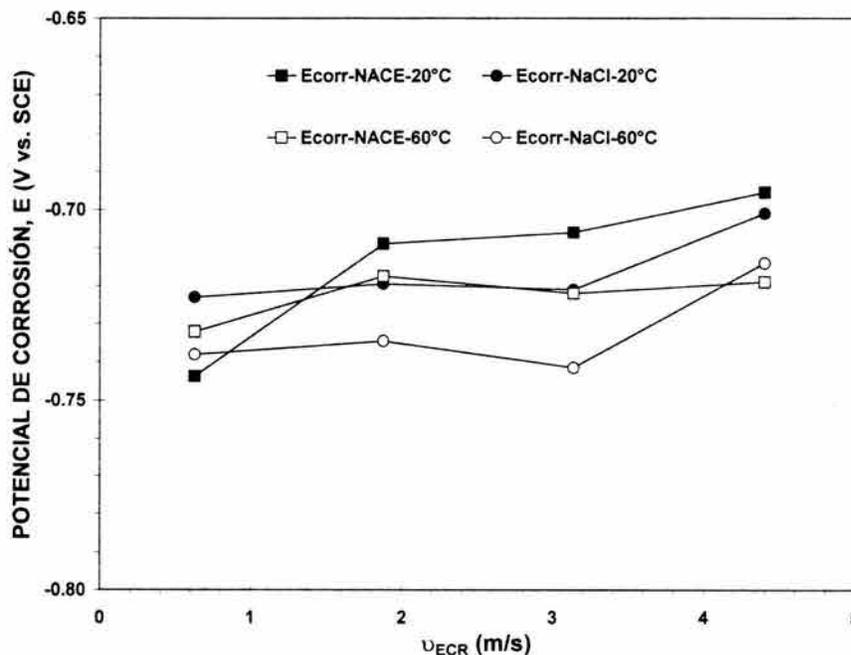


FIGURA 9.27. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la temperatura y de la velocidad periférica (m/s). Acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 0.7 bar, 20° y 60°C

9.4.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica

9.4.5.1. Influencia del flujo turbulento.

En la figura 9.28 se puede observar la influencia del flujo turbulento en la corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S 20° y 60°.

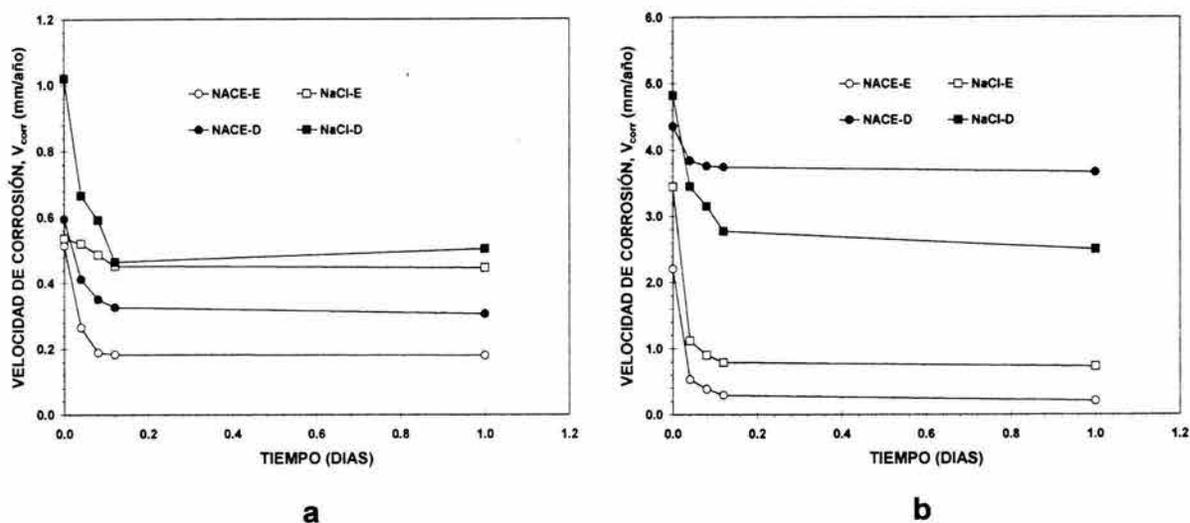


FIGURA 9.28. Influencia del flujo turbulento sobre la V_{corr} , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20°C (a) y 60°C (b), 0.7 bar.

En la figura 9.28a se observa que el flujo turbulento aumenta la V_{corr} del acero en ambas salmueras a 20°C y 0.7 bar. En la figura 28b a 60°C, la V_{corr} presenta el mismo comportamiento al presentado a 20°C, ya que la V_{corr} aumentó con el flujo turbulento. El comportamiento observado en la figura 28, Wikjord¹⁵³ lo atribuye a que el flujo turbulento afecta la película de productos de corrosión que se forma sobre la superficie del electrodo.

Es importante mencionar que los resultados obtenidos en impedancia presentan buena correlación con los resultados obtenidos con otras técnicas.

9.4.5.2. Influencia del aumento de la temperatura.

En la figura 9.29 se puede observar la influencia del incremento de la temperatura de 20° a 60°C, en la corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S.

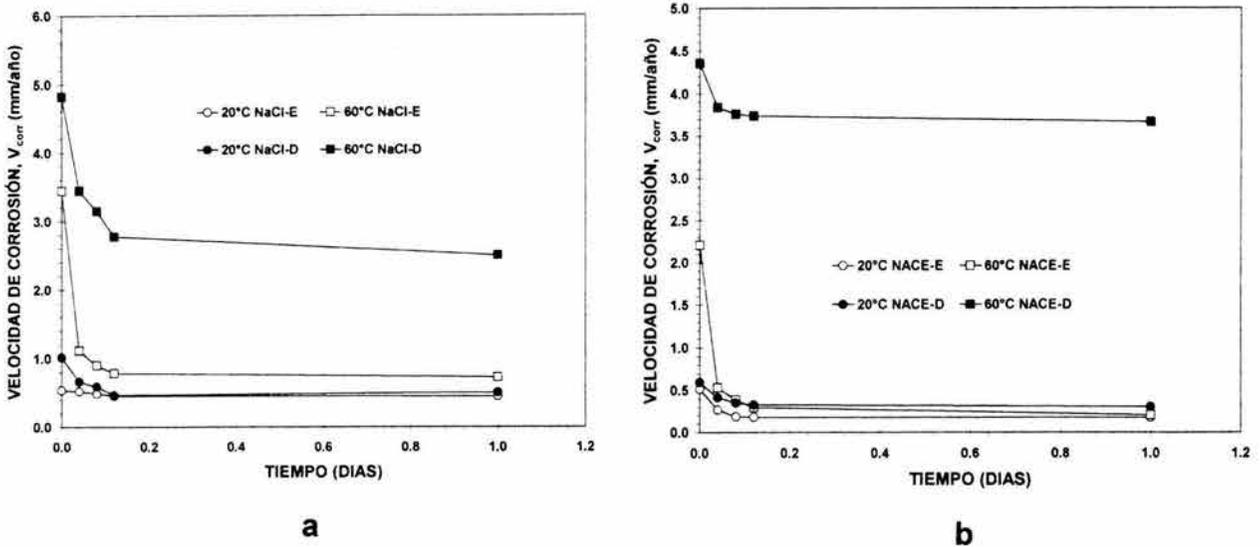


FIGURA 9.29. Influencia del incremento de la temperatura de 20° a 60°C sobre la V_{corr} , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a 20°C (a) y 60°C (b), 0.7 bar.

En la figura 9.29 se puede observar que al aumentar la temperatura de 20° a 60°C, la V_{corr} aumenta también, esto para ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%). Este comportamiento concuerda con los obtenidos por Vedage¹²⁴. Este autor encontró en sus investigaciones que el aumento de la temperatura incrementa la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), con lo cual la V_{corr} aumenta.

9.4.5.3. Comparación de los resultados de Impedancia (EIE) con las técnicas ruido electroquímico(RE) y resistencia a la polarización(R_p).

En la figuras 9.30a se realiza la comparación de los resultado de EIE con las técnicas RE(R_n) y R_p . Estos resultados se obtuvieron de la corrosión del acero inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a 20°C y 0.7 bar. En el caso de la figura 930b solo se realiza la comparación de los resultados de EIE y R_p , esto debido a que bajo condiciones de flujo turbulento la técnica RE no se realizó.

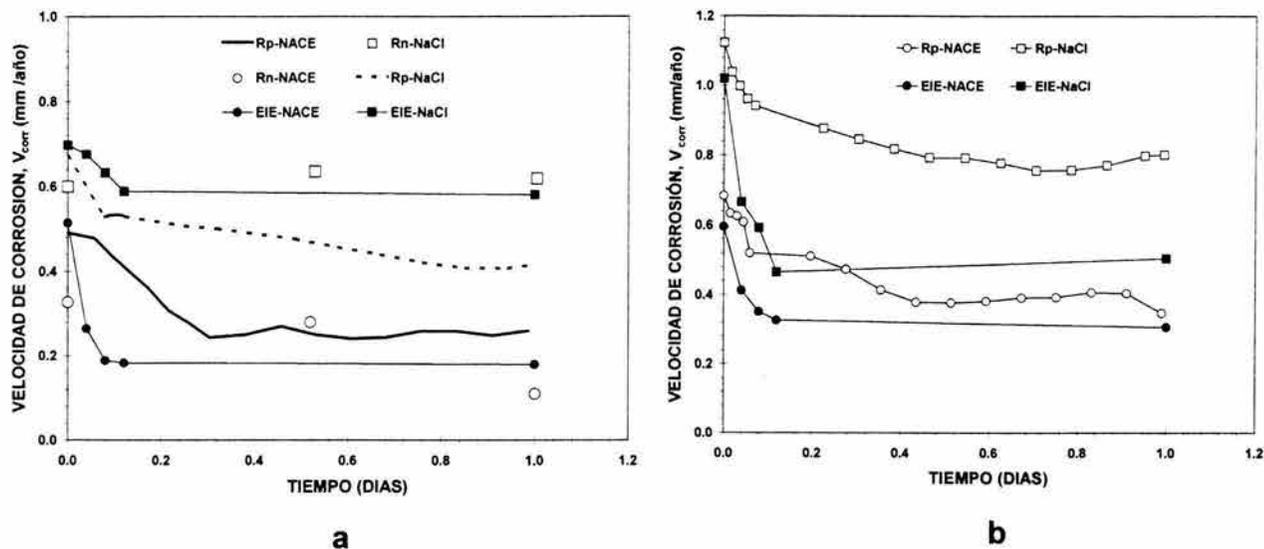


FIGURA 9.30. Comparación de la V_{corr} obtenida mediante las técnicas EIE, R_p y RE, en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas (a) y de flujo turbulento (b), 20°C y 0.7 bar.

La figura 9.30 muestra la buena correlación que existe entre los valores de V_{corr} obtenidos mediante las técnicas de EIE, R_p y RE (R_n) a 20°C. Bajo condiciones estáticas (9.30a), los valores de V_{corr} inicialmente son grandes, pero a medida que aumenta el tiempo de exposición de las muestras en las salmueras, la V_{corr} disminuye hasta un valor ligeramente estable. En el caso del fenómeno de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento (9.30b), solo se realiza la comparación entre los valores de V_{corr} obtenidos mediante las técnicas R_p y EIE. La V_{corr} bajo condiciones de flujo turbulento presenta un comportamiento similar al mostrado en condiciones estáticas.

En la figura 9.31 se presenta la comparación de los valores de V_{corr} obtenidos por EIE, R_p y RE (R_n) a 60°C. En esta figura se puede observar que el comportamiento de la V_{corr} obtenida por EIE es similar al comportamiento que presentan las V_{corr} obtenidas por R_p y RE en ambas condiciones de flujo (Estáticas y de flujo turbulento).

En forma general es posible decir que los valores de V_{corr} obtenidos por la técnica EIE presentan buena correlación con las V_{corr} obtenidas con las técnicas R_p y RE (R_n), tanto en condiciones estáticas como en condiciones de flujo turbulento a 20 y 60°C.

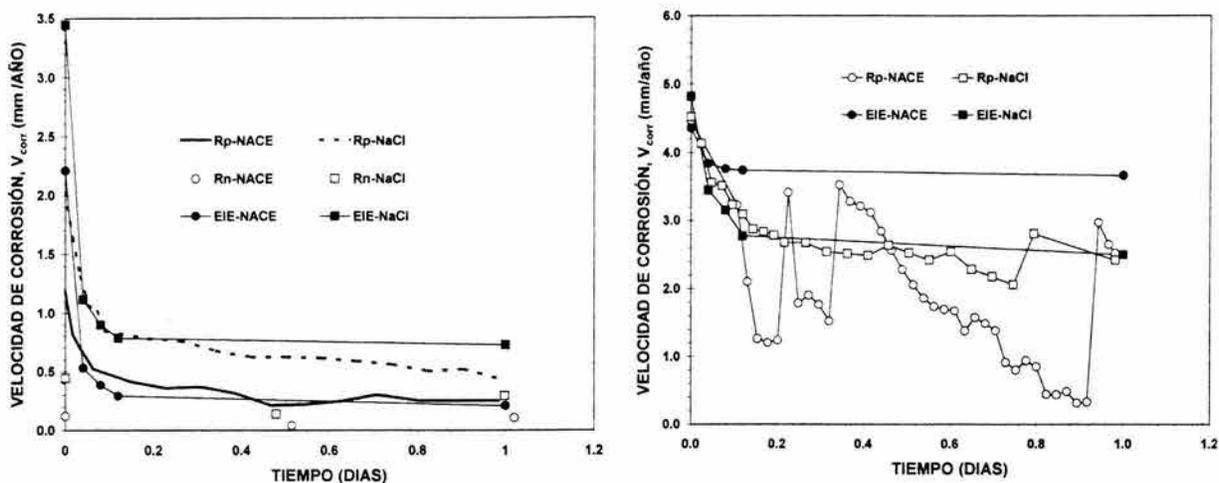


FIGURA 9.31. Comparación de la V_{corr} obtenida mediante las técnicas EIE, R_p y RE, en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas (a) y de flujo turbulento (b), $60^\circ C$ y 0.7 bar.

9.4.5.3. Espesor de la película de productos de corrosión (FeS)

En la determinación del espesor de la película se utilizó un modelo de análisis utilizado por Scully²²⁴, en este modelo se supone que la capacitancia obtenida en los circuitos eléctricos equivalentes está constituida por la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) y la capacitancia de la película de óxidos (C_{pel}). La expresión utilizada en este modelo de análisis es el siguiente²²⁴⁻²²⁶:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{dc}} + \frac{1}{C_{pel}} \tag{165}$$

Donde C_{dc} se obtuvo de la literatura^{224,225} y sus valores oscilan entre 50-100 $\mu F/cm^2$ y C_t es la capacitancia obtenida en los ajustes de los espectros de impedancia con el circuito de Randles sencillo. De la ecuación 165 se obtiene la C_{pel} .

Una vez obtenida la C_{pel} , determinó el espesor de la película de acuerdo a la siguiente expresión^{224,225}:

$$C_{pel} = \epsilon * \epsilon_O \left(\frac{1}{\delta_{pel}} \right) \tag{166}$$

Despejando el espesor de la película (δ_{pel}) de la ecuación 166, se tiene:

$$\delta = \varepsilon * \varepsilon_0 \left(\frac{1}{C_{pel}} \right) \tag{167}$$

Donde ε es la constante dieléctrica de la película de productos de corrosión y ε_0 es la permitividad del vacío, ambos valores se obtuvieron de la literatura²²⁴⁻²³⁰. Debido a que no se contaba con la constante dieléctrica de la película de sulfuros de hierro, se utilizó una ε con un valor de 17.9^{27,28}. Este valor de ε corresponde a una película que posee sulfuros. El valor de ε_0 ²²⁴⁻²³⁰ es de $8.854187 \cdot 10^{-14}$

En las figura 9.32a y 9.32b se puede observar el comportamiento del espesor de la película de acuerdo al análisis utilizado por Scully²²⁴. En la figura 9.32a se presenta la variación de la capacitancia y el espesor de la película (C_{pel} y δ_{pel} respectivamente) en función del tiempo de exposición de la muestra en las salmueras saturadas con H₂S bajo condiciones de estáticas, mientras que en la figura 9.32b se puede observar esta variación de la C_{pel} y el δ_{pel} , pero a condiciones de flujo turbulento (1000 rpm). En la figura 9.33a y 9.33b se presenta también la variación de la C_{pel} y el δ_{pel} , pero la temperatura a la cual se realizó el experimento cambió a 60°C.

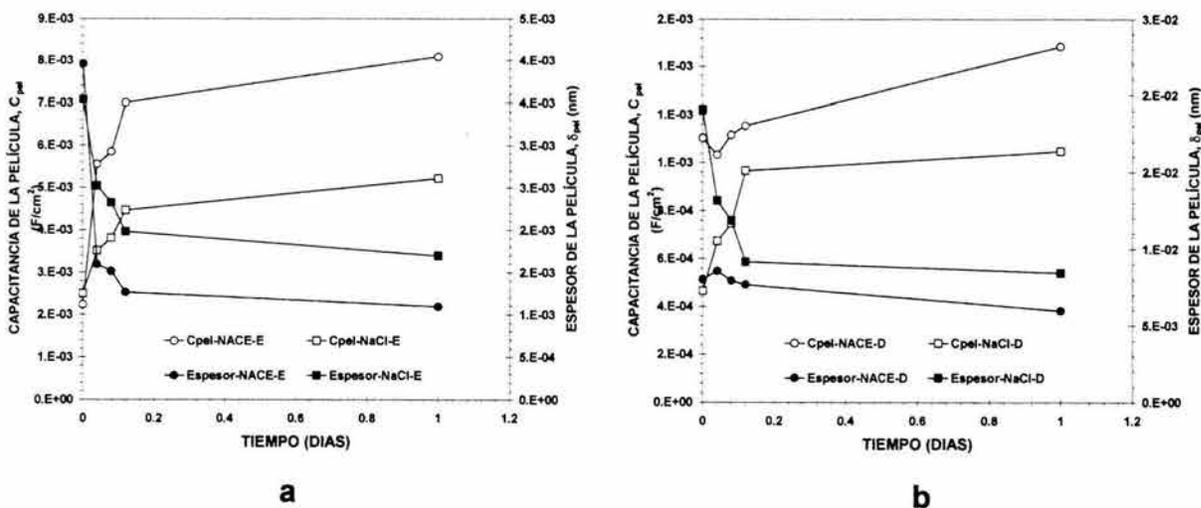


FIGURA 9.32. Variación de la capacitancia y el espesor de la película (C_{pel} y δ_{pel} respectivamente) en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a condiciones estáticas (a) y de flujo turbulento (b), 20°C y 0.7 bar.

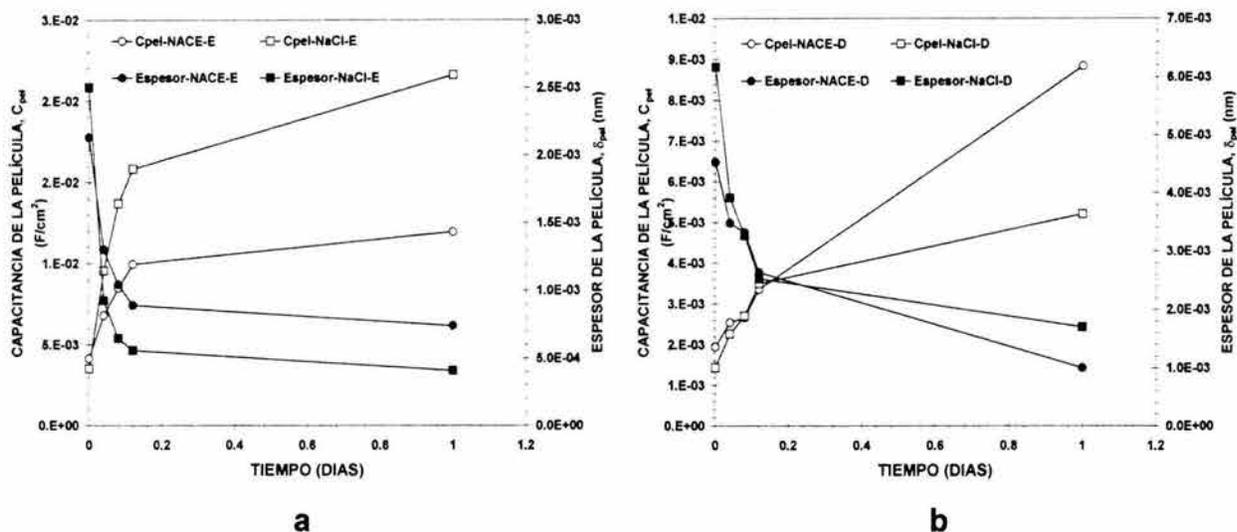


FIGURA 9.33. Variación de la capacitancia y el espesor de la película (C_{pel} y δ_{pel} respectivamente) en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas (a) y de flujo turbulento (b), $60^\circ C$ y 0.7 bar.

En las figuras 9.32 y 9.33 se puede observar como el espesor de la película (δ_{pel}) de productos de corrosión disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra en las salmueras saturadas con H_2S . La capacitancia de la película (C_{pel}) presenta un comportamiento contrario al que presenta el δ_{pel} , esto debido a que la C_{pel} aumenta con el aumento del tiempo de exposición de la muestra en las salmueras saturadas con H_2S .

CAPITULO 10. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación, el estudio electroquímico del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a dos diferentes temperaturas (20° y 60°C), hizo posible las siguientes conclusiones.

Influencia de la composición de la salmuera y el flujo turbulento.

- El efecto de la composición de la salmuera y el flujo turbulento se observa en los valores de velocidad de corrosión del acero API X52, en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) y ambas temperaturas (20° y 60°C):
 - En condiciones estáticas y de flujo turbulento, A 20° y 60°C, la salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S es más corrosiva que la salmuera NACE saturada con H₂S.
 - A 20° y 60°C, el flujo turbulento aumenta la velocidad de corrosión del acero API X 52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S.
 - A 20°C y 60°C, el flujo turbulento aumenta la velocidad de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5%.

Influencia de la temperatura.

- En condiciones estáticas y dinámicas, el aumento de la temperatura de 20° a 60°C afectó las velocidades de corrosión del acero API X52 inmerso en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%). Así:
 - En condiciones estáticas y de flujo turbulento, la velocidad de corrosión del acero aumenta con el incremento de la temperatura de 20° a 60°C del proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S. La corrosión del acero bajo condiciones de flujo turbulento y 60°C es la que presenta mayor influencia al aumento de temperatura, debido a que las velocidades de corrosión del acero bajo estas condiciones son mayores que a 20°C.

Cinética catódica de corrosión

En el análisis cinético catódico del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20° y 60°C, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La cinética catódica del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S a 20° y 60°C presenta una región en la cual se desarrolla un proceso

de difusión o transferencia de masa (i_{lim}). Aunque es conveniente mencionar que la i_{lim} no está bien definida.

2. La cinética catódica del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S a 20° y 60°C, presenta una región en la cual se desarrolla un proceso de difusión o transferencia de masa (i_{lim}). Al igual que en la salmuera NACE, la i_{lim} no está bien definida.
3. En la corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20° y 60°C, es posible calcular la densidad de corriente límite del ion H⁺ ($i_{lim\ teórica-H^+}$) y del H₂S ($i_{lim\ teórica-H_2S}$) utilizando la expresión propuesta por Eisenberg¹⁷⁵.

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7}$$

4. En el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S a 20°C, la densidad de corriente catódica (i_c) obtenida experimentalmente a un potencial constante de -0.860 V (vs SCE) es afectada por la velocidad de rotación del electrodo. Así la i_c aumenta con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo.
5. A 60°C, la i_c obtenida en la salmuera NaCl al 3.5%, presenta el mismo comportamiento que presentó la i_c a 20°C en ambas salmueras. La i_c obtenida a partir de la salmuera NACE a 60°C presenta un aumento con respecto al flujo, solo en las velocidades de rotación de 0, 1000 y 5000 rpm.
6. Las densidades de corriente catódicas (i_c) obtenidas experimentalmente en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) y ambas temperaturas (20° y 60°C), presentan buena correlación con las densidades de corriente límite del ion H⁺. Caso contrario sucede con la densidad de corriente límite del H₂S, que no presenta buena correlación con las i_c obtenidas experimentalmente.
7. A 20°C, la i_c obtenida experimentalmente en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) presenta buena correlación con la densidad de corriente límite del ion H⁺ calculada con la expresión de Eisenberg. Así las densidades de corriente presentan una dependencia lineal con respecto a la velocidad periférica elevada a la 0.7.
8. A 60°C, la i_c obtenida experimentalmente en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) presenta buena correlación con la densidad de corriente límite del ion H⁺ calculada con la expresión de Eisenberg. La i_c obtenida a partir de la salmuera NaCl al 3.5%, presenta una dependencia lineal con respecto a la velocidad periférica elevada a la 0.7. mientras que la i_c obtenida a partir de la salmuera NACE, solo aumenta con respecto al flujo en las velocidades de rotación de 0, 1000 y 5000 rpm.

9. Las densidades de corriente de corrosión, densidades de corriente catódicas y las densidades de corriente límite del ion H⁺, obtenidas a partir de ambas salmueras y ambas temperaturas, presentan buena correlación con respecto a la velocidad periférica elevada a la 0.7

- De acuerdo con el análisis cinético catódico anterior, es posible decir que a 20° y 60°C, la cinética catódica de la corrosión del acero API X52 está dominada principalmente por la reducción del H⁺. Además de acuerdo con la expresión de Eisenberg, se comprueba que un proceso de difusión o transferencia de masa influyó en la reacción catódica total de la corrosión.

Cinética anódica de corrosión.

- La cinética anódica que sucede en la superficie del electrodo bajo condiciones de flujo turbulento en la salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, se ve afectada por el incremento de la temperatura de 20° a 60°C. Esto es, la densidad de corriente de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura.
- La cinética anódica que sucede en la superficie del electrodo bajo condiciones de flujo turbulento en la salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S, es independiente del flujo.

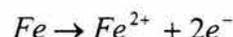
Mecanismo de corrosión.

- El proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento a 20° y 60°C, se desarrolla mediante dos procesos:

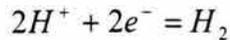
A altas frecuencias se caracteriza por las reacciones que se llevan a cabo debido a la presencia de una película de productos de corrosión en la superficie del electrodo. Mientras que a bajas frecuencias tiene lugar la disolución del acero (Fe), caracterizado por un proceso de transferencia de carga.

- A 20° y 60°C y condiciones de flujo turbulento, el proceso de corrosión del acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S se desarrolla mediante dos procesos, esto, de acuerdo con el resultado obtenido con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE):
- El mecanismo de corrosión propuesto para condiciones estáticas y de flujo turbulento a 20° y 60°C, es el siguiente^{124,134}:

Reacción Anódica:



Reacción catódica:



Análisis superficial.

- En el análisis superficial que se realizó a la película de productos de corrosión mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X a 20°C, se comprobó que el producto de corrosión que se forma en la superficie del electrodo es una fase de sulfuro de hierro conocida como mackinawita. Mientras que a 60°C, además de la mackinawita, se identificaron dos fases más, la pirrotita ($Fe_{1-x}S$) y la marcasita (FeS_2).
- El análisis superficial realizado al electrodo libre de productos de corrosión, junto con los resultados de las técnicas electroquímicas, ayudaron a concluir que el tipo de corrosión que sufre el acero API X52 inmerso en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , es del tipo de "corrosión localizada".

Influencia de la Película de productos de corrosión en el fenómeno corrosivo.

- La película de sulfuro de hierro (ver apéndice B) formada en la superficie de electrodo es parcialmente porosa, esto debido a que disminuye el intercambio electrónico en la interfase metal electrolito, tanto en condiciones estáticas como en condiciones dinámicas. Esta disminución del intercambio electrónico se puede observar en las velocidades de corrosión que se obtuvieron con las diferentes técnicas electroquímicas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, Editorial McGraw-Hill, Singapore, 1987, p. 445-473, 502-503
- 2) P.R. Roberge, handbook of Corrosion Engineering, Ed. McGraw-Hill, Printed in U.S.A., 2000, p. 13-16, 923-927.
- 3) NACE , "CORROSION BASICS (AN INTRODUCTION)", Published by: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984. P. 3-12, 23-45.
- 4) Borenstein, W.S., "MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION HANDBOOK", Industrial Press inc., Firts Published, 1994, Woodhead Publishing Ltd.
- 5) D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice-Hall, Printed in the United States of America, 1996, p. 1-108, 146-150, 368-370.
- 6) H.A. Videla, R.C. Salvarezza, "Introducción a la Corrosión Microbiológica", Biblioteca Mosaico, Librería Agropecuaria S. A., Primera edición, Argentina, 1984, p. 33-43, 81-105.
- 7) Chemical Engineering Progress, Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, Chemical Engineering Progress (Battelle Report), (Update), July of 1998, p. 20.
- 8) CONACyt, Revista Ciencia y Desarrollo, Num. 64, Septiembre-Octubre 1985, p. 103
- 9) CC Technologies of Dublin and NACE International, The Study, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, published by Mechanical Engineering, September 2003, p. 30.
- 10) N.G. Thompson, P.H. Vieth, Corrosion Cost U.S. Transmission Pipeline as much as \$8.6 billion / year, Pipeline and Gas Journal, March 2003, p. 28-34.
- 11) Expert Challenges Designers to Fight Corrosion (News Trend), MACHINE DESIGN, Febrero 1992, p. 24,25.
- 12) Industry News "Corrosion Cost Cited", ASHRAE Journal, September 2002, p. 10
- 13) Corrosion Cost by Industry Sector, Supplement to Materials Performance, July 2002, p. 4-8.
- 14) J.A. González-Fernández, "CONTROL DE LA CORROSION: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas", Impreso por GRAFIPREN, S.A., I.S.B.N.: 84-00-6990-0, Madrid, Esp., 1989, p. 1-17, 106.
- 15) Galvele, R.J., *Corrosion*, E. V. Chesneau (Editor) Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., U.S.A., 1979, p. 21-25, 27-29.
- 16) G.S. Upadhyaya, "Problems in Metallurgical Thermodynamic and kinetics", Firts Edition, Ed. Pergamon Press Ltd., Great Britain, 1977, p. 90-113.
- 17) G. Wranglen, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Ed. Chapman and Hall Ltd., Printed in Great Britain, 1985, p. 52-56, 174-182, 247-249.
- 18) A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications", John Wiley and Son, USA, 1980.

- 19) Corrosion Source, "Corrosion Kinetics, Introduction to corrosion Kinetics", Fecha de Consulta: 11/03/2002, <http://corrosion source.com/technicallibrary/corrdctors/Modules/Kinetics>
- 20) J. Genesca-Llongueras (editor) "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", Primera Edición, ISBN: UNAM 970-32-0540-2, UNAM, México D.F., 2002, p. 47-51.
- 21) J. Mendoza-Flores, Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow, Ph.D. Thesis, UMIST, Corrosion and Protection Centre, Manchester, 1997.
- 22) R. L. Leroy, Corrosion 29, 7 (1973) 272
- 23) Corrosion-Doctor, "Linear Polarization Resistance", Fecha de Consulta: 17/Julio/2001, <http://www.corrosion-doctor.org/Electrochem/LPR.htm>
- 24) M. Stern, L. Geary, The Journal of Electrochemical Society 104, 1(1957) 56.
- 25) M. Stern, Corrosion 14 (1958) 60.
- 26) ASTM Designation G 102 – 89, "Standard practice for Calculation of Corrosion Rate and Related Information from Electrochemical Measurements" (West Conshohocken, PA: ASTM, 1989) p. 406,407.
- 27) ASTM Designation G 59 – 97, "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Measurement", (West Conshohocken, PA: ASTM, 1997).
- 28) A. A. Sagüés, S.C. Kranc, E.I. Moreno, Corrosion 54, 1 (1998) 20.
- 29) D. W. Townley, Corrosion 47, 10 (1991) 737.
- 30) ASM Handbook, Ninth Edition, Vol. 13, ASM International, 1987, p. 29-35.
- 31) F. J. Mendoza, "Electrochemical Techniques applied to Study of Mild Steel Corrosion in 1%, 0.1%, 0.01% and 0.001% Na₂SO₄ Solutions", MSc. Dissertation, Corrosion and Protection Center, UMIST, 1993.
- 32) M. R. Galván, "Estudio de la Influencia de dos Cepas de Bacterias Sulfato Reductoras en la Velocidad de corrosión de un Acero API X52, Mediante las Técnicas Electroquímicas, Resistencia a la Polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Morelia Mich., 2001.
- 33) H.H. Uhlig, R.W. Revie, "Corrosion and Corrosion Control", 3rd Ed., Ed. Wiley, New York, 1985, p. 405.
- 34) J.R. Scully, Corrosion 56, 2 (2000) 199.
- 35) ASTM Designation G 3 – 89, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", (West Conshohocken, PA: ASTM, re-approved 1999).
- 36) N. O. Aagotnes, T. Hemmingsen, C. Haarseth, I. Midttveit, "Comparison of Corrosion Measurements by Use of AC Impedance, LPR and Polarization Methods on Carbon Steel in CO₂ purged NaCl Electrolytes" CORROSION/99, Paper No. 27 (Houston. TX: NACE, 1999).
- 37) L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, (Eds.), "Corrosion (Corrosion Control)", 3th Ed. Vol. 2, Butterworth-Heinemann Ltd., Great Britain, 1994, p. 19:164,19:165.
- 38) Y. González, F.J.A., "CORROSION", Madrid, Esp., 1984.

39. H.Y. Ma, X.L. Cheng, S.H. Chen, G.Q. Li, X. Chen, S.B. Lei, H.Q. Yang, *Corrosion* 54, 8 (1998), p. 634.
40. M. Chen, Q.S. Yu, C.M. Reddy, H.K. Yasuda, *Corrosion* 56, 7(2000), p. 709.
41. D.C. Silverman, J.E. Carrico, *Corrosion* 44, 5 (1988), p. 280.
42. E.C. Bucharsky, E.B. Castro, S.G. Real, "An Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Protective Behaviour of Final Coatings on Naval Steel", Volume 2, Extended Abstract 19, *The Journal of Corrosion Science and Engineering (JCSE)*, submitted 26th August 1999, Fecha de consulta: 24/04/2003, <http://www.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/volume2/ExtAbs/ea19.html>
43. P.R. Roberge, V.S. Sastri, *Corrosion* 50, 10 (1994), p. 744.
44. F. Mansfeld, "Evaluation of Corrosion Protection Methods with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion/87*, Paper No. 481 (Houston. TX: NACE, 1987).
45. M.E. Folquer, S.B. Ribotta, S.G. Real, L.M. Gassa, *Corrosion* 58,3(2002)p. 240.
46. H.P. Hernandez,., "Evaluación por Técnicas DC y EIS a un acero 304 AISI con modificación en la Superficie, en un medio acuoso de 0.5 M NaCl + 0.1 N H₂SO₄", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich., 1998, p. 1-29.
47. R. Cottis, S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise (Corrosion Testing Made Easy)", Barry C. Syrett (Series Editor), (Houston TX: NACE, 1999), p. 3-7, 51-93, 113-131.
48. J.M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo, "El Método de la Impedancia Faradaica para el Estudio de la Corrosión", parte I. Fundamentos Teóricos, (Madrid, España: Revista de Metalurgia de Madrid, Enero/1986), p. 120-128.
49. G. Gabetta, M. Soprani, A. Bennardo, "Assessment of a Circuital Model for EIS measurements on buried Pipelines", *Corrosión/2000*, Paper No. 765. (Houston. TX: NACE, 2000)
50. S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddarn, H. Takenouti, H. Mazille, *Electrochim. Acta* 35, 7 (1990), p. 1125-1131.
51. P. R. Roberge, E. Halliop, V.S. Sastri, *Corrosion* 48, 6 (1992), p. 447.
52. C. Gabrielli, M. Keddarn, *Corrosion* 48, 10 (1992), p. 794.
53. Greef, R., Peat, R., (et-al), "Instrumental Methods in Electrochemistry", Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited (John Wiley and Sons), p.251-269.
54. ASTM, "Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements", Designation: G 106-89 (1999), West Conshohocken, PA: ASTM, 1989, p. 1-11.
55. Mansfeld, F., *Corrosion* 36, 5 (1981), p. 301.
56. D.D. McDonald, *Corrosion* 46,3(1990), p. 229.
57. V.M. García-Arriaga, "Corrosión del Acero al Carbono ASTM A-106 Gr. B en el Sistema DEA-H₂O-H₂S en Presencia de Cloruros", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2003, p. 23-32.
58. F. Guadarrama-Muñoz, "Comportamiento Electroquímico de Ánodos de Magnesio en Soluciones de NaCl y Ca(SO₄).2H₂O - Mg(OH)₂", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2003, p. 17-33.

59. Bastidas, J.M., Feliu, S., Morcillo, M., "El Método de la Impeancia Faradaica para el Estudio de la Corrosion", parte II. Fundamentos Teóricos, (Madrid. España: Revista de Metalurgia de Madrid, Enero/1986), p. 178-183.
60. González, R.M.G., "Seguimiento del Deterioro de Recubrimientos Epóxicos mediante la Técnica Espectroscopía de Impedancia electroquímica", Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich., 1998.
61. T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem., 364 (1994), p.111-125.
62. S.T. Amaral, I.L. Muller, Corrosion 55, 1 (1999), p. 17.
63. C.H. Hsu, F. Mansfeld, Corrosion 57, 9 (2001), p. 747.
64. S.R. Taylor, E. Gileadi, Corrosion 51, 9(1995), p. 664.
65. T. Hong, H. Shi, H. Wang, M. Gopal, W.P. Jepson, "EIS Study of Corrosion Product Film in Pipelines", Corrosion/2000, Paper No. 00044 (Houston. TX: NACE, 2000).
66. W.P. Iverson, J. Electrochem. Soc. 115, 6(1968), p. 617-618.
67. L. Diaz-Ballote, L. F. Garfias-Mesías, Corrosion 55, 8 (1999) 762.
68. Integriti Solutions, "Electrochemical Noise", Fecha de consulta: 20/03/2002, Pag. Web: <http://www.integritisolutions.com/technology/electro/abstract.htm>.
69. J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, J. Hickling, H.U. Vogler, "Using Electrochemical Noise to Obtain more Information from Conventional Corrosion Test Methods", Corrosion / 2000, Paper No. 00430 (Houston. TX: NACE, 2000).
70. P.R. Roberge, R.D. Klassen, M. Tullmin, "Electrochemical Noise Analysis for Corrosivity Assessment", Corrosion / 2000, Paper No. 00281 (Houston. TX: NACE, 2000).
71. F. Mansfeld, Z. Sun, E. Speckert, C.H. Hsu, "Electrochemical Noise Analysis (ENA) for Active and Passive Systems", Corrosion/2000, Paper No. 418 (Houston. TX: NACE, 2000).
72. J.L. Luo, L.J. Qiao, Corrosion 55, 9(1999), p. 870
73. D. Hong-Bo, P. Zhong-Xiao, Y. Xing-Zeng, Z. Fu-Yang, R. Seeber, "The Preliminary Study for the Interpretation of Electrochemical Noise with Continuous Wavelet Transform", The Journal of Corrosion Science and Engineering (ISSN 1466-8858), submitted 24th January 1999, <http://www.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/volume1/paper10/>
74. H.B. Wang, K. George, T. Hong, W.P. Jepson, "Corrosion Monitoring of Top Flow in Wet Gas Environment Using Electrochemical Noise Measurement (ENM)", Corrosion / 2000, Paper No. 00045 (Houston. TX: NACE, 2000).
75. A. Legat, "The Influence of Electrolyte Movement on Measured Electrochemical Noise", Corrosio/2000, Paper No. 00426 (Houston. TX: NACE, 2000).
76. Y.J. Lin, J.R. Frank, E. J. St. Martin, D.H. Pope, "Electrochemical Noise Measurement of Sustained Microbially Influence Pitting Corrosion in a Laboratory Flow Loop System", Corrosion/99, Paper No. 198 (Houston. TX: NACE, 1999).
77. A. Legat, V. Dolecek, Corrosion 51, 4 (1995), p. 295.
78. J.A. Wharton, B.G. Mellor, R.J.K. Wood, C.J.E. Smith, "Crevice Corrosion Studies Using Electrochemical Potential Noise Measurements", Corrosion/2000, Paper No. 00417 (Houston. TX: NACE, 2000).

79. B. Joseph, X.D. Dai, R.L. Motard, D.C. Silverman, *Corrosion* 57, 5 (2001) 394.
80. K. Hladky, J.L. Dawson, *Corrosion Science* 22, 3 (1982) 231.
81. ASTM, "Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement", Working Document for ASTM Committee G01.11, Designation: G ENM-XX, February 16, 1994, p. 1-27.
82. P.R. Roberge, S. Wang, R. Roberge, *Corrosion* 52, 10 (1996) 733.
83. C. Liu, D. D. McDonald, E. Medina, J. J. Villa, J. M. Bueno, *Corrosion* 50, 9 (1994) 687.
84. M. Z. Yang, M. Wilmott, J. L. Liu, *Corrosion* 54, 11 (1998) 869.
85. R. Van Nieuwenhove, *Corrosion* 56, 2 (2000) 161.
86. P.C. Pistorius, *Corrosion* 53, 4(1997), p. 273.
87. Motard, R.L., Joseph, B., Dai, X.D., "*Interpretation of Electrochemical Voltage Noise in Corrosion of Mild and Stainless Steel*", Washington University, St Louis Missouri.
88. A. Legat, C. Zevnick, *Corros. Sci* 35 (1993) 1661.
89. F. Mansfeld, H. Xiao, *J. Electrochem. Soc.* 140, 8 (1993) 2205.
90. R. A. Cottis, *Corrosion* 57, 3 (2001) p. 265.
91. K. Hladky, J.L. Dawson, "Corrosion Monitoring using Low Frequency Electrochemical Noise", KH Design and Development (Electrochemical Corrosion Measurement and Control Consultancy), <http://www.khdesign.co.uk/noise/paper3.htm>
92. F. Mansfeld, C.C. Lee, "Comparison of Electrochemical Noise and Impedance Data for Passive Systems" *Corrosion/1999*, Paper No. 195 (Houston. TX: NACE, 1999).
93. Y. Watanabe, T. Kondo, *Corrosion* 56, 12 (2000) 1250.
94. J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, J. Hickling, *Corrosion* 55, 5 (1999) 476.
95. A. Petek, V. Doleček, V. Lanchy, *Corrosion* 53, 12 (1997) 928.
96. P.R. Roberge, *Corrosion* 50, 7 (1994) 502.
97. M. Leban, V. Doleček, A. Legat, *Corrosion* 56, 9 (2000) 921.
98. X. F. Liu, H. G. Wang, S.J. Huang, H.C. Gu, *Corrosion* 57, 10 (2001) 843.
99. J. F. Chen, W. F. Bogaerts, *Corrosion* 52, 10 (1996) 753.
100. T. Whitham, S. Huizinga, "Evaluation of Electrochemical Noise Analysis as an On-Line Monitoring Tool to Distinguish Between Biofilm-Associated Localized Corrosion and Oxygen Corrosion", *Eurocorr / 96*, Number 22 (NICE: European Federation of Corrosion, 1997) p. 89.
101. R. Galvan-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, R. Duran-Romero, "Electrochemical Noise Study on the Corrosion of X52 Pipeline Steel in Aqueous Solutions Containing H₂S.", *CORROSION/2004*, Paper no. 04432, (Houston. TX: NACE, 2004).
102. F. Mansfeld, Z. Sun, *Corrosion* 55, 10 (1999) 915.
103. R.A. Cottis, A. Llewellyn, "Electrochemistry for Corrosion", *Electrochemical Noise*, UMIST, UK, fecha de consulta: 5/09/2003
<http://www.umist.ac.uk/lecturenotes/Echem/Noisefile.html>
104. D.A. Eden, "Electrochemical Noise-The First Two Octaves", *Corrosion / 98*, Paper No. 386 (Houston. TX: NACE, 1998).
105. D.L. Reichert, "Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosión Rate", *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion*

- Applications, ASTM STP 1277, J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson, Eds., American Society for Testing and Materials, 1996, p. 79-89
106. A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, "The Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications", Corrosion / 2000, Paper No. 424, (Houston. TX: NACE, 2000).
107. G. Gusmano, G. Montesperelli, S. Pacetti, A. Petiti, D. D'Amico, Corrosion 53, 11 (1997) 860.
108. Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, Corrosion 55, 5 (1999), p. 469.
109. G. Miramontes de Leon, D. C. Farden, D. E. Tallman, Corrosion 56, 9 (2000) 928
110. V. Brusamarello, A. Lago, C. V. Franco, Corrosion 56, 3 (2000) 273.
111. Y.T. Tan, "Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance", The Journal of Corrosion Science and Engineering (ISSN 1466-8858), submitted 16th February 1999, <http://www.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/volume1/paper11/>
112. R.A. Cottis, "Simulation of Electrochemical Noise Due to Metastable Pitting", The Journal of Corrosion Science and Engineering (ISSN 1466-8858), submitted 10th June 2000, <http://www.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/volume3/paper4/>
113. H. Xiao, L. T. Han, C. C. Lee, F. Mansfeld, Corrosion 53, 5 (1997) 412.
114. B. Cottis, Theoretical Basis of Electrochemical Noise Measurements, Final Report: A Study of the Theoretical Basis of Electrochemical Noise Measurements, Last Edited was 18/02/03, Corrosion and Protection Centre, UMIST, UK.
Fecha de consulta: 05/09/2003
http://www2.umist.ac.uk/Corrosion/CPC/Staff/More_Information/RAC/ENReport.htm
115. U. Bertocci, F. Huet, Corrosion 51, 2 (1995) 131.
116. U. Bertocci, F. Huet, R.P. Nogueira, Corrosion 59, 7 (2003) 629.
117. A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, Corrosion 57, 1 (2001) 35.
118. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "HYDROGEN SULFIDE", Chemical and physical Information, CAS # 7783-06-4, Atlanta U.S.A. Junio 1999, fecha de consulta: 4/10/2003, p. 105-107. <http://www.atsdr.cdc.gov/MHM/mmg114.htm>
119. J.-L. Crolet, M.R. Bonis, Corrosion 56, 2 (2000) 167.
120. M.S. Cayard, and R.D. Kane; Corrosion 53, 3 (1997) 227.
121. X.L. Cheng, H.Y. Ma, J .P: Zhang, X. Cheng, S. H. Cheng, H. Q. Yang, Corrosion 54, 5 (1998) 369.
122. H.-H. Huang, W.-T. Tsai, J.-T. Lee, Corrosion 52, 9(1996) 708.
123. V.S. Sastri, M. Elboudjaini, J.R. Brown, J.R. Perumareddi, Corrosion 52, 6 (1996) 447.
124. H. Vedage, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, S.N. Smith, Corrosion 49, 2 (1993) 114.
125. A.J. Szyprowski, Corrosion 59, 1 (2003) 68.

126. Kane R. D., Effects of H₂S On The Behavior Of Engineering Alloys: A Review Of Literature and Experience. Hot topics Intercorr. – CLI International, Inc. 1999.
127. Colwell J. A., Payer J. H., Boyd W. K., "Performance of Steel in High Pressure Environments containing low H₂S Concentrations", CORROSION/86, Paper 168 (Houston. TX: NACE, 1986)
128. N. Seki, T. Kotera, T. Nakasawa, "The Evaluation of Environmental Condition and the Performance of Line pipe Steels under Wet Sour Gas", CORROSION/82, Paper 82131 (Houston. TX: NACE, 1982).
129. B.G. Pound, G.A. Wright, R.M. Sharp, Corrosion 45, 5 (1989), p. 386.
130. R.D. Kane, R.J. Horvath, M.S. Cayard editors, Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments, (Houston. TX: NACE, 1996).
131. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, London, 1930, vol. 10, p. 114.
132. J.A. Dean, "Manual de Química", 13ª Edición, N.A. Lange (Edr.), Tomo 2, Mc Graw-Hill, México, p. 5-73.
133. R.H. Perry, "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 7th Ed., (U.S.A.: McGraw-Hill, 1999), p. 2-15, 2-54, 2-58, 2-127, 2-163, 2-246..
134. M. Widmer, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 47 (1964) 266.
135. A.J. Ellis, N.B. Milestone, Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 615.
136. T. Almgren, D. Dyrssen, B. Elgquist, O. Johansson, Marine Chemistry 4 (1976) 289.
137. J. W. Morse, F.J. Millero, J.C. Cornwell, D. Rickard, Earth-Science Reviews, 24 (1987) 1.
138. G. Schmitt, Corrosion 47, 4 (1991) 285.
139. T.A. Ramanarayanan, S.N. Smith, Corrosion 46, 1 (1990) 66.
140. D. W. Shannon, J.E. Boggs, Corrosion 15 (1959) 299t.
141. A.C.C. Tseung, T. Srisandarajah, H.C. Chan, Corros. Sci. 25 (1985) 383.
142. E.F. Fryt, V.S. Bhide, W.W. Smeltzer, J.S. Kirkaldy, J. Electrochem. Soc. 126, 4 (1979) 683.
143. D.V. Satyanarayana Gupta, Corrosion 37, 11 (1981) 611.
144. D.D. MacDonald, B. Roberts, J.B. Hyne, Corros. Sci. 18 (1978) 411.
145. D.C. Bond, G.A. Marsh, Corrosion 6 (1950) 22.
146. S.P. Ewing, Corrosion 11 (1955) p. 51.
147. S.M. Wilhelm, D. Abayarathna, Corrosion 50, 2(1994) 152.
148. K. Denpo, H. Ogawa, Corrosion 53, 9 (1997) 718.
149. R.H. Hausler, L.A. Goeller, R.P. Zimmerman, R.H. Rosenwald, Corrosion 28, 1 (1972)7.
150. Param H. Tewari, Allan B. Campbell, Can. J. Chem. 57(1979)p.188
151. D.W. Shoosmith, T.E. Rummery, M.G. Bailey, D.G. Owen, J. Electrochem. Soc. (1980)p. 27.
152. B.G. Pound, M.H. Abdurrahman, M.P. Glicina, G.A. Wright, R.M. Sharp, Aust. J. Chem. 38 (1985)1133.
153. A.G. Wikjord, T.E. Rummery, F.E. Doer, D.G. Owen, Corr. Sci. 20(1980)p. 651

154. G. Schmitt, W. Bruckhoff, Inhibition of Low and High Alloy Steels in The System Brine/Elemental Sulfur/ H₂S, Corrosion/89, Paper 620, (Houston. TX: NACE, 1989).
155. L.M. Dvoracek, Corrosion 32, 2 (1976) 64.
156. S.P. Sharma, J. Electrochem. Soc. 127, 1 (1980) 21.
157. D.R. Morris, L.P. Sampaleanu, D.N. Veysey, J. electrochem. Soc. 127, 6 (1980), 1228.
158. G.I. Ugundele, W.E. White, Corrosion 42, 7 (1986) 398.
159. J.N. Al-Hajji, M.R. Reda, Corrosion 49, 5 (1993) 363.
160. Z. A. Iofa, Zashchite Metallov 6, 5 (1970) 491.
161. H. Ma, X. Cheng, S. Chen, C. Wang, J. Zhang, H. Yang, J. Electroanal. Chem. 451 (1998) 11.
162. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, Corros. Sci. 42 (2000) 1669.
163. H. Ma, X. L. Cheng, S.H. Chen, C.Q. Li, X. Cheng, S.B. Lei, H.Q. Yang, Corrosion 54, 8 (1998) 634.
164. X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Cheng, Z. Yao, Corros. Sci. 42 (2000) 299.
165. F. H. Meyer, O.L. Riggs, R.L. Mc Glasson, J.D. Sudbury, Corrosion 14 (1958) 69.
166. F.A. Prange, Corrosio 6, Jan. (1950) 26.
167. C. Milton, Corrosion 22, 7 (1966) 191.
168. R. A. Berner, Science 137 (1962) 669.
169. R. A. Berner, Geochim. Cosmochim. Acta 27 (1963) 563.
170. R. A. Berner, J. Geol. 72 (1964) 293
171. R.A. Berner, Amer. J. Sci. 265 (1967) 773.
172. S. Takeno, H. Zoka, T. Niihara, The American Mineralogist 55, (1970) 1639.
173. R. De Medicis, Science 170 (1970) 1191.
174. P.H. Tewary, A.B. Campbell, J. of Phys. Chem. 80, 17 (1976) 1844.
175. P.H. Tewary, M.G. Bailey, A.B. Campbell, Corros. Sci. 19 (1979) 579.
176. P. Taylor, American Mineralogist 65 (1980) 1026-1030.
177. T. Hemmingsen, H. Vangdal, T. Valand, Corrosion 48, 6 (1992) 475.
178. M. Jayalakshmi, V.S. Muralidharan, Corrosion 48, 11 (1992) 918.
179. K. Videm, J. Kvarekval, Corrosion 51, 4 (1995) 260.
180. L. Streeter, E. B. Wyle, K.W. Bedford, "Mecánica de Fluidos", 9^a Ed. (Colombia: McGraw-Hill, 2000), p. 3,4.
181. B. Fernández, " Introducción a la Mecánica de Fluidos", 2^a Ed. (México, D.F.: Editorial Alfaomega, 1999), p. 18-20.
182. J.L.Mora-Mendoza, " Effect of Electrode Geometry in Rotating Cylinder Studies", Master Degree Thesis, UMIST, Corrosion and Protection Centre, , University of Manchester, United Kingdom, 1995
183. G.H. Geiger, D.R. Poirier, "Transport Phenomena in Metallurgy" 2nd Printing (U.S.A.: Addison –Wesley Publishing, 1980), p. 3-7, 431-432, 524-528.
184. J.K. Vennard, R.L. Street, "Elementary Fluids Mechanics", 6nd Ed., SI Version (U.S.A.: John Wiley and Sons: 1982), p. 14-18, 278-286
185. CRANE, "Flujo de Fluidos en Válvulas Accesorios y Tuberías", Preparado por la División de Ingeniería de CRANE (México: McGraw-Hill, 1992), p. 1-1 a 1-12.

186. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", "2nd ed. (U.S.A.: John Wiley and Sons: 2002), p. 11-14,152-168.
187. P.K. Kundu, I.M. Cohen, "Fluid Mechanics", 2nd Ed. (U.S.A.: Editorial Academic Press, 2002), p. 496-510, 536-539.
188. J.M. Kay, R.M. Nedderman, "An Introduction to Fluid Mechanics and Heat Transfer", 3rd Ed. (Great Britain: Cambridge University Press., 1974), p. 5-22, 177-190.
189. H. Tennekes, J.L. Lunley, "A First Course in Turbulence", (U.S.A.: MIT, The Massachusetts Institute of Technology Press, 1972), p. 1-15, 42-57.
190. H. Schlichting, "Boundary-Layer Theory", Classic Textbook Reissue, 7th Ed. (U.S.A.: McGraw-Hill, 1979), p. 579-591.
191. M. Rahmani, J.E. Strutt, "Hydrodynamic Modeling of Corrosion of Carbon Steel and Cast Irons in Sulfuric Acid", MTI Publication No. T-2 (St. Louis, MO: Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc., 1992), p. 2-20.
192. D.R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 91.
193. D.C. Silverman, *Corrosion* 44 (1988) 42.
194. B. Poulson, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 391.
195. S.W. Dean, *Mater. Perform.*, 28 (1990) 61.
196. L. Garverick, *Corrosion In The Petrochemical Industry - Essential Research*, ASM International, The Materials Information Society, 1994, p. 259-295.
197. B. Poulson, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 655.
198. B. Poulson, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 1.
199. G. Liu, D.A. Tree, M.S. High, *Corrosion* 50 (1994) 584.
200. U. Lotz, *Velocity Effect In Flow Induced Corrosion*, CORROSION/90, Paper no. 27. NACE, Houston, 1990.
201. G. Schmitt, W. Bruckhoff, K. Faessler, G. Blummel, *Mater. Perform.*, 29 (1991) 85.
202. D.C. Silverman, *Corrosion* 40 (1984) 220.
203. D.C. Silverman, *Rotating Cylinder Electrode - An Approach For Predicting Velocity Sensitive Corrosion*, CORROSION/90, NACE, Houston, 1990.
204. A.A. Wragg, *The Chemical Engineer* (1977) 39.
205. S. Nestic, G.T. Solvi, J. Enerhaug, *Corrosion* 51 (1995) 773.
206. S. Nestic, G.T. Solvi, J. Enerhaug, *Comparison Of The Rotating Cylinder And Pipe Flow Test For Flow Sensitive CO₂ Corrosion*, CORROSION/95, Paper no. 130, NACE, Houston, 1995.
207. D.R. Gabe, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, 13 (1983) 3.
208. K.D. Efirid, E.J. Wright, J.A. Boros, T.G. Hailey, *Corrosion* 49 (1993) 992.
209. J. Mendoza-Flores, S. Turgoose, *Influence of Electrode Length on the Measurement of Cathodic Kinetics of Steel Corrosion in CO₂ Containing Solutions, Under Turbulent Flow Conditions*, NACE CORROSION/2002, Paper no. 02490, NACE International, Houston, 2002.
210. S. Turgoose, J.L. Dawson, J.M. Palmer, T. Rizk, *Boundary Layer Effect In Turbulent Flow Testing*, CORROSION/95, NACE, Houston, 1995.
211. J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, E. Garcia-Ochoa, *Effects of Turbulent Flow on the Efficiency of Triazole Based Inhibitors*, NACE CORROSION/2002, Paper no. 02491, NACE International. Houston, 2002.

212. R. Galvan-Martínez, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, Effects of Turbulent Flow on the Corrosion Kinetics of X52 Pipeline Steel, in Aqueous Solutions Containing H₂S, NACE CORROSION/2003, Paper no. 03641, NACE International, Houston, 2003.
213. S. Arzola-Peralta, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, Electrochemical Study on the Corrosion of X70 Pipeline Steel in H₂S Containing Solutions, NACE CORROSION/2003, Paper no. 03401, NACE International, Houston, 2003.
214. M. Eisenberg, C.W. Tobias, R.C. Wilke, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 306.
215. API, Specification for Line Pipe, API Specification 5L, forty-second Edition, API, July 2000.
216. NACE 1 D196, Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors", (Houston. TX: NACE, 1996)
217. ASTM Designation G1-90, Standard Practice for Preparing Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, (West Conshohocken, PA: ASTM, Reapproved 1999)
218. NACE Standard TM0284-2003, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steel for Resistance to Hydrogen Induced Cracking, Standard Test Method (West Conshohocken, PA: ASTM, 2003)
219. Adaptación ANSI/ASTM 2385-66
220. R.C. Weast, M.J. Astle, "CRC of chemistry and Physics", 63rd ed. CRC Press Inc.
221. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 5th ed., Oxford University Press, 1994.
222. G. Schmitt, B. Rothman, c, vol 28 (1977) p. 154
223. G. Schmitt, B. Rothman, vol 29 (1978) p. 163.
224. J.R. Scully, "Characterization of the corrosion of the aluminium thin films using electrochemical impedance methods", Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188. J.R. Scully, D.C: Silverman, M.W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, p. 276-296.
225. J.O'M. Bockris, M.K.N. Redd, M. Gamboa-Aldeco, MODERN ELECTROCHEMISTRY, Fundamentals and Electrodeics, Vol. 2A, Second Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000, p. 876, 887, 1134.
226. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, Principles of Electrochemistry, Second edition, Jhon Wiley and Sons, 1987, p. 143.
227. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, David R. Lid (editor in Chief), 72nd edition, 1991-1992, p. 12-38 y 12-39.
228. LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, John A. Dean (Editor), eleventh edition, McGraw-Hill, 1956, p. 10-147 a 10-152.
229. ASI INSTRUMENTS INC., Dielectric Constant Reference guide, Dielectric Constant Table, Fecha de consulta: 3/06/2004.
<http://www.asiinstr.com/dc1.html>
230. Fundamentals Physical Constants and Dielectric Constant, fecha de consulta: 03/06/2004.
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/funcon.html>
231. V. L. Tatum, Geothermal Resources Council Transaction 20 (1996) 37-40.

APÉNDICE A: ACIDO SULFHÍDRICO (H₂S).

A1. Ácido Sulfhídrico.

El ácido sulfhídrico es un gas incoloro e inflamable bajo condiciones normales de presión y temperatura, es más pesado que el aire, por lo cual tiende a permanecer en zonas bajas^{118,231}.

El H₂S es comúnmente llamado, hedor de mina o gas de alcantarillas. Tiene un olor característico a “huevo podrido”, y puede ser percibido por las personas a concentraciones de 0.5 p.p.b. (partes por billón)¹¹⁸.

A2. Origen del ácido sulfhídrico.

El ácido sulfhídrico es formado naturalmente en el Petróleo crudo, gas natural, gases volcánicos y termas, otras vías de formación son las actividades industriales como procesamiento de alimentos, hornos de carbón, molinos que producen papel de alta resistencia, curtidurías etc., así como mediante la descomposición de materia orgánica, como producto de desechos de animales.

En los humanos el ácido sulfhídrico es producido por algunas bacterias particularmente en la boca (donde llega alcanzar concentraciones de 25 p.p.m) y el tracto intestinal²³¹.

A3. Propiedades físicas y químicas del H₂S.

La tabla 1 presenta algunas características químicas del H₂S, mientras que la tabla 2 muestra algunas propiedades físicas y químicas importantes del H₂S^{118,133}.

TABLA A1. Características del H₂S.

CARACTERÍSTICA	INFORMACIÓN
Nombre químico	Ácido Sulphídrico
Sinónimos	Ácido hidrosulfúrico, hedor de mina o gas de alcantarillas, hidrógeno sulfurado, sulfuro dihidrogenado, monosulfuro dihidrogenado.
Formula química	H ₂ S
Estructura química	H-S-H

TABLA A2. Propiedades físicas y químicas del H₂S^{118,133}.

PROPIEDAD	INFORMACIÓN
Peso molecular	34.08
Color	Incoloro
Estado físico	gas
Temperatura de ebullición	-60.33°C
Temperatura de congelación	-85.49°C
Gravedad específica	1.192
Densidad a 0°C, 760 mm Hg	1.5392 g/l
Olor	Característico a huevo podrido
Umbral del Olor en Agua	0.029 p.p.b.
Umbral del Olor en Aire	0.5 p.p.b.
Solubilidad en Agua a 20°C	1 gr/242 ml
Presión de vapor a 21.9°C	1929 kPa; 14469 mm Hg
Disociación ácida	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ pK _{a,1} = 7.04 $HS^- \rightleftharpoons S^{-2} + H^+$ pK _{a,2} = 11.96
Temperatura de Autoignición	500°C
Factor de Conversión	1 p.p.m. = 1.40 mg/m ³

A4. Condiciones laborales cuando se trabaja con ácido Sulfhídrico.

Uno de los problemas de trabajar en ambientes que contienen este gas, es que el olfato se insensibiliza, por lo cual no se puede percibir si en algún momento la concentración del H₂S aumentó.

Se recomienda trabajar el menor tiempo posible cuando se detecte la presencia de H₂S, ya que aún, a bajas concentraciones de H₂S, se presentan problemas de salud. En caso necesario es recomendable utilizar el equipo de seguridad necesario para no tener contacto con el H₂S, por ejemplo se recomienda el uso de equipo de aire autónomo.

A5. Toxicidad del H₂S en humanos.

El ácido sulfhídrico es considerado un veneno de amplio espectro, es decir puede envenenar diferentes partes del cuerpo humano. En concentraciones bajas 10-50 p.p.m. puede ocasionar irritación de ojos, dolor de garganta, falta de aliento y pérdida del sentido del olfato, en concentraciones de 100 a 500 p.p.m. puede ocasionar la muerte por paro respiratorio.

En la mayoría de los casos de problemas de salud de humanos, además del paro respiratorio se pueden presentar algunas otros problemas tales como edema pulmonar, estado comatoso, cianosis, los cuales conllevan a la muerte del individuo.

APENDICE B: Análisis superficial del electrodo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Rayos X (R-X)

En esta sección se presenta el análisis superficial que se le realizó a la película de productos de corrosión, con el fin de caracterizar la película de productos de corrosión y analizar la morfología de la corrosión del sistema en estudio

Película de Productos de corrosión:

En el análisis de rayos X que se le realizó a la película de productos de corrosión a 20°C, se identificó a la mackinawita como principal elemento en los productos de corrosión. Esta identificación concuerda con la bibliografía relacionada con el tema, la cual menciona que el primer producto formado en la película de productos de corrosión de un acero al carbono inmerso en soluciones que contienen H₂S, es la mackinawita¹⁴⁶⁻¹⁵⁴.

En las figuras B1 y B2 se pueden observar las películas de productos de corrosión formadas en la superficie del electrodo en la salmuera NACE y NaCl al 3.5% respectivamente.

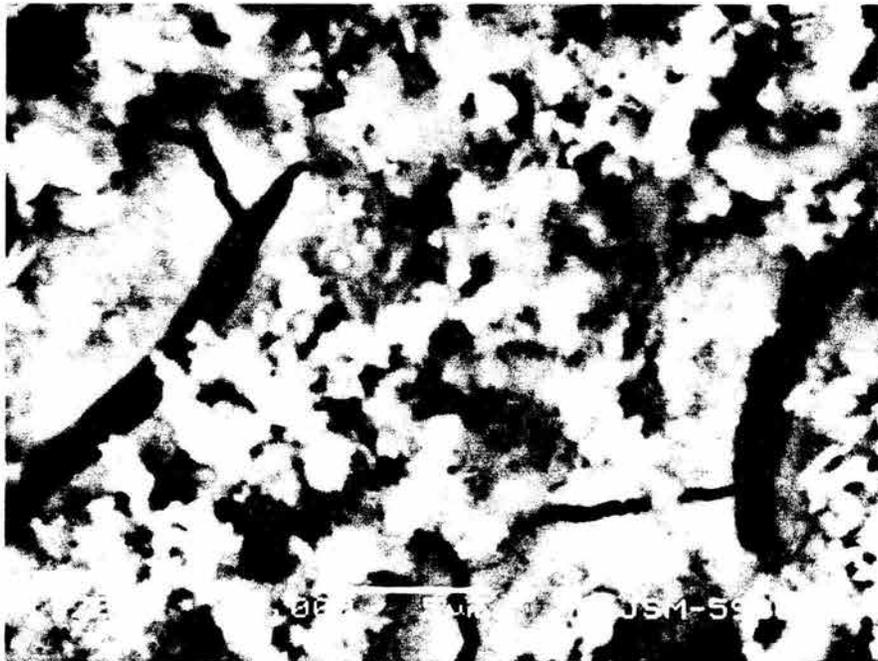


FIGURA B1. Película superficial de sulfuro de hierro (FeS) formada en la superficie del electrodo inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S, 20°C y 0.7 bar.

Al cambiar las condiciones de prueba en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%), incrementando la temperatura de 20° a 60°C, además de la mackinawita, se encontraron otras dos fases, la pirrotita (Fe_{1-x}S) y la marcasita (FeS_2). En las figuras B3 y B4 se puede observar la película de productos de corrosión formada sobre la superficie del electrodo a 60°C.

Es importante mencionar que a esta temperatura, la salmuera NaCl al 3.5%, además de las fases mencionadas anteriormente, se formó la fase de FeS cúbico (ver figura B5)

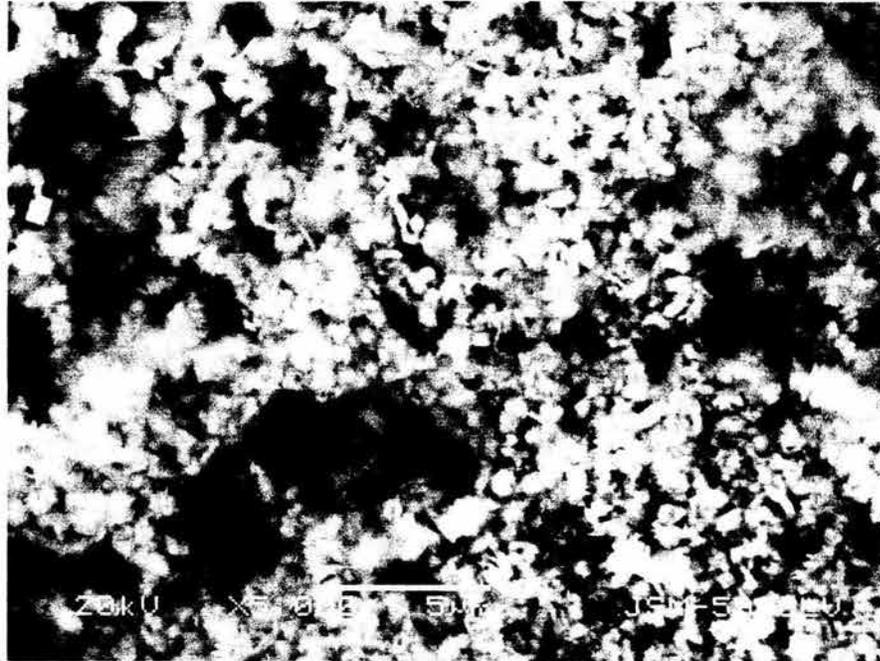


FIGURA B2. Película superficial de sulfuro de hierro (FeS) formada en la superficie del electrodo inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar.

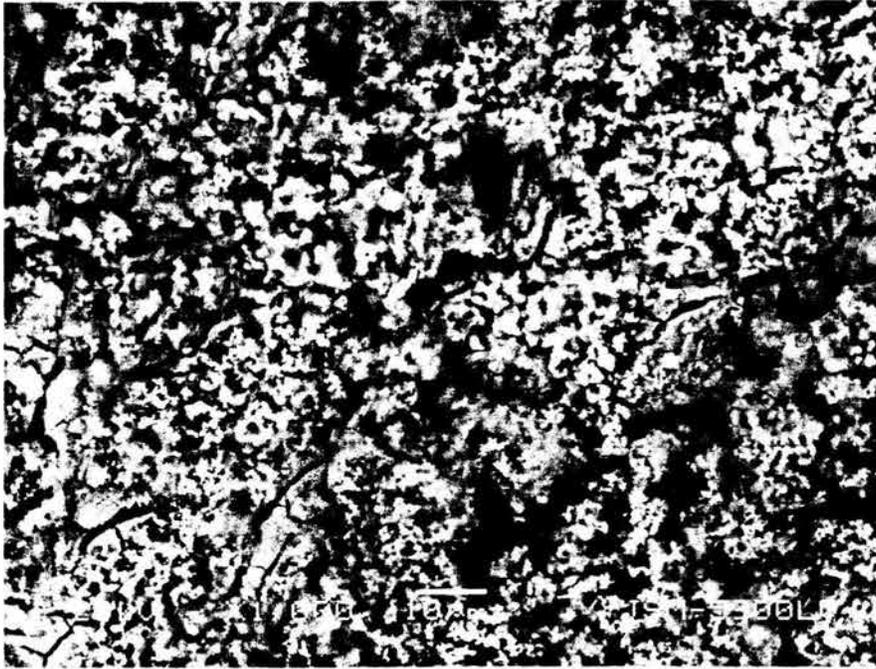


FIGURA B3. Película superficial de sulfuro de hierro (FeS) formada en la superficie del electrodo inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , $60^\circ C$ y 0.7 bar.

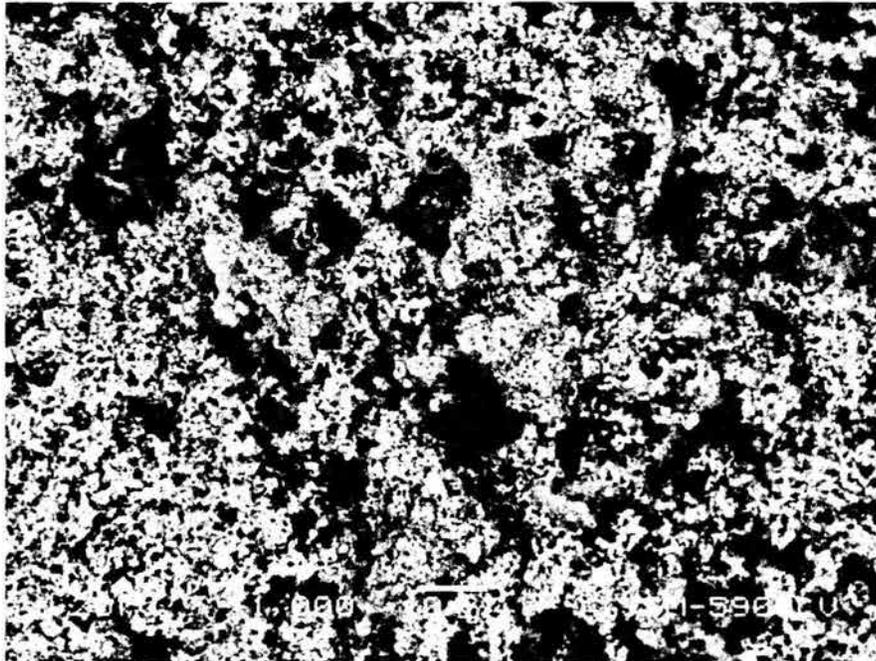


FIGURA B4. Película superficial de sulfuro de hierro (FeS) formada en la superficie del electrodo inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , $60^\circ C$ y 0.7 bar.

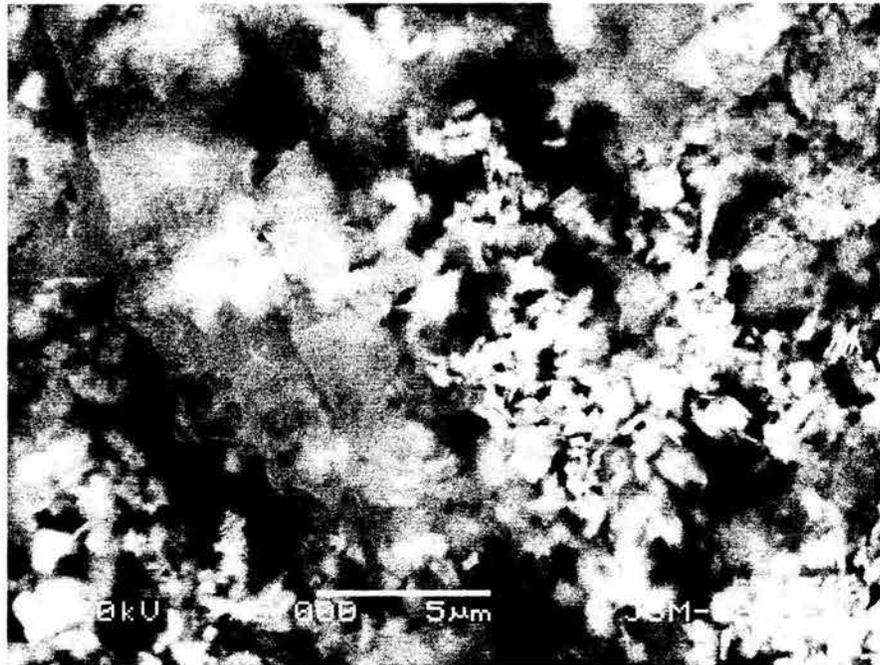


FIGURA B5. Película superficial de sulfuro de hierro cúbico (FeS) formada en la superficie del electrodo inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S, 60°C y 0.7 bar.

Aunado al análisis de rayos X que se le realizó a la película de productos de corrosión, se realizó un análisis químico puntual mediante microscopía electrónica de barrido. En este análisis se encontraron los principales elementos que constituyen a la película de productos de corrosión en una zona determinada.

Los principales elementos encontrados en la película de productos de corrosión formada en la superficie del electrodo, en ambas salmueras (NACE y NaCl al 3.5%) y ambas temperaturas (20°C y 60°C) son: el hierro (Fe) y el azufre (S). Estos dos elementos constituyen la molécula de sulfuro de hierro formada en ambientes que contienen H₂S. Ver figuras B6 y B7.

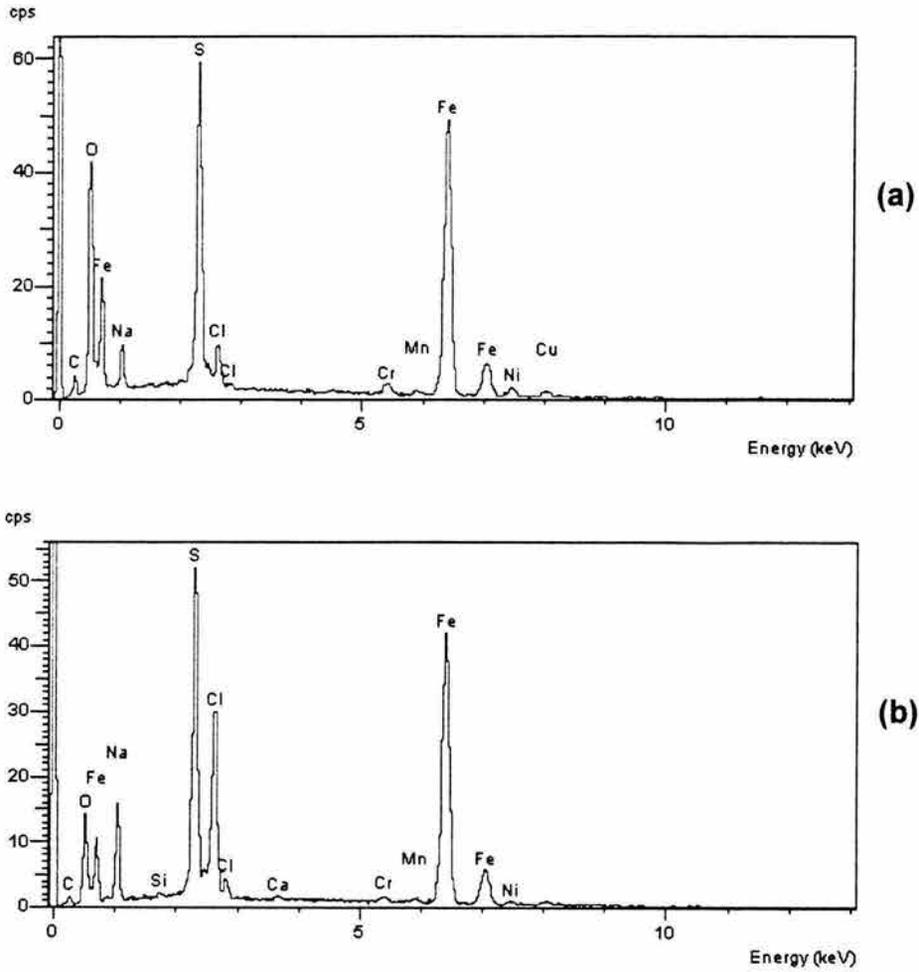


FIGURA B6. Análisis puntual realizado con el MEB para identificar los principales elementos en una zona determinada de la película de productos de corrosión. (a) Salmuera NACE a 20°C, (b) salmuera NACE 60°C.

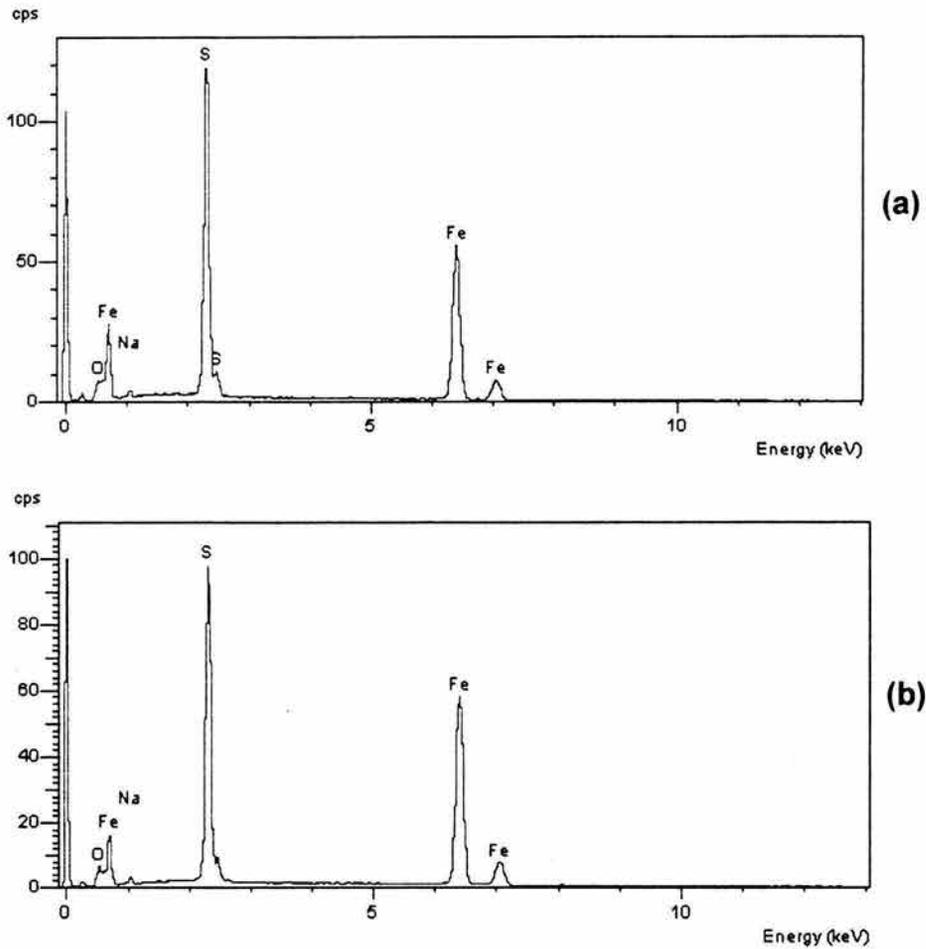


FIGURA B7. Análisis puntual realizado con el MEB para identificar los principales elementos en una zona determinada de la película de productos de corrosión. (a) Salmuera NaCl al 3.5% a 20°C, (b) salmuera NaCl al 3.5% 60°C.

Morfología de la corrosión

Para determinar el tipo de ataque corrosivo que sufre el acero API X52 en salmuera NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a 20° y 60°C, se utilizaron muestras evaluadas electroquímicamente, a las cuales se les removió la película de sulfuro de hierro mediante la Norma ASTM Designación G1-90. Como resultado se obtuvo que la morfología del ataque corrosivo es del tipo de corrosión localizada. Es importante mencionar que la corrosión localizada no es del tipo de picaduras, con lo cual se confirma que la película de productos de corrosión no es pasiva. Las figuras B7-B10, muestran las micrografías de la morfología de la corrosión.

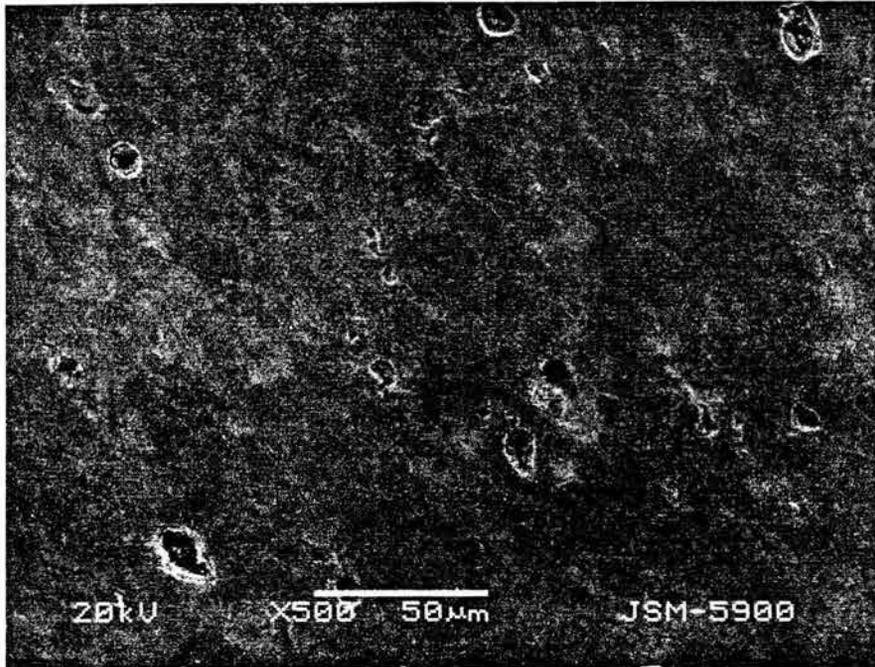


FIGURA B7. Morfología del ataque corrosivo del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar

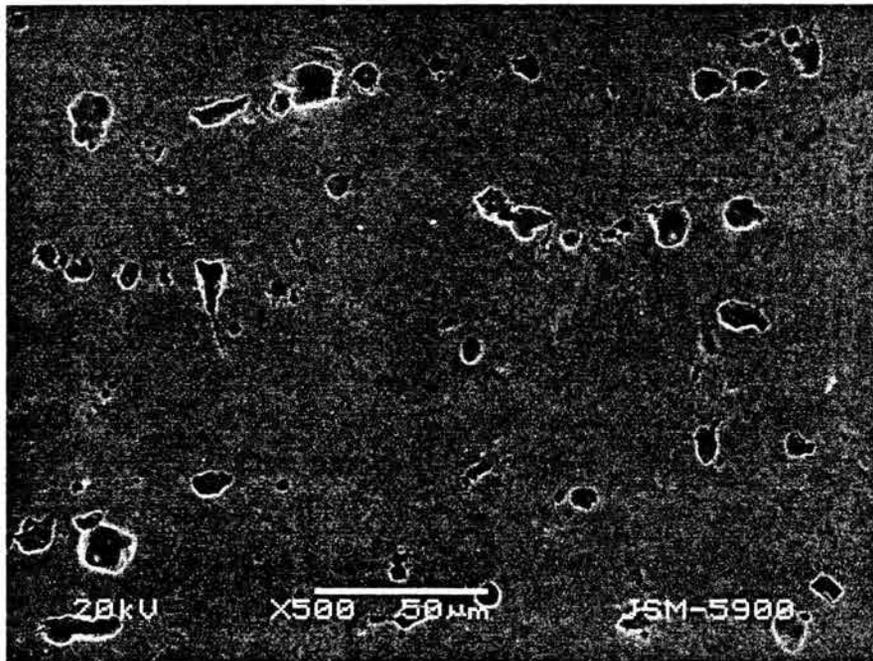


FIGURA B8. Morfología del ataque corrosivo del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 20°C y 0.7 bar

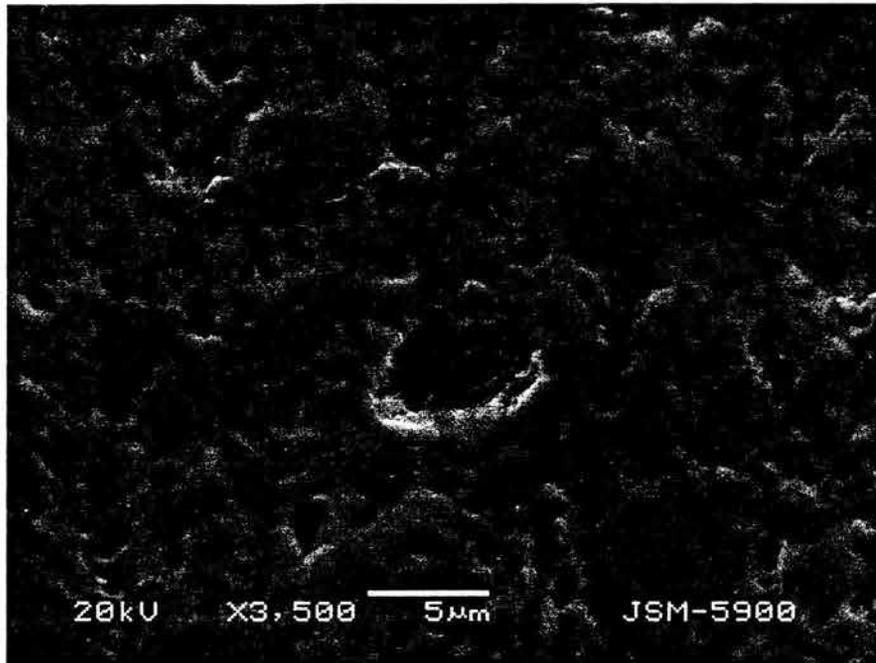


FIGURA B9. Morfología del ataque corrosivo del acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , $60^\circ C$ y 0.7 bar

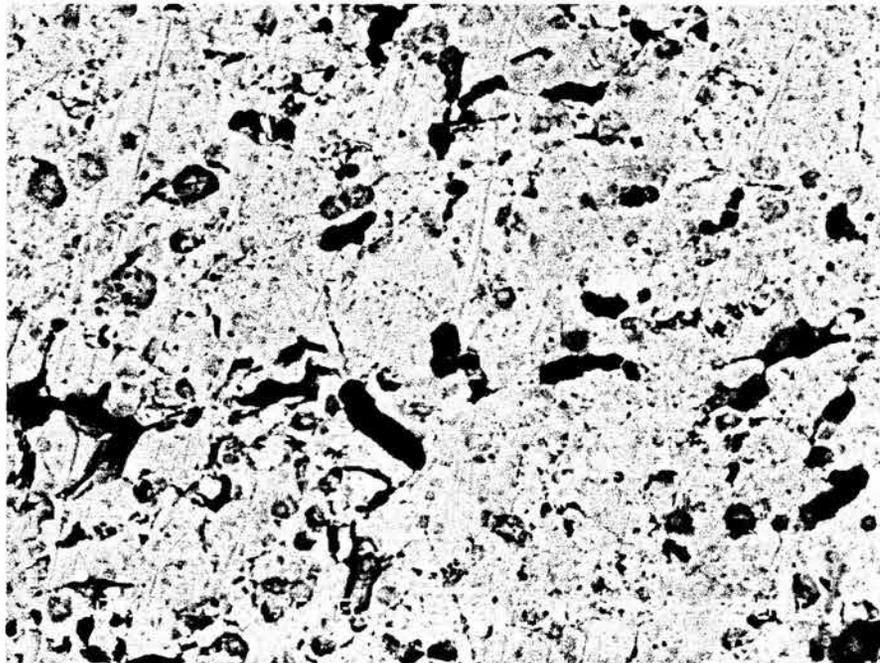


FIGURA B10. Morfología del ataque corrosivo del acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , $60^\circ C$ y 0.7 bar

APÉNDICE C: LOGROS OBTENIDOS A PARTIR DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Publicación en Revista Internacional:

- **R. Galvan-Martinez**, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero y J. Genesca-Llongueras, *Materials and Corrosion* 55, 8 (2004) 1.

Publicación en libro Internacional:

- J.M. Costa, "Trends in Electrochemistry and Corrosion at the beginning of the 21st Century", Editors: E. Brillas, P.-L. Cabot, Chapter IX: "Effect of Turbulent Flow on the Corrosion Kinetics of X52 and X70 Pipeline Steel in H₂S Containing Solutions" Sergio Arzola-Peralta, **Ricardo Galvan-Martinez**, Juan Mendoza-Flores, Ruben Duran-Romero y Joan Genesca-Llongueras (Barcelona Esp.: Universidad de Barcelona, 2004) p. 1025-1039.

Artículo en Memorias de congresos nacionales e internacionales

- R. Galvan-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, R. Duran-Romero, "Electrochemical Noise Study on the Corrosion of X52 Pipeline Steel in Aqueous Solutions Containing H₂s.", *CORROSION/2004*, Paper no. 04432, (Houston. TX: NACE, 2004).
- R. Galvan-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, R. Duran-Romero, "Rotating Cylinder Electrode Study on the Influence of Turbulent Flow, on the Anodic and Cathodic Kinetics Of X52 Steel Corrosion, In H₂s Containing Solutions.", *CORROSION/2004*, Paper no. 04654, (Houston. TX: NACE, 2004).

R. Galvan-Martínez, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, "Influence of Turbulent Flow on the Corrosion of X52 Steel in Aqueous Solutions Containing H₂S", *Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR 2003 8th International Symposium* (Nieuwpoort, Belgium : EMCR, 2003). En este congreso solo se tiene en memorias el Abstract.

- R. Galvan-Martínez, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, "Effects of Turbulent Flow on the Corrosion Kinetics of X52 Pipeline Steel, in Aqueous Solutions Containing H₂S", *CORROSION/2003*, Paper no. 03641, (Houston. TX: NACE, 2003).

Presentación o ponencias de artículos en Congresos nacionales e internacionales

- Presentación del artículo número 04432, "Electrochemical Noise Study on the Corrosion of X52 Pipeline Steel in Aqueous Solutions Containing H₂S.", R. Galvan-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, R. Duran-Romero, Corrosion NACE 2004, New Orleans, LA, U.S.A.
- Presentación del artículo número 04654, "Rotating Cylinder Electrode Study on the Influence of Turbulent Flow, on the Anodic and Cathodic Kinetics Of X52 Steel Corrosion, In H₂S Containing Solutions", R. Galvan-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, R. Duran-Romero, CORROSION/2004, New Orleans, LA, U.S.A.
- Presentación del artículo número 03641, "Effects of Turbulent Flow on the Corrosion Kinetics of X52 Pipeline Steel, in Aqueous Solutions Containing H₂S", R. Galvan-Martínez, J. Genesca-Llongueras, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, CORROSION/2003, San Diego, CA, U.S.A.
- Presentación del artículo "Estudio de la influencia de una Bacteria Sulfato Reductora (BSR) en la Velocidad de Corrosión de un Acero API X52, mediante Técnicas Electroquímicas". NACE EXPO PROTECTION AND ANTI-CORROSIÓN CONFERENCE, Ciudad de México, WORLD TRADE CENTER, 2002.

APÉNDICE D: RESULTADOS TOTALES DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

D1. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p , EIE, CP, RE A CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO (1000 RPM), 20°C, 0.7 BAR.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento. El pH saturación de la salmuera NACE (pH_{NACE}) fue de 4.2 y la concentración de saturación del H_2S ($[H_2S]_{NACE}$) en la salmuera de 850 ppm. Mientras que para la salmuera NaCl al 3.5%, el pH de saturación (pH_{NaCl}) fue de 4.1 y la concentración de saturación del H_2S ($[H_2S]_{NaCl}$) en la salmuera NaCl al 3.5% fue de 1870 ppm.

D1.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

Las figuras D1 al D4, muestran la variación del E_{corr} con respecto al tiempo de exposición de la muestra de acero en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), 20°C y 0.7 bar. En estas figuras se presentan los tres experimentos realizados (prueba 1, 2 y 3), además, se presenta una curva promedio de estos tres experimentos.

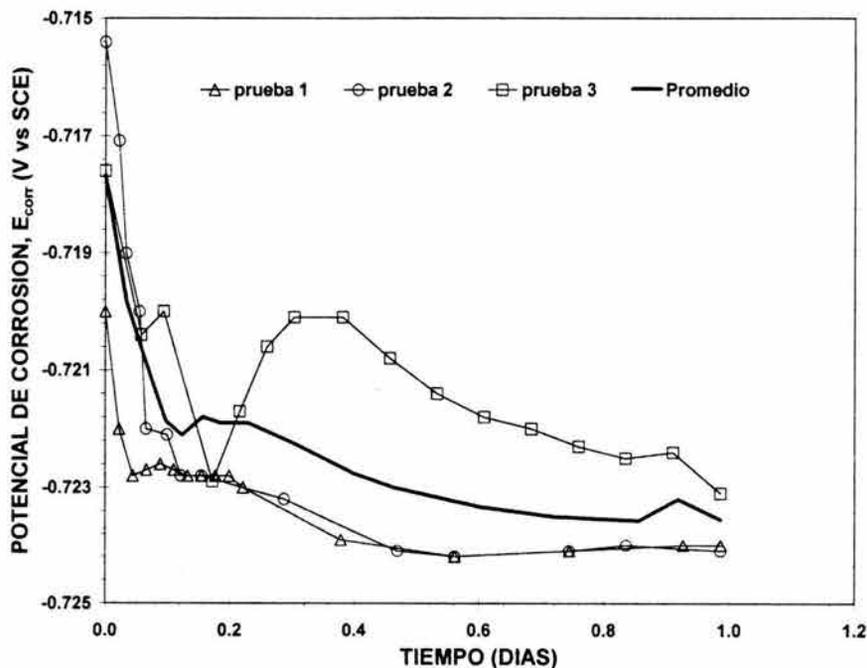


FIGURA D1. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmueras NACE y NaCl al 3.5 saturadas de H_2S a condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, $pH_{NACE}= 4.2$ y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las tres pruebas realizadas y la curva sin marcadores es el promedio de estas tres pruebas.

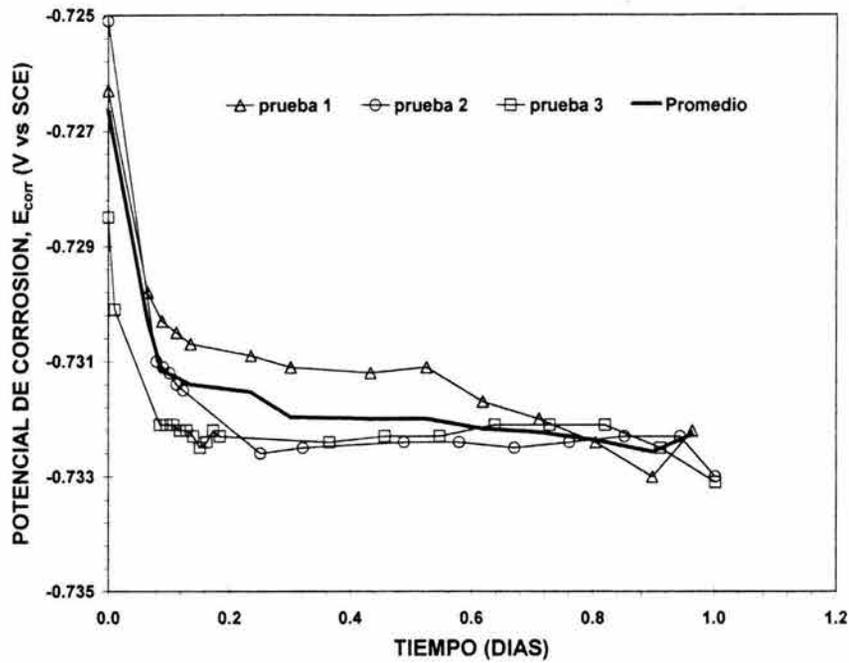


FIGURA D2. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales y la curva sin marcadores es un promedio de estas 3 pruebas.

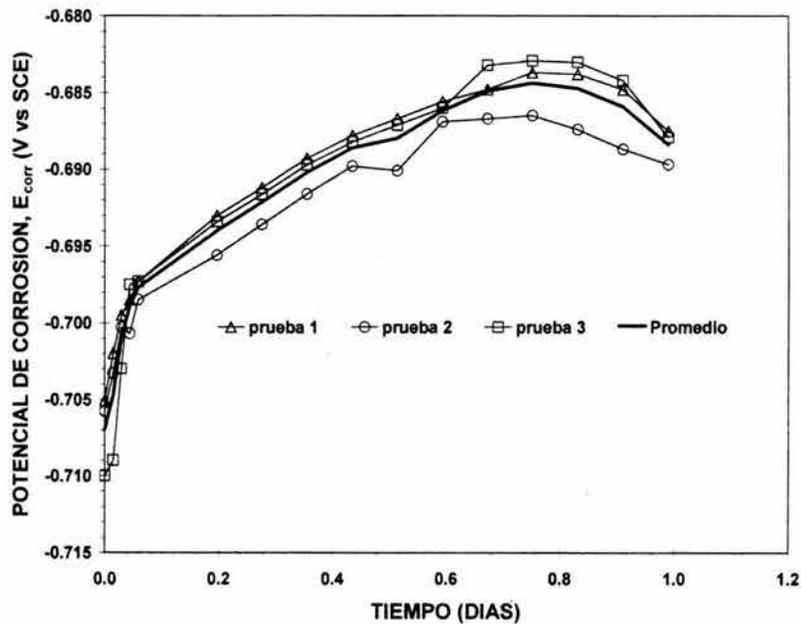


FIGURA D3. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores, son las 3 pruebas experimentales. La curva sin marcadores, es el promedio de valores de E_{corr} de estas 3 pruebas.

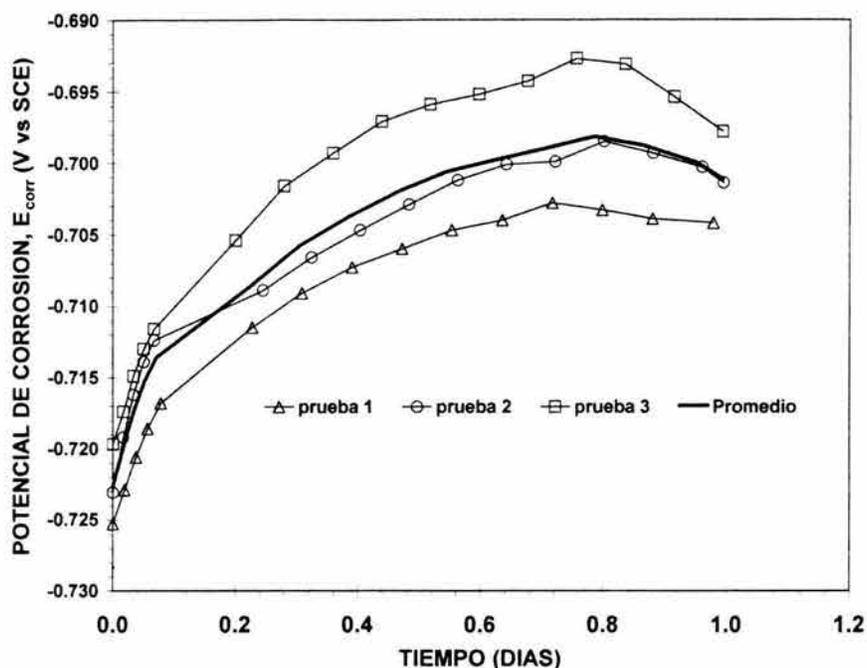


FIGURA D4. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales y la curva sin marcadores es el promedio de estas 3 pruebas.

D1.2. Velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenida mediante la técnica electroquímica resistencia a la polarización (R_p)

Las figuras D5 al D8, muestran las V_{corr} calculadas a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición del acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%, saturadas con H_2S a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), $20^\circ C$ y 0.7 bar. Se realizaron 3 experimentos diferentes (prueba 1, 2, 3), además, en cada figura se presenta una curva con el promedio de los valores de V_{corr} .

La constante de Stern-Gary (B) se obtuvo a partir de los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica y catódica.

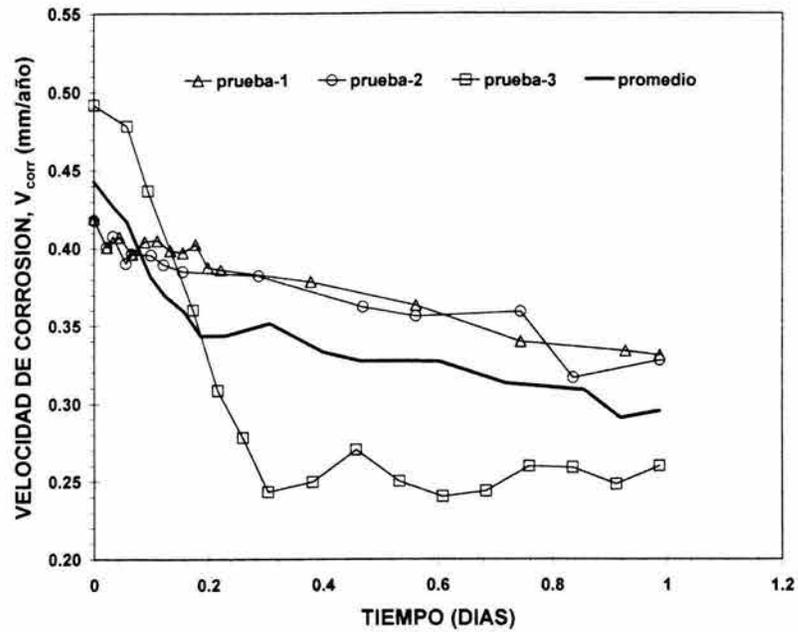


FIGURA D5. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas realizadas experimentalmente y la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

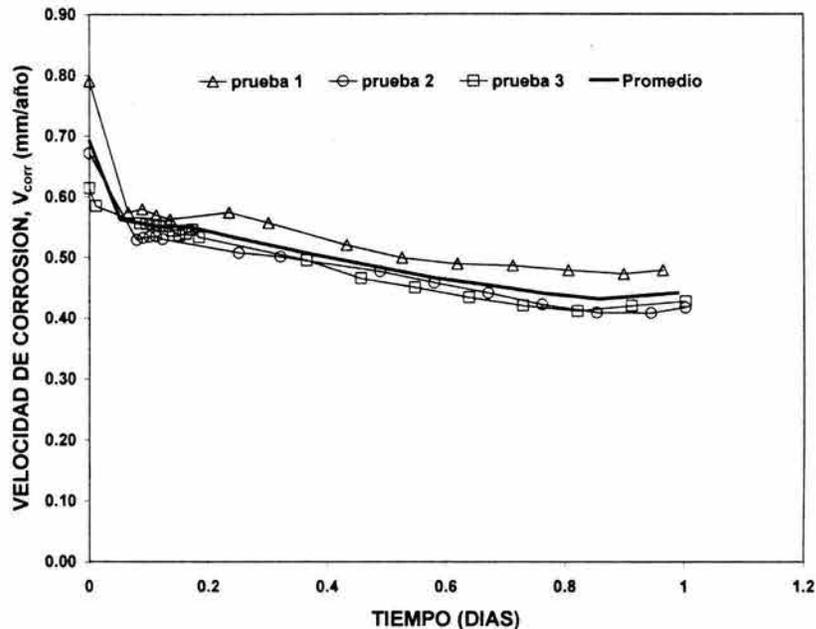


FIGURA D6. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p , en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : de 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

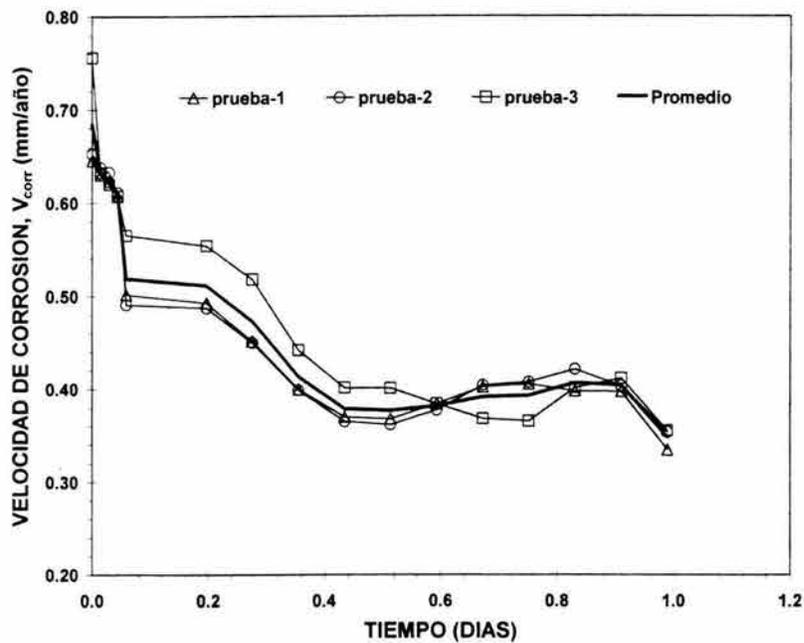


FIGURA D7. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE saturada de H_2S , 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

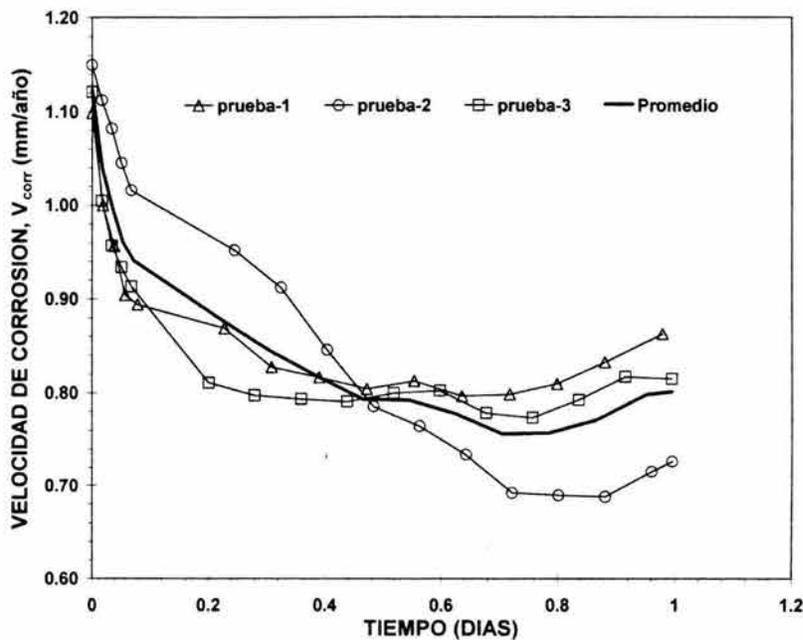


FIGURA D8. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en Salmuera NaCl al 3.5% saturada de H_2S , $20^\circ C$, 0.7 bar, 1000 rpm, pH_{NaCl} : 4.1, 1870 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

D1.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE.

Las figuras D9 al D32 muestran los resultados de los experimentos de EIE. Estos resultados fueron obtenidos a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm).

Las figuras D9 al D14 muestran los espectros de impedancia correspondientes al acero inmerso en salmuera NACE a condiciones estáticas, mientras que las figuras D15 al D20 corresponden a los resultados de EIE obtenidos de la corrosión del acero inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, también bajo condiciones estáticas.

Las figuras D21 al D26 muestran los espectros de impedancia correspondientes al acero inmerso en salmuera NACE bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), mientras que las figuras D27 al D32 corresponden a los resultados de EIE obtenidos de la corrosión del acero inmerso en salmuera NaCl al 3.5% también bajo condiciones de flujo turbulento.

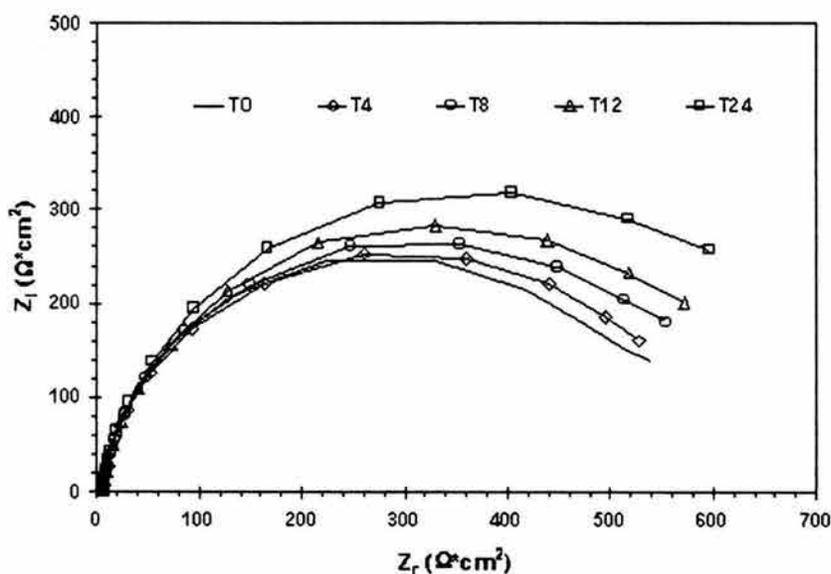


FIGURA D9. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S a condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.2 y 850 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

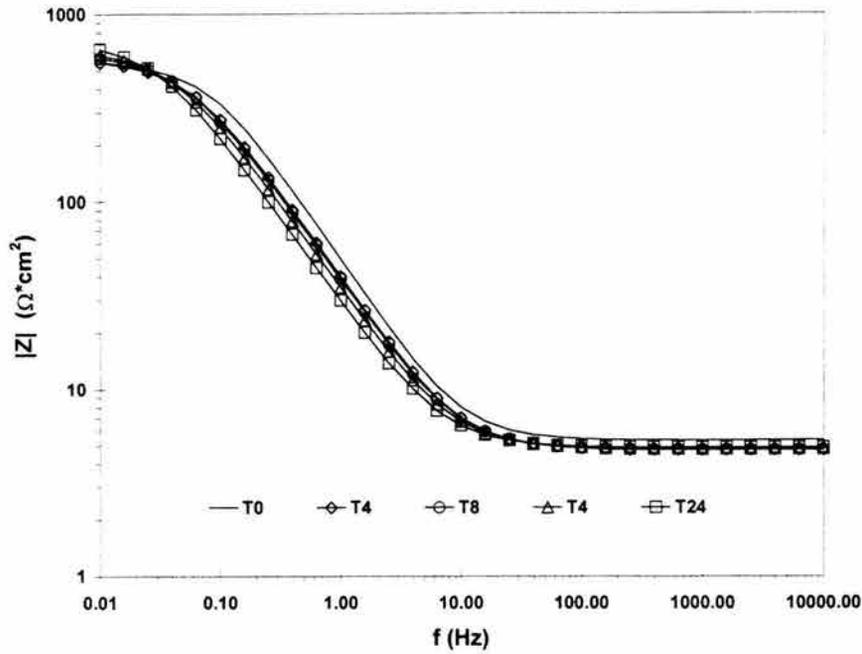


FIGURA D10. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde $0, 4, 8, 12$ y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

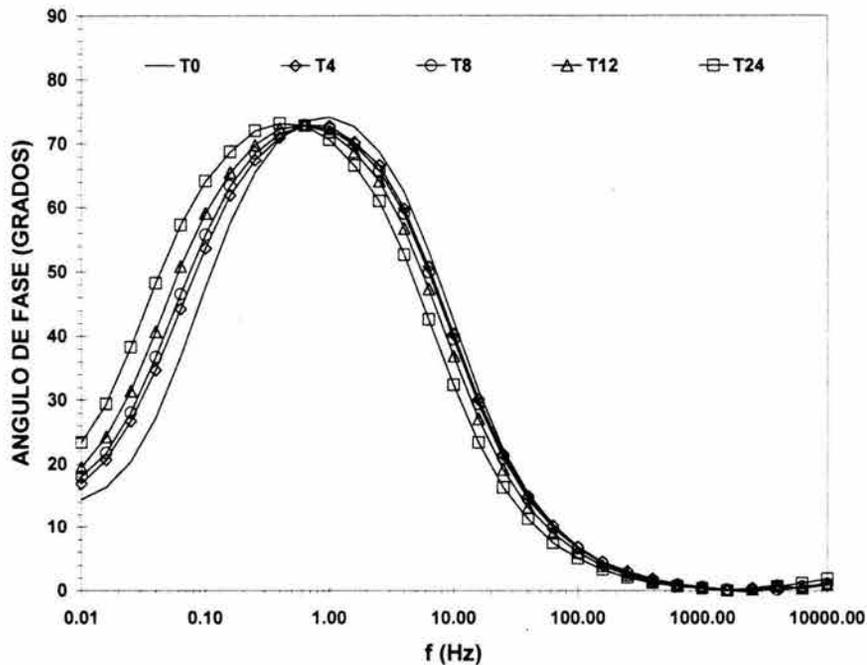


FIGURA D11. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde $0, 4, 8, 12$ y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

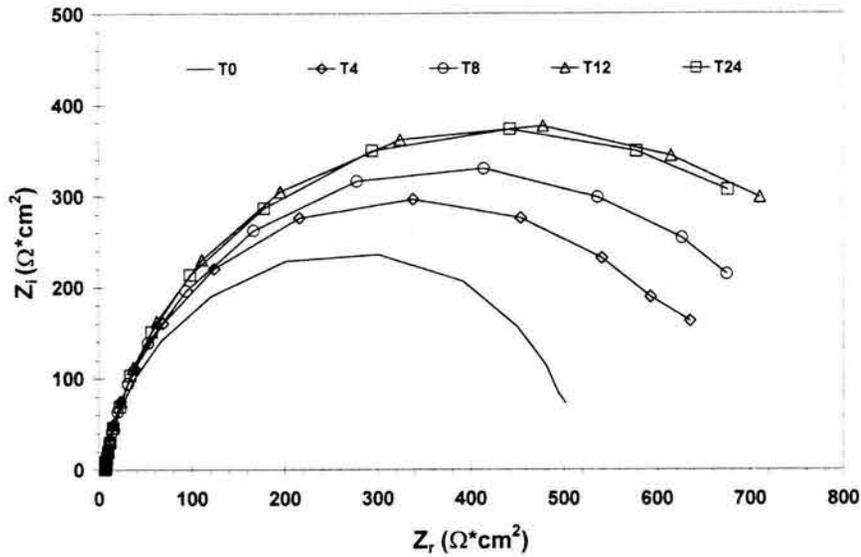


FIGURA D12. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

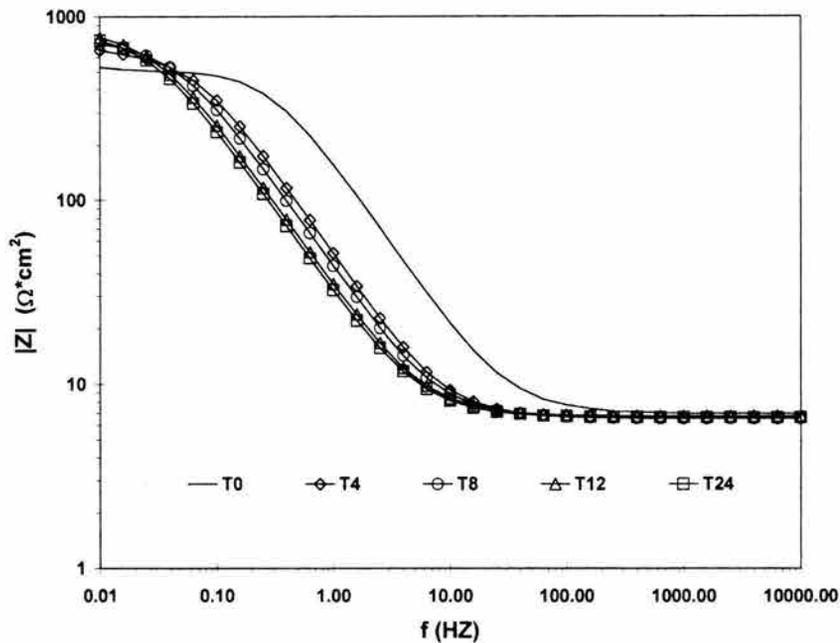


FIGURA D13. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

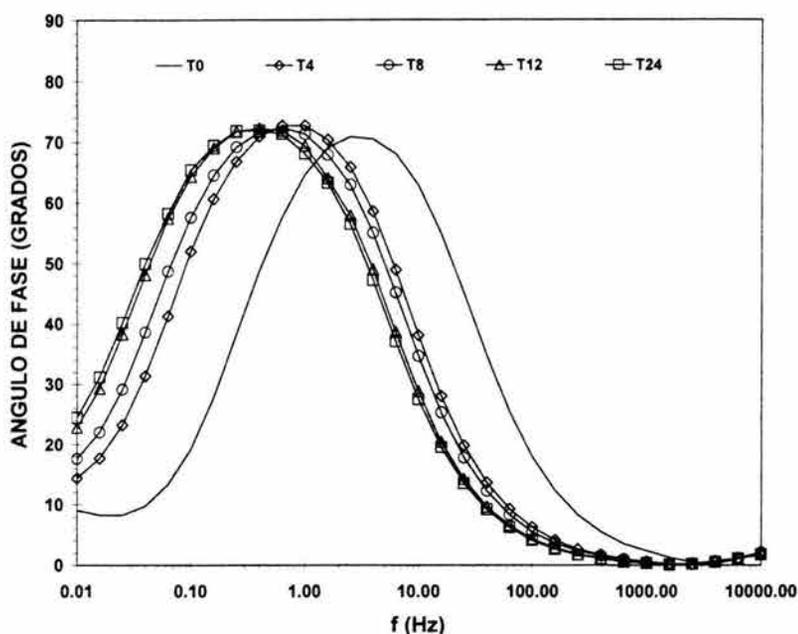


FIGURA D14. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S a condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.2 y 850 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

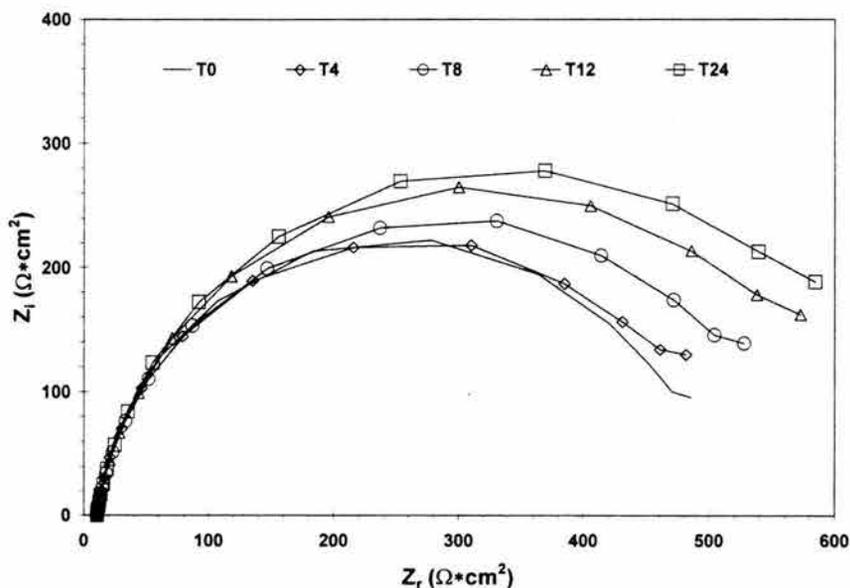


FIGURA D15. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera al 3.5% NaCl saturada de H₂S a condiciones estáticas, 20°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.1, 1870 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

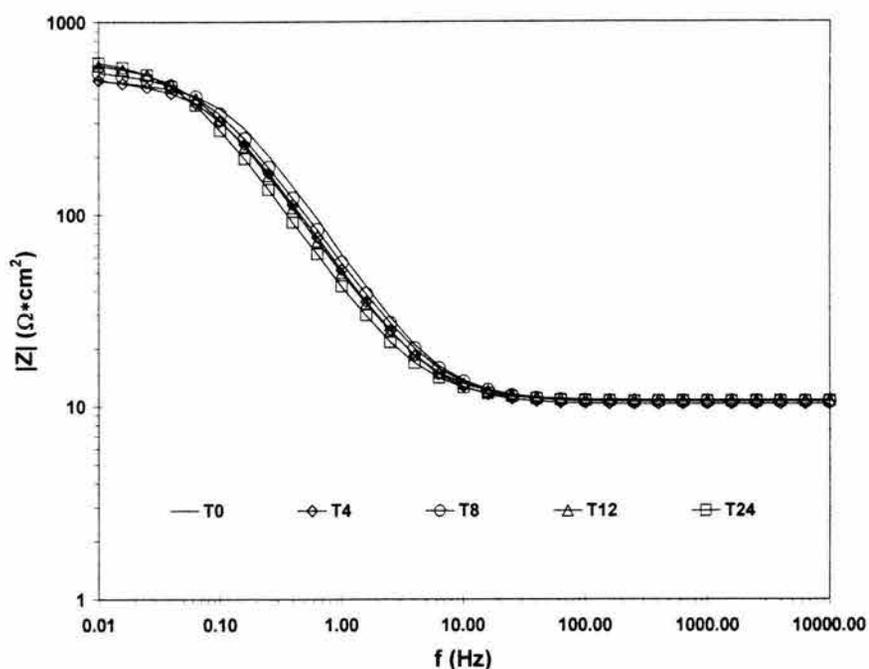


FIGURA D16. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

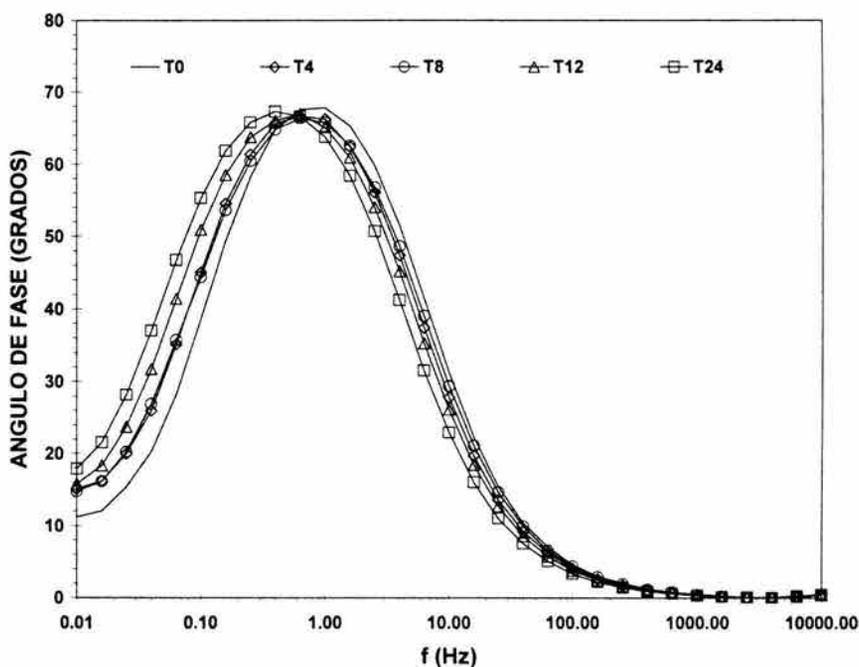


FIGURA D17. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

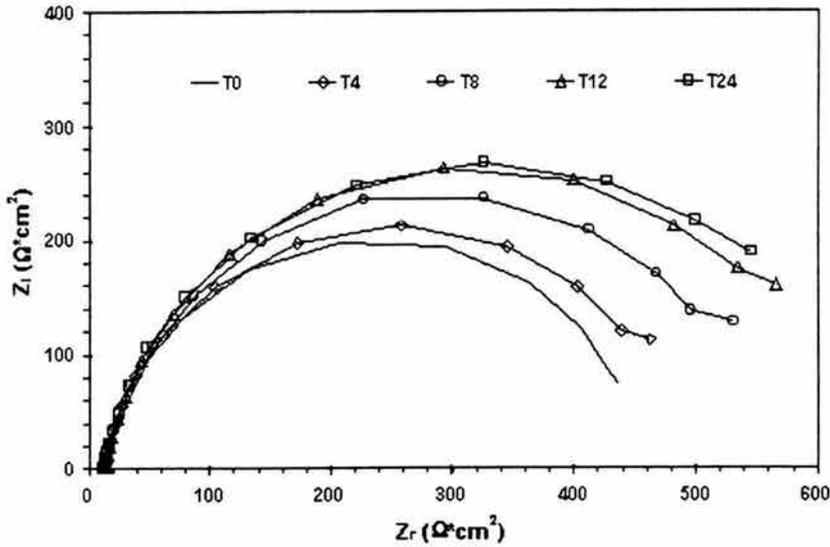


FIGURA D18. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

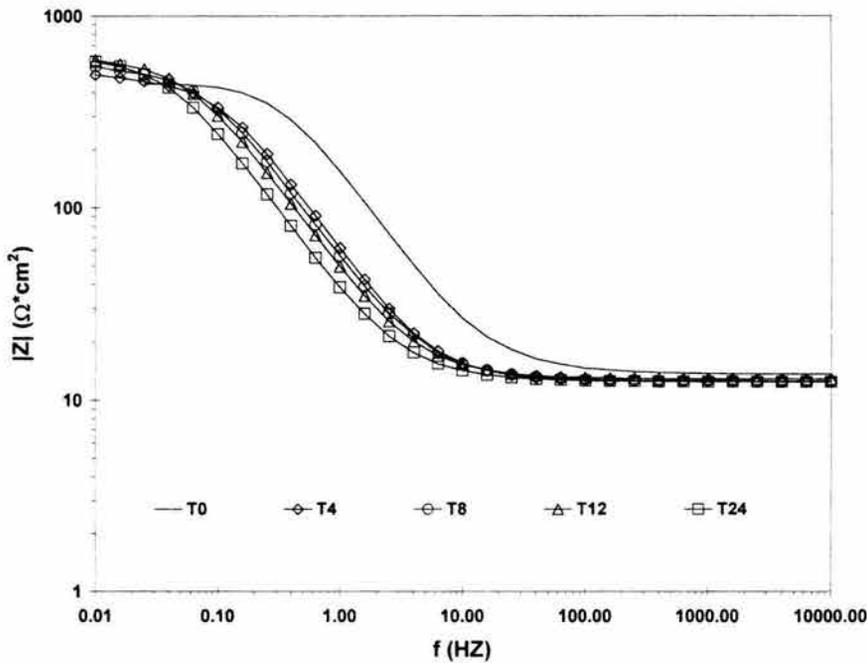


FIGURA D19. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

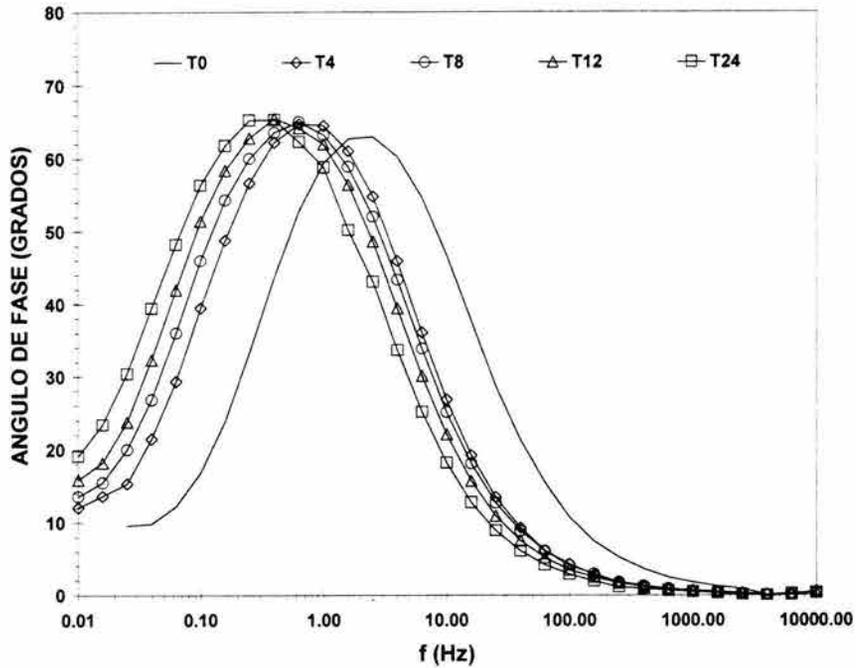


FIGURA D20. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

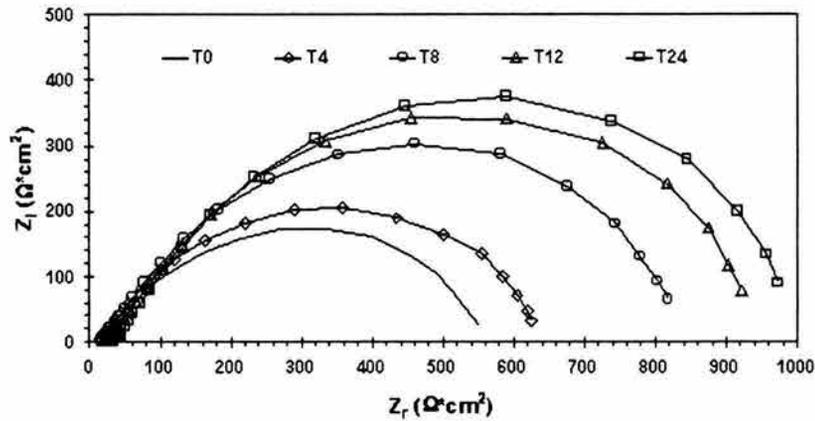


FIGURA D21. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada de H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

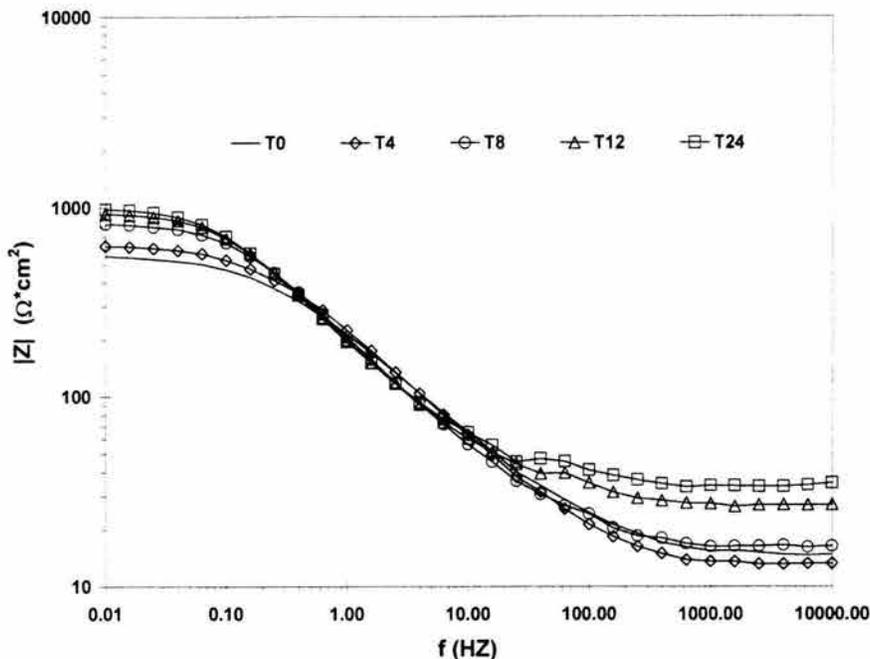


FIGURA D22. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

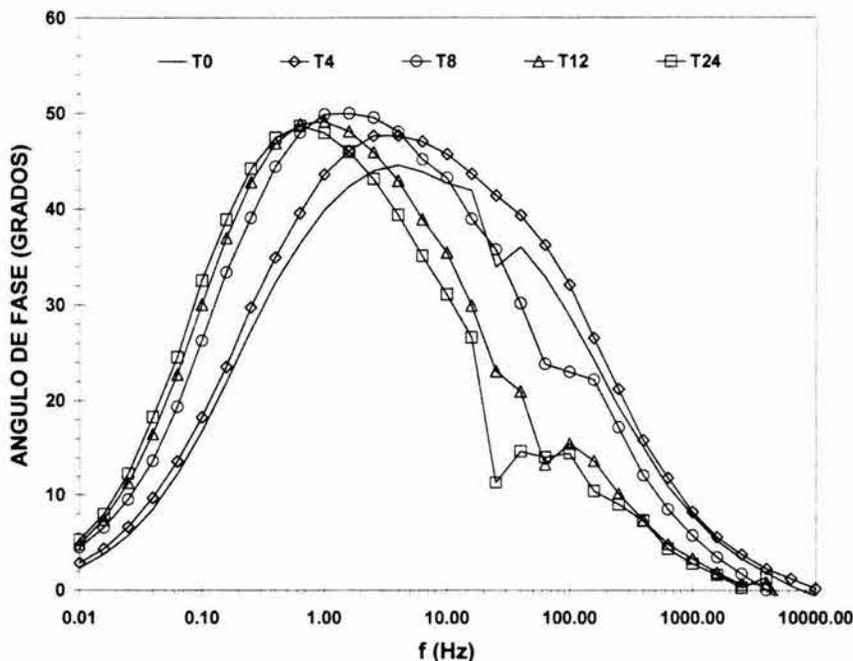


FIGURA D23. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

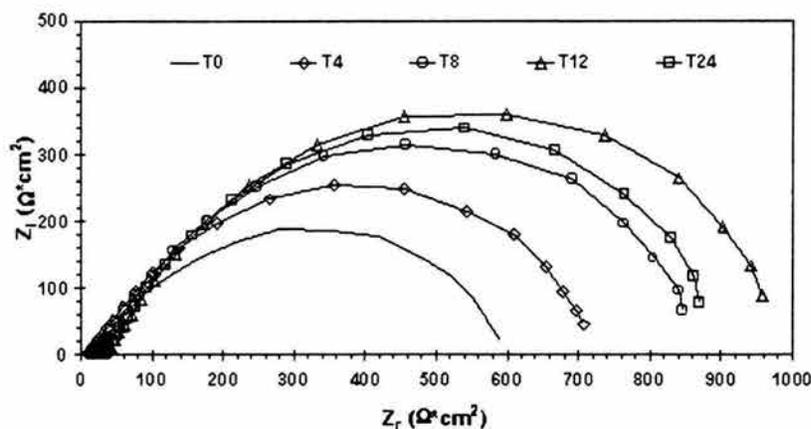


FIGURA D24. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

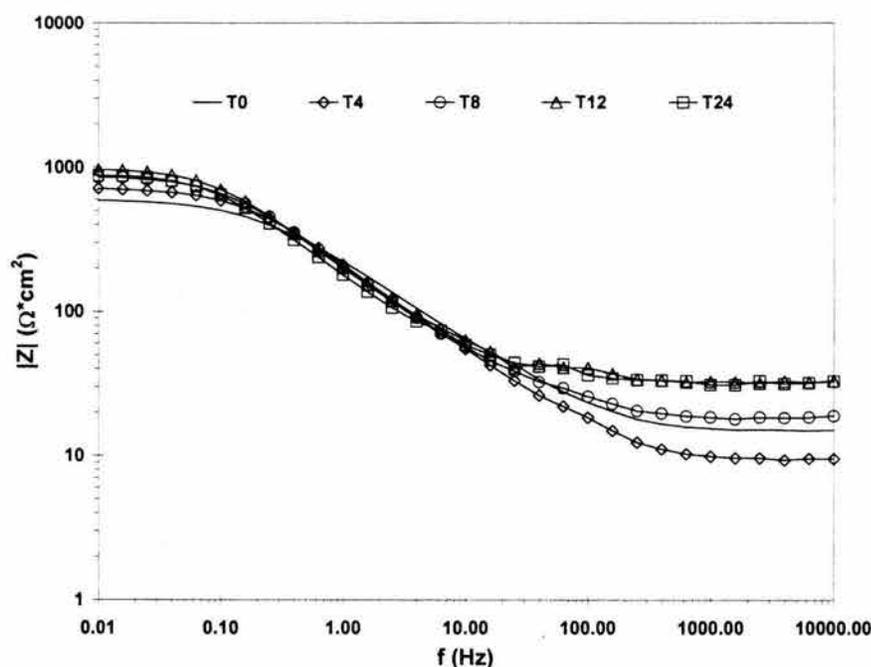


FIGURA D25. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

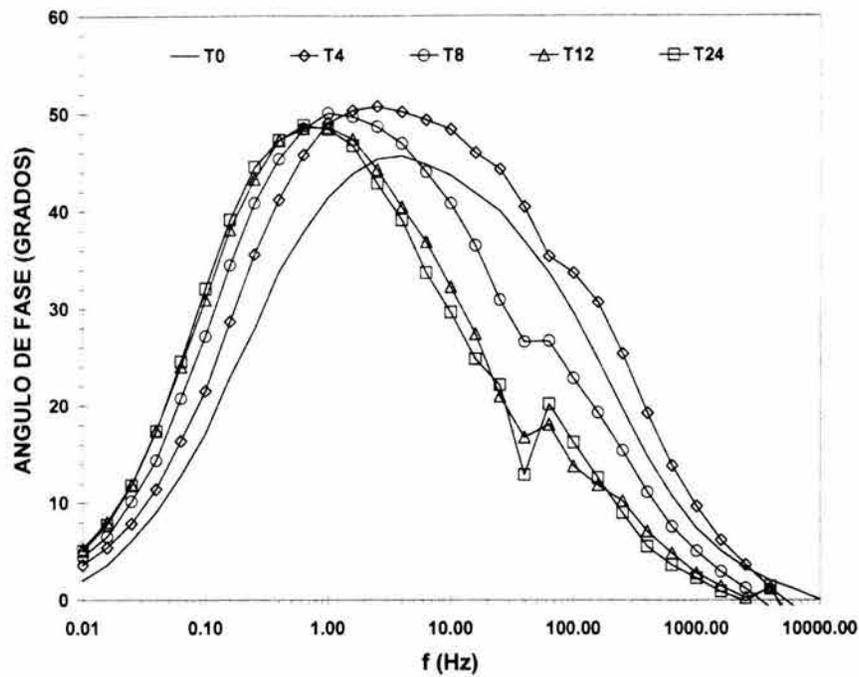


FIGURA D26. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

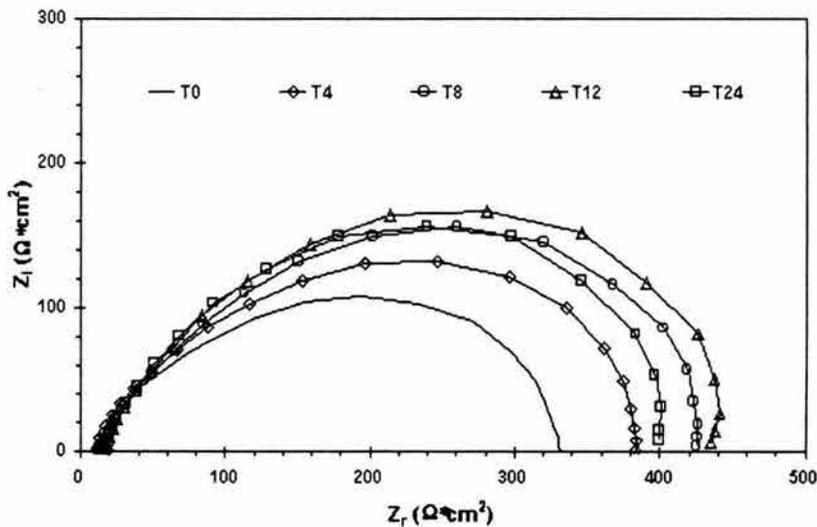


FIGURA D27. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

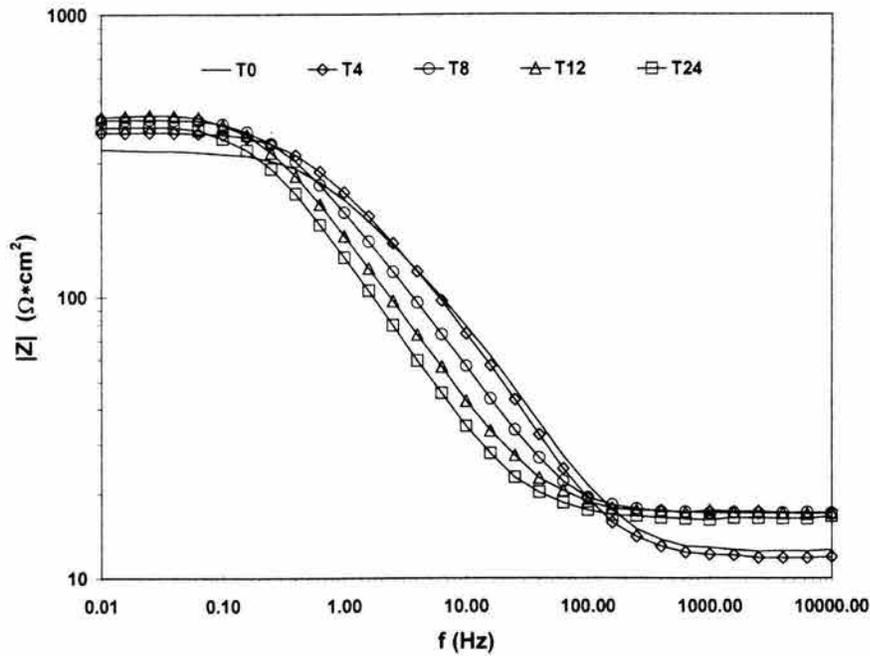


FIGURA D28. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

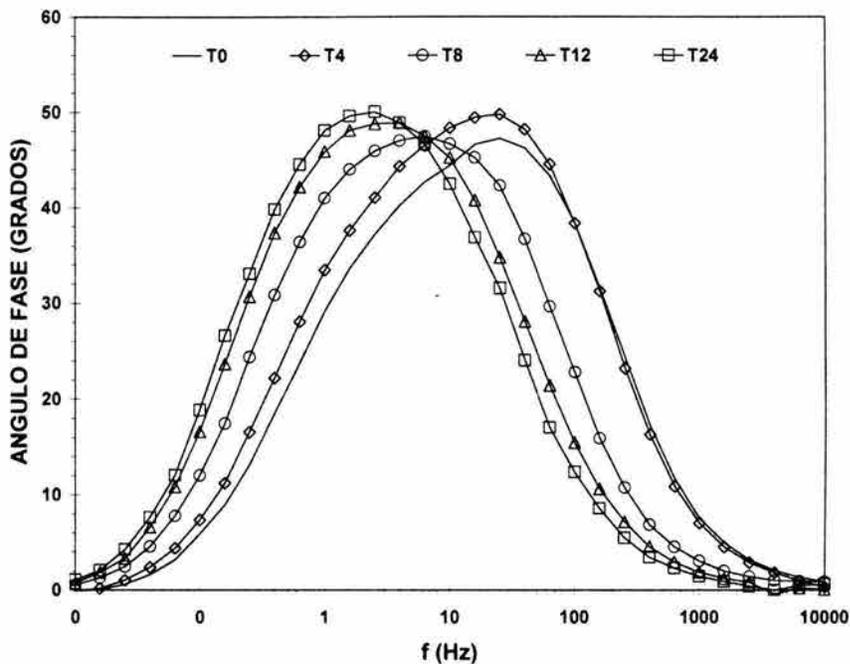


FIGURA D29. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

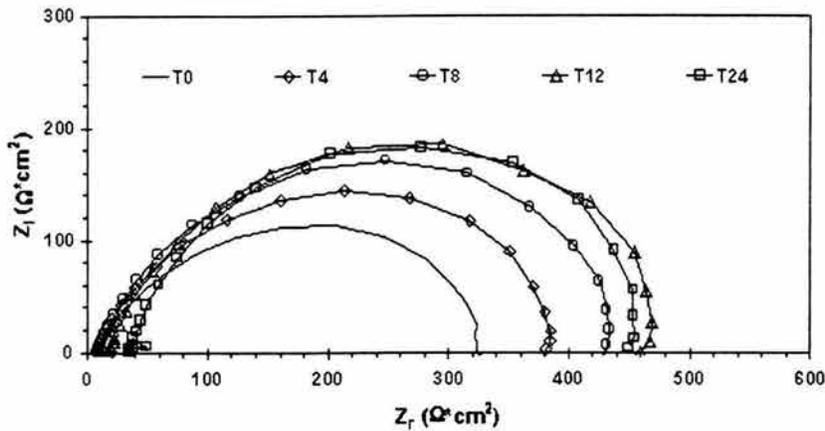


FIGURA D30. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

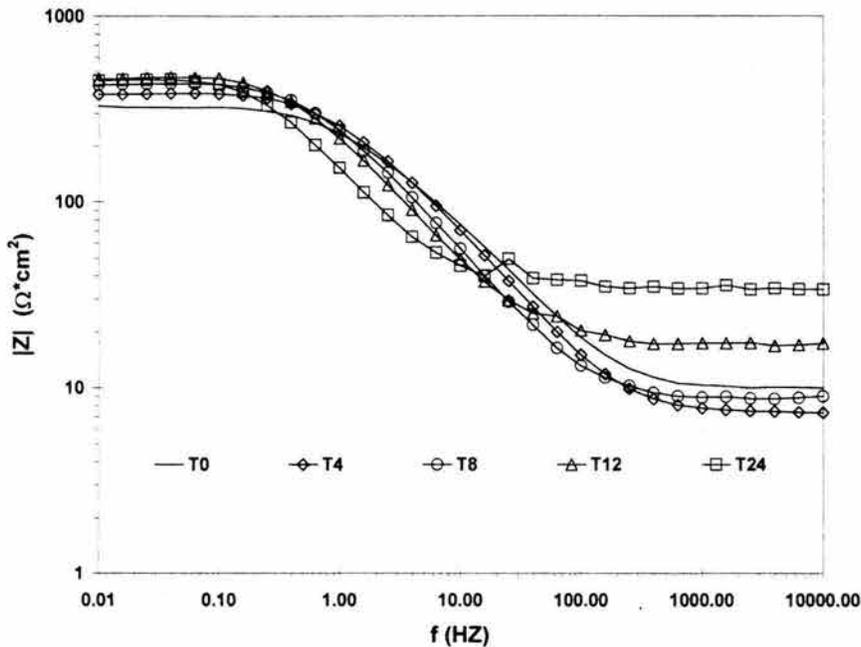


FIGURA D31. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, 20°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

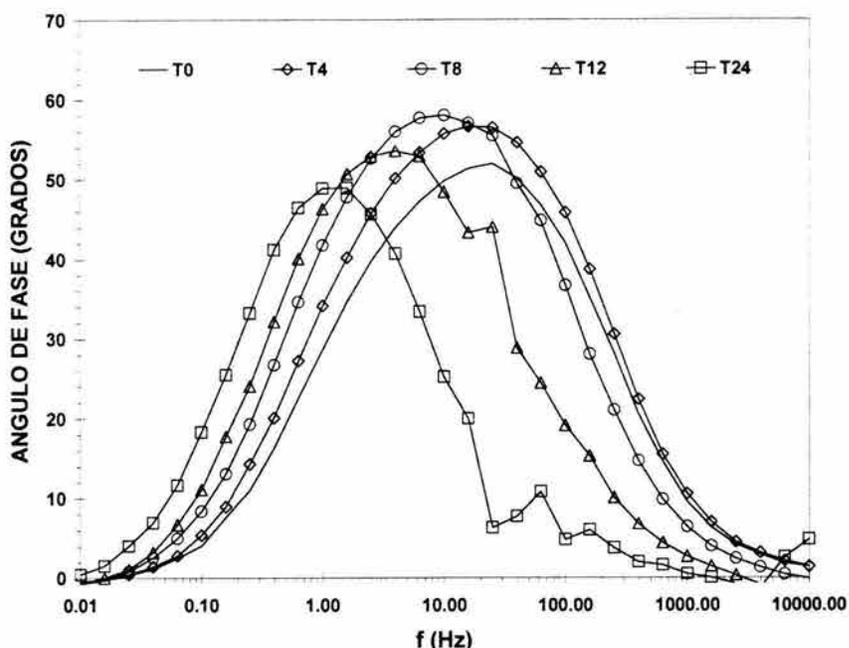


FIGURA D32. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

D.1.4. Ruido Electroquímico, RE

D1.4.1. Índice de localización (IL).

La tabla D1 muestra los índices de localización obtenidos del análisis de datos de las mediciones de RE en las series de tiempo en ambas salmueras. En esta tabla se muestran los valores de IL correspondientes a la prueba 2.

TABLA D1. Parámetros obtenidos en el análisis de RE en las series de tiempo. Las mediciones de RE se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , $20^\circ C$, 0.7 bar y condiciones estáticas.

Tiempo de Exposición (hrs)	Desviación Estándar de la corriente (σ_i)	RMS de la corriente (I_{RMS})	Índice de Localización (IL)
Salmuera NACE			
0	3.6×10^{-7}	3.6×10^{-7}	1.0
12	1.6×10^{-7}	1.6×10^{-7}	1.0
24	2.30×10^{-7}	2.39×10^{-7}	0.68
Salmuera NaCl al 3.5%			
0	2.86×10^{-7}	3.04×10^{-7}	0.94
12	2.31×10^{-7}	2.32×10^{-7}	0.99
24	4.24×10^{-7}	4.28×10^{-7}	0.99

Nota. RMS es la raíz cuadrada media

D1.4.2. Resistencia del RE, R_n

La figura D32 compara los valores de velocidad de corrosión (en mm/año), obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) y del método de resistencia de RE (R_n). Los valores de V_{corr} obtenidos por R_n corresponden a la prueba 2.

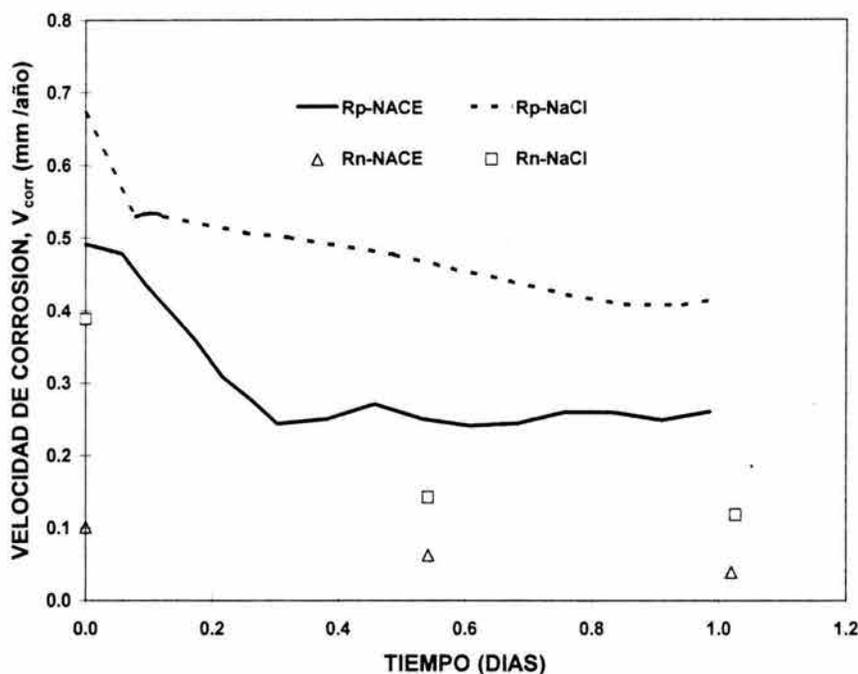


FIGURA D32. Prueba 2. Comparación de las V_{corr} obtenidas a partir de R_p y R_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , 20°C, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.1, $[H_2S]_{NaCl}$: 1870 ppm.

D1.4.3. Impedancia del RE, Z_n

Los gráficos de Bode de las figuras D33 y D34 muestran la comparación entre los espectros de EIE y de Z_n .

La figura D33 corresponde a los espectros de EIE y Z_n obtenidos de la corrosión del acero inmerso en la salmuera NACE, mientras que la figura D34 presenta los espectros de EIE y Z_n en salmuera NaCl al 3.5%. Los datos experimentales de RE corresponden a la prueba 2.

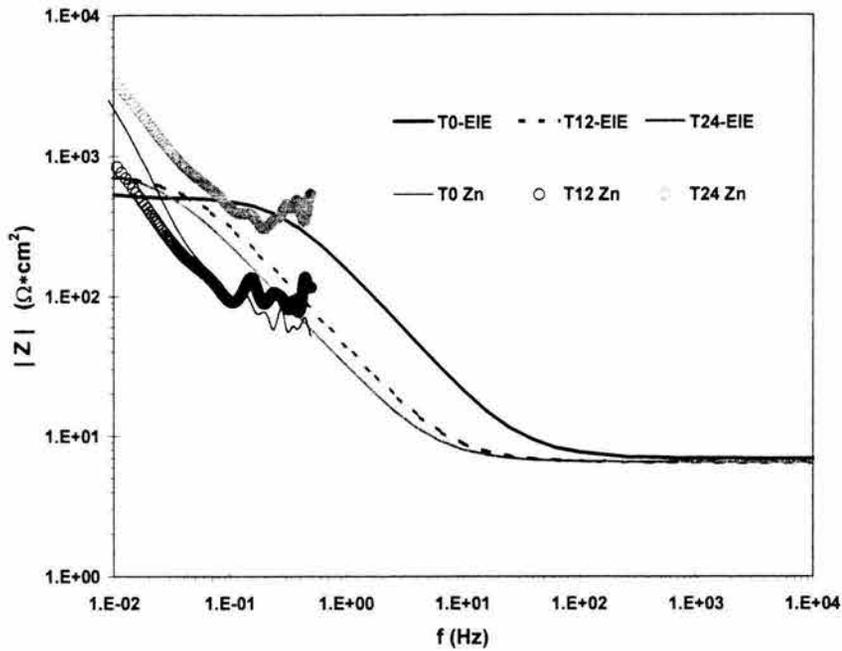


FIGURA D33. Prueba 2, comparación de los espectros de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.2 y 850 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

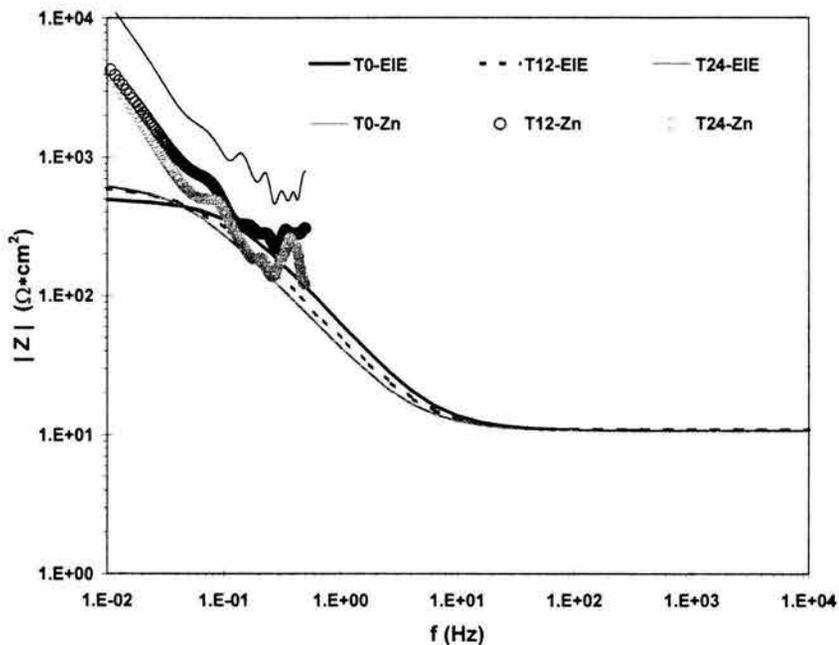


FIGURA D34. Prueba 2, comparación de los espectros de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , $20^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.1 y 1870 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

D2. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS R_p , EIE, CP, RE A CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO TURBULENTO (1000 RPM), 60°C, 0.7 BAR.

Todos los experimentos realizados en esta sección se desarrollaron bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm). El pH saturación del H_2S en la salmuera NACE (pH_{NACE}) fue de 4.4 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NACE}$) fue de 850 ppm. El pH de saturación del H_2S en la salmuera NaCl al 3.5% (pH_{NaCl}) fue de 4.5 y la concentración de saturación ($[H_2S]_{NaCl}$) fue de 1700 ppm.

D2.1. Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) con respecto al tiempo.

Las figuras D35 al D38, muestran la variación del E_{corr} con respecto al tiempo de exposición de la muestra de acero en las salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar. Los E_{corr} fueron obtenidos en tres experimentos diferentes (prueba 1, 2 y 3), además, se presenta una curva promedio de estos tres experimentos.

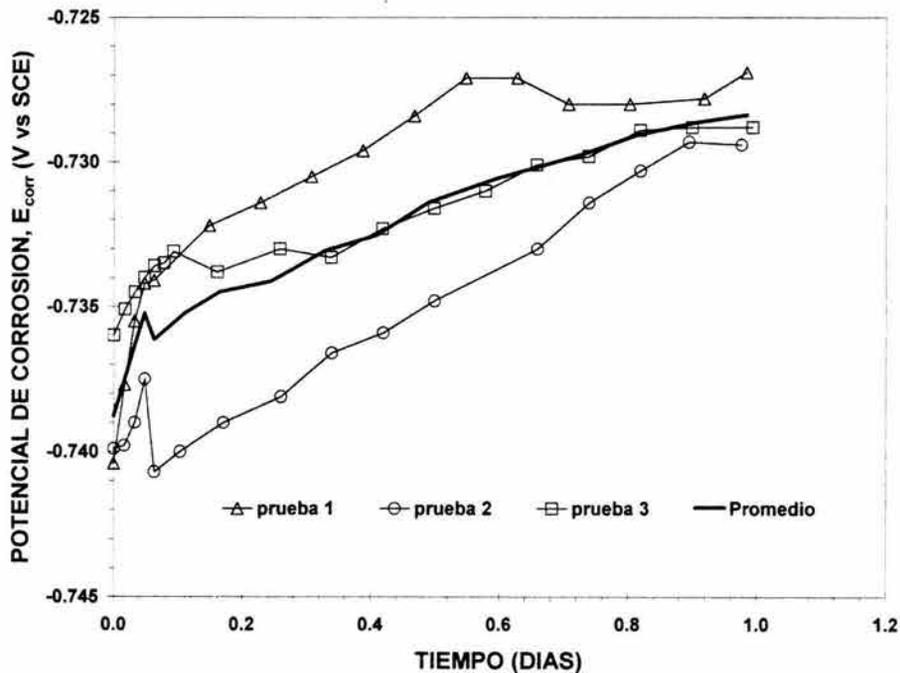


FIGURA D35. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE y NaCl al 3.5 saturadas de H_2S , condiciones estáticas, 60°C 0.7 bar, $pH_{NACE}= 4.4$, $[H_2S]_{NACE}= 850$ ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las tres pruebas realizadas y la curva sin marcadores es el promedio de estas tres pruebas.

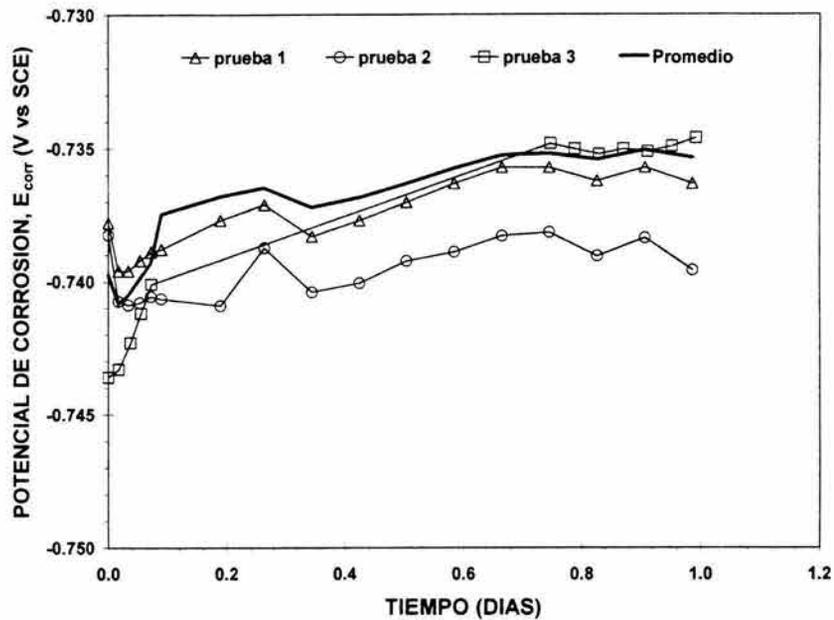


FIGURA D36. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales y la curva sin marcadores es un promedio de estas 3 pruebas.

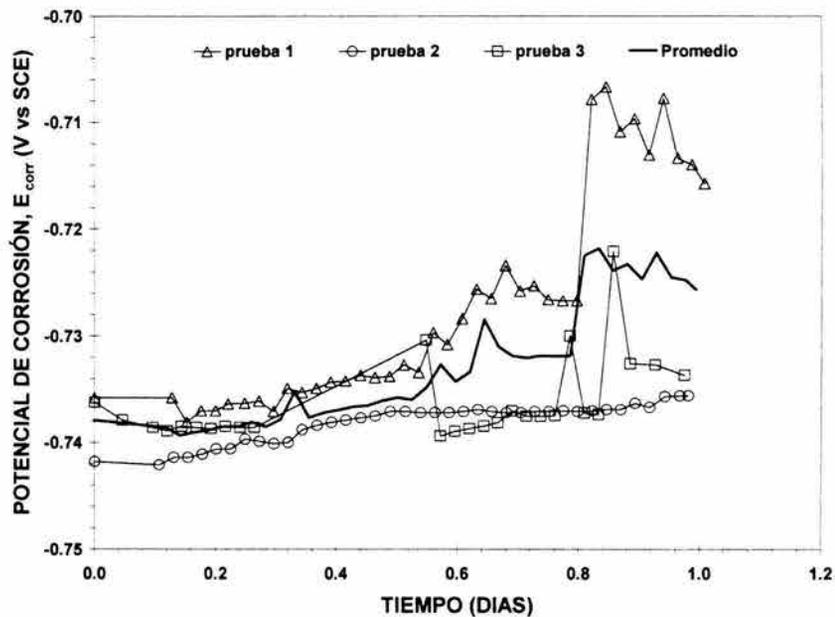


FIGURA D37. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE saturada con H_2S , 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores, son las 3 pruebas experimentales. La curva sin marcadores, es el promedio de valores de E_{corr} de estas 3 pruebas.

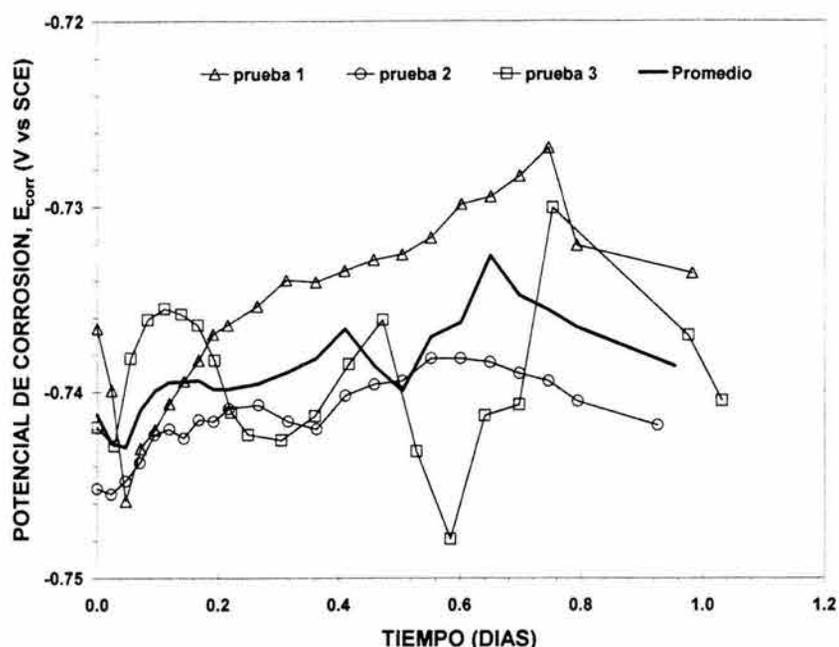


FIGURA D38. E_{corr} en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , 1000 rpm, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales y la curva sin marcadores es el promedio de estas 3 pruebas.

D2.2. Velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenida mediante la técnica electroquímica resistencia a la polarización (R_p)

Las figuras D39 al D42, muestran las V_{corr} calculadas a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición del acero API X52 en las salmueras NACE y NaCl al 3.5%, saturadas con H_2S a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), 60°C y 0.7 bar. Se realizaron 3 experimentos diferentes (prueba 1, 2, 3), además, en cada figura se presenta una curva con el promedio de los valores de V_{corr} .

La constante de Stern-Gary (B) se obtuvo a partir de los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica y catódica.

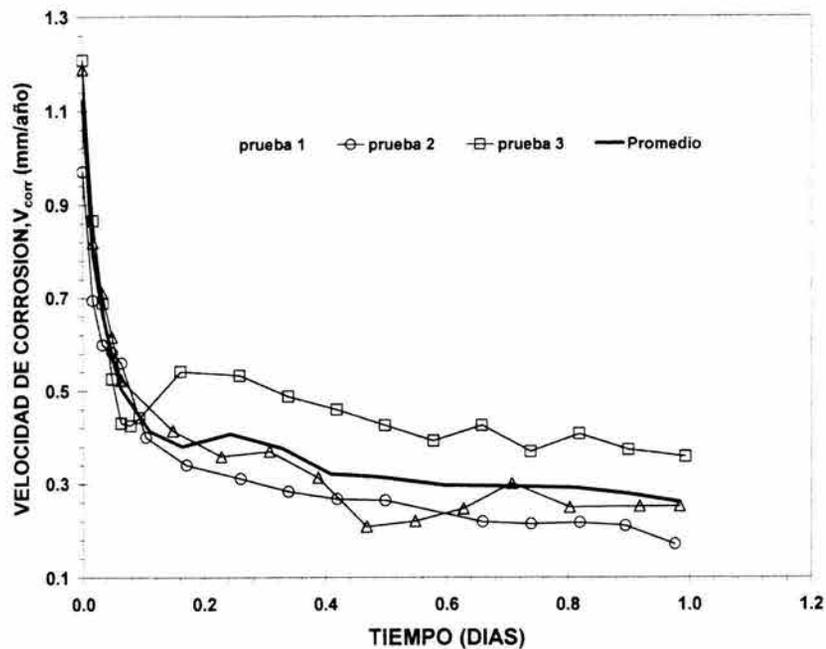


FIGURA D39. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en Salmuera NACE saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas realizadas experimentalmente y la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

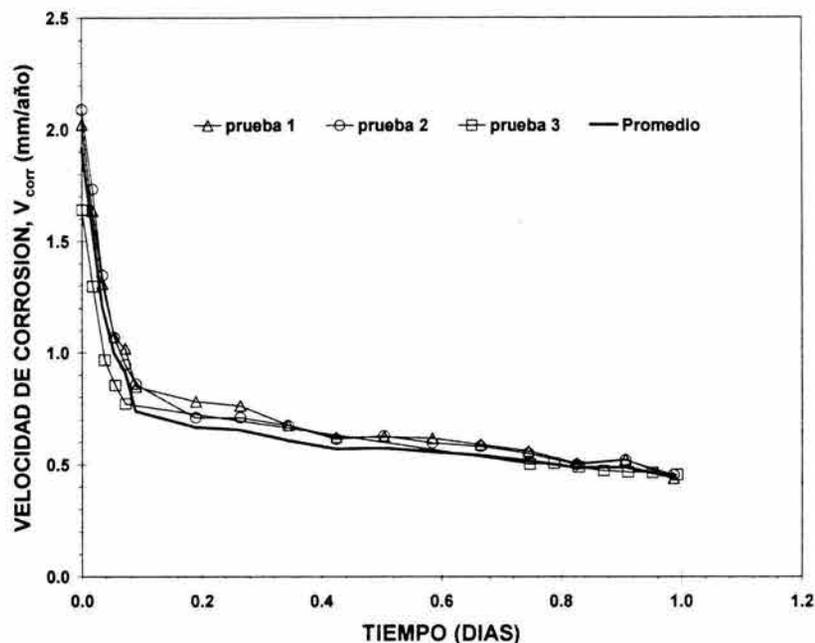


FIGURA D40. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S bajo condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : de 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

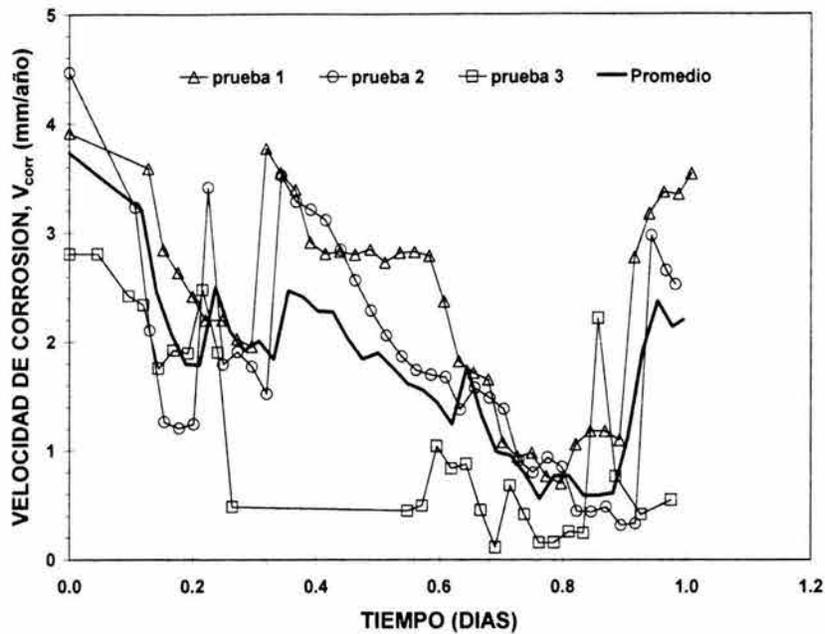


FIGURA D41. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en salmuera NACE saturada de H_2S , 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, 850 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

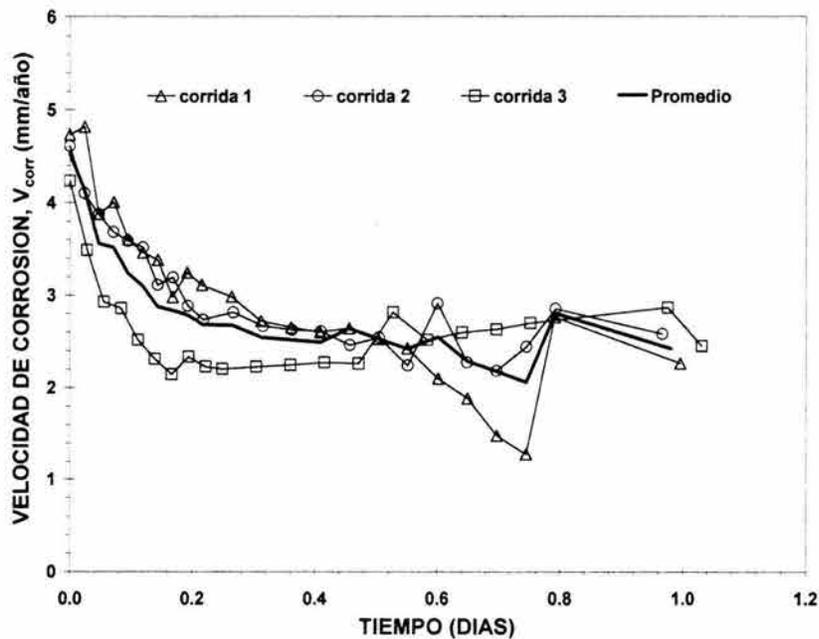


FIGURA D42. V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición de la muestra de acero API X52 en Salmuera NaCl al 3.5% saturada de H_2S , $60^\circ C$, 0.7 bar, 1000 rpm, pH_{NaCl} : 4.5, 1700 ppm de H_2S . Las curvas con marcadores son las 3 pruebas experimentales, la curva sin marcadores es el promedio de las 3 pruebas.

D2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE.

Las figuras D43 al D66 muestran los resultados de los experimentos de EIE. Estos resultados fueron obtenidos a partir de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H₂S bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm) a 60°C y 0.7 bar.

Las figuras D43 al D48 muestran los espectros de impedancia correspondientes al acero inmerso en salmuera NACE a condiciones estáticas, mientras que las figuras D49 al D54 corresponden a los resultados de EIE obtenidos de la corrosión del acero inmerso en salmuera NaCl al 3.5%, también bajo condiciones estáticas.

Las figuras D55 al D60 muestran los espectros de impedancia correspondientes al acero inmerso en salmuera NACE bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm), mientras que las figuras D61 al D66 corresponden a los resultados de EIE obtenidos de la corrosión del acero inmerso en salmuera NaCl al 3.5% bajo esta misma condición de flujo turbulento.

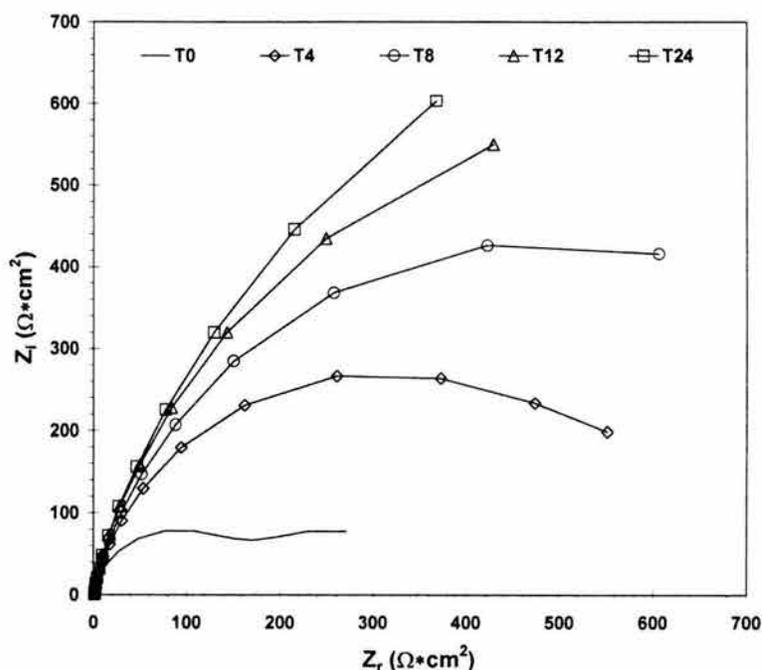


FIGURA D43. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H₂S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NACE}: 4.4 y 850 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

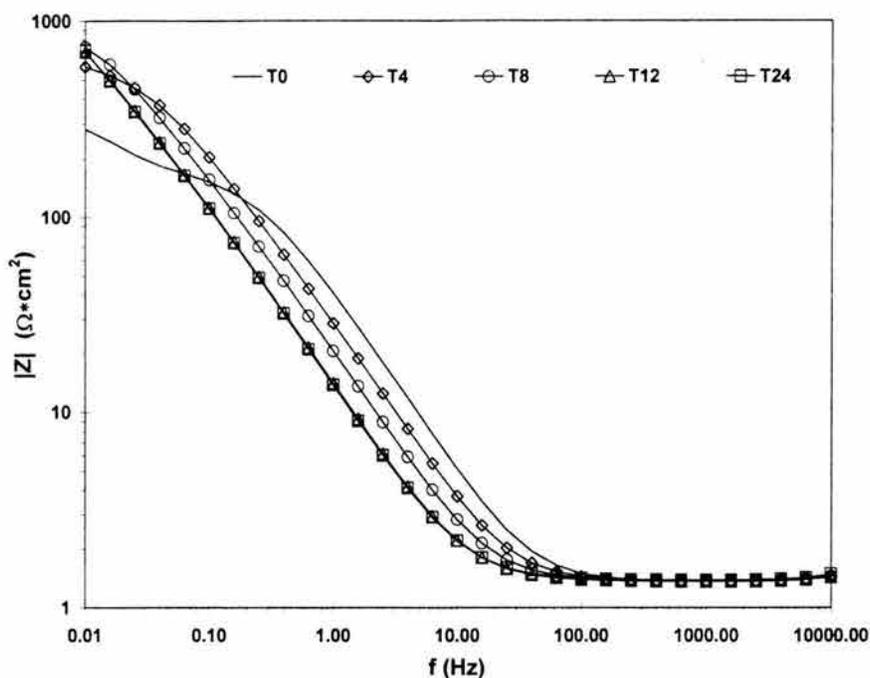


FIGURA D44. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde $0, 4, 8, 12$ y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

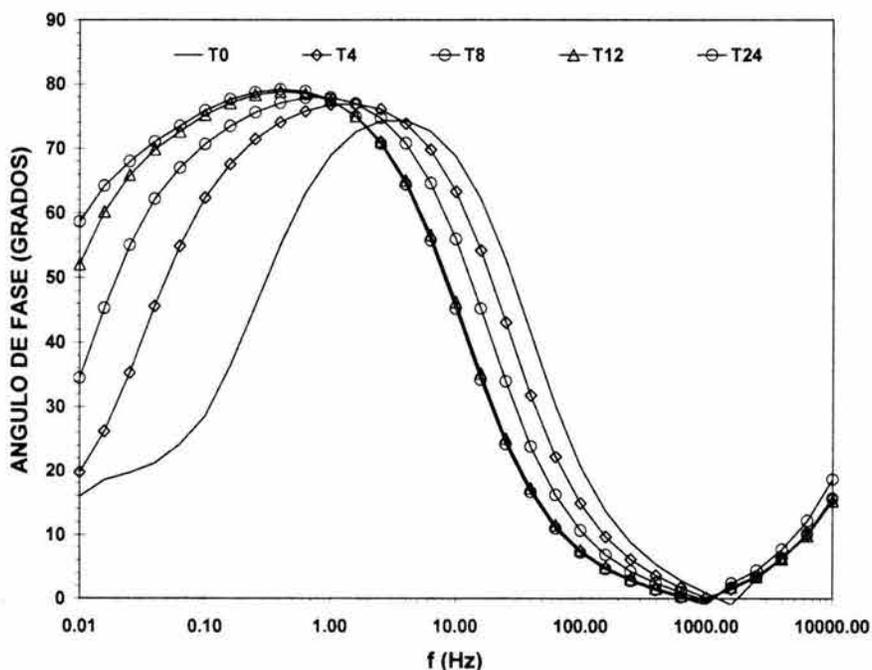


FIGURA D45. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde $0, 4, 8, 12$ y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

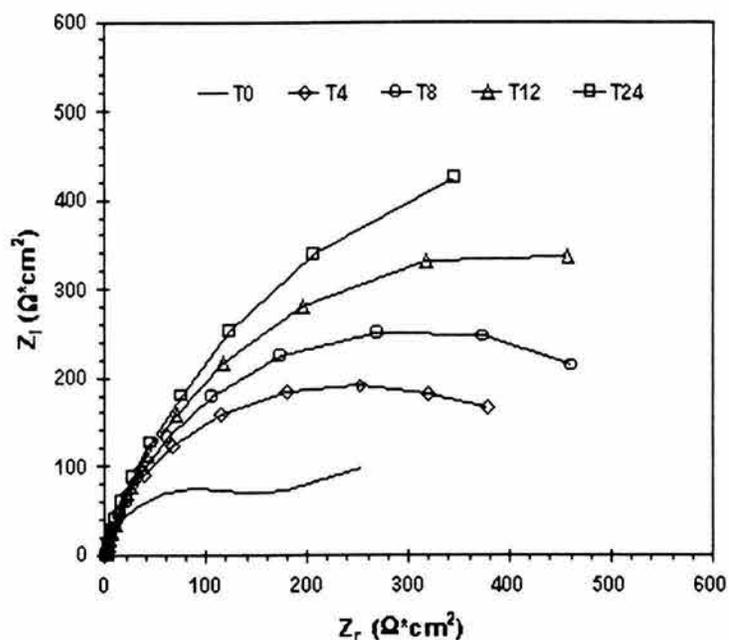


FIGURA D46. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera

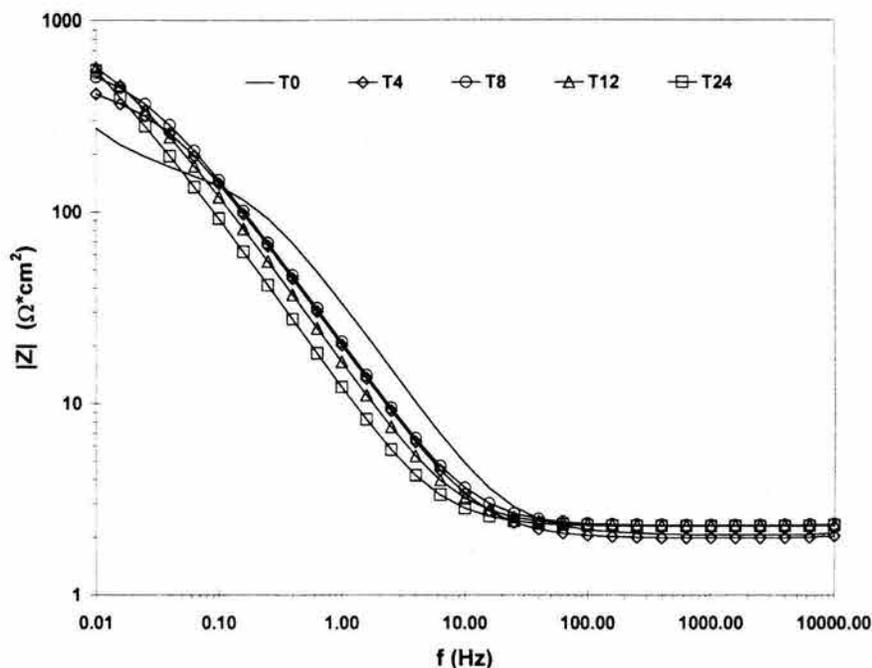


FIGURA D47. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

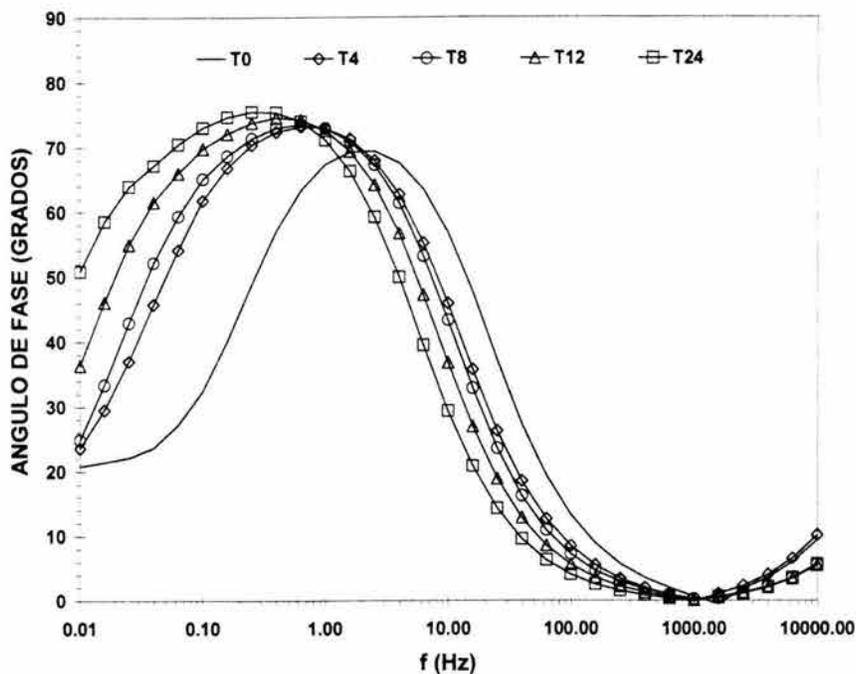


FIGURA D48. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra de acero en la salmuera.

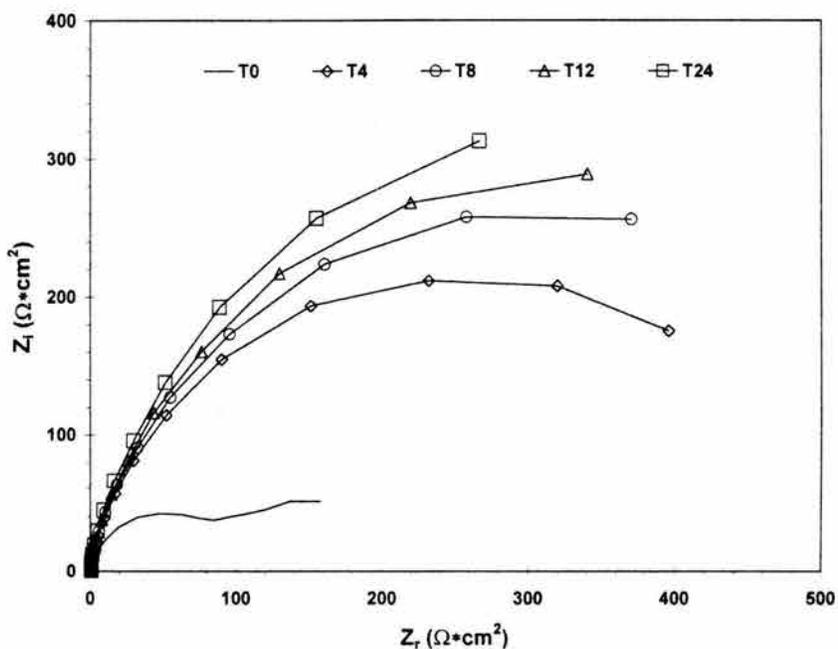


FIGURA D49. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% NaCl saturada de H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

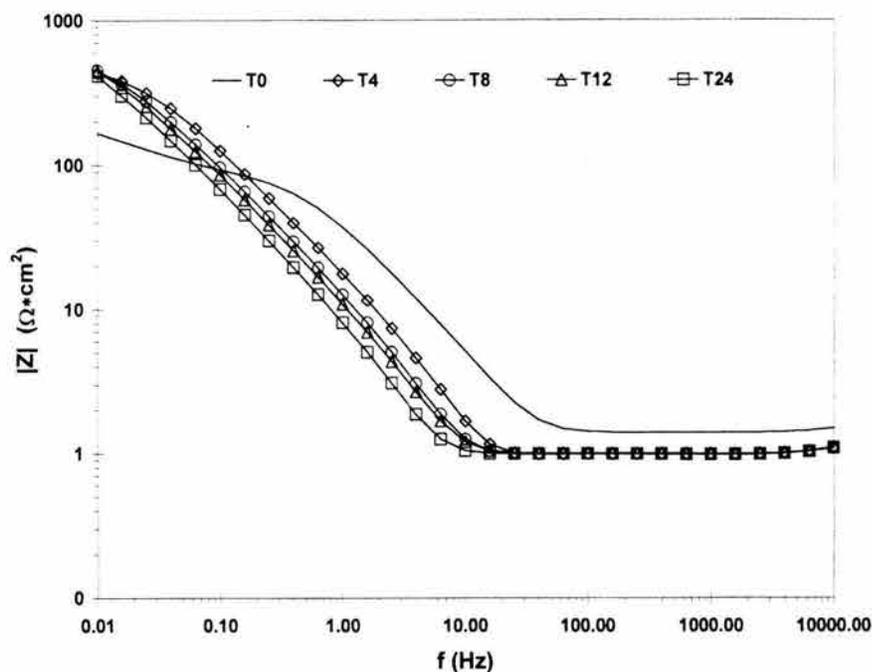


FIGURA D50. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

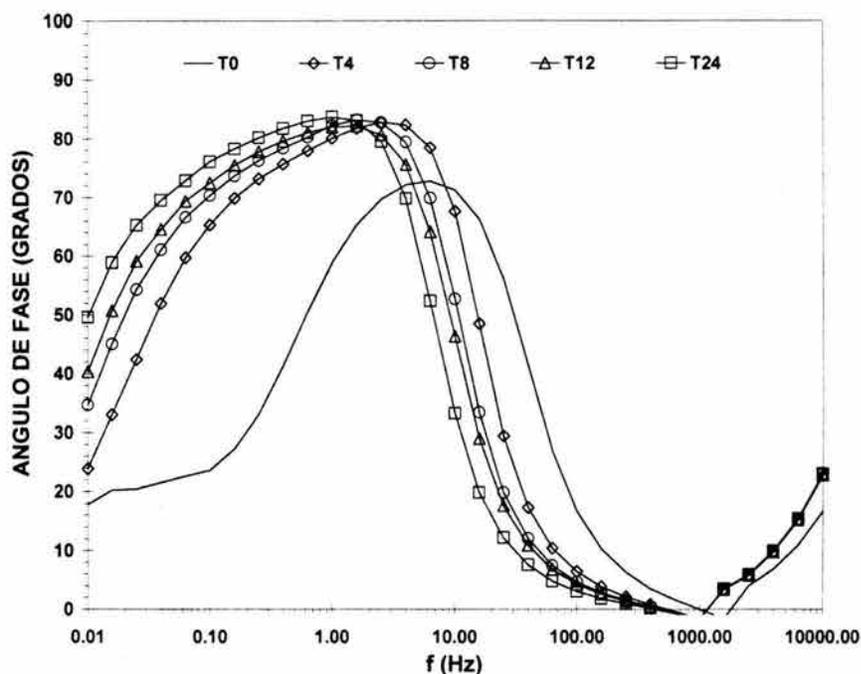


FIGURA D51. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

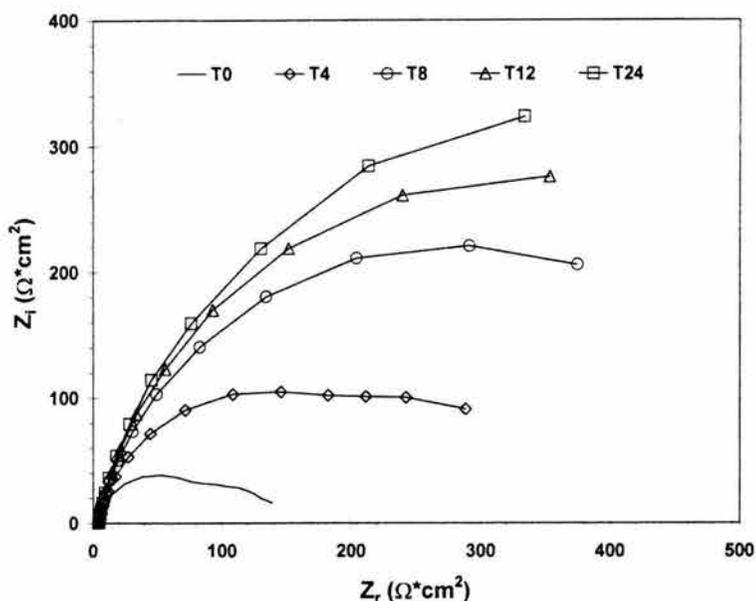


FIGURA D52. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.5 y 1700 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

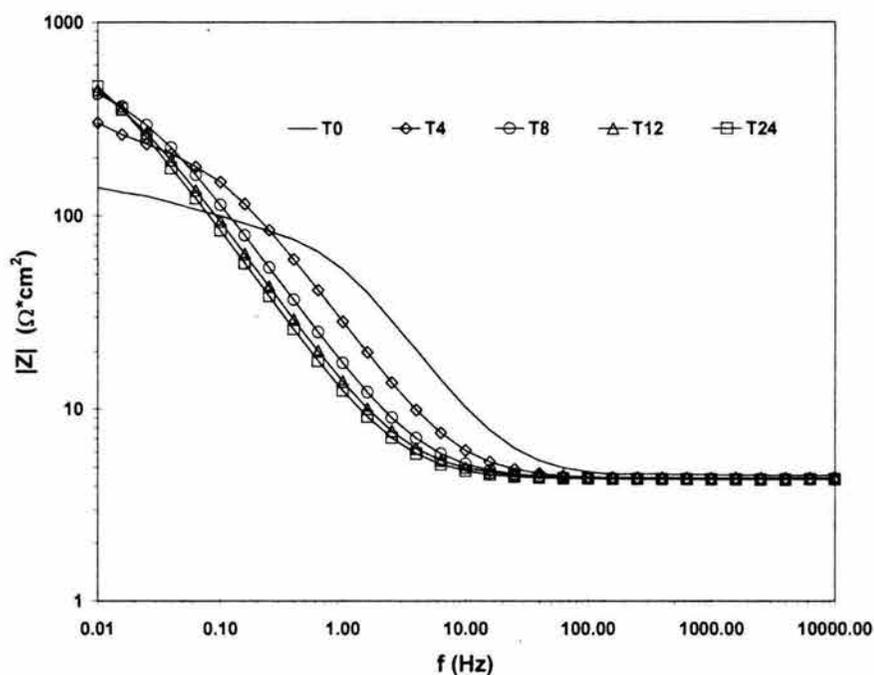


FIGURA D53. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H₂S a condiciones estáticas, 60°C, 0.7 bar, pH_{NaCl}: 4.5 y 1700 ppm de H₂S. Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

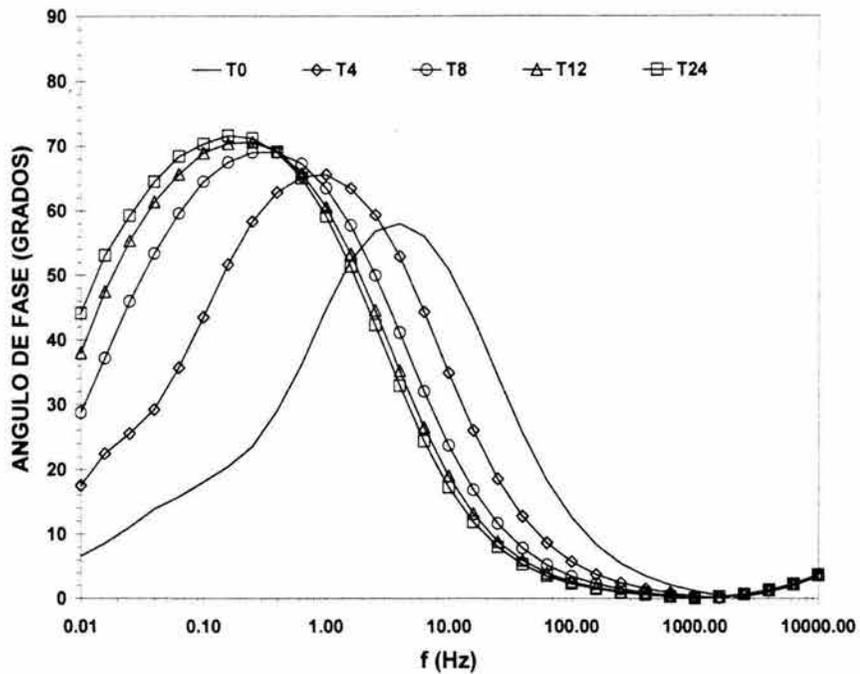


FIGURA D54. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

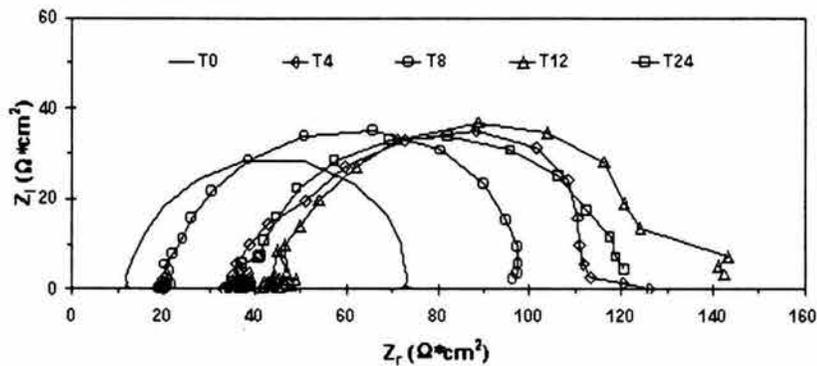


FIGURA D55. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada de H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

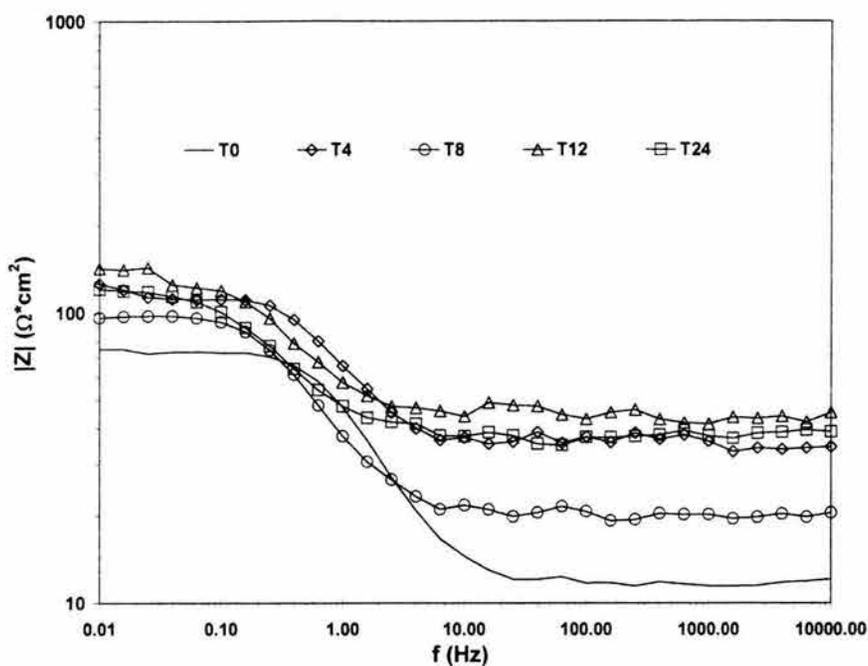


FIGURA D56. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

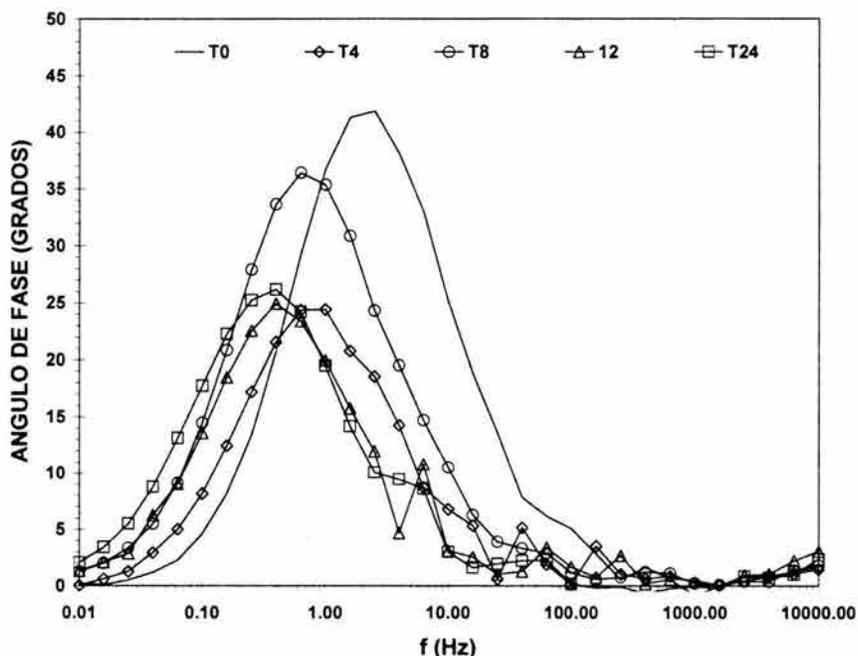


FIGURA D57. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

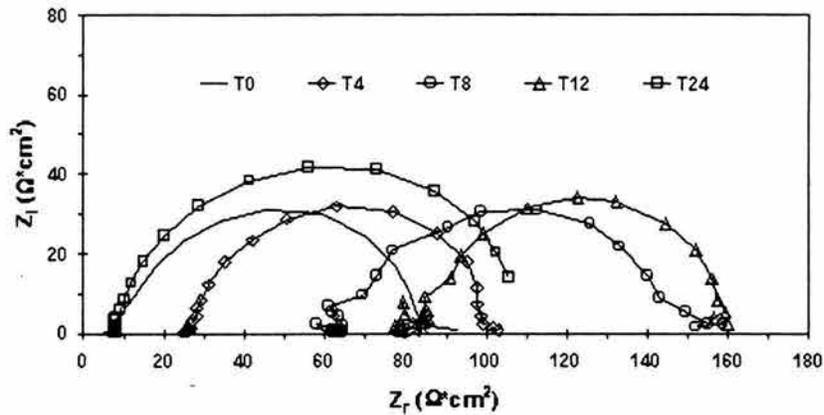


FIGURA D58. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

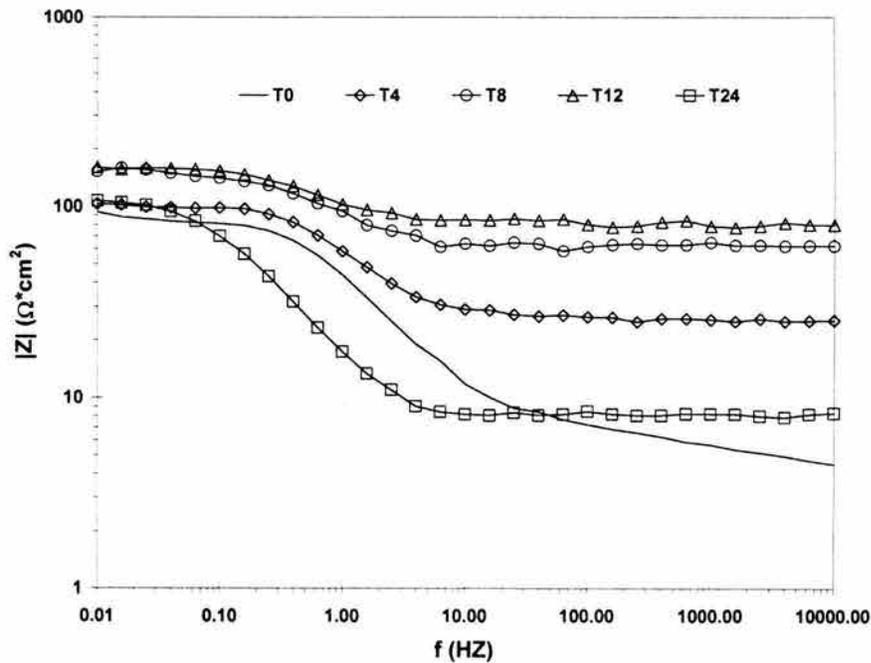


FIGURA D59. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

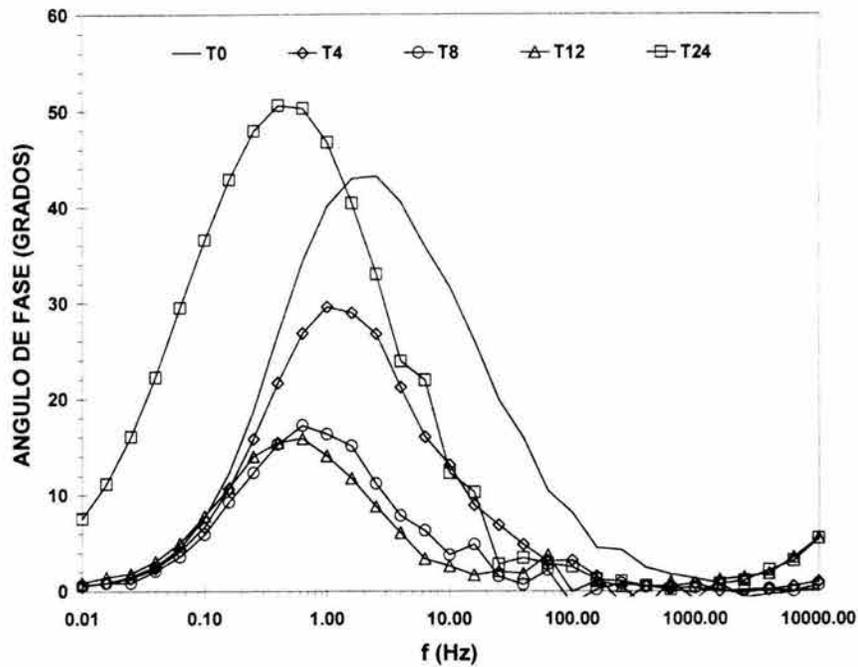


FIGURA D60. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

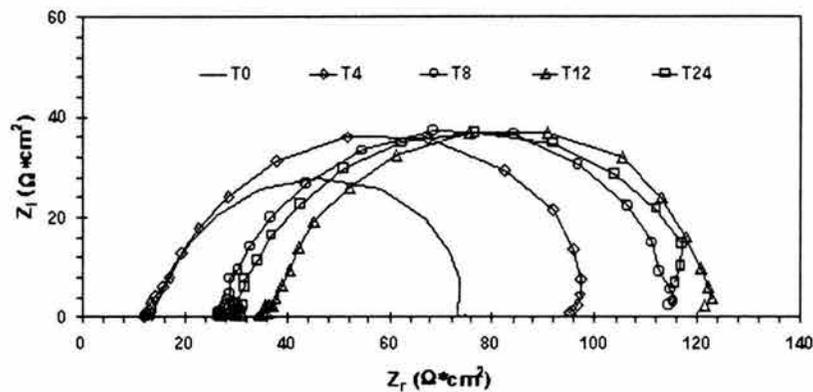


FIGURA D61. Prueba 2. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

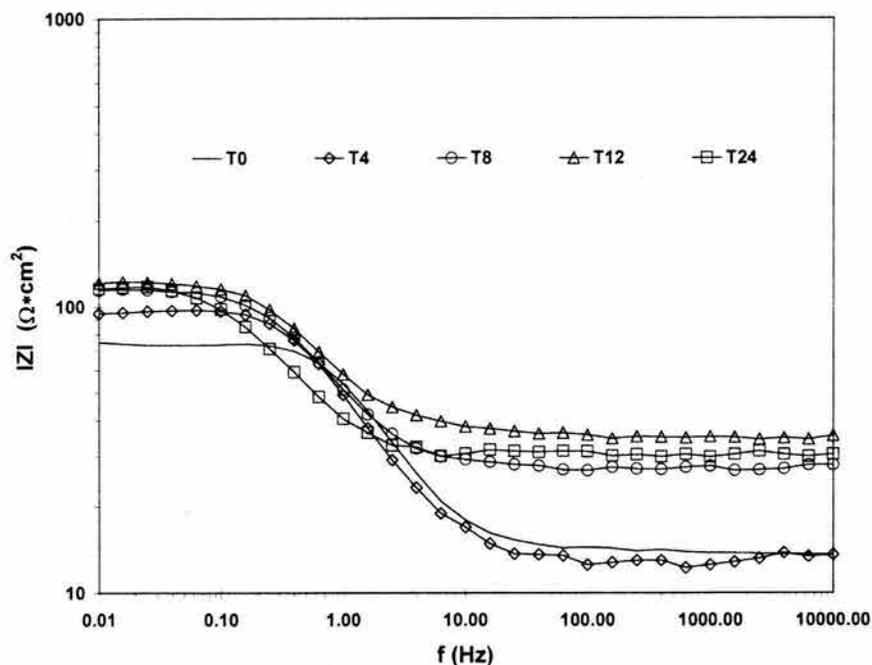


FIGURA D62. Prueba 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

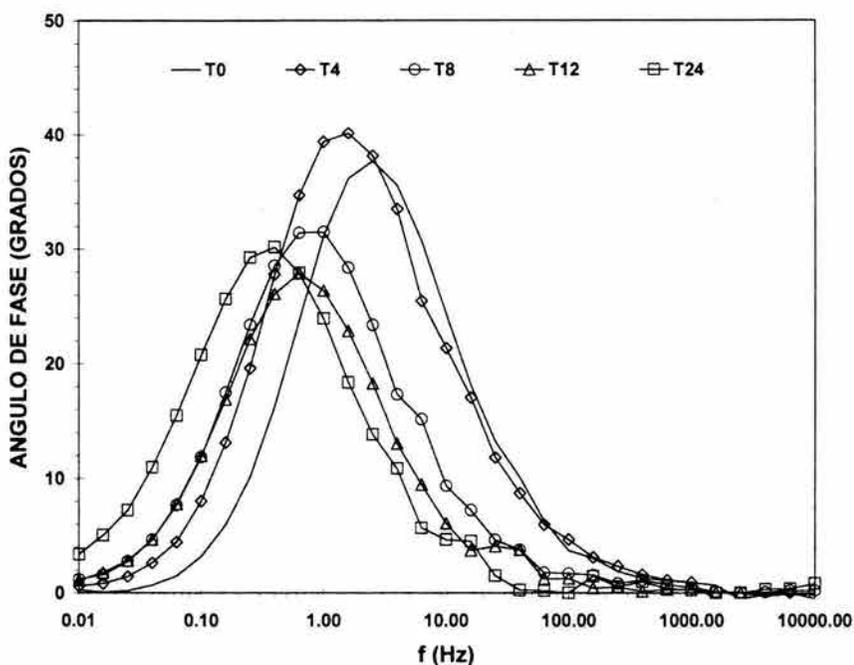


FIGURA D63. Prueba 2. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

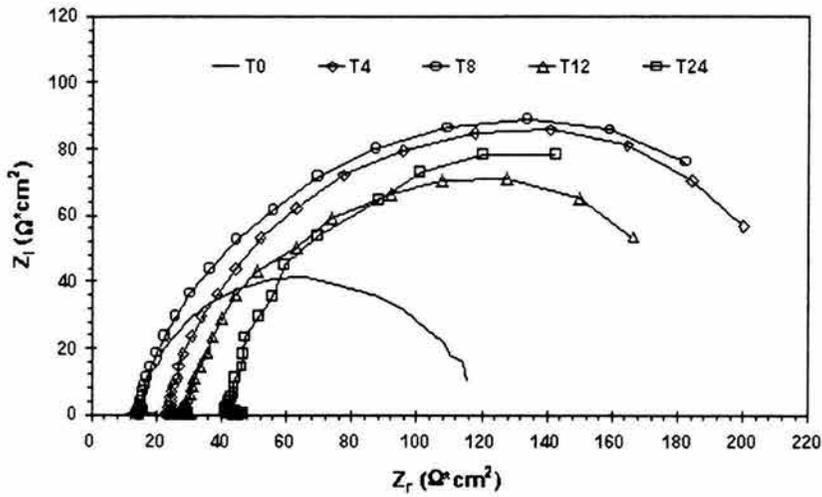


FIGURA D64. Prueba 3. Diagrama de Nyquist con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, 60°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

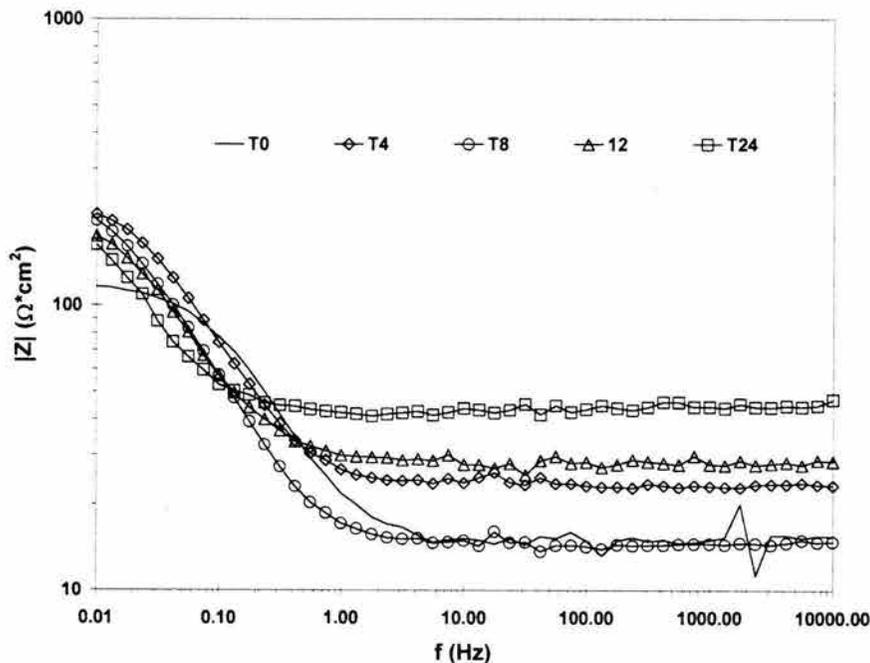


FIGURA D65. Prueba 3. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, 60°C , 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

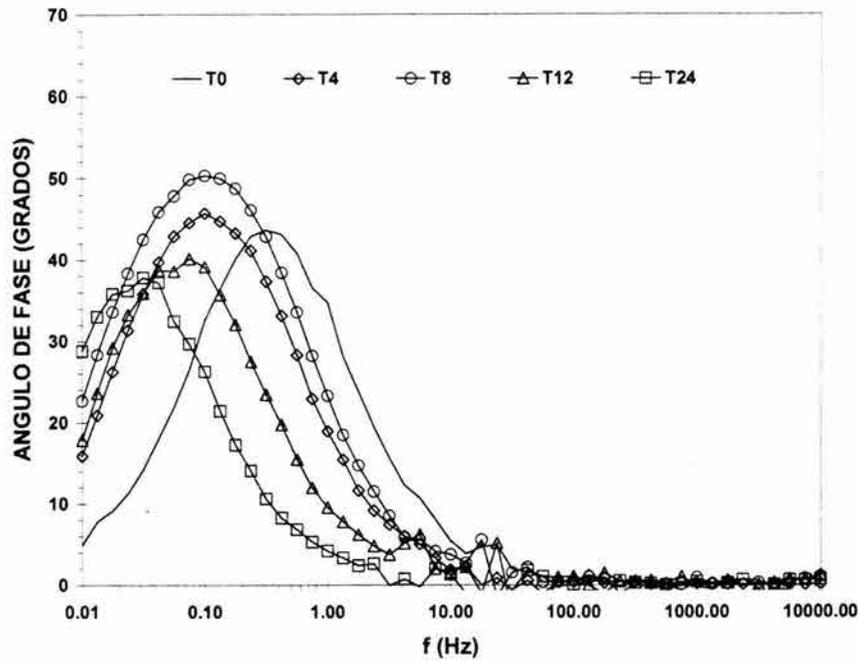


FIGURA D66. Prueba 3. Diagrama de Bode (ϕ vs f) con espectros de impedancia de un acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S a 1000 rpm, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . Donde 0, 4, 8, 12 y 24 son los tiempos de exposición (horas) de la muestra en la salmuera.

D.2.4. Ruido Electroquímico, RE

D2.4.1. Índice de localización (IL).

La tabla D1 muestra los índices de localización obtenidos del análisis de datos de las mediciones de RE en las series de tiempo en ambas salmueras. En esta tabla se muestran los valores de IL correspondientes a la prueba 2.

TABLA D1. Parámetros obtenidos en el análisis de RE en las series de tiempo. Las mediciones de RE se obtuvieron de la corrosión de un acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S , $60^\circ C$, 0.7 bar y condiciones estáticas.

Tiempo de Exposición (hrs)	Desviación Estándar de la corriente (σ_i)	RMS de la corriente (I_{RMS})	Índice de Localización (IL)
Salmuera NACE			
0	2.56×10^{-7}	2.59×10^{-7}	0.99
12	2.08×10^{-7}	2.08×10^{-7}	1.0
24	1.98×10^{-7}	2.06×10^{-7}	0.96
Salmuera NaCl al 3.5%			
0	3.7×10^{-7}	3.7×10^{-7}	1.0
12	2.7×10^{-7}	2.7×10^{-7}	1.0
24	3.1×10^{-7}	3.7×10^{-7}	0.8

Nota. RMS es la raíz cuadrada media

D2.4.2. Resistencia del RE, R_n

La figura D67 compara los valores de velocidad de corrosión (en mm/año), obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) y del método de resistencia de RE (R_n). Los valores de V_{corr} obtenidos por R_n corresponden a la prueba 2.

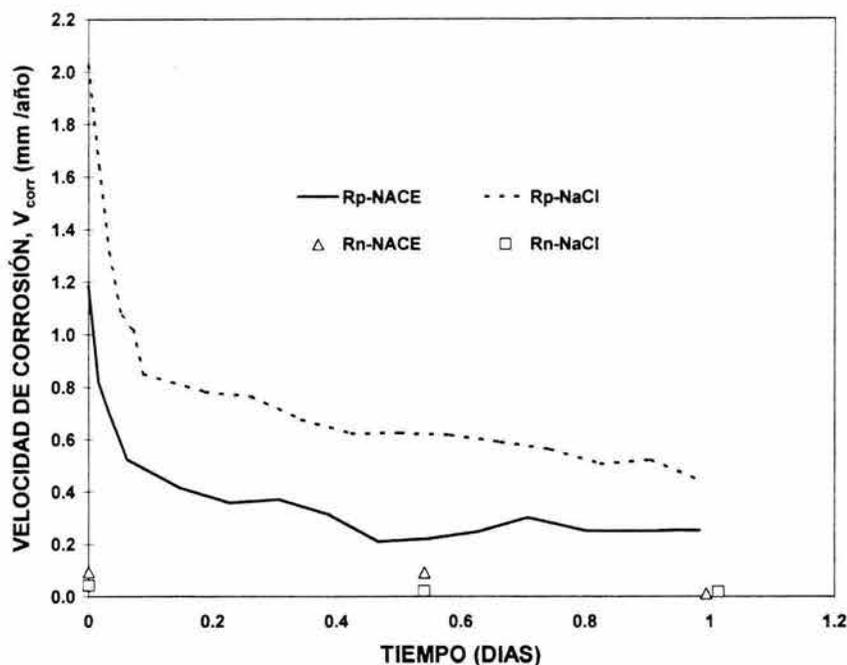


FIGURA D67. Prueba 2. Comparación de las V_{corr} obtenidas a partir de R_p y R_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmueras NACE y NaCl al 3.5% saturadas con H_2S a condiciones estáticas, $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4, $[H_2S]_{NACE}$: 850 ppm, pH_{NaCl} : 4.5, $[H_2S]_{NaCl}$: 1700 ppm.

D2.4.3. Impedancia del RE, Z_n

Los gráficos de Bode de las figuras D68 y D69 muestran la comparación entre los espectros de EIE y de Z_n .

La figura D68 corresponde a los espectros de EIE y Z_n obtenidos de la corrosión del acero inmerso en la salmuera NACE, mientras que la figura D69 presenta los espectros de EIE y Z_n en salmuera NaCl al 3.5%. Los datos experimentales de RE corresponden a la prueba 2.

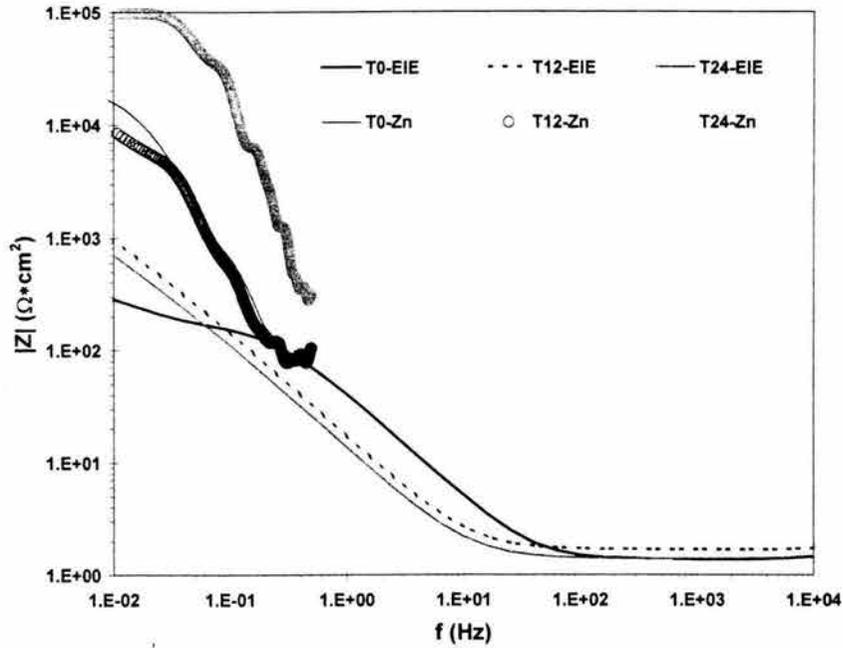


FIGURA D68. Prueba 2. Comparación de los espectros de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NACE saturada con H_2S , $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NACE} : 4.4 y 850 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

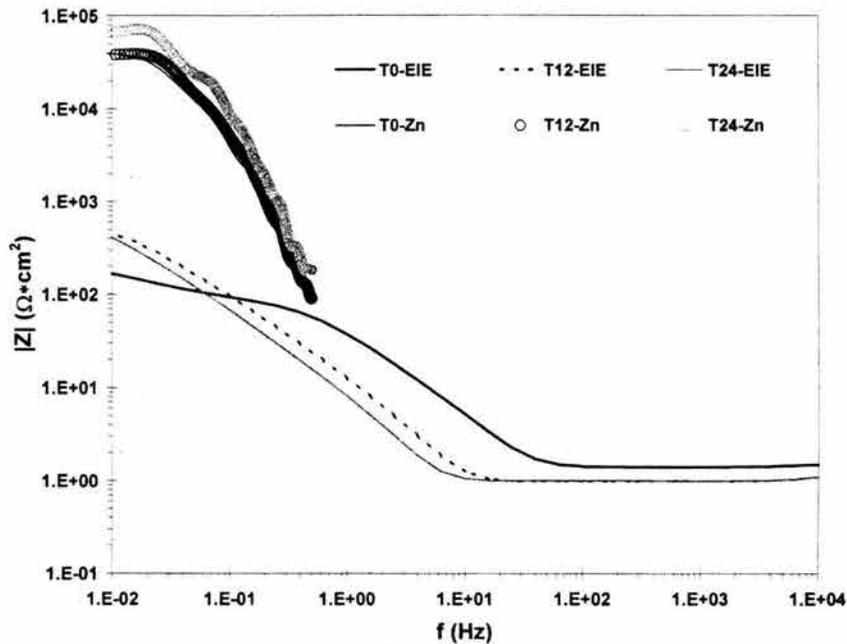


FIGURA D69. Prueba 2. Comparación de los espectros de EIE y Z_n , en función del tiempo de exposición de una muestra de acero API X52 inmerso en salmuera NaCl al 3.5% saturada con H_2S , $60^\circ C$, 0.7 bar, pH_{NaCl} : 4.5 y 1700 ppm de H_2S . T0 es el tiempo al inicio del experimento, T12 y T24 son los tiempos de exposición a las 12 y 24 hrs.

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
A^*	Área superficial	cm^2
A_{transf}	Velocidad promedio de transferencia	
A	Constante en el perfil universal de velocidad	adimensional
a	Constante en ecuación de Tafel	V
a	Actividad	mol/dm^3
B	Constante de Stern- Geary	V
B	Constante en el perfil universal de velocidad	adimensional
b	Pendiente de Tafel	V/década
b_a	Pendiente de Tafel anódica	V/década
b_c	Pendiente de Tafel catódica	V/década
C	Capacitancia	F
C_i	Concentración de la especie i	mol/m^3
$C_{b,i}$	Concentración de la especie i en el seno de la solución	mol/m^3
C_O	Concentración de la especie oxidada	mol/m^3
C_R	Concentración de la especie reducida	mol/m^3
C_{ss,Z^+}	Concentración del ion Z^+ en el seno de la solución	mol/m^3
C_{s,Z^+}	Concentración del ion Z^+ en la superficie de la solución	mol/m^3
C_{dc}	Capacitancia de la doble capa	F
C_{pel}	Capacitancia de la película	F
D_i	Coefficiente de difusión de la especie i	m^2/s
D_O	Coefficiente de difusión de la especie oxidada	m^2/s
D_R	Coefficiente de difusión de la especie reducida	m^2/s
D_{Z^+}	Coefficiente de difusión de la especie Z^+	
d_{ECR}	Diámetro del ECR	m
E	Potencial eléctrico	V
E_{corr}	Potencial de corrosión	V
E^0	Potencial estándar	V
$E_{MM}^{n^+}$	Potencial de equilibrio de una media celda	V
F	Constante de Faraday	C/mol
f_i	Coefficiente de fricción para una especie i en solución	adimensional

APÉNDICE E: LISTA DE SIMBOLOS

G	Energía libre de Gibbs	J/mol
H	Entalpía	
H ⁺	Ion hidrógeno	
[H ⁺]	Concentración del ion hidrógeno	mol/dm ³
[HS ⁻]	Concentración del ion bisulfuro ⁻	mol/dm ³
[H ₂ S] _{NACE}	Concentración de saturación de H ₂ S en salmuera NACE	ppm
[H ₂ S] _{NaCl}	Concentración de saturación de H ₂ S en salmuera NaCl	ppm
IL	Índice de localización	
I	Corriente eléctrica	A
I _{RMS}	Raíz cuadrada media de la corriente medida	A
i	Densidad de corriente	A/m ²
i ₀	Densidad de corriente de intercambio	A/m ²
i _a	Densidad de corriente anódica o de oxidación	A/m ²
i _c	Densidad de corriente catódica o de reducción	A/m ²
i _t [*]	Densidad de corriente total para una media celda	A/m ²
i _t	Densidad de corriente total en un sistema de corrosión	A/m ²
i _{a,Z}	Densidad de corriente anódica para la especie Z	A/m ²
i _{c,Z}	Densidad de corriente catódica para la especie Z	A/m ²
i _{aplic,a}	Densidad de corriente total aplicada para el proceso catódico	A/m ²
i _{aplic,c}	Densidad de corriente total aplicada para el proceso anódico	A/m ²
i _{corr}	Densidad de corriente de corrosión	A/m ²
i _{lim}	Densidad de corriente límite	A/m ²
i _{lim,i}	Densidad de corriente límite para una especie i	A/m ²
i _{lim teórica-H₂S}	Densidad de corriente límite de la reducción del H ₂ S, obtenida por la expresión de Eisenberg	A/m ²
i _{lim teórica-H⁺}	Densidad de corriente límite de la reducción del H ⁺ , obtenida por la expresión de Eisenberg	A/m ²
i _{c-promedio}	Densidad de corriente catódica promedio	A/m ²
k	Constante de la teoría de transferencia de momento de Prandtl	adimensional
k _i	Coefficiente de transferencia de masa de la especie i	m/s

APÉNDICE E: LISTA DE SIMBOLOS

k_{z+}	Coeficiente de transferencia de masa de la especie Z^+	m/s
k_d	Constante de disolución	mol/dm ³ bar
k_{a1}	Primera constante de acidez o de disociación	mol/dm ³
k_{a2}	Segunda constante de acidez o de disociación	mol/dm ³
l	Longitud	m
l	Longitud de Mezcla	m
l^2	Longitud de mezcla de Prandtl	M ²
M	Metal	
M^*	Peso molecular del metal	gr/mol
m	Masa del metal corroído	gr
M	Propiedad transferible (masa, momento o calor)	
\bar{M}	Valor medio de M	
n	Número de electrones intercambiados	
pH_{NACE}	pH de saturación de la salmuera NACE	
pH_{NaCl}	pH de saturación de la salmuera NaCl al 3.5%	
R	Resistencia	Ω
R^*	Constante universal de los gases	J/K mol
R_s	Resistencia de la solución	Ω/cm^2
R_{pel}	Resistencia de la película	Ω/cm^2
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga	Ω/cm^2
R_n	Resistencia del ruido electroquímico	Ω/cm^2
Re	Número de Reynolds	adimensional
Re_{crit}	Número de Reynolds crítico	adimensional
Sc_i	Número de Schmidt de la especie i	adimensional
Sh_i	Número de Sherwood de la especie i	adimensional
St	Número de Stanton	adimensional
t	Tiempo	s
T	Temperatura	°C
T	Temperatura absoluta	°K
u	Componente de la velocidad del flujo en dirección x	m/s
\bar{u}	Componente promedio de la velocidad del flujo en dirección x	m/s

APÉNDICE E: LISTA DE SIMBOLOS

u'	Componente de fluctuación de la velocidad del flujo en dirección x	m/s
V	Componente de la velocidad del flujo en dirección y	m/s
\bar{v}	Componente promedio de la velocidad del flujo en dirección y	m/s
v'	Componente de fluctuación de la velocidad del flujo en dirección y	m/s
\bar{v}'	Raíz cuadrada media del componente de la velocidad del flujo turbulento	m/s
V_{corr}	Velocidad de corrosión	mm/año
w	Componente de la velocidad del flujo en dirección z	m/s
\bar{w}	Componente promedio de la velocidad del flujo en dirección z	m/s
w'	Componente de fluctuación de la velocidad del flujo en dirección z	m/s
x	Constante de Von Kármán	adimensional
x	Constante empírica	adimensional
y	Constante empírica	adimensional
y	Distancia	m
y^*	Parámetro de distancia en el perfil universal de velocidad	adimensional
z	Número de electrones intercambiados	
Z	Especie electroactiva reducida en equilibrio con su correspondiente especie oxidada, Z^+	
Z_r	Impedancia real	Ω/cm^2
Z_i	Impedancia imaginaria	Ω/cm^2
$ Z $	Módulo de impedancia	Ω/cm^2

SÍMBOLOS GRIEGOS

SIMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
α	Coeficiente de simetría	adimensional
β_a	Coeficiente de Tafel anódico	V
β_c	Coeficiente de Tafel catódico	V
ΔG	Cambio en la energía libre	J/mol
δ	Espesor de la capa límite	m
ε	Viscosidad cinemática de Eddy	m ² /s
η^*	Sobrepotencial en una media celda	V
η	Sobrepotencial o polarización en un sistema de corrosión	V
η_{act}	Polarización por activación	V
η_{dif}	Polarización por difusión	V
η_{Res}	Polarización por resistencia	V
η_{comb}	Polarización combinada	V
η_a	Polarización anódica	V
η_c	Polarización catódica	V
λ_{H^+}	Conductividad molar del H ⁺	cm ² /mol
$\lambda_{H^+,25^\circ C}$	Conductividad molar del H ⁺ a 25°C	cm ² /mol
μ	Viscosidad	Kg/m s
ν	Viscosidad cinemática	m ² /s
θ	Angulo de fase	grados
ρ	Densidad	Kg/m ³
τ_{yx}	Esfuerzo de corte	N/m ²
τ_w	Esfuerzo de corte de la pared	N/m ²
u	Velocidad periférica	m/s
u^*	Parámetro de velocidad en el perfil universal de velocidad	adimensional
ω	Velocidad de rotación del ECR	rad/s
ψ_E	Densidad de potencia espectral del potencial	
ψ_I	Densidad de potencia espectral de la corriente	