

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EFFECTO DEL FLUJO EN LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DE
ACEROS GRADO API X65 Y X70, INMERSOS EN SOLUCIONES
SALINAS SATURADAS CON CO₂.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERIA QUÍMICA
(MATERIALES-CORROSIÓN)
P R E S E N T A:
JOSÉ HERNÁNDEZ ESPINOZA

ASESOR: Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS

MÉXICO D.F.

2004



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. JUAN MENDOZA FLOREZ
Vocal: Dr. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
Secretario: Dr. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ
1er. Suplente: Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA
2do. Suplente: Dr. RUBEN DURAN ROMERO

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SE DESARROLLO EN:

LABORATORIO DE CORROSIÓN, DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, MÉXICO D.F.



I.Q.M. José Hernández Espinoza
Sustentante



Dr. Juan Genescá Llongueras
Asesor

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional
NOMBRE: José Hernández Espinoza

FECHA: 17-11-04

FIRMA: 

PARA

ANGELA JIMENA

Y

SEBASTIAN

DEDICATORIAS

El camino de la vida es largo y, desde cierto punto de vista, se puede tornar complicado. Esto último puede ser fácilmente resuelto si tienes las armas necesarias para hacerle frente, una de estas armas es el amor y yo estoy bien armado.

Para la persona que me dio la vida y me la sigue dando día con día, mi madre: Maria de los Angeles Espinosa, si ella existe yo existo.

Para la persona que ha estado conmigo en todo esto y que al caer se levanta para ser mas fuerte, mi mujer: Carmen Palomera, no necesito verte para sentirte a mi lado..

Para las nuevas y más jóvenes personas que están ahí y no lo saben, mis sobrinos: Carlitos, Gabi, Paolita y Mary Carmen, si no existirán mis conexiones estarían apunto de romperse.

AGRADECIMIENTOS

Cuando emprendes un proyecto necesitas toda la ayuda (Física, Económica, Motivacional, etc.) que puedas encontrar y este no ha sido la excepción. Por lo anterior debo agradecer infinitamente a mi padre el Sr. Leonel Hernández, a mi hermano Leonel y su esposa Paola, a mi hermano Gabriel (quien inicialmente fue parte importante de este trabajo), a los mejores tíos que un ser humano puede tener: José Luis Morales, Mireya Hernández, Esther Espinosa, y por último a los excelentes hermanos de mi esposa: Ricardo Y Adolfo Palomera.

La vida no puede ser concebida sin amigos, afortunadamente para mi cuento con personas que más que amigos han sido parte de mi familia y son esenciales para hacer de esto un mejor lugar para vivir. Para Luz Maria que además de mi amiga ha sido mi gran compañera y juntos hemos trabajado arduamente en este proyecto, muchas gracias luchita. Para Cesar Pedraza, que bueno, no es mi amigo, es mi hermano y todo lo que diga sale sobrando, o no chicharin.

Dos personas han sido piedras angulares para la realización de este trabajo: Dr Juan Genesca Llongueras y el Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos. El Dr. Juan, además de ser mi maestro, mi asesor, mi tutor y por supuesto un excelente ser humano, es el responsable directo de mi gusto hacia la corrosión, tanto que en estos momentos no podría concebir mi existencia sin su enorme influencia. El Dr. Miguel Ángel, además de ser un excelente amigo y un gran apoyo en toda mi formación académica, es el culpable directo de haber realizado este posgrado, por lo cual viviré profundamente agradecido. Para ambos mi eterno agradecimiento y mi humilde admiración.

Muchas gracias a mi jurado por las valiosas críticas a este trabajo y el tiempo dedicado a su minuciosa revisión: Dr. Juan Mendoza, Dr. Jorge Uruchurtu, Dr. Francisco J. Vasquez, Dr. Rubén Duran y Dr. Pedro Roquero.

También quiero agradecer a todas las personas que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo; familiares, amigos, maestros, compañeros de posgrado y compañeros de trabajo. De manera especial quiero mencionar a: José Luis Morales y familia, Verónica Morales, Humberto Vergara, Guillermo Nieto, José Juan, Medardo, Alejandro, Ronny, Miguel, Verónica Hinojosa, Omar, Fausto, Guillermo Salas, Dr. Francisco Rodríguez. Dr. Enrique Martínez, Mtro. Carlos Rodríguez, Mtro. Antonio Huerta, Jorge, Roberto, Max, a los eternos Oscar y Emilio y un agradecimiento verdaderamente especial a la Maestra. Teresita Roberts.

Los errores de los hijos
son el fracaso de los padres

Lord of the Rings
J.R.R.T.

INDICE

INDICE	I
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
OBJETIVOS E HIPOTESIS	VI
SÍMBOLOS Y UNIDADES	VII
CAPITULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO 2	4
2. BASES TEÓRICAS	5
2.1 Corrosión	5
2.2 Termodinámica y Cinética	7
2.2.1 Termodinámica de la corrosión	7
2.2.2 Cinética de la corrosión	14
2.2.2.1 Polarización	15
2.2.2.1.1 Polarización Ohmica	15
2.2.2.1.2 Polarización por Activación	16
2.2.2.1.3 Polarización por Concentración	17
2.2.2.1.4 Polarización por Reacción Química	20
2.3 Técnicas Electroquímicas	21
2.3.1 Curvas de Polarización	22
2.3.2 Resistencia a la Polarización	26
2.4 Calculo de la Velocidad de Corrosión	28
2.5 Conceptos de Flujo de Fluidos	30
2.5.1 Viscosidad	31
2.5.2 Flujo Laminar y Turbulento	33
2.5.3 Criterio de Flujo	34
2.5.4 Capa Límite Hidrodinámica	37

2.6 Corrosión y Flujo Dinámico	40
2.6.1 Relaciones de Transferencia de Masa en sistemas que Fluyen	40
2.6.2 Sistemas Hidrodinámicos de Laboratorio	42
2.6.3 Electrodo de Cilindro Rotatorio	43
2.6.4 Relaciones de Transferencia de masa en el Electrodo de Cilindro Rotatorio	44
2.7 Corrosión de Aceros por Bióxido de Carbono (CO ₂)	46
2.7.1 Química del CO ₂ en agua	47
2.7.2 Mecanismos de Corrosión	51
2.7.2.1 Cinética Catódica	54
2.7.2.2 Cinética anódica	57
2.7.2.3 Películas, Productos de Corrosión	60
2.7.2.4 Breve Resumen de los Modelos desarrollados para la predicción de los Procesos de Corrosión en Aceros Inmersos en Soluciones con CO ₂	61
CAPITULO 3	68
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	69
3.1 Implementación del Sistema	69
3.2 Celda Electroquímica	70
3.2.1 Solución Electrolítica	71
3.2.2 Electrodo de Referencia	71
3.2.3 Contra Electrodo	71
3.2.4 Equipos de medición para pruebas electroquímicas	71
3.2.5 P C y Programas	71
3.2.6 Gas CO ₂	72
3.2.7 Electrodo de Cilindro Rotatorio	72
3.3 Procedimiento Experimental	73
3.3.1 Mediciones de R _p	74
3.3.2 Curvas de Polarización	74
CAPITULO 4	75
4. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	76
4.1 pH de Saturación	76
4.2 Potenciales de Corrosión	77
4.3 Comparación de Potenciales Entre Aceros X65 y X70	81
4.4 Curvas de Polarización	81

4.4.1 Comportamiento catódico	83
4.4.2 Comportamiento Anódico	87
4.5 Compensación por Caída Ohmica	92
4.6 Velocidades de Corrosión	95
4.7 Comparación Entre los Aceros X65 y X70	96
4.5 Observaciones de la Película Formada	101
CAPITULO 5	102
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	103
5.1 Comportamiento Catódico	104
5.2 Comportamiento Anódico	111
5.3 Posible Formación del Carbonato de Hierro	114
5.4 Velocidad de Corrosión	117
CAPITULO 6	121
6. CONCLUSIONES	122
CAPITULO 7	126
7. BIBLIOGRAFÍA	127
APÉNDICE 1	1-1 a 1-6
APÉNDICE 2	2-1 a 2-5
APÉNDICE 3	3-1 a 3-2
APÉNDICE 4	4-1 a 4-7

RESUMEN

En México, como en otros países, los problemas de corrosión, principalmente en aceros, por la presencia de CO_2 en el medio corrosivo, ha propiciado el desarrollo de amplias investigaciones. Este problema genera pérdidas económicas muy grandes para la industria, principalmente la del petróleo, debido al deterioro que sufren sus instalaciones y equipos.

Además del ambiente corrosivo, generado por el CO_2 , se presenta, en muchos sistemas, otra variable muy importante: el movimiento del medio corrosivo. Un flujo en movimiento produce, en la mayoría de los casos, daños más severos al equipo o instalación que lo contiene, que uno que está sin movimiento.

En este trabajo se realizó el estudio de los mecanismos que se encuentran presentes en la corrosión de aceros Grado API X65 y X70, inmersos en soluciones 3% en peso de NaCl saturadas con CO_2 a temperatura y presión ambientales de la ciudad de México. Para simular condiciones de flujo turbulento, se utilizó un Electrodo de Cilindro Rotatorio, ECR, a seis diferentes velocidades de Rotación; 0-5000 rpm.

Para definir los mecanismos buscados se realizaron pruebas electroquímicas de Resistencia a la polarización y Curvas de polarización.

Se encontró que la velocidad de corrosión de los aceros aumenta conforme la velocidad de rotación del ECR aumenta. Desde un punto de vista individual, los mecanismos anódicos y catódicos, del sistema, se ven influenciados de diferente forma por el flujo. El mecanismo catódico presenta influencia del flujo, presentándose un comportamiento de densidad de corriente límite, i_{lim} , la cual aumenta conforme aumenta el flujo. Se tiene además que la i_{lim} está compuesta por una i_{lim} difusiva ($i_{lim\ dif}$), dependiente del flujo, y otra i_{lim} ($i_{lim\ reacción}$) que no es dependiente del flujo, teniendo para la primera la reducción, en la superficie del electrodo, tanto del ión H^+ como de la molécula de H_2CO_3 y la segunda está dada por la reacción de hidratación del CO_2 a H_2CO_3 . El mecanismo anódico no presenta influencia del flujo y puede ser definido utilizando el mecanismo de Bockris-Drazik para la disolución de hierro.

ABSTRACT

In Mexico, like in other countries, the problems of corrosion, mainly in steels, for the presence of CO₂ in the corrosive environment, it has propitiated the development of wide investigations. This problem generates lost economic very big for the industry, mainly that of the petroleum, for the deterioration that suffer its facilities and teams.

Besides the corrosive atmosphere, generated by the CO₂, it is presented, in many systems, another very important variable: the movement of the corrosive environment. A flow in movement takes place, in most of the cases, damages but severe to the team or installation that it contains it that one that this without movement.

In this work one carries out the study of the mechanisms that they are present in the corrosion of steels Grade API X65 and X70, inmersos in 3%wt NaCl solutions saturated with CO₂ to temperature and pressure of the city of Mexico. To simulate conditions of turbulent flow, an Rotating Cylinder Electrode, RCE, was used to six different rates of Rotation; 0-5000 rpm.

To define the looked for mechanisms were carried out electrochemical technique of Polarization Resistance and Polarization Curves.

It was found that the corrosion rate of the steels increases as the rotation rate of the ECR increases. From a particular point of view, the mechanisms anódicos and cathodic, of the system, they are influenced in a different way by the flow. The cathodic mechanism presents influence of the flow, being presented a behavior of density of current limit, i_{lim} , which increases as the flow increases. One also has that the i_{lim} is composed by an i_{lim} diffuse ($i_{lim\ dif}$), dependent of the flow, and another i_{lim} ($i_{lim\ reacción}$) that it is not dependent of the flow, having for the first one the reduction, in the surface of the electrode, so much of the ion H⁺ as of the molecule of H₂CO₃, and the second is given by the hydrate reaction from the CO₂ to H₂CO₃. The mechanism anódico doesn't present influence of the flow and it can be defined using the mechanism of Bockris-Drazik for the iron dissolution.

OBJETIVOS

Los objetivos planteados en este trabajo de tesis son los siguientes:

- Mediante la técnicas electroquímicas: Curvas de polarización y Resistencia a la Polarización, determinar el tipo de polarización que se presenta, por el efecto del flujo y química de la solución, en la cinética catódica y anódica de aceros API X65 y X70 inmersos en soluciones acuosas de NaCl saturadas con CO₂ y así poder definir el o los mecanismos que controlan el proceso de corrosión.
- Establecer si se presentan diferencias la velocidad de corrosión de aceros grado API X65 y X70 y como esta velocidad se ve afectada por el flujo del medio corrosivo cuando los aceros están inmersos en soluciones acuosas de NaCl saturadas con CO₂

HIPÓTESIS:

El CO₂, en contacto con H₂O, forma una solución ácida de H₂CO₃ el cual se puede disociar en especies tales como: H⁺, HCO₃³⁻ y CO₃²⁻, esta disociación no es completa por lo que algunas moléculas de H₂CO₃ estarán presentes en la solución. La velocidad a la que se lleven acabo los procesos electroquímicos, químicos y de transporte de las especies mencionadas, desde y hacia la superficie de un electrodo de acero, inmerso en una solución como la anterior, definirán la velocidad del proceso de corrosión del electrodo. Si el transporte de las especies se ve influenciado por la velocidad con la que se mueve la solución, entonces esta velocidad también influirá en el proceso de corrosión de un electrodo inmerso en la solución.

LISTA DE SÍMBOLOS Y UNIDADES

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
a	Constante geométrica	-----
a _{productos}	Actividad de productos en una reacción	mol/m ³
a _{reactivos}	Actividad de reactivos en una reacción	mol/m ³
A	Ampers	C/s
A ^I	Área	m ² , cm ²
b	Pendiente de Tafel	mV, V
b _a	Pendiente anódica	mV, V
b _c	Pendiente catódica	mV, V
B	Constante	Volts
C	Coulombs	C
C _A	Concentración de una especie A	mol/m ³
C _A ^{ss}	Concentración de una especie A en el seno de la solución	mol/m ³
C _A ^{se}	Concentración de una especie A en la superficie del electrodo	mol/m ³
CO ₂	Dióxido de carbono	-----
CO ₃ ²⁻	Ion carbonato	-----
d _{ECR}	Diametro del ECR	m
D _A	Coefficiente de difusión para una especie A	m ² /s
D _{H⁺}	Coefficiente de difusión para H ⁺	m ² /s
D _{H₂CO₃}	Coefficiente de difusión para H ₂ CO ₃	m ² /s
E	Potencial Eléctrico	Volts
E ⁰	Potencial Eléctrico a condiciones estandar	Volts
ECR	Electrodo de Cilindro Rotatorio	
E _{corr}	Potencial de Corrosión	Volts
E _d	Potencial Eléctrico para el lado derecho de una celda electroquímica	Volts
E _i	Potencial Eléctrico para el lado izquierdo de una celda electroquímica	Volts
E _{Fe/FeCO₃}	Potencial Eléctrico para el equilibrio Fe/FeCO ₃	Volts
E _{H⁺/H₂}	Potencial Eléctrico para el equilibrio H ⁺ /H ₂	Volts

$E_{Zn/Zn^{2+}}$	Potencial Eléctrico para el equilibrio Zn/Zn^{2+}	Volts
f	Factor de fricción	-----
F	Constante de Faraday	96500 C/eq
\bar{F}	Fuerza	Kg Fuerza
F_{μ}	Fuerza Viscosa	Kg Fuerza
Fe^{2+}	Catión metálico de Hierro	-----
Fe_3C	Carburo de Hierro	-----
$FeCO_3$	Carbonato de Hierro	-----
Fe_2O_3, Fe_3O_4	Óxidos de Hierro	-----
H^+	Protón	-----
H_{ads}	Protón adsorbido	
HCO_3^-	Ion Bicarbonato	-----
H_2	Molécula de Hidrogeno	-----
H_2CO_3	Ácido Carbónico	-----
i	Densidad de flujo de corriente	A/m^2
i_a	Densidad de corriente anódica	A/m^2
i_c	Densidad de corriente catódica	A/m^2
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	A/m^2
i_{lim}	Densidad de corriente de limite	A/m^2
$i_{lim\ dif}$	Densidad de corriente de limite por difusión	A/m^2
$i_{lim\ reaccion}$	Densidad de corriente de limite por reacción química	A/m^2
(H_2CO_3)		
i_{net}	Densidad de corriente neta	A/m^2
i_0	Densidad de corriente de intercambio	A/m^2
I	corriente	Ampers
J_A	Flujo de difusión para una especie A	mol/m^2s
k_i o k_A	Coefficiente de transporte de masa	m/s
k_b y k_f	Constantes de velocidad de reacción	1/s
$k_1, k_2, k_3, k_4,$ $k_5, k_6, k_7.$	Constantes de velocidad de reacción	1/s
K	Constante de equilibrio	-----
K_1	Constante de equilibrio primera disociación del H_2CO_3	-----

K ₂	Constante de equilibrio segunda disociación del H ₂ CO ₃	-----
K _{dis}	Constante de disolución del CO ₂ (g)	mol/litro bar
K _{Hid}	Constante de hidratación del CO ₂ (aq)	-----
<i>l</i>	longitud	m
M	Átomo metálico	-----
M ⁿ⁺	Ion metálico	-----
ne ⁻	Numero de electrones intercambiados	-----
O	Especie química en solución	
pH	Concentraciones de iones H ⁺	mol/m ³
P _{CO2}	Presión de CO ₂	bar
P.M.	Peso molecular	g/mol
Pt	Platino	-----
Q	Coefficiente de actividades	-----
rpm	Revoluciones por minuto	-----
R	Especie química en solución	-----
R	Constante Universal de los gases	J/K mol
Re	Numero d Reynolds	Adimensional
R _Ω	Resistencia de la solución	Ohms
Sc	Numero de Schmitd	Adimensional
Sh	Numero de Sherwood	Adimensional
T	Temperatura	⁰ C, ⁰ K
<i>u</i>	Velocidad	m/s
<i>u</i> _{ECR}	Velocidad de rotación del ECR	rpm, m/s
<i>v</i> _{corr}	Velocidad de corrosión	mm/año
V	Volts	-----
W	Trabajo sobre un sistema	Joules
W _e	Trabajo eléctrico	Joules

γ	Especie química en solución	-----
Zn	Zinc metálico	-----
SÍMBOLOS GRIEGOS		
α	Proporcionalidad	-----
β	Coefficiente de simetría	-----
δ	Capa de difusión	m
δ^l	Capa limite hidrodinámica	m
ζ	Esfuerzo de corte	N/m ²
ζ_w	Esfuerzo de corte en la pared	N/m ²
η	Sobrepotencial	Volts
η_a	Sobrepotencial anódico	Volts
η_c	Sobrepotencial catódico	Volts
η_Ω	Sobrepotencial por resistencia Ohmica	Volts
μ	Viscosidad	Kg/m s
μ	Potencial químico para una especie	J/mol
ν	Viscosidad cinemática	m ² /s
ρ	Densidad	Kg/m ³
ΔG	Energía libre de Gibbs	J/mol

CAPITULO

1

1 INTRODUCCION

Los metales han sido de gran utilidad para la evolución del hombre. Metales como el Hierro, Cobre, Plata y Oro han tenido un peso específico muy grande para el desarrollo de la sociedad. En la actualidad es casi imposible concebir una sociedad funcional sin el uso de los metales. Además de los metales, como los citados anteriormente, se encuentran otros materiales llamados aleaciones. Las aleaciones son compuestos en donde al menos uno de sus elementos, por lo general la base del compuesto, es un metal. De estas aleaciones la más utilizada e "importante" es el acero.

El acero es una aleación con dos elementos básicos; el Hierro y , en menor proporción, el Carbono. El acero ha sido ampliamente utilizado, desde piezas tan sencillas como una grapa de escritorio, hasta la estructura base de grandes construcciones, como puentes y edificios, pasando por sistemas de transporte de materiales; como los ductos utilizados en la industria del petróleo.

una vez que los metales han sido obtenidos (en la mayoría de los casos, de un mineral) y se ven expuestos a medios ambientes específicos, empiezan a regresar a su estado original en forma de compuesto, a esto último es lo que se puede llamar corrosión.

Uno de estos ambientes, arriba mencionados, son los que contienen CO_2 . El CO_2 o Bióxido de Carbono, es un gas que se encuentra presente en muchos procesos industriales (como en los referentes al petróleo). El CO_2 al estar en contacto con el agua se disuelve rápidamente formando ácido carbónico, H_2CO_3 , por lo que las soluciones que contienen CO_2 presentan un carácter ácido y bajos valores de pH.

En los procesos donde se manejan transporte de materiales el movimiento que presentan es una variable importante a considerar en el comportamiento del proceso. En ambientes con movimiento los materiales llegan a sufrir daños más severos que los materiales que están en un ambiente sin movimiento.

Por lo mencionado arriba, los materiales, principalmente acero, que se encuentran inmersos en soluciones dinámicas (con movimiento) que contienen CO_2 sufren importantes daños por corrosión, generando estos a su vez grandes costos para protección y mantenimiento de instalaciones y equipos.

Esta situación ha generado que se desarrollen programas de investigación con la finalidad de entender todos los procesos que se encuentran involucrados en la corrosión de aceros por CO_2 tanto en ambientes estáticos como en ambientes dinámicos. Los programas de investigación implementados han arrojado resultados que ayudan a tener una idea de los mecanismos de corrosión presentes en el sistema, pero aun falta mucho por desarrollar, ya que este tipo de corrosión es muy complejo, pues además de las variables mencionadas (Química del CO_2 en agua y Movimiento del sistema) se encuentran presentes otras variables importantes: Temperatura, Presión, Composición química del sistema, Aspectos metalúrgicos de los materiales, etc. Dentro de los programas de investigación un área muy importante es la simulación de los procesos, con estas simulaciones se pretende predecir la corrosión que sufren los materiales. Estas simulaciones son cada vez más completas ya que han ido involucrando cada vez más variables y así los resultados obtenidos son más útiles para atacar situaciones reales.

En México el problema de corrosión por CO₂ en las instalaciones de la industria del petróleo no es nuevo y genera grandes pérdidas económicas. Es por lo anterior que la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del departamento de ingeniería metalúrgica y su área de corrosión², ha comenzado un programa de investigación para generar conocimiento que ayude a la solución de estos problemas y minimizar las pérdidas causadas por la corrosión que sufren los materiales (aceros) por el efecto del CO₂ y del flujo, principalmente en ductos de transportación como los usados en PEMEX (Petróleos Mexicanos).

Por todo lo anterior, en este trabajo se pretende estudiar los mecanismos presentes en la corrosión de aceros al carbón inmersos en soluciones salinas saturadas de CO₂ bajo condiciones de flujo turbulento, así como también implementar una base de estudio para el área de Corrosión, del departamento de ingeniería Metalurgia, UNAM, con la finalidad de crear, en un futuro inmediato, un programa de investigación bien estructurado del tema en cuestión.

CAPITULO

2

2 BASES TEORICAS

2.1 CORROSION

La forma mas común del deterioro de los metales es la corrosión. La corrosión es un proceso electroquímico, en el cual se lleva a cabo transformación de energía para regresar un metal a un estado de compuesto estable, este compuesto es aquel donde originalmente el metal se encontraba presente, para esto es necesario la presencia de un cátodo, un ánodo, un contacto eléctrico y una solución electrolítica que permitirán la conducción eléctrica y la conducción iónica, al existir una diferencia de potencial* entre el ánodo y el cátodo se forma una celda electrolítica de corrosión como se ilustra en la figura 2.1³.

Excepto algunos metales nobles, todos los metales están expuestos al deterioro provocado por la corrosión. El hierro tiende a regresar a su estado original de Oxido de Hierro, otros metales regresan a sulfuros, óxidos o carbonatos. Los edificios, barcos, maquinas y en general todas las herramientas útiles para el hombre fabricados con metales están expuestos al ataque del medio ambiente y por lo tanto a corroerse. Con frecuencia la corrosión los vuelve inservibles y se deben desechar. Por todo lo anterior es necesario conocer los principios de la corrosión de los metales para poder utilizar las medidas preventivas correctas.

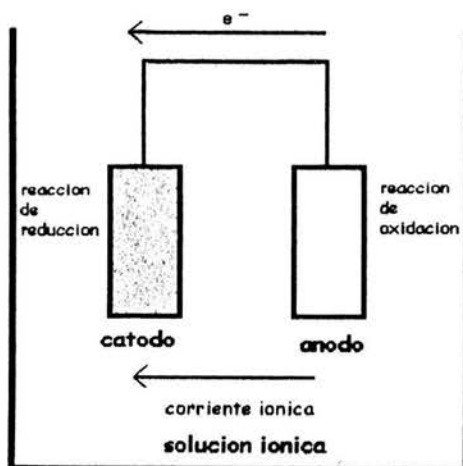


Figura 2.1. Celda electroquímica

*Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial en los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado, cuando un Coulomb (6.24×10^{12} electrones) de electricidad se mueve de un punto a otro.

El ánodo se refiere a la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar una reacción de oxidación.

El cátodo se refiere a la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar una reacción de reducción.

Algunas de las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes.

Ánodo:

Reacción de Oxidación

Ecuación 1



M = Átomo Metálico

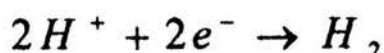
Mⁿ⁺ = Ion Metálico

ne⁻ = Numero de electrones intercambiados

Cátodo:

Reacción de Reducción

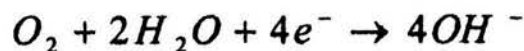
Medio ácido.



Ecuación 2

Reacción de Reducción

Medio neutro y alcalino.



Ecuación 3

Observando las reacciones anteriores se puede decir que en una reacción de oxidación el metal M pierde electrones y pasa a un estado de menor oxidación y en la reacción de reducción un ion metálico Mⁿ⁺ gana electrones y pasa a un estado reducido. Además del cátodo y del ánodo (electrodos), para completar una celda electroquímica, es necesario la presencia de un medio conductor iónico y de un conductor eléctrico, figura 2.1.

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo a diferentes criterios. Por la morfología de ataque: Ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc. Por el medio atacante: corrosión por ácidos. Corrosión aerobia, atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan el deterioro del metal: corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, corrosión por cavitación, etc. Por los mecanismos de

reacción: oxidación directa, la cual se refiere al ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores, a temperaturas que impiden la condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica y corrosión electroquímica, la cual se refiere a la corrosión atmosférica en aire húmedo, a la producida en suelos o a la provocada por medios electrolíticos.

2.2 TERMODINAMICA Y CINÉTICA

Para poder entender los fenómenos de corrosión, se deben tomar en cuenta aspectos termodinámicos y cinéticos⁴⁻⁷, los primeros nos dirán si el proceso se llevara acabo y gracias a los segundos sabremos la velocidad a la que ocurrirán.

2.2.1 TERMODINAMICA DE LA CORROSION

A la energía presente en un sistema, la cual es utilizada para llevar acabo un proceso, se le conoce como ENERGIA LIBRE (ΔG) y esta puede tener tres casos generales

- Cuando el valor de ΔG es menor que cero, decimos que el proceso (corrosión en este caso) se llevara acabo de manera espontánea.
- Cuando el valor de ΔG es mayor que cero, decimos que el proceso no se llevara acabo.
- Si el valor de ΔG es cero decimos que el sistema esta en equilibrio.

Si se tiene la reacción de oxidación, mostrada anteriormente, donde M es un metal, m^{n+} es el ión formado y ne^- es el numero de electrones involucrados, y se desea saber si esta reacción ocurrirá, se deben conocer los cambios energéticos presentes

Ecuación 4
$$\Delta G = \sum n_f u_f - \sum n_u u_u$$

donde:

$$\sum n_{if} \mu_{if} = \text{Suma de los potenciales químicos del compuesto } i \text{ en su estado final}$$

$$\sum n_{iu} \mu_{iu} = \text{Suma de los potenciales químicos del compuesto } i \text{ en su estado inicial}$$

Si la reacción ocurre espontáneamente ΔG es negativo.

Si

Ecuación 5
$$-\Delta G = \Delta W$$

y en este caso

Ecuación 6
$$-\Delta G = \Delta W_e$$

ΔW trabajo sobre un sistema y ΔW_e es el trabajo eléctrico que existe al haber transporte de cargas generadas por la diferencia de potencial del sistema y se define como: la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existe entre los electrodos (cátodo y ánodo), se tiene entonces

Ecuación 7
$$\Delta W = nFE$$

Donde:

- n = Numero de electrones involucrados en la reacción
- F = Constante de Faraday (96500C)
- E = Potencial

Por lo que de las ecuaciones 6 y 7 se tiene

Ecuación 8
$$-\Delta G = nFE$$

La ecuación 8 indica, que el cambio de energía libre de reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial electroquímico generado en el sistema (celda electroquímica).

Una celda electroquímica tiene dos electrodos, si la celda es reversible se establece un equilibrio electroquímico en cada uno de los electrodos, si se conocen los potenciales químicos de las especies que toman parte en el equilibrio, se puede conocer el potencial de cada uno de los electrodos, teniendo estos potenciales se puede conocer la diferencia de potencial entre estos dos electrodos. Ahora bien, al hacer el análisis de una celda electroquímica, con dos electrodos, se puede imaginar que se construye de tal modo que un electrodo se pone a la derecha del observador y el otro a la izquierda, como se muestra en la figura 2.2, se dice entonces que la fuerza electromotriz (fem) de la celda estará dada por

Ecuación 9
$$E = E_d^o - E_i^o$$

con

- E_d^o = Potencial estandar del electrodo del lado derecho
- E_i^o = Potencial estandar del electrodo del lado izquierdo

La anterior es una definición arbitraria ya que bien se pudo colocar la celda de forma diferente y entonces E sería negativo, mientras se conserva la posición, de las semiceldas, en todo el análisis lo anterior no será mayor problema. Ahora bien, si la celda considerada esta formada por un electrodo de zinc-ion de zinc y un electrodo hidrógeno figura 2.2, se puede colocar al electrodo de zinc del lado derecho y por lo tanto la fem de la celda estará dada por

$$\text{Ecuación 10} \quad E = E_{Zn, Zn^{2+}}^{\circ} - E_{H^+, H^2}^{\circ}$$

la celda se puede simbolizar de la forma:



donde la línea vertical sencilla esta simbolizando el limite entre las dos fases y la línea vertical doble esta simbolizando la unión entre los dos sistemas electroquímicos también llamados semiceldas.

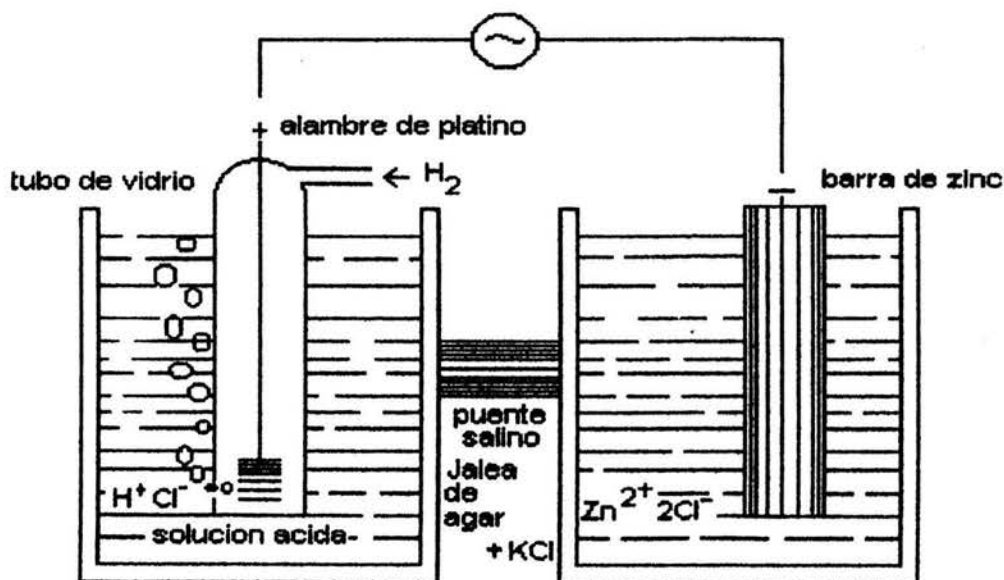
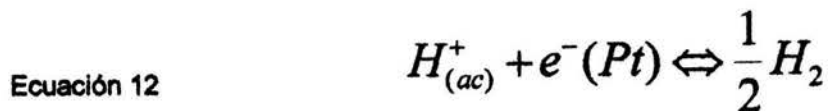


Figura 2.2 celda electroquímica Zinc Hidrógeno

Por otro lado, el electrodo de hidrógeno el cual se encuentra presente en el lado izquierdo de la figura 2.2, esta compuesto por un alambre de platino dentro de un tubo de vidrio y por el cual se hace pasar hidrógeno gaseoso, el alambre de hidrógeno esta en contacto con una solución ácida, en la superficie del electrodo (alambre de platino) se establece el siguiente equilibrio



cuando la fugacidad del gas hidrógeno vale 1 y la actividad del ion en la solución es la unidad, el electrodo se encuentra en un estado estándar y el potencial E de la ecuación 12 será el potencial estándar de la reducción del H^+ , $E^\circ_{H^+, H_2}$, así el valor del potencial químico será cero, se tiene

Ecuación 13

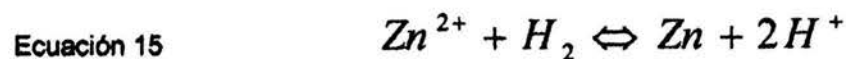
$$E^\circ_{H^+, H_2} = 0$$

entonces para la ecuación 10 se tiene que

Ecuación 14

$$E = E^\circ_{Zn, Zn^{2+}}$$

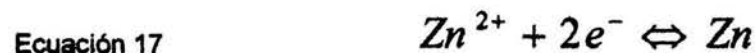
y la reacción de la celda será



Dado que el electrodo de hidrógeno se encuentra en estado estándar, ha recibido el nombre de electrodo estándar de hidrógeno (EEH) y la reacción de equilibrio que se lleva a cabo en él es



combinando las ecuaciones 15 y 16, y considerando que por convención todas las especies de la ecuación 16 tienen energía libre de cero, se tiene



que es una forma simple de la ecuación 15, como la fem de esta celda solo depende de las energías libres del zinc y del ión zinc, es denominada fem de una semicelda.

No se debe olvidar que si se hubiera colocado el electrodo de hidrógeno del lado derecho, entonces se tendría

Ecuación 18



y la fem de la celda sería

Ecuación 19

$$E = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}}^{\circ} = -E$$

En la tabla 1 se presentan algunos valores de E° para reacciones de semiceldas en estado estándar a 25° C

Ahora bien, no se debe de olvidar que este potencial medido es el potencial estándar de la reacción, si se desea conocer el potencial de la reacción bajo otras condiciones, por ejemplo cambio de temperatura y concentración, se debe recurrir al siguiente análisis:

si

Ecuación 19

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Con R = Constante universal de los gases

Con ΔG° = Energía libre a condiciones estandar de presión y temperatura.

REACCION EN EQUILIBRIO	E° (ENH) V
$\text{Au}^{1+} + 1e = \text{Au}$	+1.83
$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.662

TABLA 1. Potenciales de electrodo estándar (25 °C)

Con

Ecuación 20

$$Q = \frac{a_{\text{productos}}}{a_{\text{reactivos}}}$$

$a_{\text{productos}}$ = Actividad de productos en una reacción

$a_{\text{reactivos}}$ = Actividad de reactivos en una reacción

Combinando la ecuaciones 19 y 20

Ecuación 21
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{productos}}}{a_{\text{reactivos}}} \right)$$

De la ecuación 8

Ecuación 22
$$-\Delta G^0 = nFE^0$$

Con E^0 = Potencial estandar

Si se sustituyen las ecuaciones 8 y 22 en la ecuación 19

Ecuación 23
$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

La ecuación 23 se puede escribir de la forma

Ecuación 24
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

la ecuación 24 indica el valor del potencial de reacciones electroquímicas a diferentes temperaturas y concentración de iones metálicos presentes.

Si se considera $T = 298 \text{ K}$, la ecuación 24 puede ser escrita como:

Ecuación 25
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log Q$$

a la ecuación 25 se le conoce como la ecuación de Nernst^{8,9}.

Ahora bien, en el desarrollo para llegar a la ecuación 25 no se han considerado algunos casos que están presentes en los procesos de corrosión: películas de oxido, acidez del medio y en general la mayoría de los equilibrios entre un metal y el agua. Una herramienta que ofrece una representación grafica de lo arriba mencionado es el diagrama E vs pH. Este diagrama es una representación grafica de la estabilidad de los iones metálicos, óxidos y otras especies en solución. Las líneas mostradas en la figura 2.2 muestran el valor del potencial de equilibrio entre dos especies en función del pH del medio, la ecuación 17 es utilizada para la realización de estos diagramas los cuales son conocidos como "Diagramas de Pourbaix", ya que fue el belga Marcel Pourbaix el que los desarrollo^{7,10}.

En la figura 2.3 se aprecian tres regiones básicas, las cuales, y tomando en cuenta su conducta corrosiva pueden ser nombradas como^{7,10}:

ZONA DE INMUNIDAD EL METAL SE ENCUENTRA PRESERVADO (Fe)

ZONA DE PASIVIDAD EL METAL POSEE PELÍCULAS PROTECTORAS SOBRE SU SUPERFICIE (Fe: CO₃, Fe₂O₃, etc.)

ZONA DE CORROSION EL METAL SE DISUELVE COMPLETAMENTE (Fe²⁺, Fe³⁺)

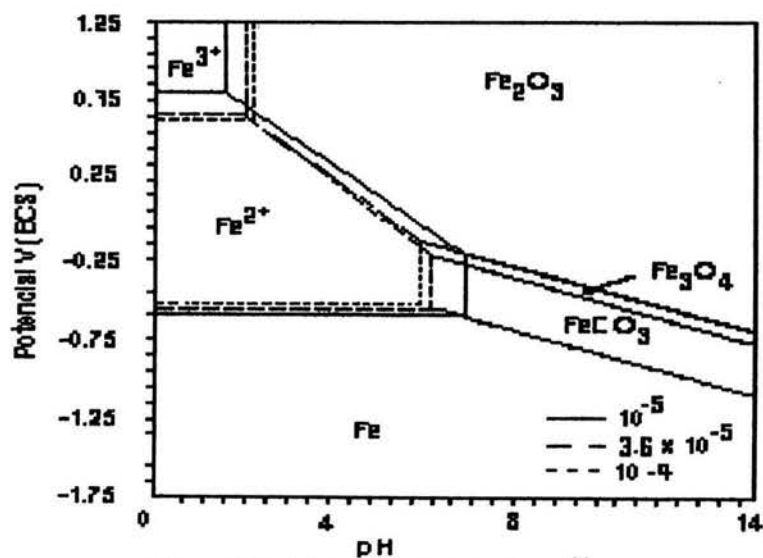


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix¹¹

Los elementos presentados en esta sección: Potencial de semicelda, Ecuación de Nerst y Diagramas de Pourbaix, ofrecen una idea de la tendencia de los procesos ha ocurrir o no ocurrir, involucrando cambios energéticos, pero no dicen nada de que tan rápido se llevaran acabo.

2.2.2 CINETICA DE LA CORROSION

La cinética predice la velocidad a la cual el metal se va a corroer. La cinética ayuda a saber la cantidad de metal que se disuelve en un medio dado por unidad de tiempo cuando este se encuentre desplazado de su estado de equilibrio^{4,5}.

Para entender los conceptos de corrosión, primero se presenta a un metal en equilibrio con sus propios iones metálicos.



La reacción presentada en la ecuación 26 representa un equilibrio dinámico entre el metal M y sus propios iones M^{n+} , es decir, la velocidad a la que se esta llevando el proceso de oxidación es igual a la velocidad del proceso de reducción.

La ecuación 26 se puede ver de la forma



Las velocidades de las dos reacciones, velocidad de la ecuación 27, v_a y la velocidad de la ecuación 28, v_c en el equilibrio, son iguales y ocurren de manera simultanea, por lo que se considera que en el equilibrio no existe flujo neto de electrones ni existe reacción química, la corriente involucrada en este proceso se puede dar como

Ecuación 29
$$v_c = v_a = \frac{i_o}{nF}$$

Donde i_o es la densidad de corriente de intercambio que es igual al flujo de electrones generados en la ecuación 27, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la ecuación 28

Ecuación 30

$$i_o = i_c = i_a$$

i_a = densidad de corriente en sentido anódico

i_c = densidad de corriente en sentido catódico

Debido a que la velocidad de una reacción electroquímica depende de la extensión de la interfase, conviene considerarla por unidad de área, por lo tanto, y dada la ecuación 29, cuando se refiere a la corriente presente en un sistema electroquímico se está hablando de densidad de corriente.

2.2.2.1 POLARIZACION

Si a un sistema electroquímico se le desvía de su condición de equilibrio mediante el paso de una corriente, su potencial de equilibrio, $E_{Equilibrio}$, se desplazara y la velocidad a la que ocurren las reacciones de oxidación (Ecuación 27) y de reducción (Ecuación 28) ya no serán iguales, produciéndose entonces un flujo neto de electrones, y a su vez produciendo un nuevo potencial en el sistema electroquímico. A esta desviación de la condición de equilibrio se le conoce como **POLARIZACIÓN**, que no es otra cosa que el desplazamiento del potencial de equilibrio hacia otro por medio de un flujo de corriente. A este cambio de potencial se le conoce como **SOBREPOTENCIAL**, η , y se define como:

Ecuación 31

$$\eta = E_{Aplicado} - E_{Equilibrio}$$

Este sobrepotencial puede ser considerado como una suma de términos asociados con los diferentes procesos que se llevan a cabo¹²: sobrepotencial por transporte de masa (Polarización por concentración), sobrepotencial por transferencia de carga (Polarización por activación), sobrepotencial asociado a una reacción química precedente (Polarización por reacción química). En muchas ocasiones la resistencia que presenta la solución electrolítica (conductor iónico) también aparece como sobrepotencial (Polarización Ohmica) el cual está dado por la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia (Como el EEH) y el potencial del electrodo, normalmente este sobrepotencial no es considerado como una polarización en sí pues no está relacionado con las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos.

2.2.2.1.1 POLARIZACIÓN OHMICA

La polarización Ohmica es la polarización debida a la resistencia Ohmica de la solución electrolítica. Si se considera una celda como la presentada en la figura 2.4, con el electrodo de trabajo y el de referencia iguales, ambos con una área a y la distancia entre ambos igual a l , se dice que, si el electrolito presenta una conductividad K , la resistencia Ohmica de la solución, R_{Ω} ¹³, será

Ecuación 32

$$R_{\Omega} = \frac{l}{ka}$$

Si circula una corriente I por la celda, el sobrepotencial Ohmico, η_{Ω} , será

Ecuación 33

$$\eta_{\Omega} = IR_{\Omega} = \frac{Il}{ka}$$

Dado que la resistencia de la solución depende de la longitud entre los electrodos, prácticamente será imposible eliminar la contribución Ohmica al sobrepotencial total.

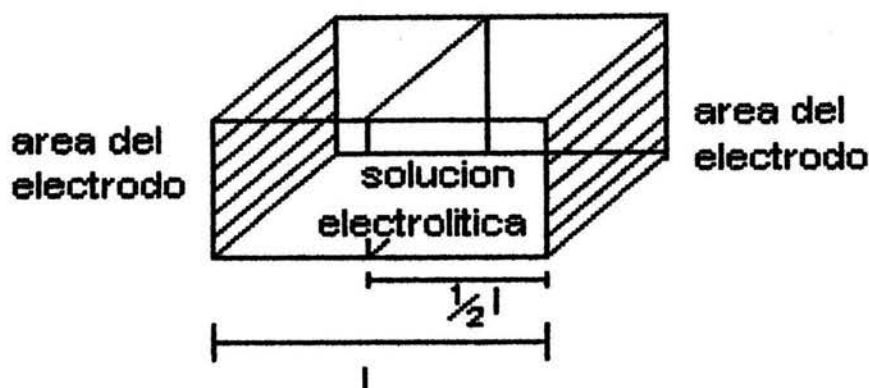


Figura 2.4 Celda para considerar el sobrepotencial Ohmico.

2.2.2.1.2 POLARIZACION POR ACTIVACION

La polarización por activación se refiere al proceso electroquímico el cual es controlado por la reacción dada en la interfase metal-electrolito, esto se puede ilustrar por medio de la figura 2.5⁶.

En la figura 2.5 se considera la evolución del hidrógeno en un metal. Una vez presente la especie H^+ es adsorbida en la superficie metálica, después habrá una transferencia de electrones y la subsiguiente reducción de la especie, H , para después una combinación de los átomos y la formación de la molécula H_2 .

Como se mencionó arriba es necesario que la especie H^+ esté cerca de la superficie del metal, por lo que las velocidades de transporte deben ser relativamente altas respecto a las de transferencia de carga. Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido, la concentración de las especies activas (reaccionantes) será la misma en la superficie del electrodo y en el seno de la solución. Para procesos controlados por transferencia de carga se tiene una expresión que relaciona la corriente con el potencial, esta expresión fue propuesta por Butler y Volmer¹⁴.

Ecuación 34
$$i = i_{net} = i_o \left[\exp\left(\frac{(1 - \beta)\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(-\beta)\eta F}{RT}\right) \right]$$

$i = |$ = Densidad de corriente

i_{net} = Densidad de corriente neta

β = Coeficiente de simetría (para procesos de corrosión toma valores de ~ 0.5)

T = Temperatura absoluta

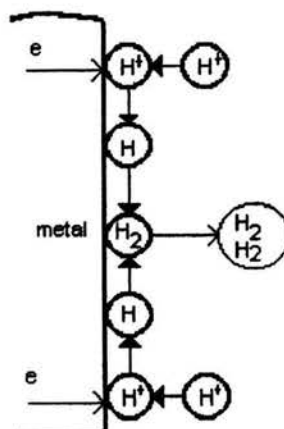


Figura 2.5. Reacción de Reducción de Hidrógeno.

2.2.2.1.3 POLARIZACION POR CONCENTRACION

La figura 2.6⁶ ilustra el fenómeno de polarización por concentración, en la figura se presenta otra vez la reacción de evolución de hidrógeno. Cuando se tiene una velocidad de reducción lenta, la concentración de la especie H^+ cerca de la superficie del electrodo es uniforme, Fig. 2.6a. Cuando la velocidad de reducción es alta la cantidad de iones en la región del electrodo disminuye, Fig. 2.6b, entonces, cuando los iones (especies que reaccionan) escasean, la etapa de control de la cinética de la reacción estará generalmente limitada por los procesos de transporte de masa¹⁵.

El transporte de masa depende del dinamismo que presenta el sistema en el que ocurre¹⁶, es decir, la transferencia de masa en una solución ocurre por difusión, migración y convección. Difusión y migración son el resultado de un gradiente de Potencial eléctrico y de concentración, la convección es el resultado de una pérdida del balance de fuerzas sobre la solución, entonces al transporte que se presenta en una mezcla en donde las concentraciones varían de un punto a otro y donde no existen fuerzas convectivas externas se le define como **transporte por difusión**, por lo que la difusión es el movimiento de materia por un gradiente de concentración. La relación que define la difusión de una especie esta dada por la primera **ley de Fick**:

Ecuación 35

$$J_A = -D_A \left(\frac{dC_A}{dz} \right)$$

J_A es la cantidad de materia que fluye por un plano de área unitaria, perpendicular a la dirección de movimiento, por unidad de tiempo, figura 2.7. A esta cantidad se le conoce como flux de difusión¹⁷.

$\left(\frac{dC_A}{dz} \right)$ es el gradiente de concentración de A en la dirección de flujo en este caso z.

D_A es un factor de proporcionalidad, es la difusividad de masa o coeficiente de difusión para el componente A que se difunde a través de la solución. El signo menos en la ecuación 35 implica que la difusión se da en la dirección donde la concentración decrece.

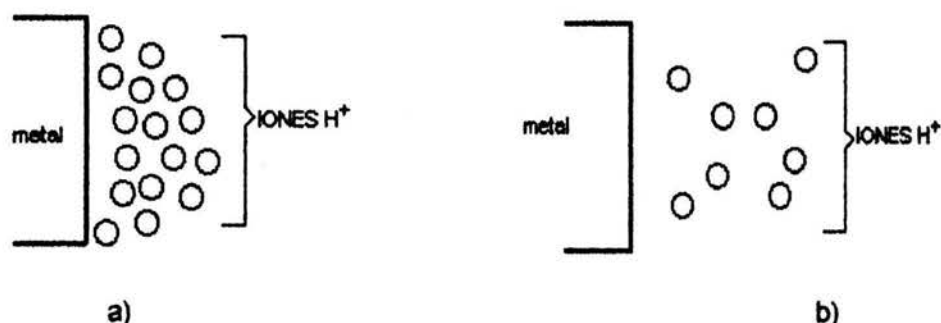


Figura 2.6 Gradiente de concentración durante la evolución de hidrógeno. a) velocidad de reducción baja. b) velocidad de reducción alta.

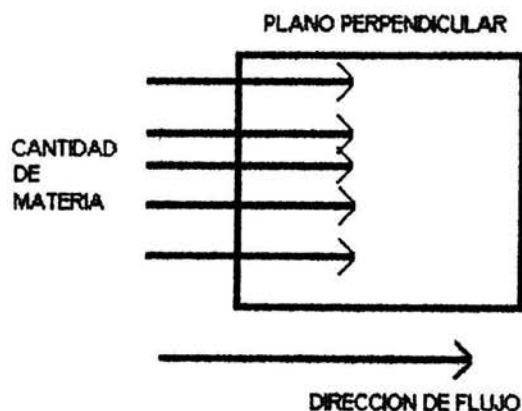


Figura 2.7 Transporte de Masa. Flujo Difusional

Cuando fluye corriente en una solución electrolítica, la concentración de las especies (que se reducen) cerca de la superficie del electrodo (C_A^{se}) cambiará con respecto a la concentración en el seno de la solución (C_A^{ss}).

El cambio de concentración de A, causado por un flujo de corriente, implica que se llegue a un valor límite de la densidad de corriente cuando se tenga un valor límite en la difusión del flujo, esto es, si el flujo total de cualquier sustancia a través de la capa de difusión *, δ , es:

Ecuación 36
$$J_A = -D_A \left(\frac{\Delta C_A}{\delta} \right)$$

con

Ecuación 37
$$\Delta C_A = C_A^{ss} - C_A^{se}$$

- ΔC_A = Gradiente de concentración de la especie A
 C_A^{ss} = Concentración de la especie A en el seno de la solución
 C_A^{se} = Concentración de la especie A en la superficie del electrodo

y si

Ecuación 38
$$J_A = \left(\frac{i}{nF} \right)$$

donde

i = Densidad de flujo de corriente en la interfase metal-electrolito

entonces relacionando las ecuaciones 36 y 38, se tiene

Ecuación 39
$$i = D_A \Delta C_A \left(\frac{nF}{\delta} \right)$$

La ecuación 39 indica que la densidad de corriente es proporcional a la diferencia de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo

Ecuación 40
$$i = D_A (C_A^{ss} - C_A^{se}) \left(\frac{nF}{\delta} \right)$$

*espesor de la capa límite de difusión, la región cercana a la superficie del electrodo donde se presenta un perfil de concentración de las especies que reaccionan o se producen.

cuando la C_A^{se} tiende a cero la densidad de corriente tenderá a un valor límite el cual es conocido como densidad de corriente límite, i_{lim} , y esta dado por¹⁸⁻²⁰.

Ecuación 41

$$i_{lim} = D_A (C_A^{ss}) \left(\frac{nF}{\delta} \right)$$

la ecuación 41 muestra que la densidad de corriente límite es una función del coeficiente de difusión, la concentración de la especie en el seno de la solución y de la capa de difusión.

Si el coeficiente de transporte de masa^{16,17,21}, k_A , de la especie A se define como

Ecuación 42

$$k_A = \frac{D_A}{\delta}$$

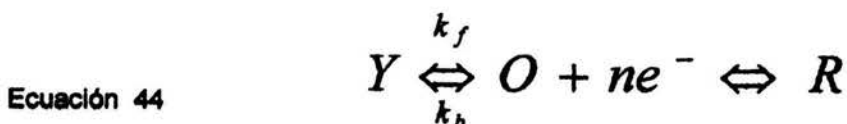
Entonces la ecuación 38 puede ser expresada como

Ecuación 43

$$i_{lim} = nFk_A (C_A^{ss})$$

2.2.2.1.4 POLARIZACIÓN POR REACCION QUÍMICA.

Si la reacción química que precede o sigue a la reacción de transferencia de carga es lenta, entonces el equilibrio no es alcanzado, la velocidad de todo el proceso será gobernada por la velocidad de la reacción química tanto como por la velocidad del proceso de transferencia de carga. Análogo a lo que sucede cuando el proceso de difusión no es lo suficientemente rápido para mantener las concentraciones de productos y reactivos en la vecindad del electrodo y el seno de la solución, el potencial del electrodo para una densidad de corriente dada dependerá de la velocidad de la reacción química y llevara a un sobrepotencial por reacción química. La ecuación 44¹² describe el proceso de una reacción química que precede a una reacción de transferencia de carga



Y, O y R = Especies químicas en solución
 k_f = Constante de velocidad de reacción
 k_b = Constante de velocidad de reacción

De acuerdo a teorías desarrolladas¹², una reacción química, que precede a la reacción electroquímica en el electrodo, actúa como la etapa determinante de la velocidad en el proceso del electrodo, cuando la reacción del electrodo perturba el equilibrio químico en la solución y la renovación de este equilibrio no es suficientemente rápida. La ecuación diferencial que describe la difusión de una especie hacia un electrodo con una reacción química simultánea está dada por la segunda ley de Fick¹³ y la ecuación para la velocidad de reacción, entonces la conducta de este sistema depende de la magnitud de las velocidades de reacción, k_f y k_b como de la magnitud de la constante de equilibrio K .

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_O}{C_Y}$$

Ecuación 45

C_O = Concentración de la especie O en el seno de la solución

C_Y = Concentración de la especie Y en el seno de la solución

Entonces y dado lo anterior se puede comprobar que la corriente de interés, para este proceso, está dada por

$$i = nFD^2 C^* k_f^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 46

Donde

$$C^* = C_O + C_Y$$

Ecuación 47

Nótese que la ecuación 46 es independiente del tiempo y que es gobernada por la velocidad de conversión de Y a O.

2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas son una herramienta para el estudio de los fenómenos de corrosión ya que permiten analizar los procesos involucrados en las reacciones que se presentan en las distintas fases o zonas de un sistema electrolítico.

Estas técnicas proporcionan información acerca de:

- Mecanismos de reacción en el sistema, reacciones involucradas.
- Velocidad de corrosión.
- Tipo de corrosión que se presenta en el sistema.

- Las formas de ataque que se involucran.

Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar en dos grupos:

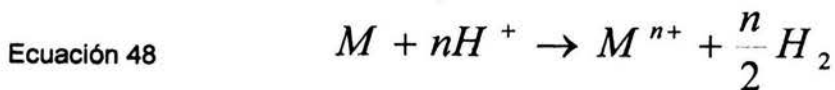
Con perturbación externa y sin perturbación externa y estas se pueden dividir como se muestra en la tabla 2²².

TECNICAS CON PERTURBACION EXTERNA		TECNICAS SIN PERTURBACION EXTERNA
TECNICAS DE CORRIENTE DIRECTA (CD)	TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA (CA)	
<ul style="list-style-type: none"> ● RESISTENCIA A LA POLARIZACION ● EXTRAPOLACION DE TAFEL ● CURVAS DE POLARIZACION (EVANSTAFEL) 	<ul style="list-style-type: none"> ● ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA FARADAICA 	<ul style="list-style-type: none"> ● PERDIDA DE PESO (GRAVIMETRIA) ● RUIDO ELECTROQUIMICO (EN) ● ANALISIS ARMONICO

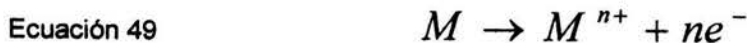
Tabla 2
Técnicas electroquímicas

2.3.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN

La corrosión de un metal, en un medio ácido, pueda estar dada por



La ecuación 48 es la reacción neta del proceso de corrosión mencionado arriba, esta reacción presenta las siguientes reacciones parciales:



Donde las reacciones de las ecuaciones 49 y 50 son las reacciones de oxidación (anódica) y de reducción (catódica) respectivamente.

En 1938 Wagner y Traud (tomado de la referencia 6) propusieron la teoría del Potencial Mixto, la cual postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de 2 o mas reacciones electroquímicas. La teoría del potencial mixto considera que al presentarse simultáneamente reacciones, como las presentadas en las ecuaciones 49 y 50, se genera un nuevo potencial de equilibrio, figura 2.8, a este nuevo potencial se le ha llamado potencial de corrosión, E_{corr} , y esta situado entre los potenciales de equilibrio de las reacciones involucradas.

Ahora bien, si se considera que las reacciones que no se involucran en el proceso de corrosión suceden a velocidades tales que pueden ser despreciadas, y además, las reacciones que si participan en el proceso de corrosión siguen la relación, entre la corriente y el potencial, dada por la ecuación 51, se tiene que

Ecuación 51
$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{1 - \beta \eta F}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\beta \eta F}{RT} \right) \right]$$

Entonces la ecuación 51 nos indica la relación entre el potencial y la corriente para un proceso de corrosión el cual es controlado por transferencia de carga

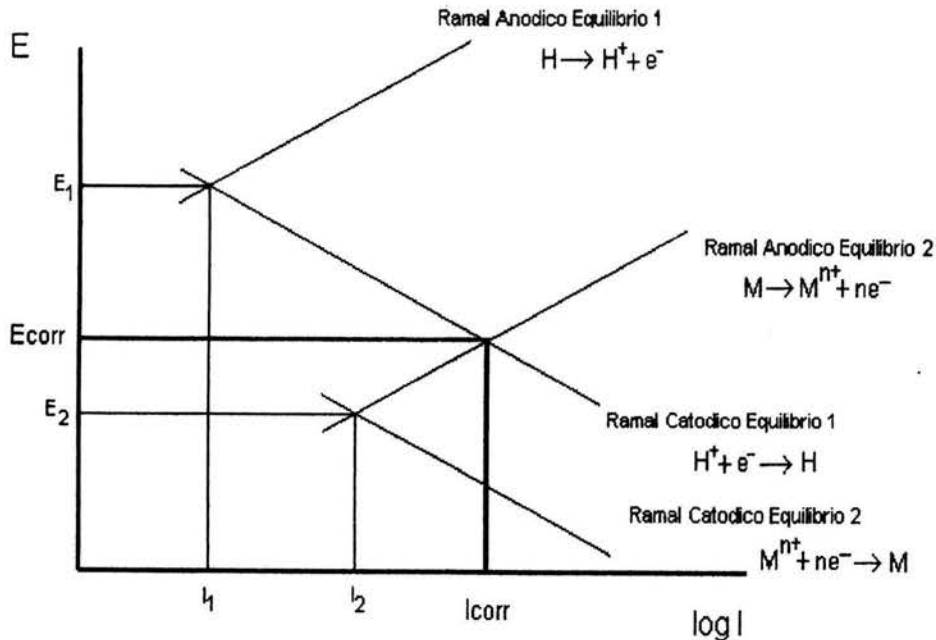


Figura 2.8. Corriente y Potencial de corrosión , de acuerdo con la teoría del potencial mixto

luego entonces, cuando en una curva de polarización se presenta una zona donde existe una relación lineal entre el E y el log (i) se dice que existe un proceso de transferencia de carga.

Si se extrapola en la relación lineal hacia el E_{corr} , la cual corresponde a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, se determina la corriente de corrosión o densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , figura 2.9.

Tafel definió la relación que presenta el flujo neto de corriente con el potencial (o sobrepotencial)

Ecuación 52
$$\eta = b \log \frac{i}{i_{corr}}$$

Ecuación 53
$$\eta = b (\log i \pm \log i_{corr})$$

Ecuación 54
$$\eta = a + b \log i_{corr}$$

donde el valor de la constante a indica la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas bajo condiciones de equilibrio. La constante b es conocida como **pendiente de Tafel**. La ecuación anterior corresponde a la ecuación de una línea recta $y = mx + b$. Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c respectivamente, pueden determinarse de los ramales catódicos y anódicos de la grafica E vs log i. Como se observa, la ecuación 52 es una aproximación de la ecuación 51.

Para un η mayor de 120 mv (proceso anódico), la ecuación 51 se puede escribir de la forma

Ecuación 55
$$i = i_a = i_{corr} \exp \left(\frac{\beta n F \eta_a}{RT} \right)$$

η_a = sobrepotencial anódico

Tomando logaritmos

Ecuación 56
$$\log i_a = \log i_{corr} + \left(\frac{\beta n F \eta_a}{2.303 RT} \right)$$

Despejando η_a

Ecuación 57

$$\eta_a = \left(\frac{2.303 RT}{\beta n F} \right) \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

Si

Ecuación 58

$$b_a = \frac{2.303 RT}{\beta n F}$$

Ecuación 59

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

para η menores de 120 mv (proceso catódico), se tiene el mismo desarrollo presentado en las ecuaciones 54 a la 57

Ecuación 60

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_{corr}}$$

η_c = Sobrepotencial catódico

Las ecuaciones 59 y 60 son las presentadas por Tafel en la Ec. 52, por lo que se dice que un proceso de transferencia de carga presenta una conducta de Tafel o Tafeliana

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.2.2.1.3, los procesos no siempre están controlados por transferencia de carga, en muchas ocasiones la etapa que controla el proceso es la rapidez con la cual las especies se transportan desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, transporte de masa. En la figura 2.10 se observa como es que la curva de polarización, figura 2.9, se desvía de un comportamiento Tafeliano a un comportamiento de corriente limite.

La velocidad de la reacción, al aumentar el E, se verá limitada debido a que los reactivos tardaran en llegar a la superficie del electrodo.

La norma ASTM G5²³ describe el procedimiento para llevar acabo la curva de polarización

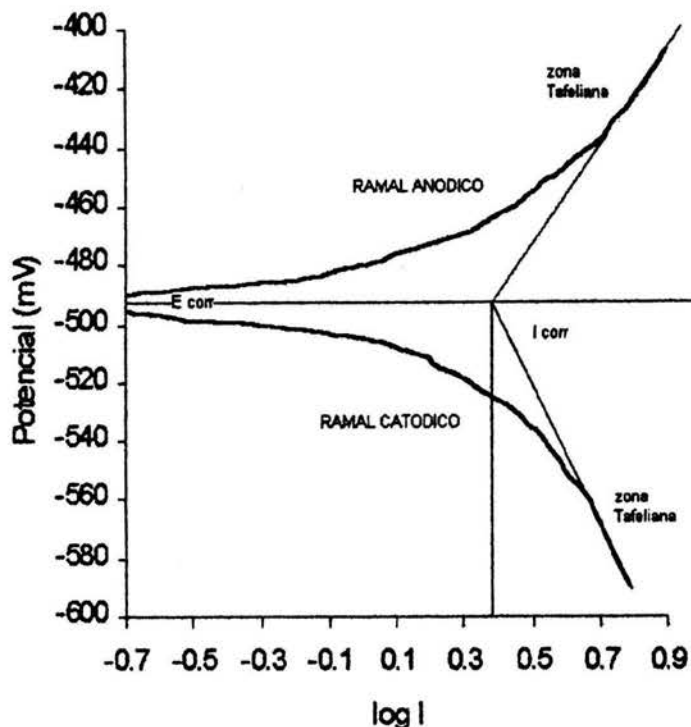


Figura 2.9 Curva de Polarización

2.3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACION

Cuando una reacción es controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con un parámetro conocido como Resistencia a la Polarización (R_p)²⁴⁻²⁷, se ha definido a la R_p como: la tangente a la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, E_{corr} . La relación entre la i_{corr} y R_p esta dada por la ecuación de Stern-Geary.²⁸⁻³⁰

$$\text{Ecuación 61} \quad i_{corr} = \left(\frac{b_a b_c}{2.3(b_a b_c)} \right) * \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p}$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel, anódicas y catódicas respectivamente. La ecuación 34 que es la ecuación de Butler-Volmer, puede ser presentada como

$$\text{Ecuación 62} \quad i = i_{corr} \left[\exp \left(2.3 \frac{(E - E_{corr})}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{(E - E_{corr})}{b_c} \right) \right]$$

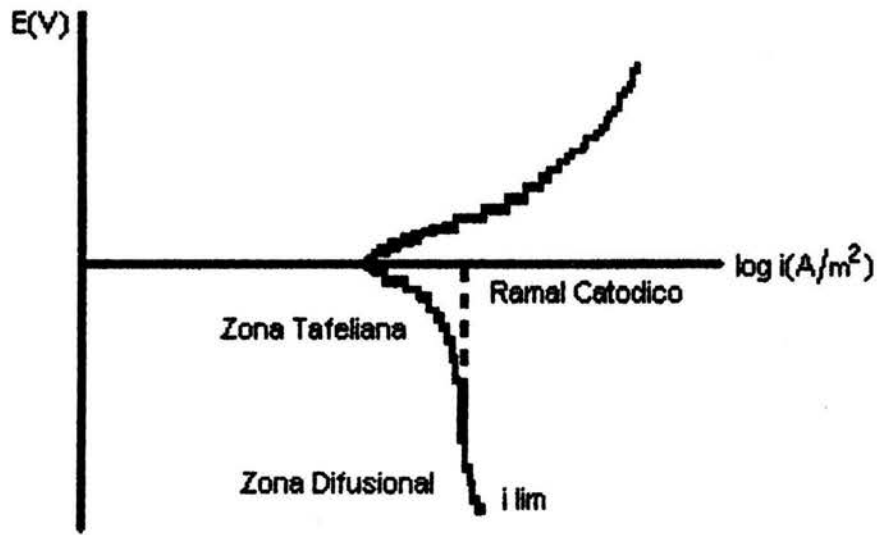


Figura 2.10. Diagrama representativo del control por difusión, en una curva de polarización.

la ecuación 62 esta en función de las pendientes de Tafel y se toma lineal cuando ΔE ($E - E_{corr}$) tiende a cero, es decir cuando se encuentra en la inmediación del potencial de corrosión. La derivada de la corriente con respecto al potencial en el punto $E = E_{corr}$, y por lo tanto $\Delta E = 0$ es

$$\text{Ecuación 63} \quad \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_{corr}} = 2.3 i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)$$

Despejando i_{corr}

$$\text{Ecuación 64} \quad i_{corr} = \frac{b_a b_c}{(2.3)(b_a + b_c)} * \frac{1}{Rp}$$

Si

$$\text{Ecuación 65} \quad B = \frac{b_a b_c}{(2.3)(b_a + b_c)}$$

Entonces

$$\text{Ecuación 66} \quad i_{corr} = \frac{B}{Rp}$$

Donde la ecuación 66 es la ecuación 61 presentada por Stern-Geary

En la figura 2.11 se describe gráficamente lo comentado arriba. La norma ASTM G59³¹ describe el procedimiento para llevar a cabo la técnica de Resistencia a la polarización.

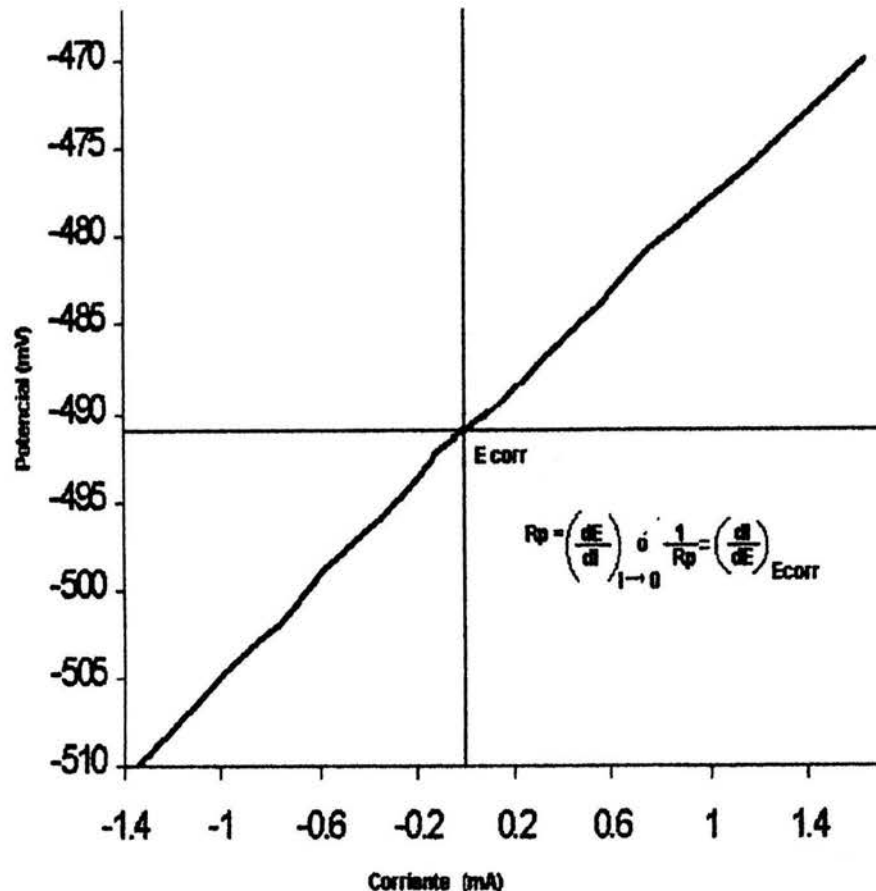


Figura 2.11. Representación grafica de la técnica de resistencia a la polarización

2.4 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Michael Faraday estableció dos leyes que relacionan la cantidad de materia que se encuentra involucrada en un cambio químico producto del paso de una corriente³², es decir:

PRIMERA LEY.- El grado de reacción química en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga que fluye por este electrodo durante una reacción química.

SEGUNDA LEY.-si la cantidad de carga (procedente de la corriente de la pila), actúa sobre dos o mas especies químicas, el cambio químico en cada paso es proporcional a la masa equivalente en gramos.

Una vez obtenidos los valores de i_{corr} , por las técnicas electroquímicas antes mencionadas, se pueden calcular los valores de la velocidad de corrosión mediante las leyes de Faraday.

Ecuación 67

$$v_{corr} = i_{corr} \left(\frac{A}{cm^2} \right) \left(\frac{C}{As} \right) \frac{1eq}{F} \left(\frac{1eq}{96500 C} \right) \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{neq} \right) PM \left(\frac{gramos}{mol} \right) \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{gramos} \right)$$

$$\left(\frac{10 mm}{cm} \right) \left(\frac{3600 s}{1 hora} \right) \left(\frac{24 horas}{1 dia} \right) \left(\frac{365 dias}{1 año} \right) = \frac{mm}{año}$$

- v_{corr} = Velocidad de Corrosión
 C = Coulombs
 A = Amper
 neq = Numero de equivalentes electroquímicos
 PM = Peso molecular del electrodo metálico
 ρ = Densidad del electrodo metálico

2.5 CONCEPTOS DE FLUJO DE FLUIDOS

El contacto del hombre con los fluidos es tan viejo como la historia de la humanidad misma. Su uso y por lo tanto la manera de cómo usarlos, ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la sociedad humana. Para poder entender su comportamiento se cuenta con una extensa teoría a la cual aun le queda mucho por desarrollar. Afortunadamente han existido , y existen, verdaderos genios que se han dado a la tarea de encontrar la manera de entenderlos y hacer mejor uso de su comportamiento.

Antes de definir un fluido, se presentara una fuerza de manera muy particular.

En la figura 2.12, se representa una fuerza \vec{F} que actúa sobre una superficie. Esta fuerza se puede representar formada por dos partes, llamadas componentes de la fuerza, una fuerza normal (perpendicular a la superficie) y una fuerza tangencial o cortante (paralela a la superficie).

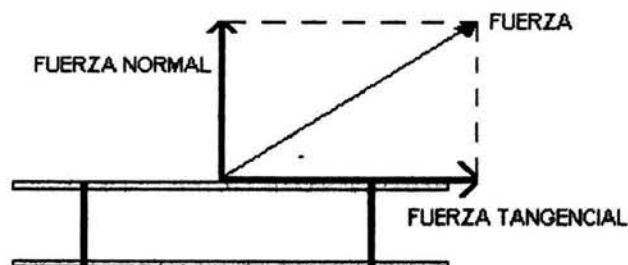


Figura 2.12. Representación de una Fuerza

Un cuerpo sometido a una fuerza cortante, figura 2.13, se comportara de formas diferentes: Si es un sólido se deforma hasta cierto límite, re arreglando su estructura atómica, cuando se retira la fuerza, el sólido puede: a) Regresar a su estado original (material elástico) o b) Deformarse de manera permanente (material plástico). Estos dos casos dependen de circunstancias que no se contemplan aquí. Por otro lado si el cuerpo bajo la acción de esta fuerza cortante, por muy pequeña que sea, se deforma sin limite, se dice que el cuerpo fluye,³³

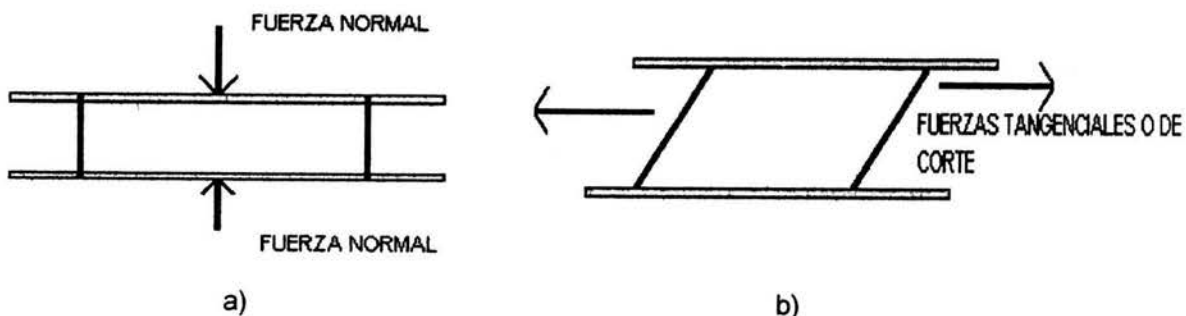


Figura 2.13. FLUIDO: a) cuerpo sin movimiento, acción de fuerzas normales. b) Cuerpo en movimiento, fluido, acción de fuerzas tangenciales

Lo anterior significa que si un cuerpo está en reposo, no puede existir, en el mismo, una fuerza de corte. En un fluido solo son posibles las fuerzas de corte en tanto se esté efectuando un movimiento entre sus capas³⁴, figura 2.13.

Toda la materia (Líquidos, Gases, Sólidos), entonces, puede ser considerada como un fluido y al igual que la materia, los fluidos presentan propiedades específicas que los caracterizan; una de estas propiedades es la viscosidad³³.

2.5.1 VISCOSIDAD

Cuando un fluido está en movimiento existe una fuerza que se opone al movimiento, esta fuerza es la causante de que el movimiento del flujo cese cuando se retira la fuerza que lo originó. Esta resistencia al movimiento de capas se atribuye a la **viscosidad del fluido**. Si las fuerzas que originan el movimiento, fuerzas cortantes, son paralelas a la superficie sobre la que actúan, es lógico pensar que las fuerzas de resistencia también sean paralelas a la superficie pero de dirección opuesta a las cortantes. Una particularidad de la viscosidad es que su magnitud, además de las condiciones externas que afectan al fluido, depende del fluido mismo.

Una descripción gráfica del concepto de viscosidad puede ser la siguiente: considérese una capa de fluido entre 2 placas, figura 2.14, al tiempo cero las 2 placas se encuentran fijas, al aplicarse una fuerza de corte, la capa de fluido se pone en movimiento, por lo que una de las placas se moverá con respecto a la otra. Se sabe que la velocidad entre las capas del fluido varía de acuerdo con la distancia (tomando como referencia la placa sin movimiento), a esta variación de velocidades se le llama "**Perfil de Velocidades**", figura 2.12. El gradiente de velocidad³⁵ se define, solo considerando el movimiento en una sola dirección (y), como: du/dy

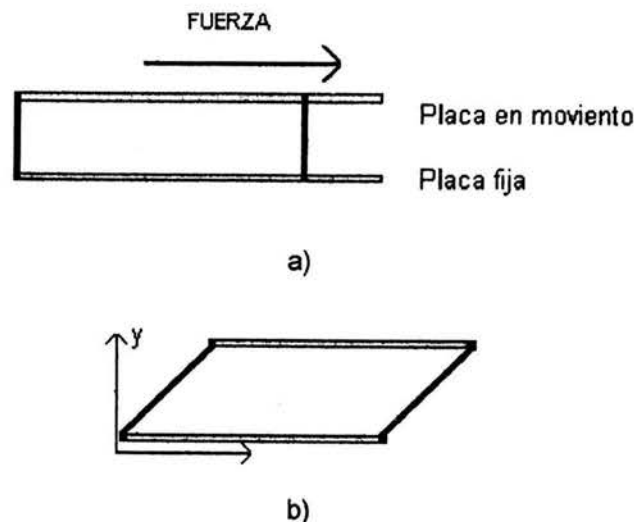


Figura 2.14. Movimiento del fluido. a) capa en el tiempo cero, b) capa al tiempo t.

Si la fuerza \vec{F} actúa sobre una área A_1 , entonces se define al esfuerzo, t , como

$$t = \frac{\vec{F}}{A_1}$$

Ecuación 68

Si se considera que la fuerza actúa deforma cortante, entonces se define a t como el esfuerzo de corte, y ya que el esfuerzo se presenta sobre la pared del recipiente que contiene al fluido, a este se le llama "esfuerzo de corte en la pared", t_w .

Newton postuló que para el movimiento rectilíneo entre 2 capas de fluido adyacentes, el esfuerzo de corte está descrito por la siguiente relación³⁴

$$\frac{F}{A_1} = \tau \alpha \left(\frac{du}{dy} \right)$$

Ecuación 69

$$t = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)$$

Ecuación 70

La constante de proporcionalidad μ se denomina el coeficiente de viscosidad ó simplemente la viscosidad del fluido, dado que Newton postuló esta relación, esta ley es conocida como "**ley de Newton de la viscosidad**"³⁶⁻³⁸ y a los fluidos que siguen esta relación se les conoce como fluidos Newtonianos. Todos los gases y la mayoría de los líquidos simples obedecen esta ecuación, algunos polímeros, lodos y pastas no se rigen por esta ley, por lo cual son denominados fluidos no Newtonianos³⁸. Si se considera que el esfuerzo de corte es dependiente del perfil de velocidades dentro del fluido, a este gradiente se le puede considerar como una fuerza potencial para el transporte de movimiento entre capa y capa del fluido. Los esfuerzos cortantes pueden ser incluidos en las ecuaciones de movimiento del fluido, pero muchas de estas son muy complejas y sus soluciones aun no están desarrolladas. Por lo anterior, para el estudio del comportamiento de los fluidos se debe recurrir, al menos parcialmente, a los resultados encontrados durante la experimentación.

Una de las relaciones de importancia dentro del estudio de fluidos es la que presentan la viscosidad y la densidad del fluido, esta importancia se da por el hecho de que en la mayoría de los problemas que implican velocidad, se debe relacionar la magnitud de las fuerzas viscosa con la magnitud de las fuerzas de inercia. Las fuerzas de inercia son las causantes de la aceleración del fluido y son proporcionales a la densidad, dado que las fuerzas viscosas son proporcionales a la viscosidad, entonces a la relación que guardan la viscosidad y la densidad del fluido, ρ , se le conoce como viscosidad cinemática ν .

Ecuación 71

$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

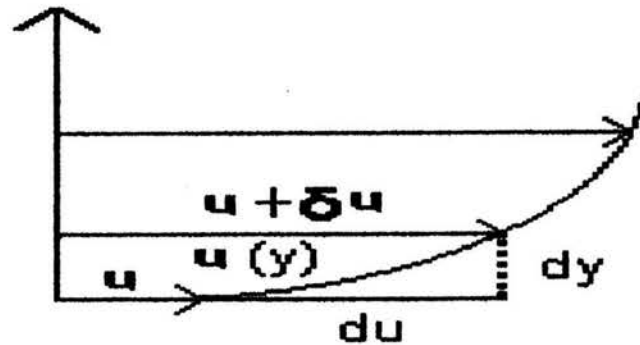


Figura 2.15, Gradiente de Velocidades en un Fluido

en la relación dada en la ecuación 71 solo están implicadas la magnitud de longitud y tiempo, las unidades de masa quedan descartadas y dado que la cinemática es el estudio de movimientos sin considerar las causas que lo produce, es decir solo trata de longitudes e intervalos de tiempo³⁹, el nombre dado a v esta justificado.

2.5.2 FLUJO LAMINAR Y TURBULENTO

Desde que se comenzaron a estudiar los fluidos se desarrollo la idea de que el flujo de un fluido se presenta de 2 diferentes formas. El primer tipo de fluido es el conocido como "Flujo Laminar", este tipo de fluido se da preferentemente cuando las velocidades del fluido son bajas, a estas velocidades las partículas del fluido se mueven en forma de líneas rectas, por lo que el movimiento del fluido se considera en forma de capas o en laminas paralelas al origen de referencia. Entonces los análisis hechos anteriormente, corresponden a un fluido de este tipo, Laminar.

El segundo tipo de flujo es el conocido como "Flujo Turbulento". La figura 2.16 muestra el flujo turbulento, en este tipo de flujo las partículas no tienen una trayectoria definida, dejan de ser rectas y presentan un gran desorden, se dice entonces que ocurre un mezclado completo del fluido. En otras palabras, el movimiento turbulento se caracteriza por el hecho de que, superpuestas al movimiento principal del fluido se encuentran componentes secundarias incontables, irregulares y aleatorias³⁵

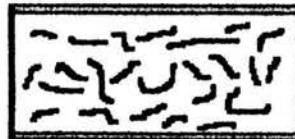


Figura 2.16. Flujo Turbulento

Debido al movimiento caótico que presenta el flujo turbulento, hacer un análisis matemático de su comportamiento se torna complicado, para lo anterior se han recurrido a datos experimentales, técnicas y aproximaciones empíricas de las relaciones desarrolladas para flujos laminares. Una característica del flujo turbulento, es la existencia de paquetes en los que el flujo se mueve muy rápido, estos elementos son conocidos como remolinos o Eddies. En la figura 2.17 se aprecian estos elementos, se observa que a distancias mas alejadas de las paredes se forman remolinos mas grandes, en la zona de movimiento de los remolinos grandes la influencia de la viscosidad es despreciable, así la degradación de energía ocurre cuando los remolinos grandes transfieren su energía a los mas pequeños, en los que la energía cinética se consume debido a la disipación viscosa³⁸. La caracterización real de la distribución en tamaño de remolinos y la descripción del espectro de energía, forman parte importante de la teoría estadística de la turbulencia.

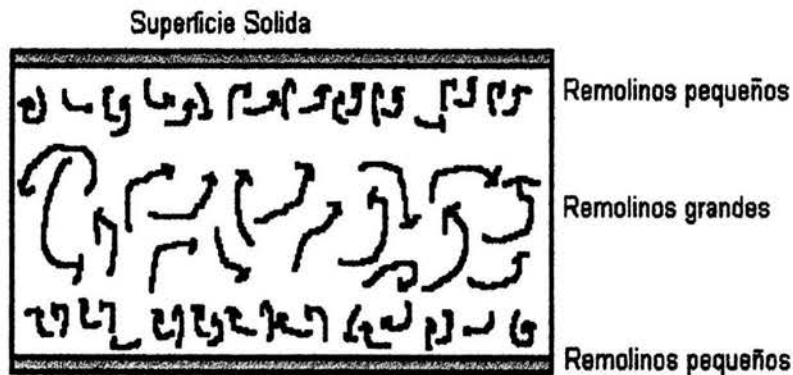


Figura 2.17. Formación de Remolinos, Eddys

2.5.3 CRITERIO DE FLUJO

Se ha visto que el cambio de flujo laminar a flujo turbulento depende de la velocidad con la que se está moviendo el fluido. Reynolds desarrollo un criterio para poder determinar si el flujo es laminar o turbulento.

En sentido físico el numero de Reynolds, Re , representa el cociente de :

Ecuación 72

$$\frac{\text{Fuerzas inerciales}}{\text{Fuerzas Vis cosas}}$$

Si se toma la definición de Viscosidad

Ecuación 73

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)$$

la relación du/dy también es conocida como el régimen de corte^{34.35}, entonces se tiene

Ecuación 74

Fuerza de la Viscosidad = (área sobre la que actúa el esfuerzo) X (Viscosidad) X (Régimen de corte)

y el Régimen de corte es igual a

$$\text{Ecuación 75} \quad \frac{\text{Régimen de Movimiento Relativo}}{\text{Distancia Perpendicular al Movimiento Relativo}} = \frac{du}{dy} = \frac{u}{l}$$

Por lo tanto la fuerza viscosa es

$$\text{Ecuación 76} \quad F_{\mu} = A_1 \mu \frac{u}{l}$$

Si

$$\text{Ecuación 76 (a)} \quad A_1 = l^2$$

Entonces

$$\text{Ecuación 77} \quad F_{\mu} = l^2 \mu \frac{u}{l} = l \mu u$$

Este tratamiento surge del hecho de que todas las longitudes se pueden considerar proporcionales a una longitud representativa y todas las velocidades proporcionales a una velocidad representativa. Por otro lado, cuando a una partícula se le aplica una fuerza, la partícula ejerce una fuerza de reacción igual y opuesta, que se conoce como la fuerza de inercia, la fuerza aplicada a la partícula se puede definir como:

$$\text{Ecuación 78} \quad F = ma = \rho Va$$

Donde

- ρ = Densidad de una partícula
 V = Volumen de una partícula
 a = Aceleración una la partícula

Ahora bien, la aceleración de la partícula se puede expresar como

Ecuación 79

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = \frac{\partial u_p}{\partial s} = \frac{u_p \partial u_p}{\partial s}$$

- u_p = Velocidad de una partícula
 dt = Intervalo de tiempo durante el cual una partícula se mueve con velocidad u_p
 ds = Distancia recorrida por una partícula

para un determinado patrón de flujo, la velocidad de la partícula, en cualquier punto, conserva una relación fija con respecto a cualquier otra velocidad que se seleccione como representativa de ese patrón, dup . Lo mismo sucede con un pequeño aumento de la longitud, ds , es proporcional a la longitud característica l , por tanto

Ecuación 80

$$u_p = \partial u_p$$

Ecuación 81

$$l = \partial s$$

y la aceleración de la partícula será

Ecuación 82

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = \frac{u_p^2}{l}$$

entonces la fuerza inercial

Ecuación 83

$$fuerza\ inercial = \frac{u_p^2}{l} \rho l^3$$

con lo que la relación dada en la ecuación 76 queda como

Ecuación 84

$$\frac{\text{fuerza inercial}}{\text{fuerza viscosa}} = \frac{\frac{u_p^2}{l}}{l\mu} \rho l^3 = \frac{\rho l u}{\mu}$$

a la ecuación 84 se le conoce como el Numero de Reynolds ,Re. En muchas aplicaciones se han normalizado la longitud y la velocidad. Para un flujo dentro de un tubo de sección circular, la longitud representativa es el diámetro del tubo y la velocidad representativa es la velocidad promedio dentro del tubo³³. En el flujo turbulento, la velocidad en un punto cambia con el tiempo, pero si el flujo es permanente* el promedio de la velocidad en un punto, tomado a través del tiempo, es constante.

2.5.4 CAPA LIMITE HIDRODINAMICA.

Cualquiera que sea el tipo de flujo presente , se ha encontrado que en los limites sólidos, por ejemplo las paredes de un tubo, los efectos de la viscosidad son muy altos, es decir los fluidos no deslizan en estos limites , por lo anterior se puede pensar que la velocidad en el limite sólido es cero y va aumentando gradualmente hasta encontrarse con la velocidad de la corriente principal. La región del flujo donde ocurre este cambio gradual de velocidad (No existen cambios bruscos) se le conoce como **Capa Limite Hidrodinamica (δ^l)**. Dentro de la capa limite los fenómenos por viscosidad se acrecientan y fuera de ella pueden ser despreciados. La figura 2.18 representa lo descrito anteriormente.

En la figura 2.18 el eje **Y** representa la distancia a partir del limite de la superficie sólida.

A partir del concepto de capa llmite hidrodinámica se han considerado dos comportamientos del fluido:

- El comportamiento del flujo dentro de la capa llmite, donde los efectos de la viscosidad son muy importantes
- El comportamiento del fluido fuera de la capa llmite donde los efectos de la viscosidad son prácticamente despreciables

El tipo de flujo que se encuentra dentro de la capa llmite hidrodinámica puede ser laminar o turbulento, esto depende del numero de Reynolds involucrado, pero aún cuando el Reynolds indique que el flujo es turbulento, en la superficie del cuerpo sólido las condiciones de flujo turbulento no se cumplen, de esto se desprende que no puede existir flujo turbulento en contacto inmediato con el limite sólido³⁴.

*Se define como flujo permanente, al flujo en el que los parámetros que presenta, en un punto cualquiera, no cambian con el tiempo.

Por lo anterior se debe pensar que existe una capa de fluido, cercana al límite sólido, que presenta un comportamiento laminar, a esta capa se le conoce como Subcapa Laminar, aun cuando la capa límite sea completamente turbulenta, existirá la presencia de la subcapa laminar, es de pensarse entonces, que la subcapa laminar es muy delgada, pero no por esto carece de importancia, esta subcapa es relevante en aspectos de transferencia de calor entre la superficie del sólido y el fluido.

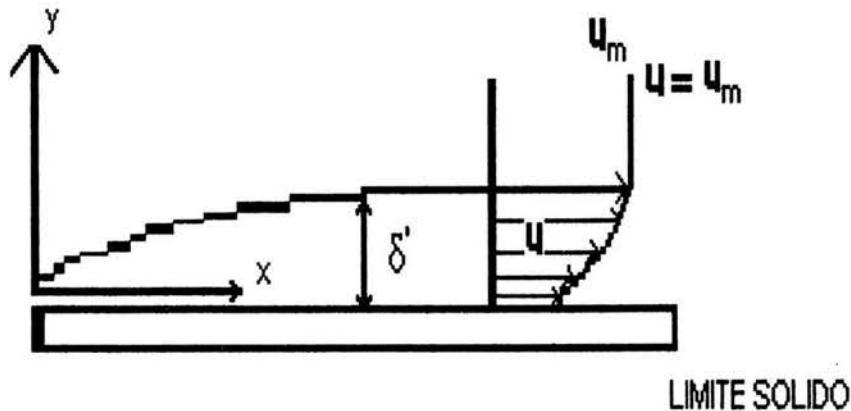


Figura 2.18. Descripción de la Capa Limite.

En la figura 2.19 se ilustran las distintas zonas o etapas que se desarrollan en un flujo. El análisis esta hecho con base en un flujo que corre a lo largo de una placa lisa, donde la superficie sólida es paralela a la dirección del flujo. Supongamos un fluido con velocidad u_i que se aproxima a la placa, al hacer contacto con la superficie es retardado y la formación de la capa límite comienza, se considera que el fluido se comporta como laminar en la primera parte de la capa límite hidrodinámica, al irse retardando el espesor de capa límite aumenta y el movimiento del flujo se altera en forma de turbulencia, a la zona donde ocurre este cambio se le conoce como Región de transición. Delante de la región de transición la capa límite se comporta de manera turbulenta. Como ya se ha mencionado, este comportamiento cerca de la superficie del límite sólido desaparece y se forma la subcapa laminar.

Conocer el espesor de la capa límite es complicado ya que en muchas ocasiones la frontera entre la capa límite y la corriente principal de flujo no esta bien definida, por tal razón se ha considerado que el espesor de capa límite esta comprendido entre la superficie del sólido y la corriente del flujo que lleva una velocidad del 99% con respecto a la velocidad de la corriente principal.

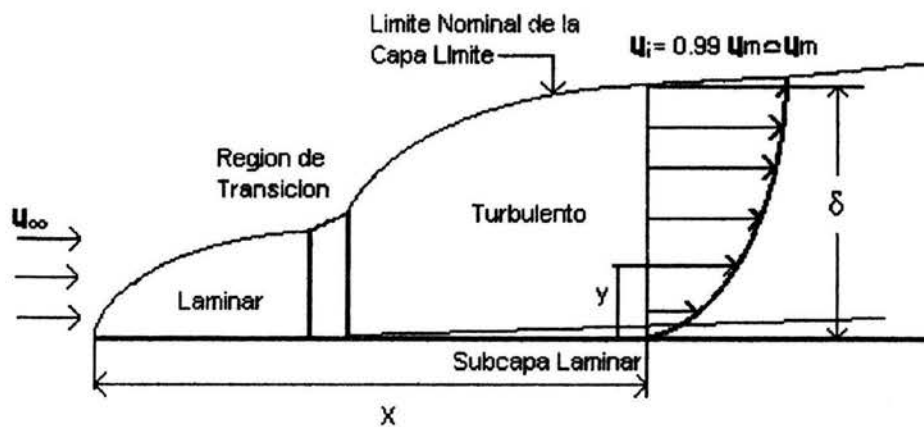


Figura 2.19. Capa Limite, Subcapa Laminar y Región de Transición, sobre una placa plana

2.6 CORROSION Y FLUJO DINAMICO

Muchos procesos en los cuales se presenta la corrosión, tienen presente movimiento entre el material que se corroe y el ambiente que lo rodea, por ejemplo: un tubo y el fluido que se mueve dentro de él, este último puede ser el ambiente corrosivo. La necesidad de minimizar costos en el manejo de fluidos demanda altas velocidades de flujo, desgraciadamente esto lleva a aumentar el riesgo de corrosión en los equipos. Algunas de las áreas que sufren estos problemas son: Tecnología marina, producción de gas y petróleo, industrias de energía, etc. Se presentan daños por corrosión en: bombas, válvulas, tuberías intercambiadores de calor, tuberías transportadoras en general y otros equipos hidráulicos⁴⁰.

Cuando se realizan pruebas electroquímicas a estos tipos de sistemas, se puede obtener información acerca de⁴¹:

- La velocidad de corrosión y la forma de esta.
- Criterios de diagnóstico, para definir los mecanismos electroquímicos presentes.
- Mecanismos por efecto de flujo.
- Características hidrodinámicas, parámetros como;
 1. Velocidad de transporte de masa, grado de turbulencia
 2. Esfuerzos de corte
 3. Coeficientes de transferencia de masa.
 4. Factor de fricción

2.6.1 RELACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA EN SISTEMAS QUE FLUYEN

Los estudios de electroquímica que involucran transferencia de masa, están relacionados con los procesos en donde se presenta un comportamiento de corriente límite,⁴²⁻⁴⁴ lo anterior debido a que se presenta una disminución, en la superficie del material que se corroe, de la concentración de las especies que reaccionan en la superficie del electrodo.

Cuando un fluido se mueve lentamente, velocidades de flujo bajas, el fluido se considera laminar y a velocidades altas el flujo es turbulento. Un parámetro que indica el tipo de flujo presente en un sistema, es el número de Reynolds (Re). Con el Re se puede observar que la transición del flujo, en un rango de velocidades, depende de: La geometría del sistema, viscosidad del fluido y la rugosidad de la superficie. Otros parámetros (números adimensionales) que ayudan en el estudio de la corrosión en ambientes que fluyen son: El número de Schmidt (Sc) y el número de Sherwood (Sh), los cuales están definidos por^{41,44}

Ecuación 85

$$Sc = \frac{\nu}{D_A}$$

El número Sc es un número adimensional asociado con las propiedades de transporte de masa del fluido.

Ecuación 86

$$Sh = \frac{k_i l}{D_A}$$

El Sh es un numero adimensional asociado con el coeficiente de transporte de masa (k_i) de una especie en el fluido .

Ecuación 87

$$k_A = \frac{i_{lim}}{nFC_A^{ss}}$$

entonces el Sherwood, Ecuación 86, puede ser escrito, en términos de la corriente limite, como

Ecuación 88

$$Sh = \frac{i_{lim}}{nFD_A C_A^{ss}}$$

Por lo que una forma de ver, relacionando los diferentes números adimensionales (conociendo ampliamente la hidrodinámica del sistema) y tomando en cuenta aspectos experimentales, como es que la corriente límite depende de factores de transporte de materia es:

Ecuación 89

$$Sh = cte Re^x Sc^y$$

Las constantes: cte, x, y, se pueden determinar de forma experimental y dependen de cada sistema hidrodinámico estudiado,^{46,47} por ejemplo:

- Berger y Hau propusieron una expresión entre el Sh, Re y Sc para la región turbulenta de tubos lisos con un Re comprendido entre 8×10^3 y 2×10^5 , y un Sc entre 1000 y 6000⁴⁸
 $Sh = 0.023 Re^{0.80} Sc^{0.33}$
- Chilton-Colburn, mostraron que el exponente de Re es de 0.80⁴⁹
- Shemilt y col. mencionan que el exponente de Re en tubos fue menor a 0.86 o de 0.80 si un óxido en la superficie influye en el transporte de masa⁵⁰.
- Hara y col.⁴⁹ mostraron que el exponente del Re es de 0.83 para aceros al carbón e inoxidable en ambientes húmedos saturados de CO₂, ellos utilizaron para su análisis un sistema de recirculación.

La ecuación 89 ha sido utilizada para caracterizar sistemas de flujo usados en el laboratorio, figura 2.20. La expresión, como la mostrada en la ecuación 89, ha proveído excelentes correlaciones numéricas para entender los fenómenos de corrosión, primordialmente en condiciones de flujo turbulento,^{40,51-55} y de cómo la corriente limite puede ser calculada por un método electroquímico (curva de Polarización) la ecuación 89 representa la forma en que el proceso de corrosión y la teoría de flujos se enlazan²¹.

2.6.2 SISTEMAS HIDRADINAMICOS DE LABORATORIO

A través de los años se han implementado diferentes equipos para examinar el efecto del flujo en la corrosión. Se han diseñado de igual forma equipos donde el material bajo estudio se mueve y equipos donde la solución es la que se mueve,^{56,57} la representación grafica de algunos de los equipos son mostrados en la figura 2.20.

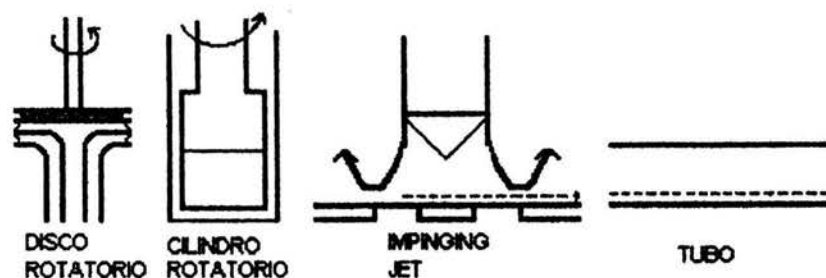


Figura 2.20. Equipos utilizados en condiciones de flujo.

Los electrodos que rotan presentan un importante tipo herramienta para simular sistemas donde se presenta corrosión por movimiento del medio corrosivo, estos tipos electrodos, entre los investigadores,⁵⁸ han tomado recientemente gran popularidad, siendo de los mas utilizados el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) y el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR).

En el electrodo de disco rotatorio (EDR) la superficie del electrodo es circular y rota en un plano horizontal en un rango de velocidades de 100-5000rpm. El EDR es primordialmente utilizado cuando se necesita entender la hidrodinámica de procesos bajo condiciones de flujo laminar, esto gracias a que el EDR opera bajo estas condiciones en un rango amplio de velocidades. Otra característica del EDR es que se considera que el espesor de la capa de difusión es constante en toda el área del disco*. La gran desventaja que presenta el EDR es que básicamente trabaja en condiciones de flujo laminar y en la mayoría de las operaciones de planta, el flujo encontrado, es turbulento.

*el análisis hidrodinámico del EDR ha sido ampliamente desarrollado y las relaciones de transporte de masa-electroquímica están bien identificadas⁵⁹.

2.6.3 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El electrodo de cilindro rotatorio tiene la característica de que el régimen de flujo que genera es turbulento y este a su vez ofrece excelente información sobre el transporte de masa de especies que se encuentran en el sistema, ya que presenta una distribución de corriente y perfil de velocidades, en la dirección axial, que definen claramente las condiciones hidrodinámicas del sistema,⁶⁰⁻⁶² por lo anterior el ECR ha sido ampliamente usado como modelo para estudiar la corrosión en condiciones de flujo turbulento.⁶⁰

En los últimos 15 años³⁷ el ECR ha sido utilizado en varios campos, ha estado presente en mas de 100 aplicaciones distintas, con esto se ha demostrado su gran versatilidad así como también su utilidad, por lo que el ECR se ha establecido como una de las mejores herramientas para estudiar procesos electroquímicos afectados por el transporte de masa bajo condiciones de flujo turbulento.

Existen varios diseños del ECR, en algunos casos el montaje del cilindro consiste del metal que va a ser estudiado, el metal es maquinado y es rotado dentro de una malla o placa fina de metal, tanto el ECR como la malla son concéntricos y esta última tiene la finalidad de servir como contraelectrodo. Otro modelo consiste en maquinar, en forma de cilindro, el metal que se quiere estudiar y que este sea soportado por un epoxico, de tal forma que solo la superficie exterior del electrodo sea expuesta a la solución, este modelo tiene la ventaja de que se requiere poco material para su fabricación, pero presenta la desventaja de que la distribución de corriente bajo efectos de corriente límite no es uniforme.

Gabe⁶¹ realizó un amplio trabajo en la descripción del electrodo de cilindro rotatorio. En su trabajo Gabe describe la construcción del ECR y justifica ampliamente, al igual que otros autores,^{63,64} la utilización del ECR en procesos de corrosión de metales bajo la influencia de flujo dinámico. Gabe indicó que a baja velocidad de rotación, el flujo alrededor del cilindro es laminar y ocurre en círculos concéntricos alrededor del cilindro, a altas velocidades de rotación, el patrón simple de flujo se vuelve inestable y una forma de flujo celular (llamado Vortice de Taylor⁻) es observado, el resto del flujo hacia el seno de la solución, permanece laminar, cuando la velocidad de rotación se incrementa ampliamente el flujo se volverá turbulento en su totalidad, la formación de Eddies incrementa el rompimiento del patrón regular del flujo. La transición hacia flujo turbulento ocurrirá a un Re de aproximadamente 200,^{41,42,56} este valor de Re es equivalente a una velocidad periférica que se desarrolla en un cilindro que rota a 0.02m/s, siendo el diámetro del cilindro de 0.01m y cuando esta inmerso en un fluido con viscosidad cinemática⁺ igual a $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Para definir el comportamiento de flujos se ha utilizado al número de Re. El Re involucra aspectos geométricos del sistema, por lo tanto, no es de extrañarse que uno de los criterios para darle validez al ECR, para simular efectos del flujo, sea la geometría que presenta, esto es:

Para considerar que un equipo simulará las condiciones de un sistema real, Silverman⁶³ asumió que si la velocidad de corrosión es sensible a la velocidad de un fluido en una geometría, las condiciones pueden ser reproducidas para que se presente el mismo mecanismo en una geometría simulada. Lo anterior es la base que ha utilizado Silverman para justificar el uso del ECR cuando se desea simular sistemas donde la velocidad del fluido afecta la velocidad de corrosión.

- . Un Vortice es el patrón que se genera por el movimiento de rotación de muchas partículas alrededor de un punto en común

+ El agua presenta estas condiciones de flujo

Para poder relacionar las distintas geometrías, una real (por ejemplo un ducto) y otra que simula un proceso real (el ECR), se tienen que buscar similitudes de datos hidrodinámicos (que nos darán una idea de la interacción entre el fluido y la superficie del tubo) presentes en los dos sistemas comparados, como por ejemplo el esfuerzo de corte y el coeficiente de transporte de masa, si el valor de estos dos parámetros, para los dos geometrías son equivalentes , entonces la simulación tiene una oportunidad de duplicar el mecanismo de la corrosión, por efecto, del flujo encontrado en un sistema real.

Una geometría que ha servido para comparar y evaluar la eficiencia del ECR es el tubo recto, esta geometría es muy utilizada ya que simula el comportamiento de un ducto y no requiere justificación geométrica especial, además la hidrodinámica y la transferencia de masa de flujos en tubos han sido investigadas a detalle tanto teórica como experimentalmente. Los resultados de diferentes investigaciones^{52,53,60} han mostrado buena concordancia entre el comportamiento del ECR y del tubo recto. Esto sirve para que el entendimiento del mecanismo de corrosión, presente en un sistema, permita la transferencia de datos a otro sistema.

2.6.4 RELACIONES DE TRANSPORTE DE MASA EN EL ECR

Los primeros estudios para observar el efecto del fluido sobre la transferencia de masa no contemplaban la geometría del sistema, por lo tanto las conclusiones a las que llegaban eran de tipo cualitativo y en muchas ocasiones eran para casos muy particulares. De igual forma. Estos primeros estudios no consideraban el efecto del diámetro del cilindro (si ese era el caso), la velocidad de rotación, coeficientes de difusión y viscosidad sobre el transporte de masa.

En 1954 Eisenberg y col.⁶⁵ presentaron un trabajo que trato de subsanar las carencias de trabajos anteriores. Eisenberg estableció las relaciones entre las propiedades físicas, geometría y condiciones hidrodinámicas de un sistema para conocer la velocidad a la cual un ión se transporta desde y hacia un electrodo que rota, lo anterior fue utilizado para correlacionar, de forma general, la transporte de especies en una solución y la polarización por concentración, (corriente limite) en sistemas electroquímicos. Eisenberg y col. determinaron la relación entre la densidad de corriente limite (i_{lim}) de una especie en la solución y la velocidad de rotación del ECR (u_{ECR}):

$$\text{Ecuación 90} \quad i_{lim} = 0.0791 n F C_A^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_A^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

Donde:

d_{ECR} = Diámetro del Electrodo de Cilindro Rotatorio
 u_{ECR} = Velocidad de rotación del ECR

La ecuación 90 puede ser escrita como

Ecuación 91
$$i_{\text{lim}} = Au_{\text{ECR}}^{0.7}$$

Donde

Ecuación 92
$$A = 0.0791 n F C_A^{ss} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_A^{0.644}$$

Si consideramos que la longitud característica l , la cual se presenta en las ecuaciones adimensionales Re y Sc , es igual al diámetro del Cilindro Rotatorio d_{ECR} , entonces las constantes de la ecuación 89 serán:

cte = 0.079
 $x = 0.7$
 $y = 0.356$

y la ecuación 89 tomara la forma

Ecuación 93
$$Sh_{\text{ECR}} = 0.079 Re_{\text{ECR}}^{0.7} Sc_A^{0.356}$$

Una modificación a la ecuación 93 es obtenida a través de la introducción del factor de fricción. El factor de fricción "Fanning", f , es la resistencia del flujo del fluido creada por la pared, además el factor de fricción es un importante parámetro para conocer aspectos hidrodinámicos del sistema ya que dará una medida de las condiciones de rugosidad de la superficie del material y de cómo esta superficie afecta la capa límite hidrodinámica. El factor de fricción, f , es definido por la relación del esfuerzo de corte en la pared y la velocidad del fluido.

Ecuación 94
$$\frac{f}{2} = \frac{\tau_m}{\rho u^2}$$

por lo que la ecuación 93 puede en términos del factor de fricción y esfuerzo de corte queda como

Ecuación 95
$$Sh = \frac{f}{2} Re Sc^{0.356}$$

2.7 CORROSION DE ACEROS POR CO₂

Cuando el CO₂ esta presente en un proceso , a este se le conoce como "proceso en medio dulce"⁶⁶. En la industria del petróleo y producción de gas, el CO₂ es una de las sustancias principales en la corrosión de equipos y materiales.⁶⁷ La corrosión por CO₂ está directamente relacionada con los daños que sufren los equipos de las áreas de producción, transportación y refinamiento de la industria del petróleo⁶⁸⁻⁷¹, con esto, los costos por el daño causado son muy altos y lleva a las compañías a encarecer sus productos. Por lo anterior, se han implementado equipos de investigación para estudiar los fenómenos que están involucrados en la corrosión de materiales expuestos a medios que contienen CO₂.

Una de las conclusiones a las que se ha llegado en casi todas las investigaciones, es que cuando se forma el ácido carbónico H₂CO₃, producto de la hidratación del CO₂, su disolución es muy débil y forma un medio muy corrosivo^{66,67,72,73} que provoca la corrosión en el material, pero en general no se tiene una conclusión concreta de cual es el mecanismo que esta directamente relacionado con el proceso de corrosión. la dificultad de no tener una idea clara de los mecanismos presentes, en un sistema como el anterior, esta relacionada con la larga lista de factores que afectan al proceso. En general estos factores pueden ser de tipo ambiental y metalúrgicos (relacionados con el material que esta siendo corroído)⁶⁷.

Los factores que afectan la corrosión por CO₂ son:

- pH
- Temperatura
- Presión del CO₂
- Contenido de Oxígeno
- Contenido de hierro
- Ácido Sulfhídrico
- Composición de la Solución
- Tratamiento térmico del material
- Composición del material
- Etc.

Como se puede observar la lista de factores que afectan la corrosión por CO₂ es grande, y de aquí el poder entender por que aun no se tienen mecanismos bien definidos.

Otra situación muy importante en este proceso, es la formación de películas en la superficie del metal expuesto. En procesos donde el acero es el material bajo corrosión (material de interés en este trabajo), el principal producto de corrosión es el FeCO₃, pero, que tanto este producto es una película protectora para el acero? Esto ultimo depende de la estabilidad de la película formada, la cual depende, en gran medida, de variables tales como: pH y temperatura. También existe la formación de otros productos de corrosión. En el diagrama de Pourbaix siguiente se muestran las zonas de estabilidad de algunos productos de corrosión.

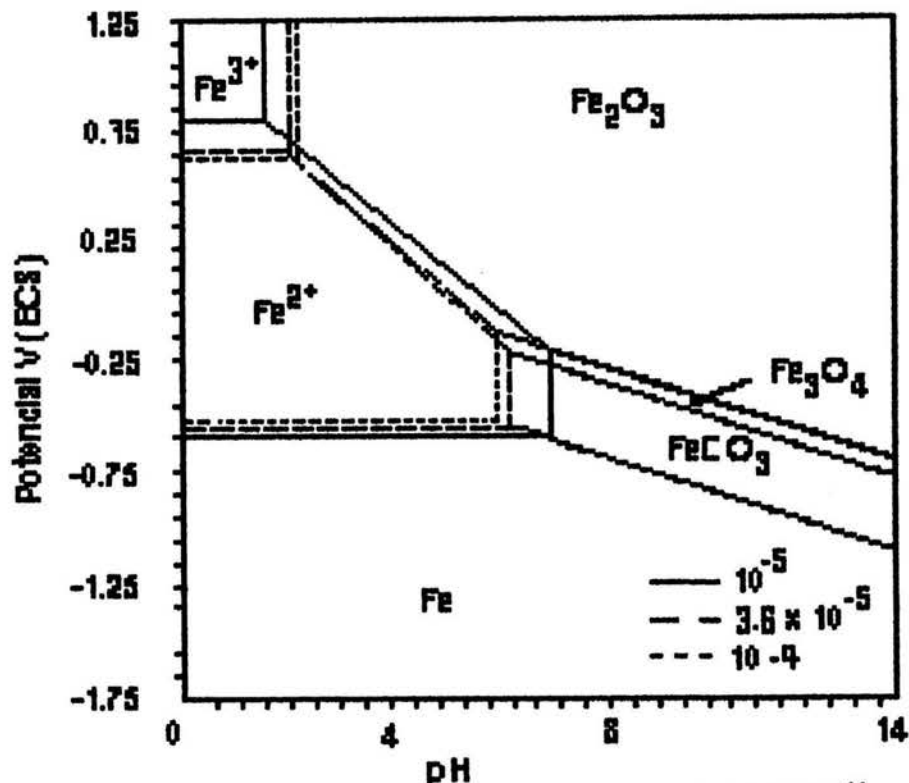


Figura 2.21 diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O-CO₂¹¹

El diagrama de la figura 2.21 está dado para una temperatura de 25 °C y presión de 1 atmósfera. Las diferentes líneas muestran el cambio por efecto de la concentración de especies.

El diagrama muestra el dominio de estabilidad del hierro metálico, las zonas de corrosión y de pasivación (Formación de Películas), descritas anteriormente, para un sistema Fe-H₂O-CO₂. La zona de corrosión está dada por la estabilidad de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ y la zona de pasivación está dada por la formación del FeCO₃ y los Óxidos de Hierro como el Fe₂O₃ y el Fe₃O₄ aunque tanto el FeCO₃ y los óxidos no son necesariamente películas protectoras para el Fe. Los compuestos mencionados presentan dependencia del pH de la solución, ya que, por ejemplo, el carbonato de Hierro, FeCO₃, solo se formará a pH mayores de 5 cuando la temperatura es de 25 °C.

2.7.1 QUÍMICA DEL CO₂ EN AGUA

La base para poder entender, con más claridad los fenómenos de corrosión de Fe en medios saturados con CO₂, es la química que se presenta en sistemas CO₂-H₂O, ya que con esto sabemos las especies que se encuentran presentes en la solución.

Cuando el CO_2 gaseoso entra en contacto con agua,



La constante de disolución para la reacción anterior obedece la ley de Henry

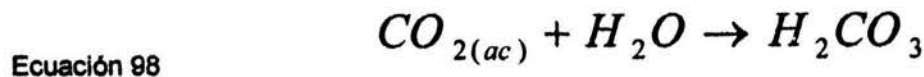
Ecuación 97
$$K_{dis} = \frac{[CO_{2(ac)}]}{PCO_2}$$

donde:

- K_{dis} = Constante de disolución de la Ecuación 96
 $[CO_2]_{(ac)}$ = Concentración de bióxido de carbono disuelto (mol/litro)
 PCO_2 = Presión parcial del CO_2 gaseoso

Una vez que el CO_2 se encuentra disuelto en la solución se generan los siguientes equilibrios:

- la Hidratación de Bióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico



Con la siguiente constante de equilibrio

Ecuación 100
$$K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{ac} [H_2O]}$$

la K_{hid} también puede ser dada en función de las constantes de la velocidad de reacción de las ecuaciones 98 y 99, el valor de constante K_{hid} presenta un valor aproximado de 2.58×10^{-3} y además presenta poca dependencia con la temperatura,²¹ dado que el valor de K_{hid} es muy pequeño, el proceso dado por las ecuaciones 98 y 99 puede ser considerado como un proceso lento y por lo tanto ser el paso

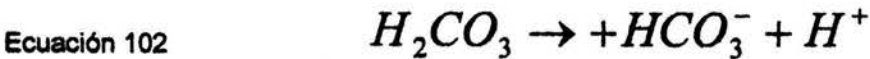
determinante de la velocidad para las siguientes reacciones. La K_{hid} también puede ser dada en función de las constantes de velocidad de reacción de las ecuaciones 98 y 99.

Ecuación 101
$$K_{hid} = \frac{k_2}{k_3}$$

donde:

$[H_2CO_3]$	=	Concentración de Ácido Carbónico mol/litro
$[H_2O]$	=	Concentración de H_2O en la solución mol/litro
k_2	=	Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 98
k_3	=	Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 99

- Disociación y recombinación de Ácido Carbónico



con la siguiente constante de equilibrio

Ecuación 104
$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

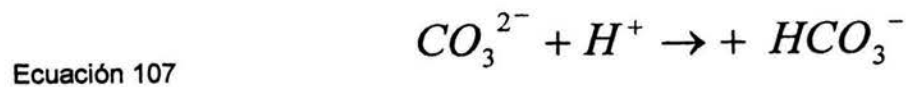
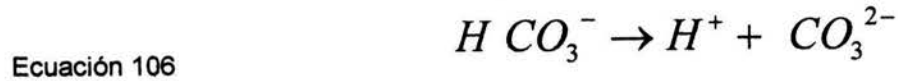
la K_1 también puede ser dada en función de la constantes de velocidad de reacción de las ecuaciones 102 y 103

Ecuación 105
$$K_1 = \frac{k_4}{k_5}$$

Donde:

- [HCO₃⁻] = Concentración del Ión Bicarbonato mol/litro
 k₄ = Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 102
 k₅ = Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 103

- La disociación de el ión Bicarbonato puede producir ión Carbonato



con la siguiente constante de equilibrio

Ecuación 108
$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

la K₂ también puede ser dada en función de la constantes de velocidad de reacción de las ecuaciones 106 y 107

Ecuación 109
$$K_2 = \frac{k_6}{k_7}$$

donde:

- [CO₃²⁻] = Concentración del Ión Carbonato mol/litro
 k₆ = Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 106
 k₇ = Constante de velocidad de reacción de la Ecuación 107

La figura 2.22 muestra la concentración de especies, moles/litro, en función del pH a 25°C y 1 atmósfera de presión.

Los valores de las constantes, tanto de equilibrio como de velocidad de reacción, utilizadas en la realización de la figura 2.22 están contenidas en el apéndice 1.

Como se puede observar en la figura 2.22 y en las ecuaciones anteriores tanto el CO_2 como el H_2CO_3 son independientes del pH y los iones bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}) si dependen del pH.

Otra forma de presentar la distribución de especies es la presentada en la figura 2.23. En la figura se observan las regiones importantes de pH, es decir, en que valores de pH las especies son dominantes una sobre otra.

Entre un valor de pH de 0 a 3, la especie predominante es el Ácido carbónico, cuando el pH se incrementa, entre un valor de pH de 5 a 7 la especie carbónica importante es el ión Bicarbonato, al seguir incrementándose el valor de pH, 12 en adelante, la especie predominante es el ión Carbonato.

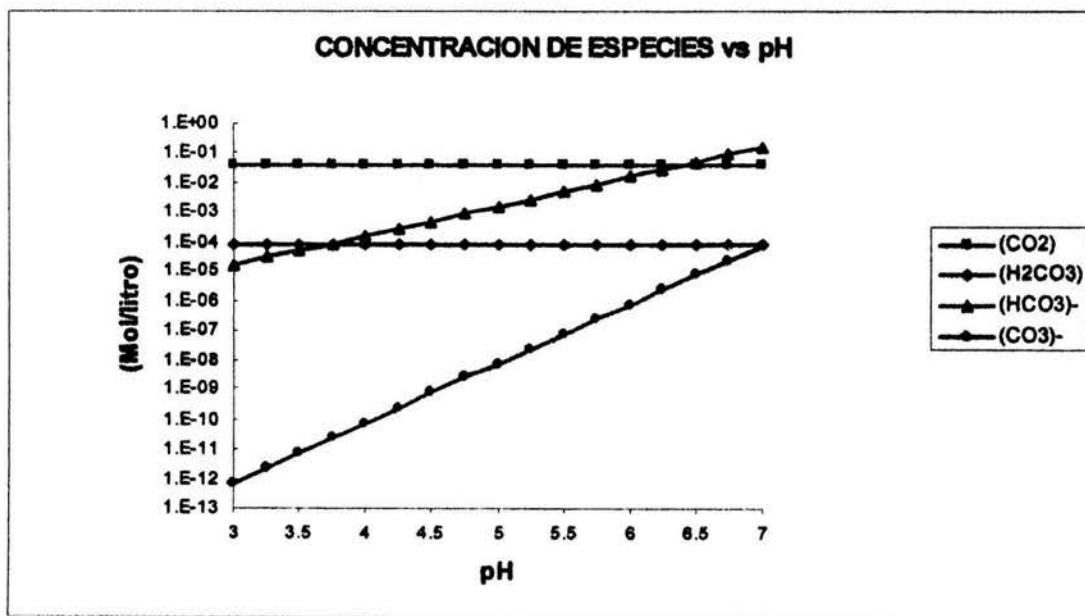


Figura 2.22, Concentración de especies en sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, 25°C y 1 atmósfera de presión, en función del pH. La concentración se presenta en mol/litro

Los datos utilizados para la realización de las graficas 2.22 y 2.23 están contenidos en las tablas 1 y 2 del apéndice 1.

2.7.2 MECANISMOS DE CORROSION

La corrosión de aceros al carbón en ambientes que contiene CO_2 es muy compleja y todavía requiere de amplias investigaciones, varios mecanismos han sido propuestos, sin embargo muchos de estos estudios están aplicados a condiciones bien específicas y no han tenido gran aceptación ni reconocimiento.⁷⁴⁻⁷⁹ A continuación se presenta, de forma resumida, los distintos mecanismos propuestos para la corrosión de aceros en medios que contiene CO_2 .

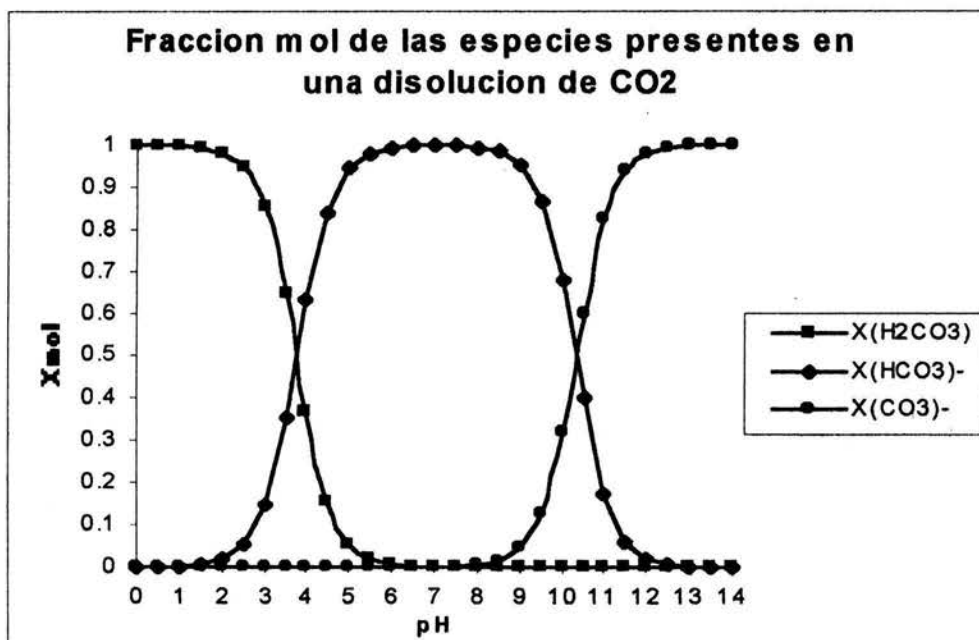
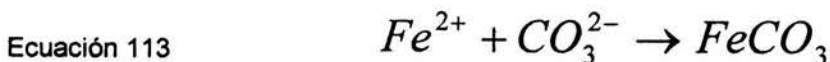
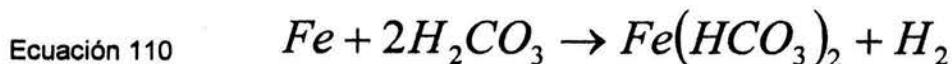
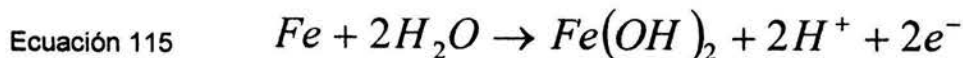


Figura 2.23, concentración de especies en sistema CO₂ – H₂O, 25 °C y 1 atmósfera de presión, en función del pH; la concentración se presenta en fracción mol.

Para la disolución del hierro y la formación de una película, Rogers y Rowe sugirieron el siguiente mecanismo⁷⁸:

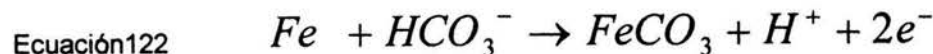
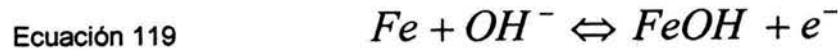


Davies y Burstein⁷⁹ propusieron el siguiente esquema de reacción para la disolución de hierro en soluciones de bicarbonato:



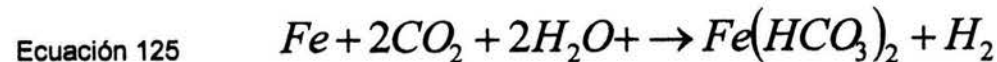
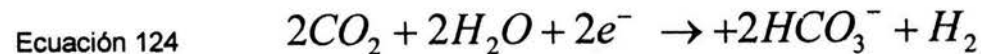
Del mecanismo anterior ellos sugirieron que la velocidad de disolución, en flujo laminar, es controlada por la difusión del ión complejo $Fe(CO_3)_2^{2-}$, mas allá de la superficie del electrodo.

Ogundale y While⁸⁰, de forma general, plantearon el siguiente mecanismo

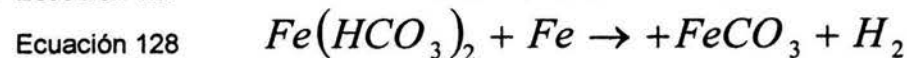
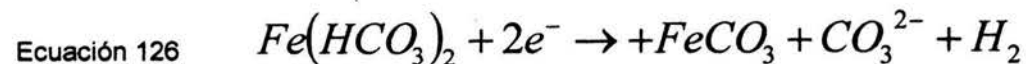


Siendo los primeros tres pasos el mecanismo de disolución de hierro descrito por Drazic-Bockris, el cual se estudiara mas adelante, la ecuación 120 es la etapa determinante de reacción.

En 1989 Z. Xia y colaboradores⁸¹ propusieron



Para que después el $Fe(HCO_3)_2$ se reduzca a $FeCO_3$ mediante



Prácticamente todos los mecanismos presentados arriba sugieren la formación del $FeCO_3$, pero la formación de este compuesto depende ampliamente del pH y de la temperatura de la solución

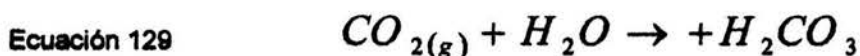
Una forma mas especifica de plantear los mecanismos de corrosión de aceros por CO_2 , es hacerlo de manera individual, es decir estudiar de forma independiente la cinética catódica y anódica del proceso de corrosión ya que esto ha sido la base para los estudios descritos arriba.

2.7.2.1 CINÉTICA CATÓDICA

Lo siguiente es un breve resumen de los trabajos que se han realizado para poder entender la cinética catódica en la corrosión de aceros inmersos en soluciones con CO_2 .

En 1975 De Waard y Milliams⁷⁴ propusieron el siguiente mecanismo para la cinética catódica en la corrosión de aceros por CO_2 .

Si se tiene que



el H_2CO_3 se adsorbe en la superficie del metal y se reduce, es decir,



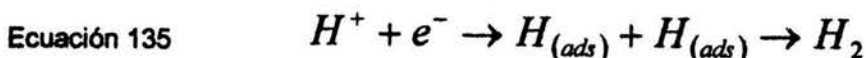
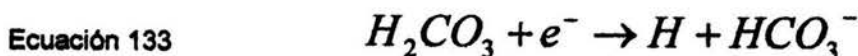
A la ecuación 130 ellos la consideraron como la etapa determinante de reacción. En este momento, el H producido queda adsorbido en la superficie del metal, por lo que en la superficie del acero se llevara a cabo la siguiente reacción,



y el HCO_3^- difunde hacia el seno de la solución para reaccionar de la siguiente manera

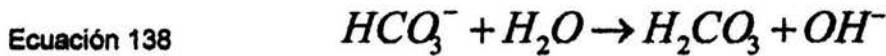
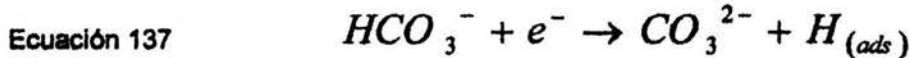
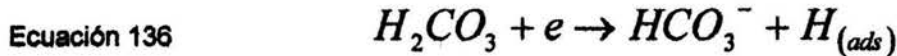


Si se combinan las ecuaciones 130 y 131 se tiene



Muchos artículos en la literatura, como lo mencionan Mishra y col.,¹¹ han revisado el mecanismo propuesto por De Waard y han concluido que la reducción del ión hidrógeno esta acompañada por la reducción del H_2CO_3 o por la de el ión bicarbonato.

Más recientemente Wieckowski⁸² y col., estudiaron la conducta del Fe en electrolitos neutros a 0.25M de NaCl saturados con CO₂ y propusieron la siguiente reacción de reducción,



Los trabajos arriba descritos han aportado grandes avances al estudio de la cinética catódica de corrosión de aceros por CO₂ pero la mayoría de estos trabajos fueron llevados a cabo en condiciones estáticas y no se consideraron los efectos por movimiento del sistema.

Uno de los primeros trabajos que considero los efectos del flujo en la cinética catódica de aceros por CO₂, y que ha servido de base para los demás trabajos, es el realizado por Schimidt y Rothman⁸³ el cual llevaron a cabo en 1977.

Ellos propusieron un mecanismo en un sistema en el cual el movimiento del sistema se llevaba a cabo a través de un Electrodo de Disco Rotatorio. Como conclusión Schimidt y Rothman propusieron que la corriente límite, i_{lim} , presente en el sistema depende de la difusión de especies y también se ve influenciada por una reacción química,

Ecuación 140
$$i_{lim} = i_{lim\ dif} + i_{lim\ reaccion}(H_2CO_3)$$

donde:

$i_{lim\ dif}$ = Densidad de corriente límite asociada con la reducción de especies que se difunden desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. La corriente involucrada en la reducción de las especies puede estar compuesta por la suma de las diferentes corrientes necesarias para reducir varias especies, en el caso de CO₂ en H₂O pueden ser: CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, H₂O, O₂

$i_{lim\ reaccion}$ = Densidad de corriente relacionada con la reacción química. Este componente esta regularmente, asociado con la hidratación y reducción del H₂CO₃ que se adsorbe en la superficie del electrodo. Como este proceso es lento, se considera que la reacción está limitada por esta etapa química²¹.

El trabajo de Schmidt y Rothman es una aportación para el tema en cuestión, aunque tiene la particularidad de que se presenta para flujos tipo laminar.⁸⁴

Las ideas de Schmidt y Rothman fueron tomadas por varios autores para poder desarrollar los términos dados en la ecuación 97.

En 1992 Turgoose⁸⁵ indicó, utilizando un modelo, que la reacción catódica esta controlada por la producción de H_2CO_3 , lo anterior para medios con pH alrededor de 6.

En 1995, Mendoza y Turgoose⁸⁴ encontraron que, en la expresión dada por la ecuación 140, el termino i_{lim} está asociado con la difusión de H^+ y la reducción de moléculas de H_2CO_3 . La reacción correspondiente a i_{lim} reacción no fue definida. Para su trabajo ellos utilizaron un sistema de ECR de acero inmerso en soluciones con CO_2 .

Nesic y colaboradores, en 1995,⁸⁶ aportaron lo siguiente:

La reacción catódica que se lleva acabo en la superficie del electrodo está dada por la reducción del H^+ y por la reducción de moléculas de H_2CO_3 y que el termino i_{lim} reacción está dado por la reacción de hidratación del CO_2 :



Utilizaron la ecuación de Vetter^{21,87-88} para definir que:

Ecuación 142
$$i_{lim\ reaccion}(H_2CO_3) = FC_{H_2CO_3}^{ss} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_3}$$

donde:

- F = Constante de Faraday
- $C_{H_2CO_3}^{ss}$ = Concentración de H_2CO_3 en el seno de la solución
- $D_{H_2CO_3}$ = Coeficiente de Difusión para H_2CO_3
- k_3 = Constante de velocidad de reacción de la ecuación 99

En su de su trabajo Nesic y col.⁸⁶ también concluyeron que a pH = 4 y a bajas velocidades de rotación, tanto la reducción de H^+ como de moléculas de H_2CO_3 presentan magnitudes similares.

Mas adelante mostraron que la ecuación de Vetter solo es válida para soluciones sin movimiento y propusieron una expresión la cual relaciona los espesores de la capa de difusión y la capa de reacción química, ver apéndice 2.

En 1997 Mendoza²¹ estudió la cinética de corrosión de aceros inmersos en soluciones salinas saturadas de CO₂ en un sistema de cilindro rotatorio y bajo distintas condiciones de presión, temperatura y pH. Mendoza²¹, siguiendo las ideas de Schmidt y Rothman⁸³, concluyó que:

La i_{lim} medida en condiciones de flujo turbulento y a un pH de saturación, contiene un término dependiente del flujo y otro independiente del flujo. Demostró que el componente independiente del flujo está asociado con la rapidez de hidratación del CO₂ hacia H₂CO₃ y además es función de la temperatura y presión parcial de la solución. La i_{lim} asociada con este componente está dada por la ecuación 142. El componente dependiente del flujo está dado por la reducción del H⁺ y la reducción de las moléculas de H₂CO₃, la i_{lim} asociada con este componente está dada por

$$\text{Ecuación 143} \quad i_{lim \text{ dif}} = i_{lim H^+} + i_{lim H_2CO_3}$$

y la corriente límite total del sistema está dada por

$$\text{Ecuación 144} \quad i_{lim} = i_{lim \text{ dif}} + i_{lim \text{ reaccion}} (H_2CO_3)$$

Mendoza también observó que el valor de la corriente límite es sensible tanto a la temperatura como a la velocidad de rotación y muy sensible al valor del pH.

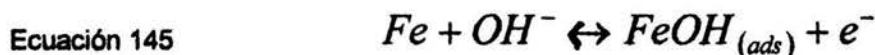
En 1998 Videm⁸⁹ estudió la cinética catódica para diez diferentes aceros inmersos en soluciones salinas con CO₂ en un rango de temperaturas de 25 a 70 °C. Él encontró que el ión hidrógeno y el ácido carbónico participan en la reacción catódica, la cual no está controlada por procesos de activación, ya que existe un comportamiento de corriente límite. Esta corriente límite fue diferente para los 10 distintos aceros estudiados, pero no pudo resolver cuáles variables, propias del metal, fueron las responsables de estas diferencias en la velocidad de la reacción catódica.

2.7.2.2 CINÉTICA ANÓDICA.

En el entendimiento de la cinética anódica de corrosión del acero en soluciones salinas saturadas de CO₂, varias y diferentes teorías han sido presentadas y tienen en común la siguiente conclusión: Existen especies que se adsorben en la superficie del metal y esto tiene gran influencia en la disolución anódica del acero.

El mecanismo de Drazic-Brockris^{90,91} es frecuentemente referido para explicar la cinética anódica de corrosión de aceros por CO₂ en la industria del petróleo.

El mecanismo de Drazic-Bockris asume que la disolución anódica del hierro a pH ácidos tiene lugar en tres diferentes pasos,



De acuerdo a este mecanismo la tercera etapa, ecuación 147, es muy rápida y la primera etapa, ecuación 145, está en equilibrio a bajo pH. En la segunda reacción, 146, el Fe^+ presente en el $FeOH_{ads}$ pierde un electrón y se oxida pasando a Fe^{2+} . Esta última reacción es considerada como la etapa determinante de la rapidez de reacción. Para este mecanismo propuesto los autores determinaron que la velocidad de disolución anódica a cualquier potencial es inversamente proporcional a la concentración de H^+ , lo cual lleva a una alta dependencia de la velocidad de corrosión con el pH, además de lo anterior los autores reportaron una pendiente anódica de 40mV.

En 1975 De Waard y Milliams⁷⁴, en su intento por encontrar la relación entre la corriente de corrosión y el pH, encontraron que la disolución de Fe depende del pH, de acuerdo al mecanismo propuesto por Bockris, Drazic y Despic, que es mejor conocido como el "mecanismo de Bockris"⁹⁰. De Waard y Milliams encontraron pendientes anódicas que variaban entre 30 y 60 mv, pero una pendiente de 40 mV fue encontrada en la mayoría de las pruebas realizadas. Estos autores comentan que la variación en los valores de las pendientes es probablemente causada por la existencia de otra reacción, pero no aclaran cual es esta.

En 1978, Schmitt y Rothman⁸³ usaron un sistema de electrodo de disco rotatorio para determinar la cinética anódica de aceros inmersos en soluciones de NaCl 0.5 M, determinando una pendiente de 40 mV y encontrando que este valor permanece constante con la temperatura en un rango de 25°C a 75°C, soportando con esto el mecanismo de Bockris.

En 1996, Nestic, Thevenot y Drazic⁹², en su intento por hacer mas claro el entendimiento sobre la reacción anódica en el mecanismo de corrosión de aceros en CO_2 , utilizaron dos clases de mediciones electroquímicas: curvas potencio dinámicas y galvanostaticas. Estos autores utilizaron sistemas con diferentes presiones de CO_2 (0-1 bar), variaron el valor de pH de 2-7 con temperatura de 22 ± 1 °C y usaron un electrodo de cilindro rotatorio a 4000 rpm. De su trabajo concluyeron lo siguiente :

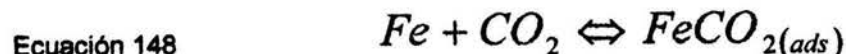
Distinguieron 2 principales mecanismos de disolución anódica de Fe en soluciones que contienen CO_2 :

- Un mecanismo para soluciones con $pH < 4$
- Un mecanismo para soluciones con $pH > 5$

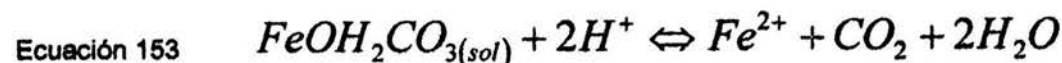
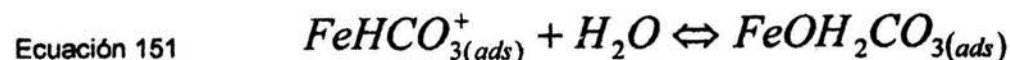
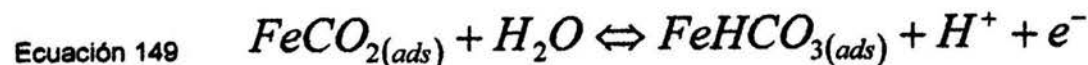
y aparentemente un mecanismo de transición entre los dos anteriores toma lugar en un rango de $4 < pH < 5$

Para lo anterior propusieron el siguiente esquema de reacción para el valor de $pH < 4$

Primero consideraron una especie carbónica como un ligante químico que cataliza la disolución de hierro. Dado que las concentraciones H_2CO_3 y de CO_2 disuelto no dependen del pH y la concentración de CO_2 es alta, asumieron que el ligante formado es



indicaron que el ligante $FeCO_{2(ads)}$ es un paso intermedio para el siguiente mecanismo



Para el mecanismo anterior indicaron que la ecuación 152 es la etapa determinante de reacción y que la ecuación para la velocidad de la reacción anódica en este rango de pH sería:

Ecuación 154
$$i_a = k [OH^-]^2 P_{CO_2} \exp \left[\frac{2F\eta}{RT} \right]$$

Donde:

k = Constante de Reacción
 $[OH^-]$ = Concentración de Ion Hidroxilo mol/litro

En el apéndice 2 se muestran las curvas potenciodinámicas que Nesic y col.⁹² obtuvieron en su trabajo. De acuerdo a las curvas y a la ecuación 154 el valor de la pendiente encontrada es de 30 mV por década de corriente.

Los mecanismos desarrollados por Nesic y col.⁹² para un rango de pH entre 4 y 5 y pH mayores de 5 se presentaron en el apéndice 2. Cabe mencionar que solo se ha hecho énfasis en el trabajo que presento Nesic y col. para pH menores de 4 porque en esta tesis se trabajó con un pH de 3.9.

En 1997 Mendoza²¹ estudió la cinética anódica de aceros al carbón en soluciones saturadas de CO_2 y bajo condiciones de flujo turbulento. Él encontró que la cinética anódica que ocurre en la superficie del electrodo no tiene dependencia del flujo. Dados los valores de pendientes encontradas, entre 40 y 50 mV por década de corriente (Soluciones a 20 °C de Temperatura, 1 bar de Presión y pH de saturación), indicó que los procesos anódicos no pueden ser descritos por el mecanismo de Bockris. Sin embargo, el mecanismo de Bockris puede ser considerado como una buena aproximación para la cinética anódica en soluciones con valores de pH cercanos a 4.

También indicó que, a condiciones de 20 °C y presión parcial de 1 bar, la velocidad de corrosión en la superficie del electrodo es independiente de la velocidad de flujo.

En 1998 Videm⁸⁹ realizó experimentos con hierro puro y diferentes aceros al carbón inmersos en salmueras con CO₂ en un rango de temperaturas de 25 a 70 °C, indicó que la disolución anódica se lleva por dos mecanismos diferentes. El primer mecanismo se lleva a cabo a pH bajos y la velocidad de corrosión se ve favorecida por una disolución de estado "Activo", es decir, se lleva a cabo un proceso de transferencia de carga, en este estado Videm encontró pendientes de Tafel con valores de 30-50 mV por década. El segundo mecanismo toma lugar a valores de pH alrededor de 4 y es llamado disolución "Prepasiva". Encontró que este segundo mecanismo está poco influenciado por el pH, pero sí se ve afectado por la agitación de la solución. Las pendientes encontradas en este proceso no están bien definidas y presentaron valores de entre 60 y 150 mV por década. Videm indicó que este cambio de estado, y dados los cambios de corriente encontrados, puede ser atribuido a fenómenos de adsorción en la superficie del metal.

En el año 2000 Videm⁹³, llevó a cabo experimentación en salmueras desoxigenadas con 1 bar de presión de CO₂ y diferentes concentraciones de HCO₃⁻. Los experimentos fueron de corta duración, usualmente menos de dos horas, lo anterior con la finalidad de evitar que la cinética sea dominada por películas formadas en un periodo largo. Videm encontró que la rapidez de disolución anódica, a valores de pH por debajo de 6, se lleva por dos diferentes mecanismos, además de que la reacción anódica no cumple con la cinética de Butler – Volmer. También indicó que los mecanismos de disolución de Drazic – Bockris no pueden explicar muchas de las observaciones encontradas, es probable que la respuesta a la complicada cinética anódica se encuentre en los fenómenos de adsorción/desorción.

2.7.2.3 PELICULAS Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero pueden ser protectores o no protectores, esto depende en gran medida del pH de la solución, temperatura, presión y velocidad de flujo. El tipo de película formada también depende de las variables antes mencionadas y aun no se definen perfectamente las condiciones por las que se forman unos u otros.

De Waard y Milliams⁷⁴ mostraron que la solubilidad del carbonato de hierro, el cual es el principal producto de corrosión, es baja y decrece con el incremento de la temperatura.

Tomson⁹⁴ y col. en 1991, indicaron que la cinética de precipitación del carbonato ferroso es extremadamente sensible a la temperatura. A temperaturas menores de 60 °C el carbonato no se adhiere a la superficie y es transportado de la superficie del metal hacia el fluido en movimiento. A temperaturas en el rango de 60 °C y 150 °C una película poco adherente causa picaduras profundas y altas velocidades de corrosión. A temperaturas por arriba de los 150 °C se forman películas adherentes muy fuertes.

Dugstad⁹⁵ encontró que las películas de FeCO₃ no se forman fácilmente ya que la velocidad de precipitación del FeCO₃ es lenta y es un proceso que depende de la temperatura.

Los estudios de Vuppu⁹¹, realizados en 1994, se enfocaron en caracterizar las películas formadas en la superficie del metal, a varias condiciones de temperatura, presión, fracción de aceite /agua y condiciones de flujo, encontrando que a temperaturas menores de 60 °C los depósitos formados

tuvieron espesor uniforme pero presentan largas grietas. Indico que los depósitos se tornan mas cristalinos con el incremento de la temperatura y presión. Así mismo encontró que en sistemas multifasicos aceite/sal/agua, en condiciones de flujo, no se forman escamas protectoras de carbonato de hierro las cuales si se encontraron en composiciones de aceite/agua a temperaturas menores de 70 °C.

Al Sayed en 1995⁹⁷, mostró evidencia de que a 1 atmósfera de presión, 25 °C y soluciones 5% de NaCl, el producto de corrosión, cuando el pH de la solución es de 6.5 puede, ser el FeCO₃, pero a valores menores de pH el producto no fue encontrado.

Heuer mostró,⁹⁸ en 1996, que las picaduras descritas por Tomson no solo dependen de la temperatura, también dependen del flujo y de la metalurgia (aspectos estructurales) del espécimen bajo corrosión.

2.7.2.4 BREVE RESUMEN DE LOS MODELOS DESARROLLADOS PARA LA PREDICCIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSION DE ACEROS INMERSOS EN SOLUCIONES CON CO₂

Dada la gran importancia que presenta el tema de la corrosión de aceros por CO₂, las instituciones que estudian este tema han implementado programas de investigación para poder entender, de manera mas clara , todos los aspectos que están involucrados en el proceso. Una de las áreas mas importantes de estos programas es la simulación del procesos a través de modelos, físicos y matemáticos, que puedan ayudar al esclarecimiento de las todavía incógnitas presentes en los mecanismos de corrosión.

De Waard⁹⁹ inició sus trabajos de modelación de corrosión por CO₂ en la década de los 70. Una de sus aportaciones está dada por la ecuación 155, la cual relaciona la velocidad de corrosión de aceros por CO₂ con la temperatura y la presión

$$\text{Ecuación 155} \quad \log V_{nom} = 5.8 - \frac{1710}{T} + 0.67 \log (P_{CO_2})$$

La ecuación 155 puede ser simplificada en el nomograma de la velocidad de corrosión, el cual se muestra en la figura 2.24. Una particularidad que presenta la ecuación 155 es que esta considerada para el caso mas severo de corrosión.

En 1991 de Waard, Lotz y Milliams⁹⁵ publicaron un trabajo donde llevaron a cabo correcciones, en función de distintas variables, de la ecuación 155. Considerando el efecto de la presión, propusieron la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 156} \quad \log V_{nom} = 5.8 - \frac{1710}{T} + 0.67 \log [f_{CO_2}]$$

Esta corrección tiene una particularidad, si se observa la figura 2.25, se tiene que para condiciones de Temperatura igual a 20 °C y Presión de 1 bar, el valor de Coeficiente de fugacidad es prácticamente 1, por lo que la ecuación 156 es la ecuación 155.

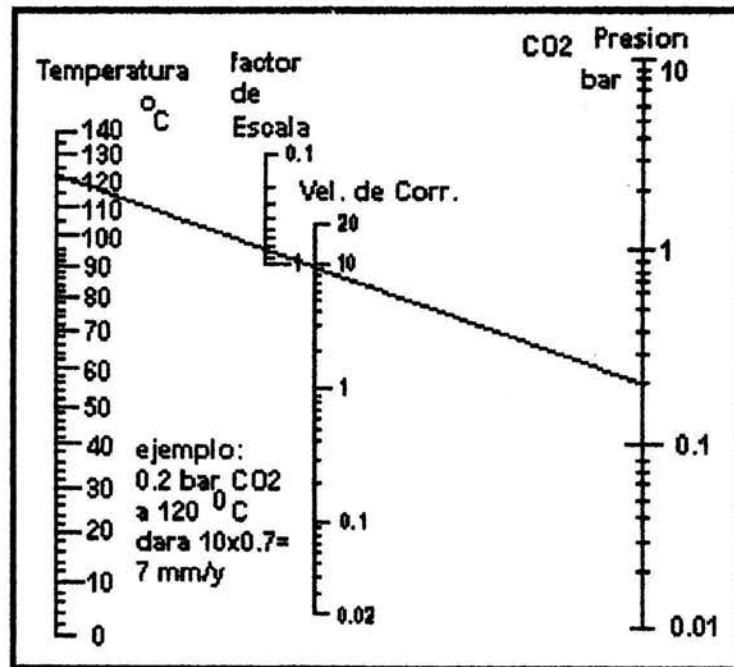


Figura 2.24. Nomograma para calcular la velocidad de Corrosión por CO₂¹⁰⁰

Coeficiente de Fugacidad ϕ a Fugacidad CO₂ = $\phi \times$ Presion parcial de CO₂

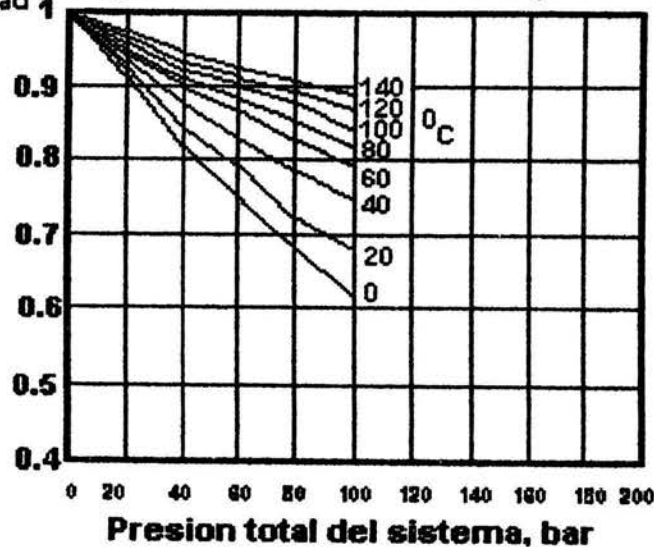


Figura 2.25. Coeficiente de fugacidad para diferentes presiones y temperaturas¹⁰⁰

Para el efecto de la temperatura consideraron que esta es un factor muy importante para la predicción de la velocidad de corrosión. lo anterior esta dado por el hecho de que a bajas temperaturas (menores de 60 °C) la película, producto de corrosión, es de apariencia "manchada" y es fácilmente removible por el flujo del liquido y además a altas temperaturas la textura de la película es diferente (es muy protectora y mas difícil de remover), Por lo que la ecuación 155 debe ser corregida por un factor de escala.

$$\text{Ecuación 157} \quad \log Escale = \frac{2400}{T} - 0.6 \log [f_{CO_2}] - 6.7$$

Además de las variables de temperatura y presión, los autores también realizaron correcciones por efecto del pH, concentración de Fe^{2+} velocidad de flujo y otras.

En 1995 de Waard, Lotz y Dugstad¹⁰¹ presentaron un modelo que considera el efecto del flujo sobre la velocidad de corrosión de aceros por CO_2 . Estos autores consideran que este proceso es consecuencia de la adición de 2 diferentes procesos

$$\text{Ecuación 158} \quad \frac{1}{V_{corr}} = \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_m}$$

Donde:

V_r = Velocidad de reacción, cuando la transferencia de masa es infinitamente rápida

V_m = Velocidad de Corrosión debida a la velocidad mas alta posible a la transferencia de masa de las especies en corrosión

Para V_r dado en mm/año, los autores definieron que

Ecuación 159

$$\log V_r = 4.93 - \frac{1119}{T} + 0.58 \log (P_{CO_2}) - 0.34 (pH_{actual} - pH_{CO_2})$$

los valores de pH de una solución de CO_2 en agua están dados por:

$$\text{Ecuación 160} \quad pH_{CO_2} = 3.82 + 0.00384 t - 0.5 \log (P_{CO_2})$$

Para V_m definieron

Ecuación 86

$$V_m = 2.54 \frac{u_{tubo}^{0.8}}{d_{tubo}^{0.2}} P_{CO_2}$$

Donde :

u_{tubo} = Velocidad de Flujo en la tubería

d_{tubo} = Diámetro de la tubería

Por lo anterior es pertinente comentar que los experimentos realizados para la elaboración de las ecuaciones 155 a la 161 fueron llevados a cabo en sistemas de tuberías y se consideró un análisis estadístico.

El trabajo que realizaron Nesic, Postlethwaite y Olsen⁸⁸ estuvo enfocado hacia la modelación de las reacciones electroquímicas que ocurren en soluciones ácidas con CO_2 disuelto, involucrando el efecto de la temperatura, presión de CO_2 , concentración de O_2 , tipo de acero y geometría de flujo. Los procesos de transporte fueron manejados de una forma simplificada asumiendo difusión independiente de las especies y utilizando coeficientes de transferencia de masa bien establecidos.

Las geometrías de interés fueron el cilindro rotatorio y el flujo en tubería. Las reacciones catódicas consideradas fueron: reducción de H^+ , reducción de H_2CO_3 , reducción directa de agua y reducción de oxígeno. Solo consideraron una reacción anódica : la disolución de hierro. Los datos generados por su modelo fueron utilizados para:

- Predecir velocidad de Corrosión.
- Determinar el mecanismo que gobierna al procesos de corrosión (activación, difusión, reacción o una control mixto).
- Ayudar a entender y explicar datos electroquímicos, tales como, curvas potenciodynamicas y mediciones de R_p .
- Obtener el valor teórico de B en el caso de reacciones catódicas múltiples.

El modelo fue comparado con otros modelos y se encontraron similitudes con la versión de De Waard y Lotz.¹⁰⁰

Mishra, Al-hassan, Olson y Salmua,¹¹ en 1997, desarrollaron una ecuación en función del pH , presión parcial de CO_2 y temperatura. Esta ecuación permite, a través de las constantes de reacción, la inclusión de otras variables tales como, flujo, impurezas, inhibidores y microestructura del acero. Para su trabajo ellos consideraron que la corrosión de aceros, en ambientes de CO_2 , está controlada por un proceso de reacción química a cierta temperatura. El modelo fue realizado para predecir la velocidad de corrosión (CR) usando principios termodinámicos y constantes de reacción teóricas reportadas en la literatura. Estos dos ultimos parámetros están en función de la temperatura, pH y presión del CO_2 gas. La ecuación desarrollada fue:

Ecuación 162

$$CR = Constante [H^+]^{1.33} [P_{CO_2}]^{0.67} \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right]$$

Donde:

Q = Constante de reacción instantánea

La constante involucra velocidades de reacción, volumen de átomos, constantes de equilibrio, variables termodinámicas, etc.

Esta constante puede ser utilizada para designar otros factores ambientales y factores propios del material

La aplicación límite para esta ecuación se presenta cuando los procesos de corrosión empiezan a ser controlados por difusión, después de que se ha formado una película estable, producto de la corrosión, en la superficie del acero.

En 1997 Kvarekvail¹⁰² considero que muchos modelos que predicen la transferencia de masa a través de la capa de difusión estática no consideran las contribuciones de las reacciones químicas homogéneas, indicando que tales reacciones juegan un rol significativo cuando el equilibrio del CO₂/H₂O, en el sistema, es perturbado por cambios en la concentración causados por la difusión de especies. Por lo anterior su modelo simula las condiciones de la capa estacionaria cercana a la superficie, obteniendo los perfiles de concentración de las especies involucradas en la reacción, el ión H⁺ y la molécula de H₂CO₃, estima las velocidades de corrosión por concentración durante la corrosión de acero por CO₂. Su modelo esta basado en los siguientes puntos:

- La reacción catódica esta controlada por el transporte del H⁺ y el H₂CO₃
- El flujo de moléculas es causado exclusivamente por difusión, no se considera migración
- La difusión solo es en una dimensión y ocurre en la capa de difusión de Nernst
- La difusión de las especies es independiente una de la otra
- El seno de la solución se considera siempre saturada con CO₂
- La solución es diluida.

Rajappa, Zhang y Gopal¹⁰³, desarrollaron en 1998 un modelo mecanístico para predecir la velocidad de corrosión en tuberías de acero bajo la acción del CO₂. Su modelo incorpora la química y termodinámica de la disolución de CO₂, así como también la transferencia de masa multifase, cinética electroquímica sobre la superficie del metal y la presencia de películas de corrosión. Ellos consideraron: la transferencia de masa de los iones desde el fluido líquido hacia la superficie de la pared del metal y el espesor de la película de los productos de corrosión, lo anterior para poder entender y generar información acerca de los mecanismos envueltos en la formación de capas de carbonato. Los autores tomaron como base para su trabajo el modelo mecanístico propuesto por Dayalan y col. (1995)¹⁰⁴, el cual sugiere los siguientes pasos:

1. Formación de especies reactivas en el seno de la solución
2. Transportación de reactantes del seno de la solución a la superficie del acero
3. Reacciones electroquímicas en la superficie
4. Transportación de productos de la superficie del metal hacia el seno de la solución

En el año 2001, Nestic, Norsveen, Nyborg y Stangeland¹⁰⁵ presentaron un modelo, el cual tomo como base el modelo que Nestic y col. presentaron en 1996⁸⁸. En este nuevo modelo los autores

han considerado ampliamente las películas protectoras de carbonato de hierro, ya que para definir los aspectos de difusión, entre la solución y la superficie del metal, se deben tomar en cuenta los procesos de difusión que se llevan a cabo a través de la película protectora. Con este modelo ellos simulaban la velocidad de corrosión de aceros bajo el efecto del CO_2 , los perfiles de concentración y flujo de todas las especies consideradas. En este nuevo modelo, y a diferencia del presentado en 1996, no se considera la reducción de hidrógeno por reducción directa del agua y tampoco consideran la reducción de el bicarbonato.

El modelo matemático desarrollado incluye:

- Reacciones químicas homogéneas con precipitación de películas superficiales
- Reacciones electroquímicas en la superficie del metal
- Transporte de especies desde y hacia el seno de la solución, incluyendo transporte convectivo y difusivo a través de la capa límite y las películas superficiales porosas
- Migración de especies debidas al establecimiento de gradientes de potencial .

Por lo anterior el modelo puede ser adaptado, con pequeñas modificaciones, para cubrir otros tipos de corrosión uniforme y localizada. Este modelo no considera, contrario a trabajos anteriores de Nesic y col.^{92,106}, los efectos de acoplamiento galvanico y presencia de carburos de hierro.

Buscando desarrollar un modelo para predecir la corrosión de acero por CO_2 y considerando los tres aspectos siguientes: flujo turbulento (transporte de masa), química de la solución (reacciones químicas) y electroquímica, Wang y Postlethwaite¹⁰³, en 2001 encontraron los siguientes resultados:

- Existe una relativa contribución de la reducción de H_2CO_3 , H^+ y H_2O a la velocidad de corrosión y esta es dependiente del pH de la solución. A pH 4 la reducción del ion hidrógeno y del H_2CO_3 es muy importante, no así la contribución de la reducción del agua que es despreciable. A valores altos de pH (pH =6), la reducción del ácido carbónico es la reacción catódica dominante, la reducción de H_2O es pequeña comparada con la reducción de H_2CO_3 .
- La reducción de H^+ es mas sensible al flujo que la reducción de H_2CO_3 , mientras que la velocidad de corrosión es mas sensible al flujo a pH 4 que a valores mas altos de pH debido al hecho de que la reducción del H^+ es la reacción catódica dominante a pH 4.
- La velocidad de corrosión es acelerada por el flujo turbulento mediante la siguiente expresión:

Ecuación 163
$$CR = Cu_b^n$$

Donde:

- CR = Velocidad de Corrosión
 u_b = Velocidad de Flujo en el seno de la solución
 n = Factor dependiente del mecanismo de Corrosión

la constante C, al igual que en la ecuación 162, involucra diferentes variables del proceso.

A valores de pH 4 en la solución, el exponente n , tiene un valor aproximado de 0.4, indicando que el proceso de corrosión no es controlado solo por transferencia de masa. Un valor menor de 0.8 indica que el proceso es controlado por transporte convectivo-difusivo.

El modelo presentado por Wang y Postlethwaite¹⁰⁷, esta basado en el modelo de Waard-Lotz¹⁰⁰ y presenta un buena concordancia con este.

Por todo lo escrito arriba, se puede observar que la investigación y modelación de sistemas donde el acero se corroe, por el efecto del CO₂, es una área muy amplia de investigación y que cada investigación y modelo desarrollados van incluyendo nuevas variables, lo cual hace que los sistemas y modelos propuestos se asemejen cada vez mas a la realidad de los procesos. Aun con todo esto, todavía falta mucho por aportar para que los mecanismos involucrados en el proceso estén del todo claros y así poder evitar las pérdidas económicas que hasta ahora se han presentado.

CAPITULO

3

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para cumplir los objetivos planteados en este trabajo de tesis, se llevó a cabo el siguiente desarrollo experimental.

3.1 IMPLEMENTACION DEL SISTEMA

Dado que en el laboratorio de corrosión no se contaba con un sistema de burbujeo de gases que presentara un buen grado de seguridad, se realizó la instalación completa del sistema, prácticamente partiendo de cero. El diseño del sistema está basado en el sistema que se encuentra en el Laboratorio de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el cual está diseñado para burbujear distintos gases.

La figura 3.1 ilustra el sistema de burbujeo diseñado.

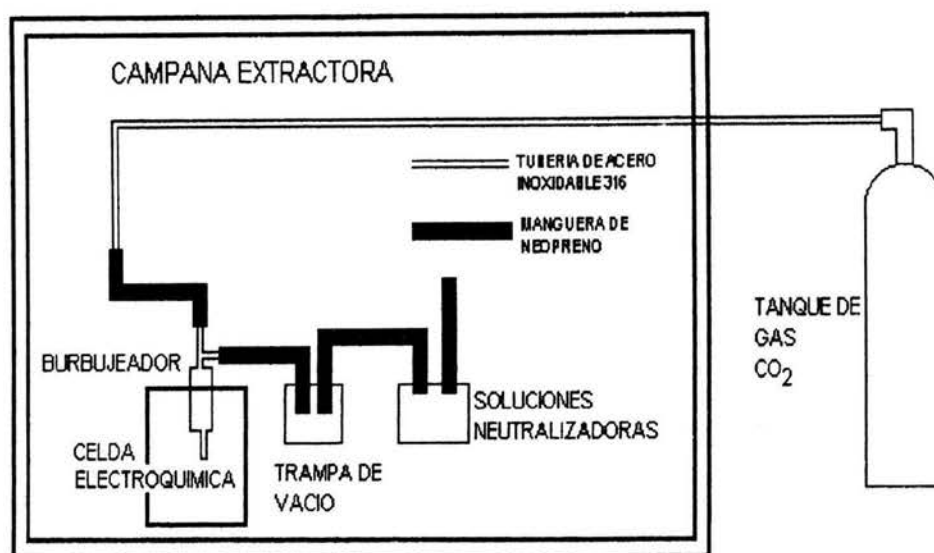


Figura 3.1. sistema burbujeador de CO₂ gaseoso

El sistema fue montado dentro de una campana extractora de gases, esto con la finalidad de darle mayor seguridad y evitar intoxicación con gas.

Prácticamente toda la tubería es de acero inoxidable 316 y manguera de neopreno, estos dos materiales aseguran la no corrosión del sistema, garantizando que no existan fugas de gas. Cabe mencionar que la implementación del sistema fue completa, es decir, se realizó el diseño, la cotización de materiales y el montaje. Todo esto se realizó sin ayuda técnica de ninguna índole y aprovechando al máximo los recursos que la UNAM proporciona.

3.2 CELDA ELECTROQUIMICA

Una vez montado el sistema de burbujeo, se realizó el montaje de la celda electroquímica. Para llevar a cabo las pruebas de corrosión, descritas mas adelante, se utilizó un montaje de tres electrodos.

En la figura 3.2 se ilustra la celda electroquímica utilizada.

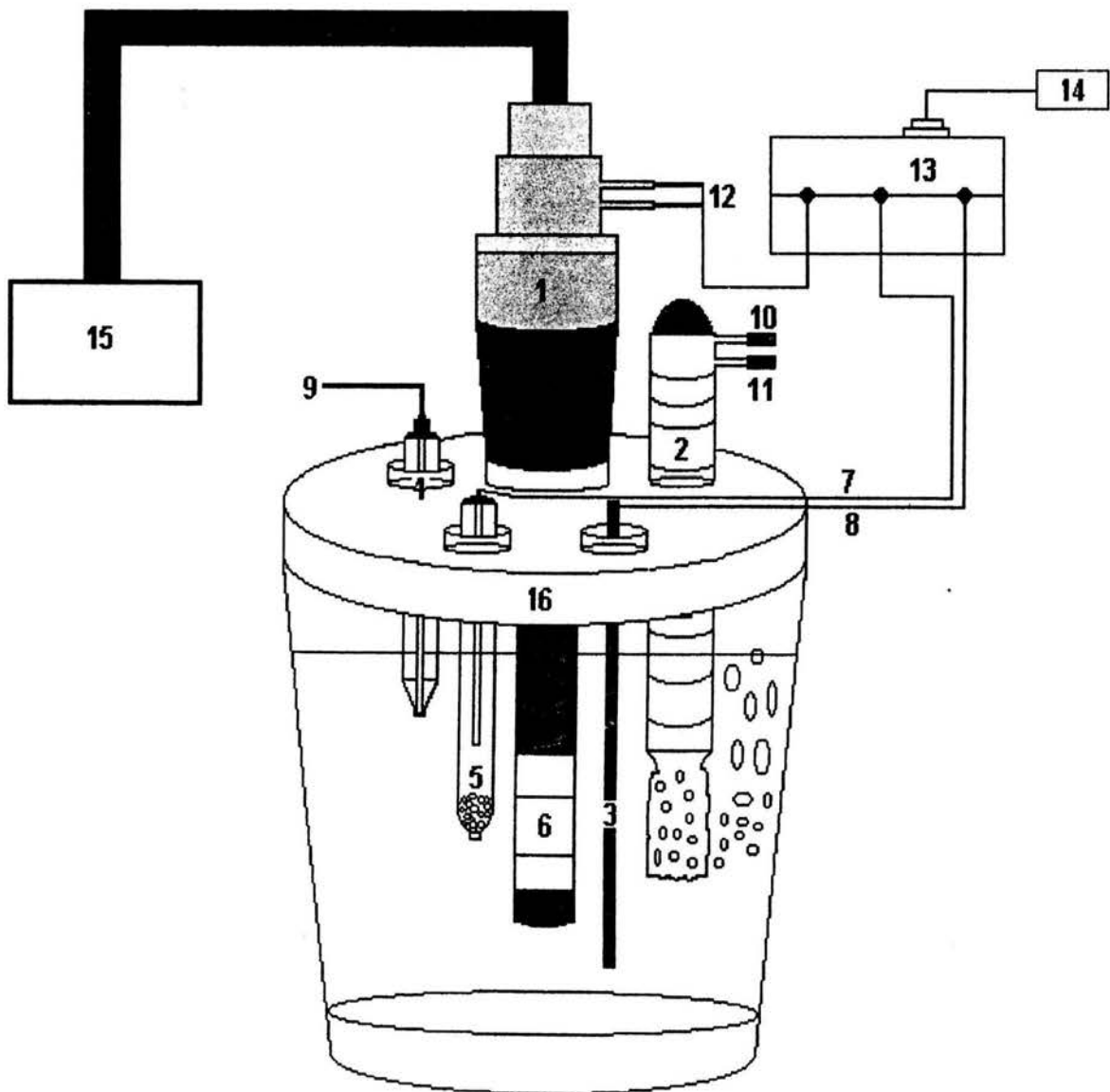


Figura 3.2 Celda Electroquímica, sistema de tres electrodos

- 1 .- ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)
- 2 .- BURBUJEADOR
- 3 .- CONTRAELECTRODO, BARRA DE GRAFITO (CE)
- 4 .- MEDIDOR DE pH
- 5 .- ELECTRODO REFERENCIA, ELECTRODO DE CALOMELANOS SATURADOS (ER)
- 6 .- CILINDRO METALICO (METAL EN PRUEBA)
- 7 .- CONECCION DEL ER AL EQUIPO DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS
- 8 .- CONECCION AL CE AL EQUIPO DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS
- 9 .- CONECCION AL MEDIDOR DE pH
- 10 .- ENTRADA DE GAS
- 11 .- SALIDA DE GAS
- 12 .- CONECCION DEL ECR AL EQUIPO DE PRUEBAS ELECTROQUIMICAS
- 13 .- EQUIPO DE PRUEBAS ELECTROQUIMICAS
- 14 .- COMPUTADORA PERSONAL (PC)
- 15 .- EQUIPO CONTROLADOR DE ROTACIÓN DEL ECR
- 16 .- MATRAZ DE 5 BOCAS

3.2.1 SOLUCION ELECTROLÍTICA

La solución electrolítica utilizada fue una salmuera 3% en peso de NaCl, preparada con agua destilada. El pH final de la solución fue de 6.95. En cada prueba se utilizó, aproximadamente, 1 litro de solución.

3.2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA

Se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado (ECS), después de cada prueba el electrodo se llevaba a saturación para asegurar su buen funcionamiento.

3.2.3 CONTRA ELECTRODO

El Contra Electrodo (CE) fue una barra cilíndrica de grafito del 99% de pureza.

3.2.4 EQUIPOS DE MEDICION PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Se utilizaron dos equipos de medición para las distintas pruebas electroquímicas (PE) llevadas a cabo. Un Potenciostato/Galvanostato PG-2EV Vimar y un Gill A.C Instruments. En el apéndice 3 se muestran fotografías de los dos equipos utilizados

3.2.5 PC Y PROGRAMAS

Se utilizó una computadora personal y el programa ACM V4 Analysis Versión 4.2.3.0 para el manejo de los datos obtenidos con el Gill A.C. Para los datos obtenidos con el Potenciostato Vimar se utilizó el Programa de Excel de Microsoft.

3.2.6 Gas CO₂

Cilindro comercial de tipo industrial con carga de 88 kg y una presión de 5722 KPa . Con la siguiente composición:

99.99 % de CO₂

O₂ menos de 10ppm

H₂O menos de 10 ppm

N₂ 50 ppm

CH₄ menos de 5 ppm

3.2.7 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El Electrodo de Cilindro Rotatorio consta de 2 partes:

- Sistema de rotación el cual estaba controlado por un electrodo rotatorio PINE modelo AFMSRX SERIAL 688
- La muestra cilíndrica del material bajo prueba. Acero API X65 y X70

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran el sistema del ECR y las dimensiones del cilindro utilizado

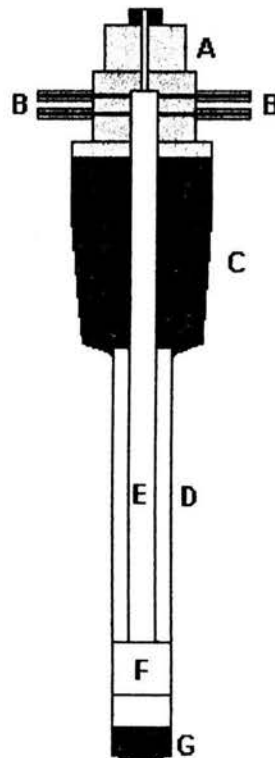


Figura 3.3 Sistema de Rotación ECR

- A .- SISTEMA DE ROTACIÓN
- B .- TERMINALES DEL ELECTRODO, CONECCIONES AL EQUIPO DE PRUEBA
- C .- GOMA DE ENSAMBLE AL MATRAZ DE 5 BOCAS
- D .- RECUBRIMIENTO DE TEFLÓN AISLANTE
- E .- EJE DE ROTACIÓN METALICO
- F .- CILINDRO METALICO, ACERO API X65 Y X70
- G .- PUNTA DE TEFLÓN AISLANTE

La figura 3.4 muestra, en isométrico, al cilindro utilizado. El cilindro fue maquinado a partir de barras coladas de aceros grado API X65 y X70. Las dimensiones del cilindro se muestran claramente en la figura 3.4. El área superficial con contacto en el medio fue de $2.44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

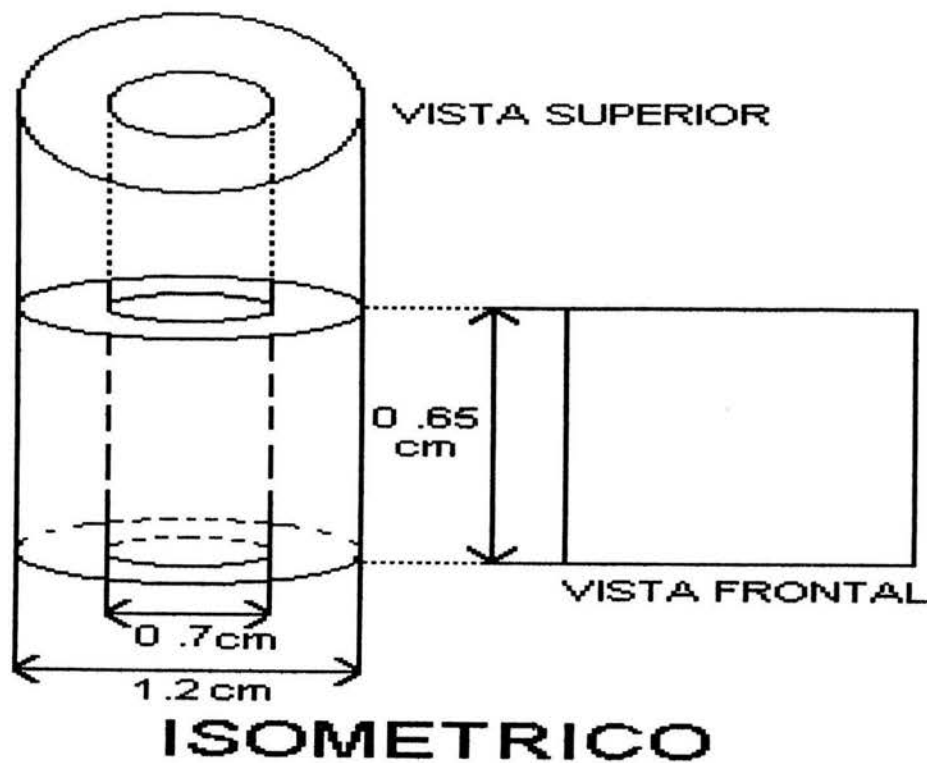


Figura 3.4 Cilindro Metálico Aceros API X65 y X70

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Antes de realizar las pruebas electroquímicas (PE) sobre el sistema arriba descrito, se realizó de manera general, es decir para cada una de las pruebas, lo siguiente:

1.- PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES. Para cada prueba se utilizó solución fresca, la cual se preparó con 97% de H_2O y 3% de NaCl .

2.- En el matraz de 5 bocas se colocó la solución de prueba, después se introdujo el burbujeador y se aplicó CO_2 gaseoso hasta alcanzar el pH de saturación. Se realizó el registro del cambio del pH, en la solución, contra el tiempo, desde el inicio de burbujeo hasta la saturación.

3- Una vez alcanzado el pH de saturación, se introducía el ECR (con la velocidad de rotación en turno).

La preparación del ECR se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Desengrase con detergente y acetona del cilindro metálico
- Enjuague con agua destilada
- Pulido con papel de carburo de silicio no 600
- Enjuague con agua destilada y acetona
- Colocación en un desecador
- Montaje en el ECR como se muestra en la figura 3.3

4.-una vez sumergido el ECR, y habiendo realizado las conexiones pertinentes (CE y ECS), se permitía al sistema estabilizarse, es decir llegar a un punto donde el Potencial de Corrosión (E_{corr}) no cambie con el tiempo. En este punto se realizó un registro de Potencial contra tiempo.

5.- Cuando se alcanzaba el E_{corr} se aplicaba la prueba electroquímica (PE) en turno.

LAS VELOCIDADES DE ROTACIÓN UTILIZADAS FUERON :
0, 100, 1000, 2000, 3000, 5000 revoluciones por minuto (rpm)

CADA VELOCIDAD DE ROTACIÓN UTILIZADA CONSISTIA EN UNA PE, UNA VEZ CONCLUIDA LA PE, SE UTILIZABA UN CILINDRO FRESCO, ES DECIR, SE UTILIZABA UN CILINDRO CON LAS CONDICIONES DESCRITAS EN LOS PUNTOS DEL PASO 3.

3.3.1 MEDICIONES DE R_p

Después de llevar a cabo los puntos 1 a 5 descritos anteriormente, se aplicó un sobrepotencial de ± 0.020 V, respecto al E_{corr} . En cada punto se dejó estabilizar el sistema alrededor de un minuto y se tomó la lectura de salida de corriente. Todo lo anterior se realizó con la ayuda del Potenciostato Vimar.

3.3.2 CURVAS DE POLARIZACION

Después de que el sistema alcanzaba el E_{corr} se realizó un barrido potenciodinámico con una velocidad de 0.001 V/s. Los sobrepotenciales aplicados fueron de -1.0 V con respecto al E_{corr} para la curva Catódica y 1.0 V con respecto al E_{corr} para la curva Anódica. Todo lo anterior se realizó con la ayuda de un equipo Gill AC Instruments.

EN TODAS LAS PE SE MANTUVO BURBUJEANDO EL GAS, ESTO CON LA FINALIDAD DE MANTENER, EN LA SOLUCION, EL VALOR DEL pH DE SATURACIÓN.

En el apéndice 3 se muestran fotografías de los equipos y materiales aquí mencionados.

CAPITULO

4

4 PRESENTACION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos del sistema descrito en el capítulo anterior y llevando a cabo la secuencia de experimentación, también descrita en el capítulo anterior, se presentan a continuación

4.1 pH DE SATURACIÓN

La figura 4.1 presenta el valor de pH contra el tiempo, para una solución 3 % en peso de NaCl burbujeada con CO₂, a temperatura 20 ± 3 °C y presión atmosférica de la ciudad de México = 0.7 bar.

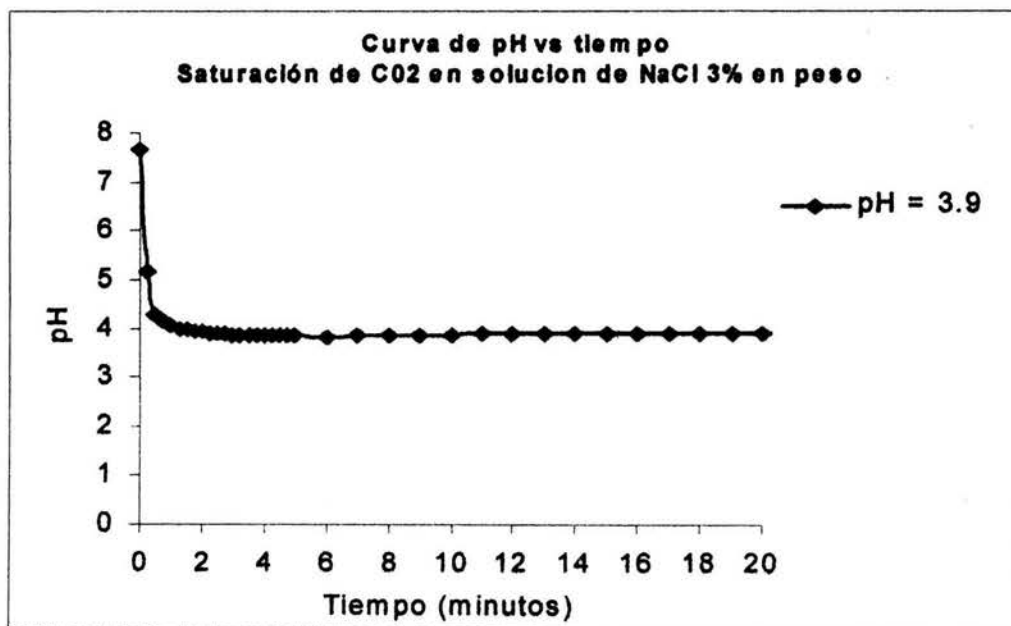


Figura 4.1. pH vs Tiempo

La figura 4.1 presenta el valor de pH de saturación en la solución, el cual es de aproximadamente de 3.9. La grafica presentada en el capítulo dos, figura 2.23, la cual muestra la concentración de especies contra el pH, indica que el pH de equilibrio entre el H₂CO₃ y la especie iónica HCO₃⁻ es de aproximadamente 3.75. La ecuación 164 indica que el pH esperado es de aproximadamente 3.9²¹.

Ecuación 164

$$[H^+] = \sqrt{K_{dis} K_{hid} P_{(CO_2)} K_1}$$

Los valores de las constantes utilizadas en la ecuación No 164 son los mismos que se utilizaron para la construcción de la grafica 2.22 y 2.23 (Concentración de Especies vs pH y Fracción mol de Especies vs pH).

$$\begin{aligned} K_{dis} &= 0.03386 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \\ K_{hid} &= 0.00258 \\ P(\text{CO}_2) &= 1 \text{ bar} \\ K_1 &= 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Por lo que:

$$[\text{H}^+] = 1.2329 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 3.9090^*$$

Una vez que se alcanzo el pH de saturación , el cual como se ve en la gráfica 4.1 fue a un tiempo de aproximadamente 5 minutos, se introdujo el Electrodo de Cilindro Rotatorio, electrodo de trabajo, y se realizaron las pruebas electroquímicas (PE) descritas en el capítulo 3, obteniéndose los siguientes resultados.

4.2 POTENCIALES DE CORROSION

Las siguientes graficas muestran los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , en función del tiempo que se obtuvieron para los dos diferentes aceros, X65 y X70, para las diferentes velocidades de rotación del ECR.

Las figuras muestran claramente que el potencial presenta en todos los casos una clara tendencia hacia valores mas positivos conforme el tiempo se incrementa, alcanzando una estabilidad aproximadamente a los 600 segundos (10 minutos) después de haber sido sumergidos los electrodos en las soluciones. También se observa que conforme se aumenta la velocidad de rotación del ECR el potencial tiende a hacer mas positivo (mas anodico). De las figuras 4.2 y 4.3 se observa que no hay gran diferencia entre los 2 aceros , pero en los dos aceros se observan claramente los rasgos arriba mencionados. Este cambio de potencial indica que el proceso de corrosión que se lleva acabo en la superficie del electrodo se ve afectado por el flujo.

En la figuras 4.4 y 4.5 se observan los valores del E_{corr} en función de la velocidad de rotación,(rpm) , para dos diferentes tiempos, momento de inmersión del ECR y una vez alcanzada la estabilidad del potencial (10 minutos). En las figuras 4.4 y 4.5 se observa la misma tendencia de las figuras 4.2 y 4.3, conforme aumenta la velocidad de rotación el potencial se hace mas anódico. Aunque para el acero X65 se presenta una pequeña desviación en el momento de inmersión a la velocidad de 3000 rpm y para el acero X70 a velocidad de 5000 rpm, se puede seguir observando la conducta descrita arriba. Estos cambios pueden ser debidos más a cuestiones de manejo de sistema, que a conductas propias del sistema.

*En el apéndice 2 se indica las fuentes consultadas para la obtención de las constantes utilizadas en la ecuación 164.

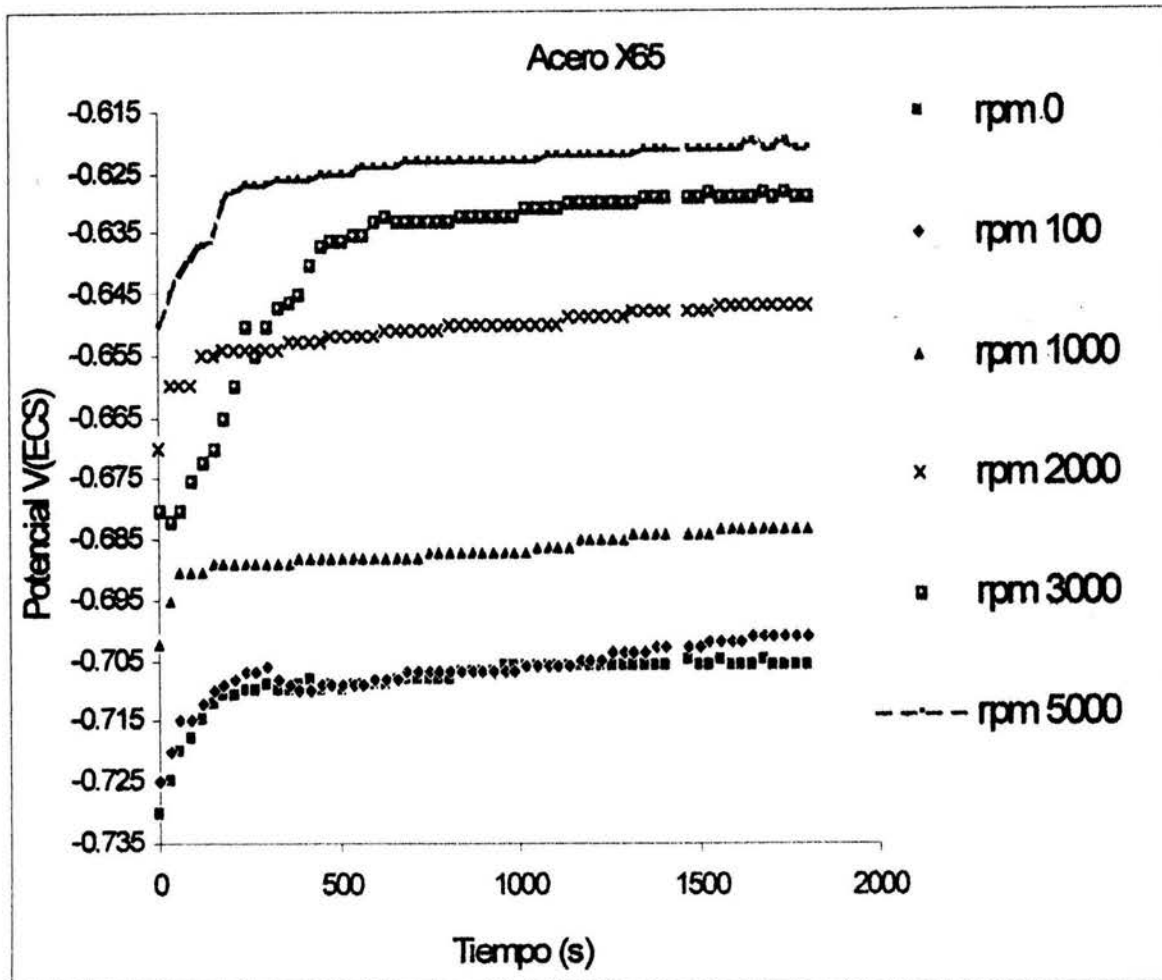


Figura 4.2, Curva Potencial vs tiempo, para un acero X65, a diferentes velocidades de rotación del ECR, con pH de saturación

La figura 4.6 presenta una comparación entre los dos aceros de prueba. Se muestra como cambia el potencial con respecto al tiempo utilizando dos velocidades de rotación 1000 y 3000 rpm. Las mismas condiciones se presentan para los dos aceros. De la figura se observa que prácticamente no existen diferencias entre los dos aceros. Para los dos se presenta el mismo comportamiento, es decir, se presenta prácticamente el mismo potencial al momento de inmersión, con un avelocidad de 1000rpm se tienen potenciales de -0.702 y -0.695 V para X65 y X70 respectivamente y para 3000 rpm -0.695 y -0.670V para X65 y X70, y conforme el tiempo aumenta el potencial se vuelve mas positivo. Al aumentar la velocidad de rotación el potencial se vuelve también mas positivo. El tiempo de estabilidad del potencial es de aproximadamente 600 segundos, el potencial de corrosión alcanzado es prácticamente el mismo para los dos aceros, para una velocidad de 1000 rpm se presentan potenciales de -0.683 y -0.671V para X65 y X70 respectivamente y para 3000 rpm potenciales de -0.629 y -0.641V para X65 y X70. Con esto se puede decir que no hay influencia del tipo de acero utilizado. En la figura solo se muestran dos velocidades, pero esta conducta se presenta en todas las velocidades utilizadas

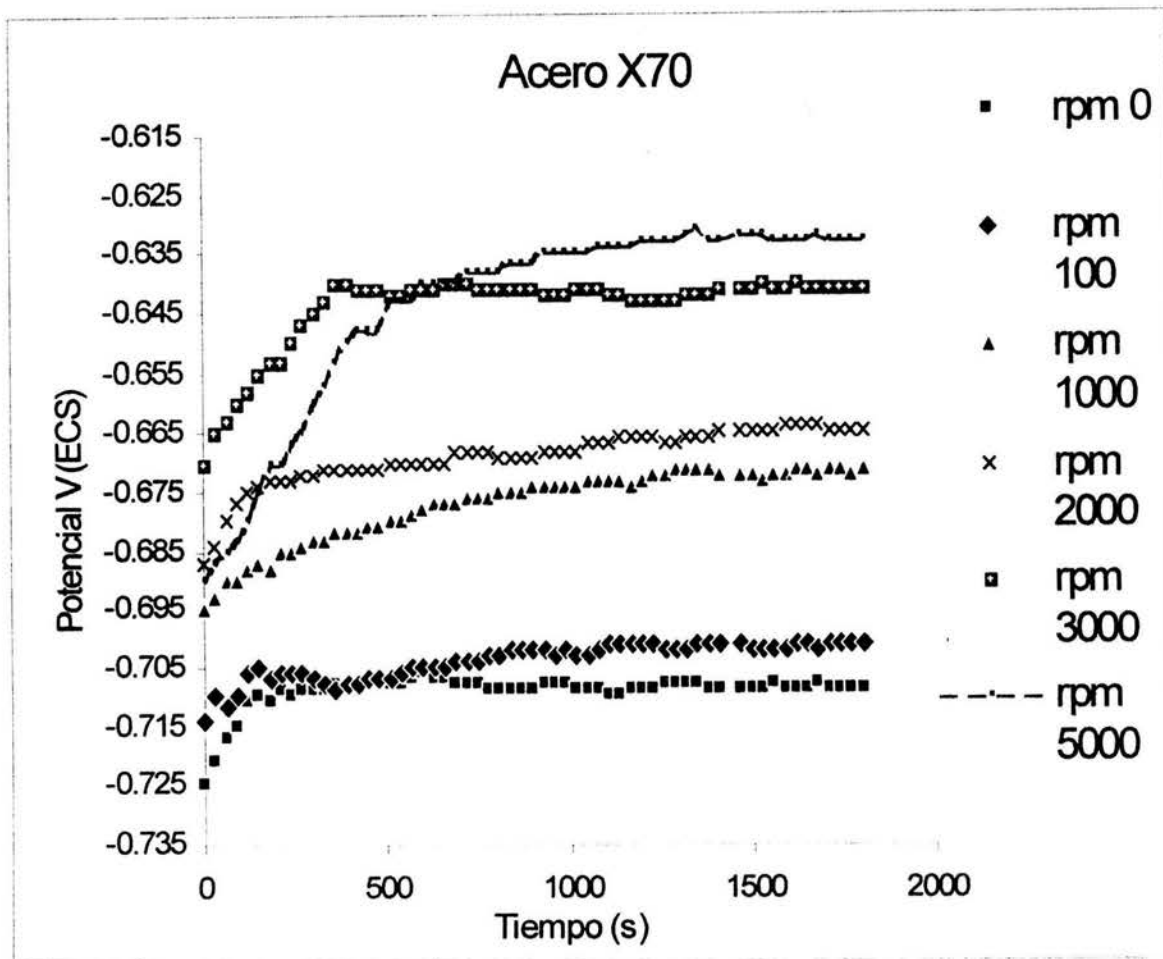


Figura 4.3. Curva Potencial vs tiempo, para un acero X70, a diferentes velocidades de rotación del ECR, con pH de saturación.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

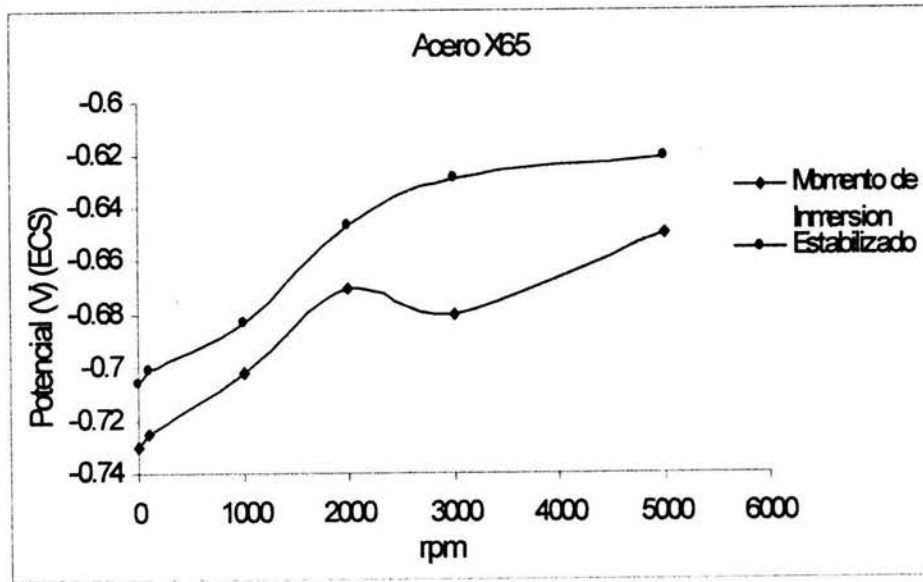


Figura 4.4. Curva de potencial vs velocidad de rotación (rpm) del ECR. Potencial al momento de inmersión del electrodo y Potencial al que se corrió la prueba (E_{corr}), tiempo de estabilidad de potencial 30 minutos. Acero serie API X65.

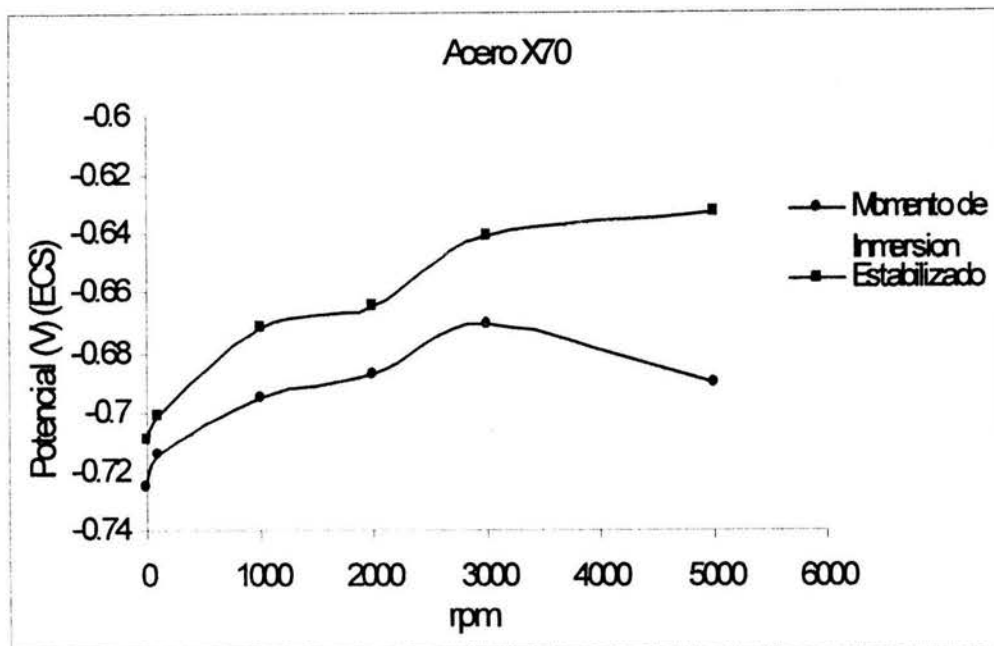


Figura 4.5 Curva de potencial vs velocidad de rotación (rpm) del ECR. Potencial al momento de inmersión del electrodo y Potencial al que se corrió la prueba (E_{corr}), tiempo de estabilidad de potencial 30 minutos. Acero serie API X70.

4.3 COMPARACION DE POTENCIALES ENTRE ACERO X65 Y ACERO X70

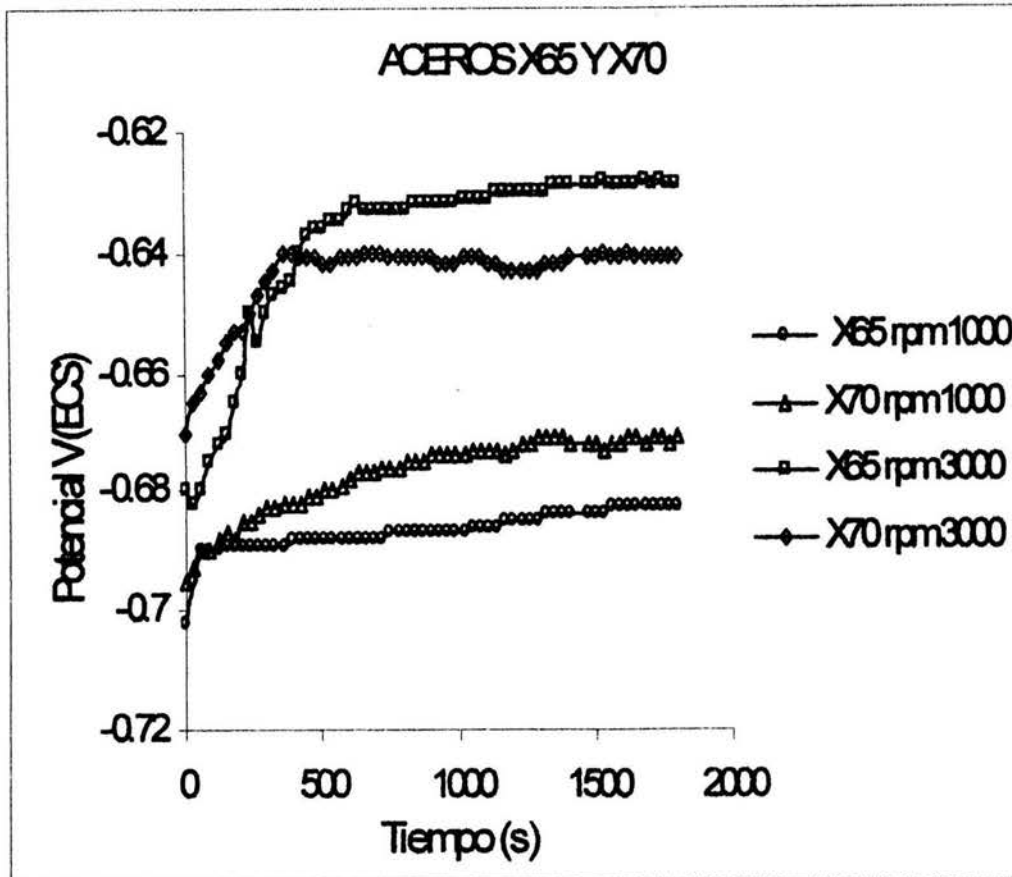


Figura 4.6 Comparación de curvas de estabilidad de potencial para los dos aceros bajo estudio, a diferentes velocidades de rotación.

4.4 CURVAS DE POLARIZACION

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran las curvas de polarización, potencial (V) vs $\log I$ (A/m^2), obtenidas para los diferentes aceros, X65 y X70, a diferentes velocidades de rotación del ECR (rpm), en una solución de NaCl al 3% en peso con pH de 3.9.

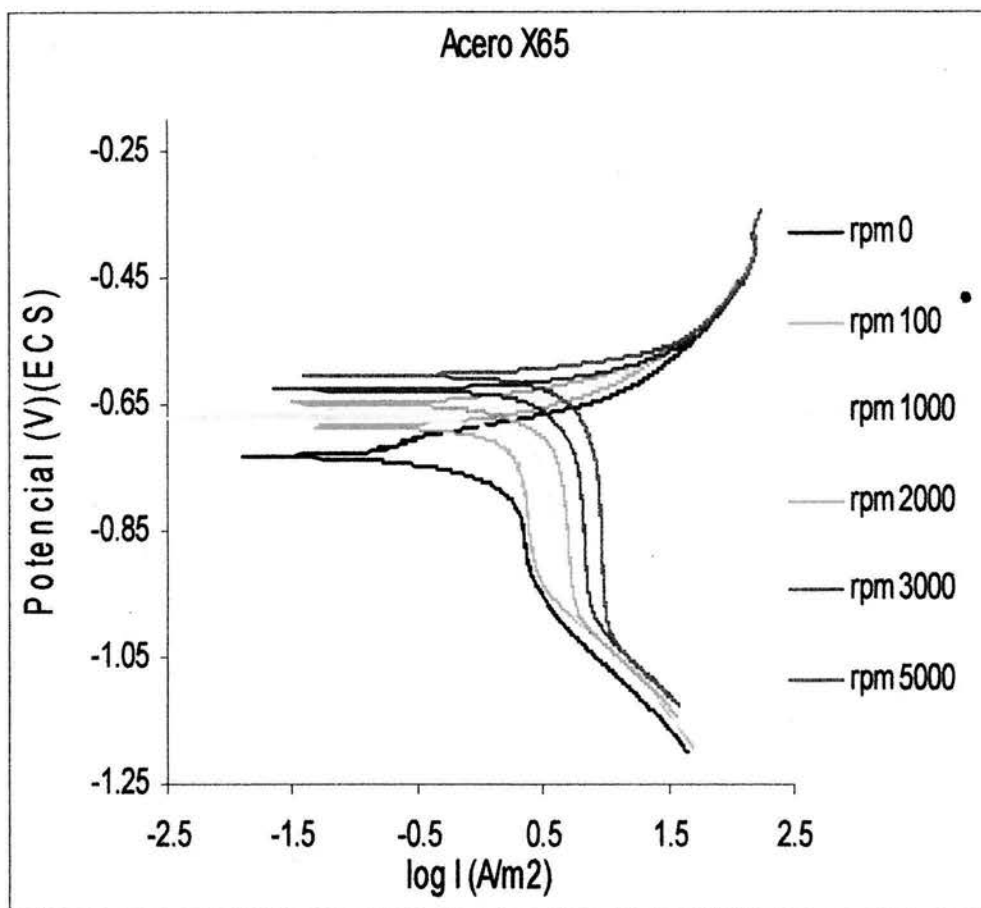


Figura 4.7. Curva de polarización para acero x65 a diferentes velocidades de rotación del ECR, solución de NaCl 3 % en peso saturada de CO₂, pH 3.9. log I = log i

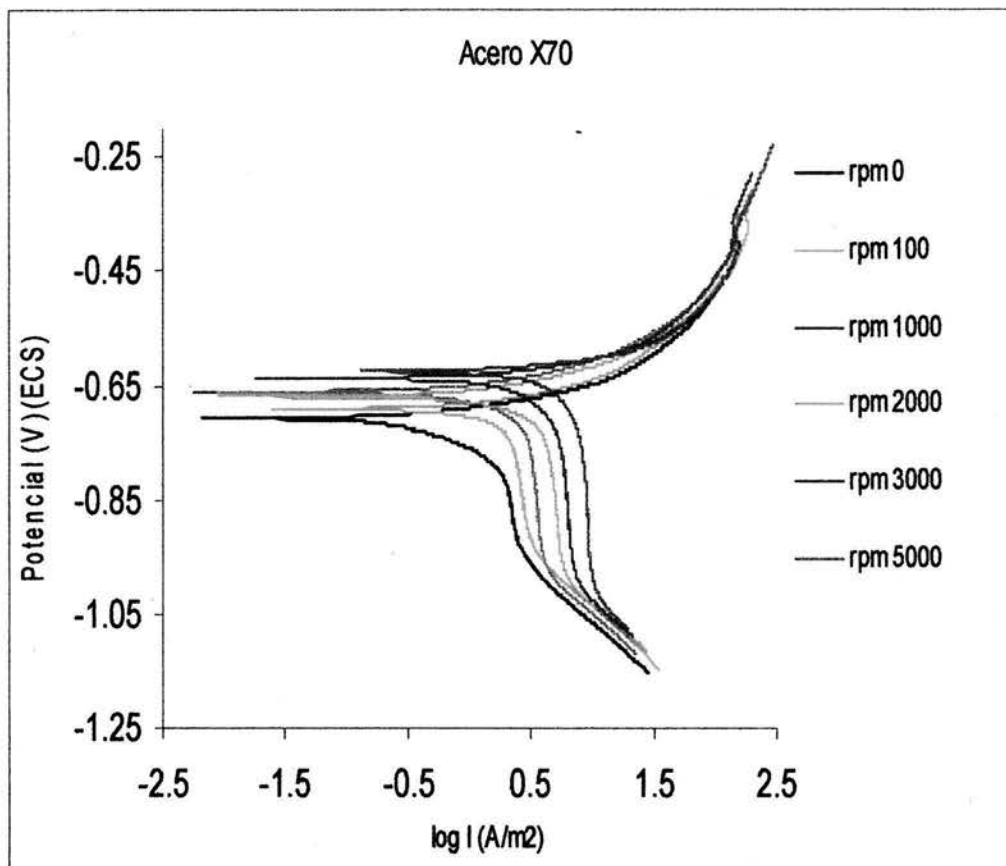


Figura 4.8. Curva de polarización para acero x70 a diferentes velocidades de rotación del ECR. solución de NaCl 3 % en peso saturada de CO₂, pH 3.9. $\log I = \log i$

Para poder visualizar mas claramente los diferentes procesos que se manifiestan mediante las curvas de polarización, se presentan, por separado, las dos diferentes ramas que forman que forman la curva de polarización: el catódico y el anódico.

4.4.1 COMPORTAMIENTO CATODICO.

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran el ramal catódico de las curvas de polarización correspondientes a los dos diferentes aceros estudiados en este trabajo.

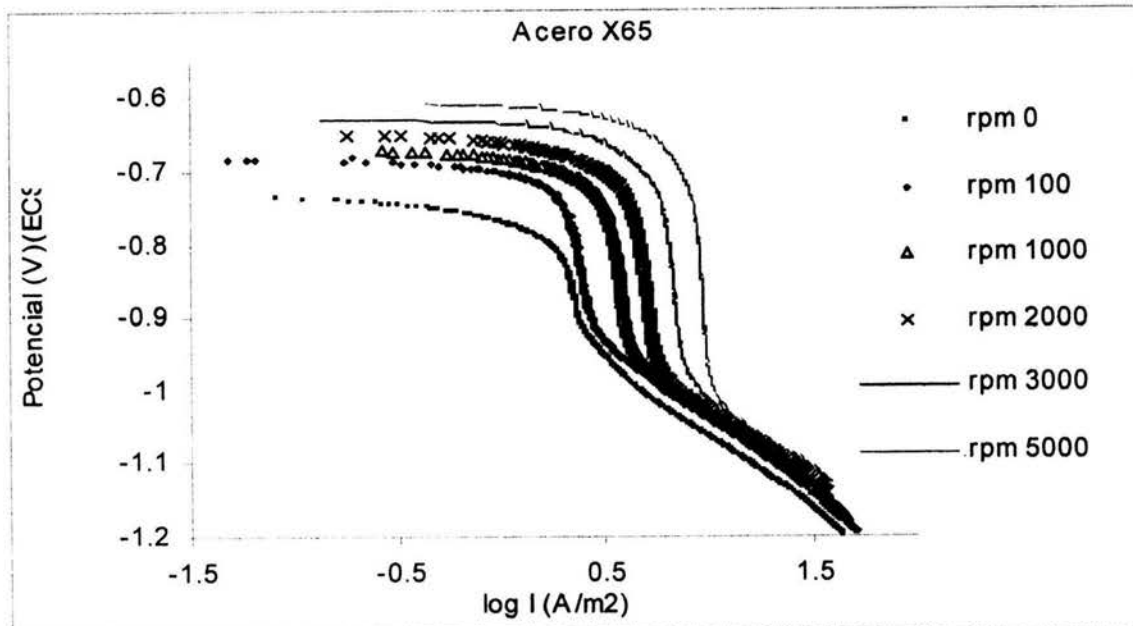


Figura 4.9. Curva de Polarización, ramal catódico, acero X65, a diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$

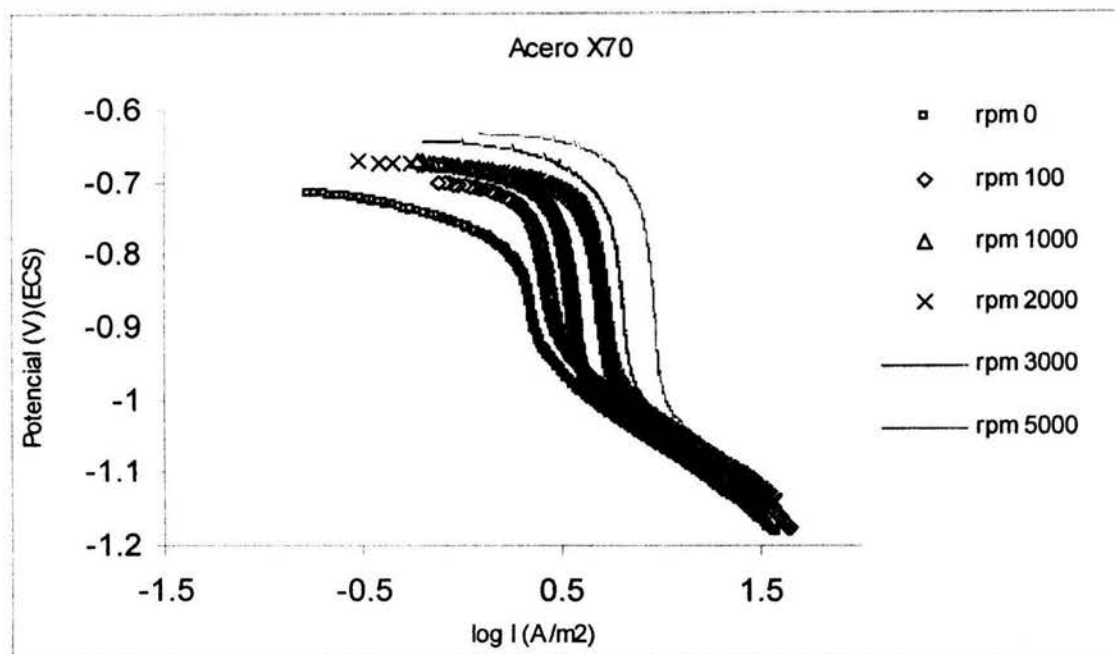


Figura 4.10. Curva de Polarización, ramal catódico, acero X70, a diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$

En las figuras 4.9 y 4.10 se observan claramente la presencia de una corriente límite, i_{lim} , para todas las velocidades rotación del ECR utilizadas. Conforme la velocidad de rotación aumenta, la i_{lim} también aumenta, 2.47×10^{-2} , 4.93×10^{-2} , 9.05×10^{-2} mA/cm² para las velocidades de 0, 2000 y 5000 rpm, respectivamente. Esta conducta indica que el proceso de corrosión que se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo tiene influencia del flujo a través de la difusión de especies desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. En la curva de polarización, además de la zona de corriente límite, también se puede observar una segunda zona, aproximadamente a potenciales de -1V. En esta zona se observa que los procesos que se llevan a cabo sobre la superficie del electrodo no se ven afectados por la velocidad de rotación del electrodo, es decir, el valor de la corriente no se ve afectada por aspectos difusivos, ya que sigue una relación lineal con el potencial. Con lo anterior es posible decir que el proceso que se lleva a cabo en esta zona está controlado por mecanismos de transferencia de carga. El comportamiento descrito anteriormente se cumple de igual manera para los dos aceros bajo estudio.

Es pertinente comentar en estos momentos lo siguiente, cuando se refiere a procesos de corriente límite, procesos controlados por difusión de especies, se piensa que aunque exista aumento de potencial la corriente permanece constante, figura 4.11. En las figuras 4.9 y 4.10 aparentemente se observa este comportamiento, pero esto no es estrictamente cierto, ya que existe una pequeña variación de la corriente. En la figura 4.12 se observa el comportamiento de corriente límite, para el acero X65 y las condiciones de prueba ya señaladas, en función de la velocidad de rotación (dada en m/s elevada a una potencia de 0.7). Para diferentes potenciales existe una pequeña variación de la corriente límite desarrollada, es decir la corriente no permanece constante con el cambio de potencial, esto lleva a suponer que existe una pequeña contribución de otro en esta zona de corriente límite, el cual no será contemplada para futuros análisis dentro de este trabajo.

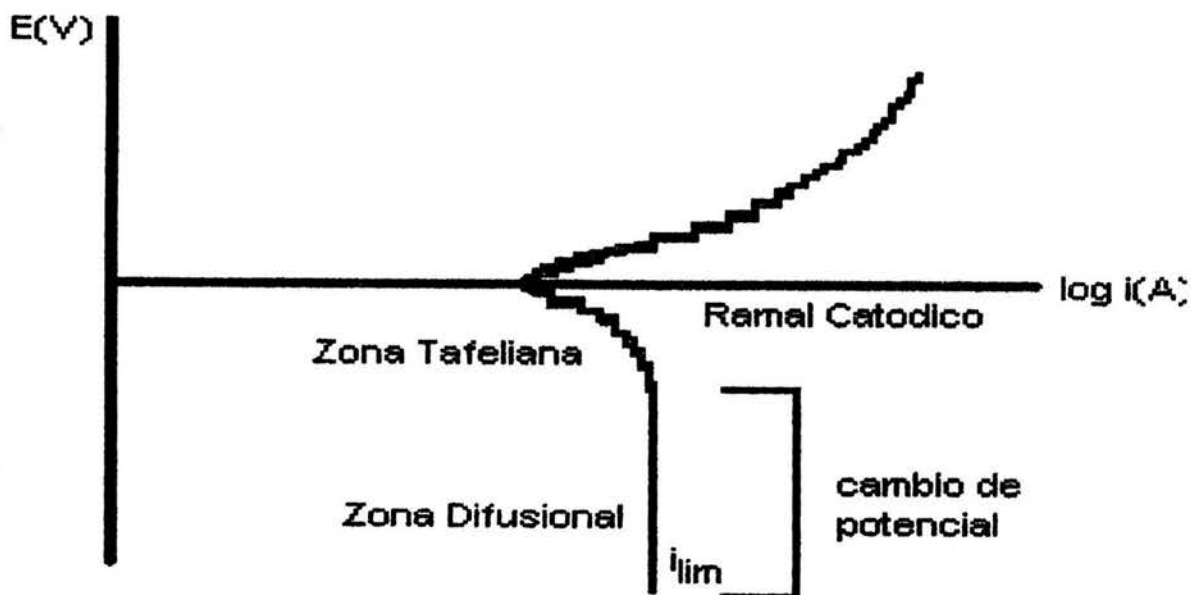


Figura 4.11 Descripción de corriente límite en una curva de polarización

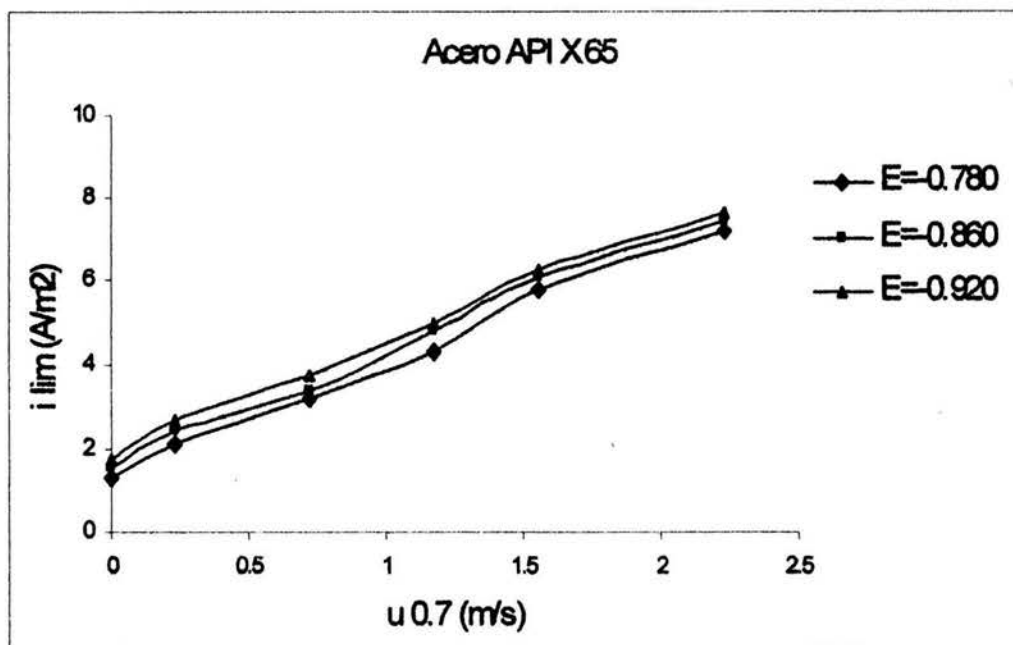


Figura 4.12. Variación de densidad de corriente límite para diferentes potenciales en función de la velocidad de rotación m/s, del ECR, elevada a 0.7, $u^{0.7}$ (según ecuación 91), para un acero X65. Solución de NaCl 3% en peso, temperatura ambiente, presión 0.7bar y pH de saturación. En este caso la velocidad de rotación del ECR está dada en m/s y no en rpm.

De la figura 4.12 también se observa que para velocidades de 0 m/s se está desarrollando una corriente con valores aproximados de 1.3997, 1.532 y 1.6458 (A/m²) para los potenciales de -0.743, -0.860 y -0.920 (V) respectivamente. Refiriéndose a la ecuación de Eisenbergh,⁶⁵ ecuación 91, para valores de velocidad de rotación del electrodo igual a cero se esperaría una corriente límite de 0 A/m², pero esto no es así, por lo que se infiere que la ecuación de Eisenbergh⁶⁵, ecuación 91, no aplica para el caso de velocidad cero. Para el acero API X70 se presenta el mismo caso. Para el acero X70 los valores de corriente límite para $u^{0.7} = 0$, a diferentes potenciales son, 0.9225, 1.6224, 1.8793 (A/m²,) para potenciales -0.743, -0.860 y -0.920 (V) respectivamente, la grafica de este acero no se presenta aquí.

4.4.2 COMPORTAMIENTO ANODICO

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran el ramal anódico de las curvas de polarización obtenidas en la experimentación.

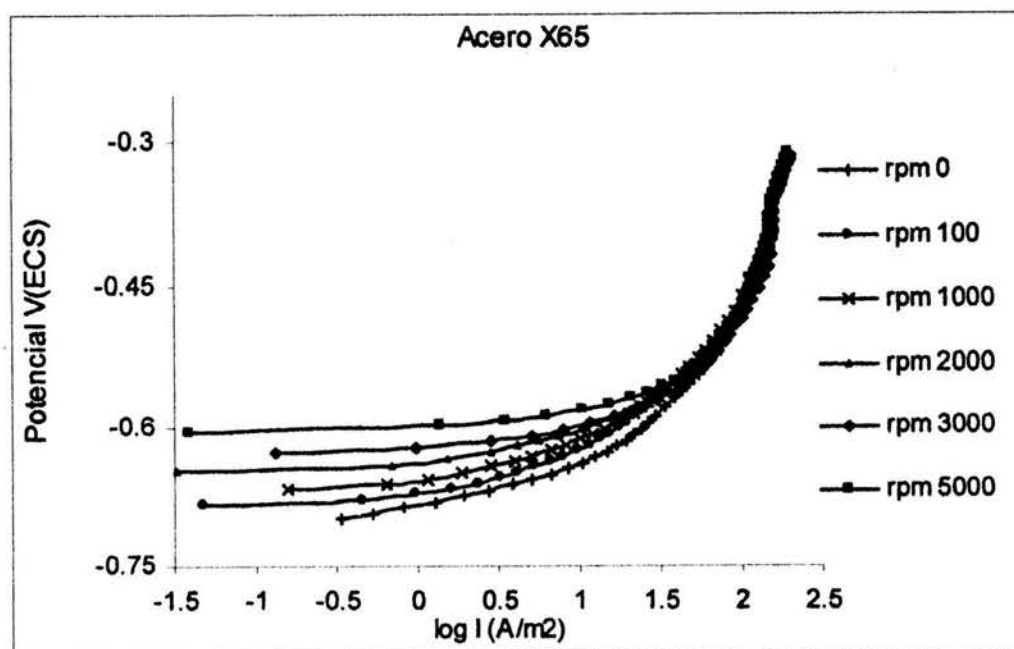


Figura 4.13. Curva de Polarización, ramal anódico, acero X65, a diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$

De las figuras 4.13 y 4.14 se pueden apreciar 2 zonas, la primera comprendida entre el potencial de corrosión E_{corr} y un potencial alrededor de -0.450 V, la segunda entre un potencial de -0.450 y hasta potenciales de -0.3 V. Para la primera zona se observa un comportamiento lineal entre el potencial aplicado y su correspondiente respuesta en corriente. Este comportamiento, aparentemente, no presenta efecto del flujo. Las pendientes de Tafel obtenidas en esta zona de la curva son prácticamente las mismas para todas las velocidades de rotación del ECR (figuras 4.15 a 4.19). Para la segunda zona se observa un cambio en la pendiente de Tafel con respecto a la primera zona del diagrama, el valor de las pendientes es grande con respecto a las de la primera zona, su valor es del alrededor de 300 mV, además aunque existe un aumento del potencial no existe un aumento en la salida de corriente, este comportamiento en la zona anódica, generalmente corresponde a la pasivación de la superficie del electrodo, la cual consiste en la formación una película protectora. En las figuras 4.13 y 4.14 también se observa que para potenciales por arriba de -0.545 V no hay aparente efecto del flujo, ya que prácticamente las curvas están en palmadas una sobre otra y no se observa que curva corresponde a que velocidad. El comportamiento descrito arriba, se cumple tanto para el Acero API X65 como para el API X70.

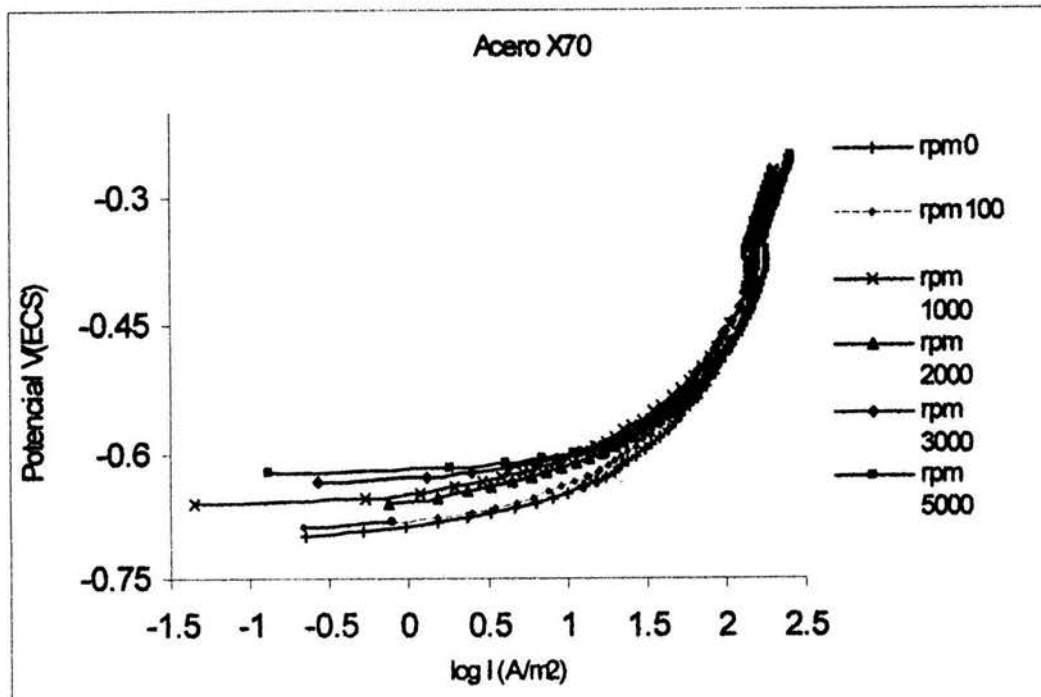


Figura 4.14. Curva de Polarización, ramal anódico, acero X70, a diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$

Las diferencias que existen entre las velocidades de rotación utilizadas esta ubicada en el valor de potencial de corrosión, E_{corr} , y ya ha sido discutida.

Ahora bien si se considera una estricta región de Tafel, es decir, el comportamiento entre el potencial y la corriente deben presentar un comportamiento lineal en un intervalo amplio de potencial y además esta linealidad debe de presentarse, y mantenerse, en una región de la curva lo bastante alejada del E_{corr} , por ejemplo 100V mas anódicos que el E_{corr} , se tiene que las pendientes de Tafel, encontradas en el ramal anódico de la curva de polarización, son de alrededor de 150 mV, en las figuras 4.15 y 4.16 se muestran los valores de las pendientes anódicas para el Acero API X65 y API X70 respectivamente.

Por otro lado, si se considera una zona Pretafeliana, comprendida entre el E_{corr} y un sobrepotencial, promedio, de alrededor de 90 mV se tiene que los valores de las pendientes de Tafel anódicas están alrededor de 40 mV. Las figuras 4.17 y 4.18 muestran los valores de pendientes encontrados en función de la velocidad de rotación del ECR considerando esta zona Pretafeliana. Este ultimo valor de pendiente de Tafel, 40 mV, es consistente con valores de pendientes reportadas en varios trabajos de investigación referentes a la corrosión de aceros por efecto del CO_2 en solución^{74, 99}, por ejemplo, de Waard y col.⁷⁴ encontraron estos valores de pendientes anódicas en la disolución de aceros en soluciones saturadas con CO_2 . Este valor ha sido utilizado para describir el proceso de disolución anódica del Hierro^{91,108}, ecuación 167.

Ecuación 167

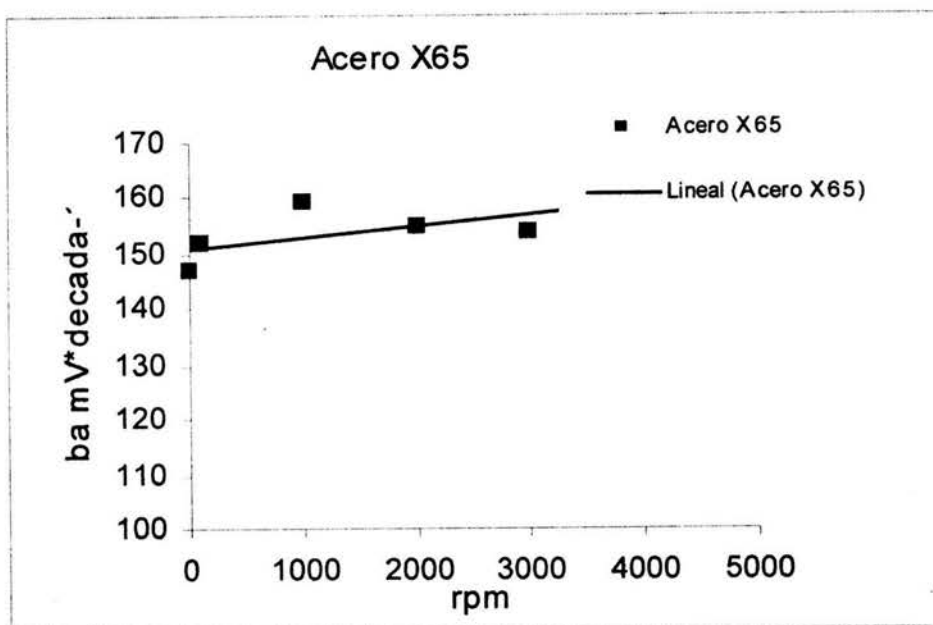
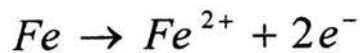


Figura 4.15. Pendientes de Tafel, zona anódica en función de la velocidad de rotación (rpm) del ECR, Acero API X65. Solución saturada de CO_2

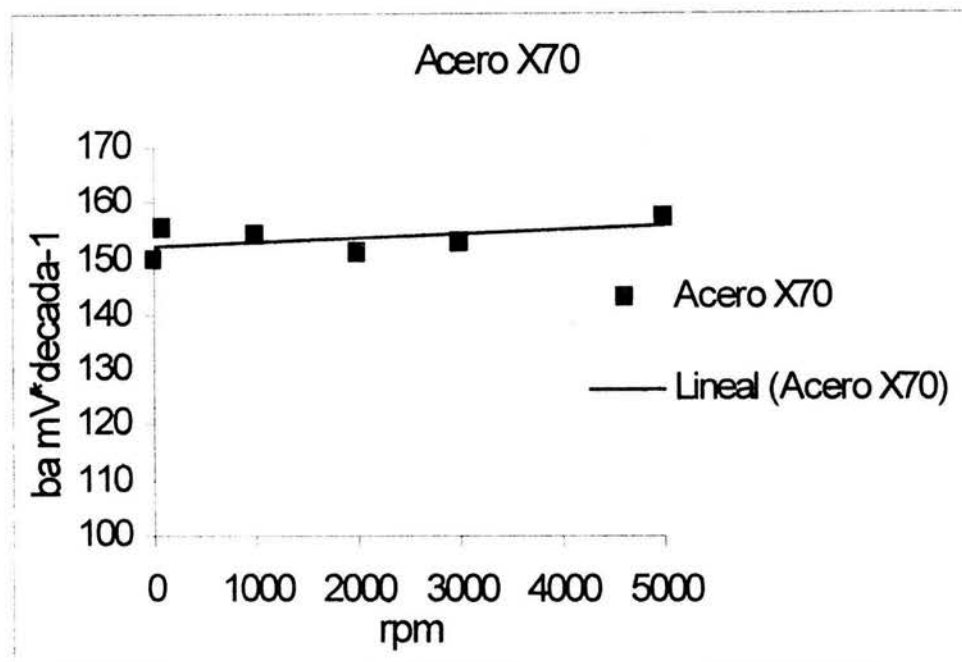


Figura 4.16. Pendientes de Tafel, zona anódica en función de la velocidad de rotación (rpm) del ECR, Acero API X70. Solución saturada de CO_2

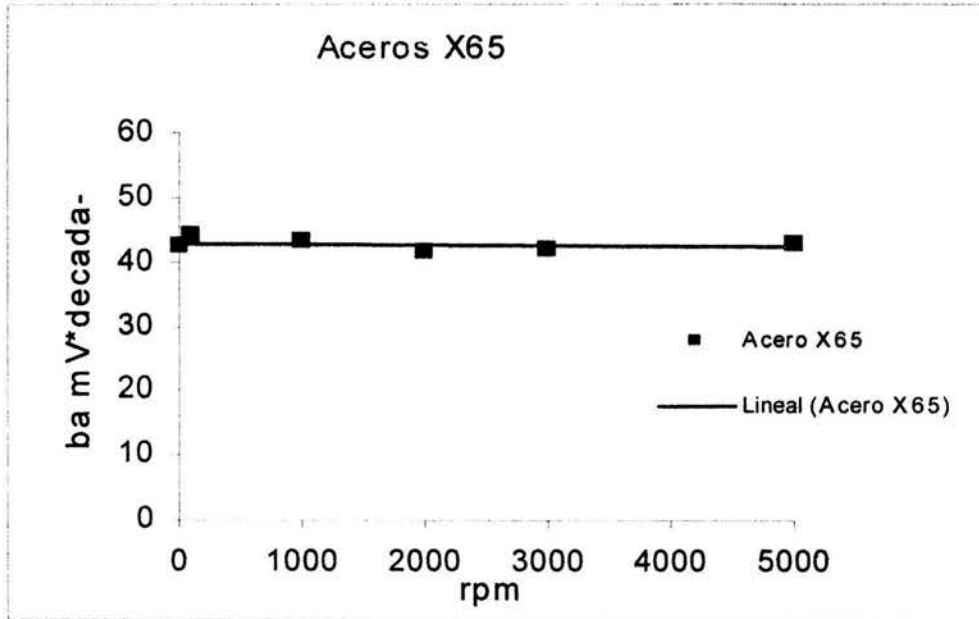


Figura 4.17 Pendientes de Tafel zona pretafeliana, Acero X65

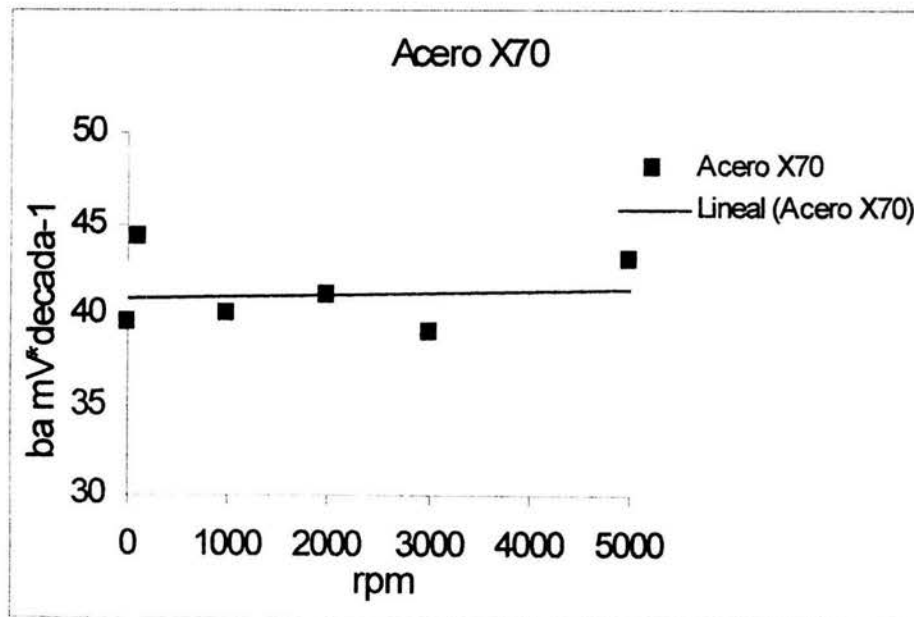


Figura 4.18 Pendientes de Tafel zona pretafeliana, Acero X70

Sin embargo, si se lleva a cabo un cálculo de pendientes de Tafel anódicas con base en los criterios considerados por Nescic y col, en 1996⁸⁷, ver figuras 3 y 4 apéndice 2, se puede observar una zona que está comprendida entre el Potencial de Corrosión, E_{corr} y un sobrepotencial promedio de alrededor de 50 mV, ilustrado en la figura 4.19. En esta figura se observa que las pendientes de Tafel encontradas para el ramal anódico son de alrededor de 30 mV, este comportamiento se cumple para todos los casos estudiados en este trabajo, aunque en la figura solo se muestran 2 casos particulares, acero X65 con velocidades de 3000 y 5000 rpm.

En la figura 4.19 se observa que el sobrepotencial considerado es de aproximadamente 50 mV y está muy cerca de la zona del potencial de corrosión. El valor de las pendientes encontradas en estas zonas, para todas las pruebas realizadas, es similar y están en un rango de 30 mV a 35 mV. Las pendientes encontradas en el trabajo de Nescic⁹² son de 30 mV las cuales se asemejan a las reportadas en este trabajo para esta zona en específico. De acuerdo a Hilbert¹⁰⁸ para un hierro con una baja actividad superficial el mecanismo de disolución está dado con una pendiente de 30 mV. Las condiciones de pruebas del trabajo de Nescic fueron: pH = 3.9 temperatura de 25 °C y presión de 1 atmósfera, con un velocidad de rotación del ECR de 4000 rpm, para aceros de bajo carbono inmersos en soluciones con CO_2 , es decir, condiciones muy similares a las utilizadas en este trabajo.

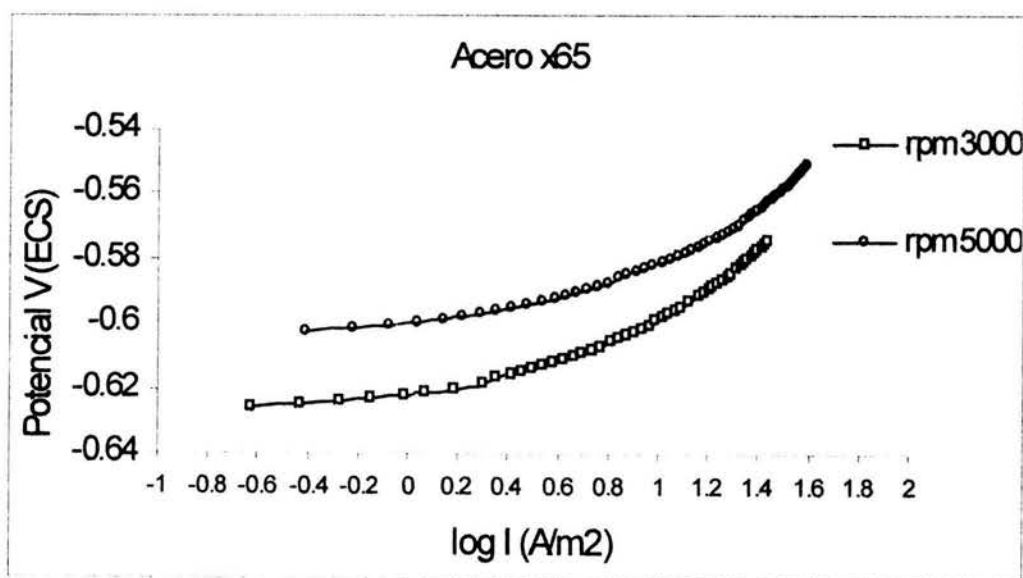


Figura 4.19. Pendientes de Tafel en zona comprendida entre el potencial de corrosión, E_{corr} y 60 mV de polarización anódica acero X65. dos diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$

4.5 COMPENSACION POR CAIDA OHMICA

Como ya se ha visto en el apartado 2.2.2.1.1, al realizar curvas de polarización se debe considerar el efecto de la resistencia de la solución. A través de una prueba de impedancia se obtuvo el valor de la resistencia de la solución, encontrándose un valor promedio de 11 Ohms/cm^2 . Con este valor de la resistencia de la solución se corrigieron las curvas presentadas en las figuras 4.7 y 4.8 y se calcularon las pendientes de Tafel para todas las diferentes zonas mencionadas en el apartado anterior.

En las siguientes figuras, 4.20 y 4.21 solo se presentan los siguientes casos: Aceros API X65, velocidad de rotación del ECR de 3000 y 5000 rpm. La razón para presentar solo estos 2 casos es que estos son representativos de los cambios que sufrieron todas las curvas de polarización, mostradas anteriormente, por efecto de la caída Ohmica en todo el rango de velocidad de rotación utilizado. En las figuras 4.20 y 4.21 se hace un comparativo entre las curva con compensación de caída Ohmica y la curva sin compensación por caída Ohmica.

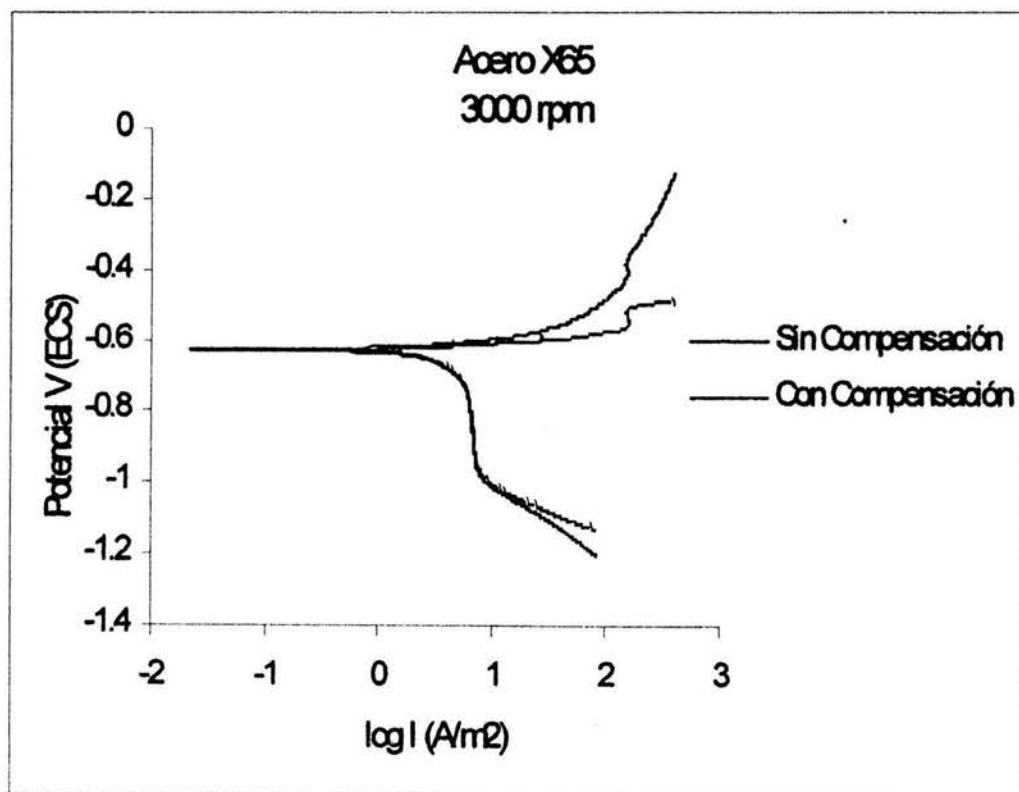


Figura 4.20. Curva de polarización para Acero X65 velocidad de rotación del ECR 3000 rpm, solución de NaCl 3 % en peso saturada de CO₂, pH 3.9. $\log I = \log i$, corrección por caída Ohmica

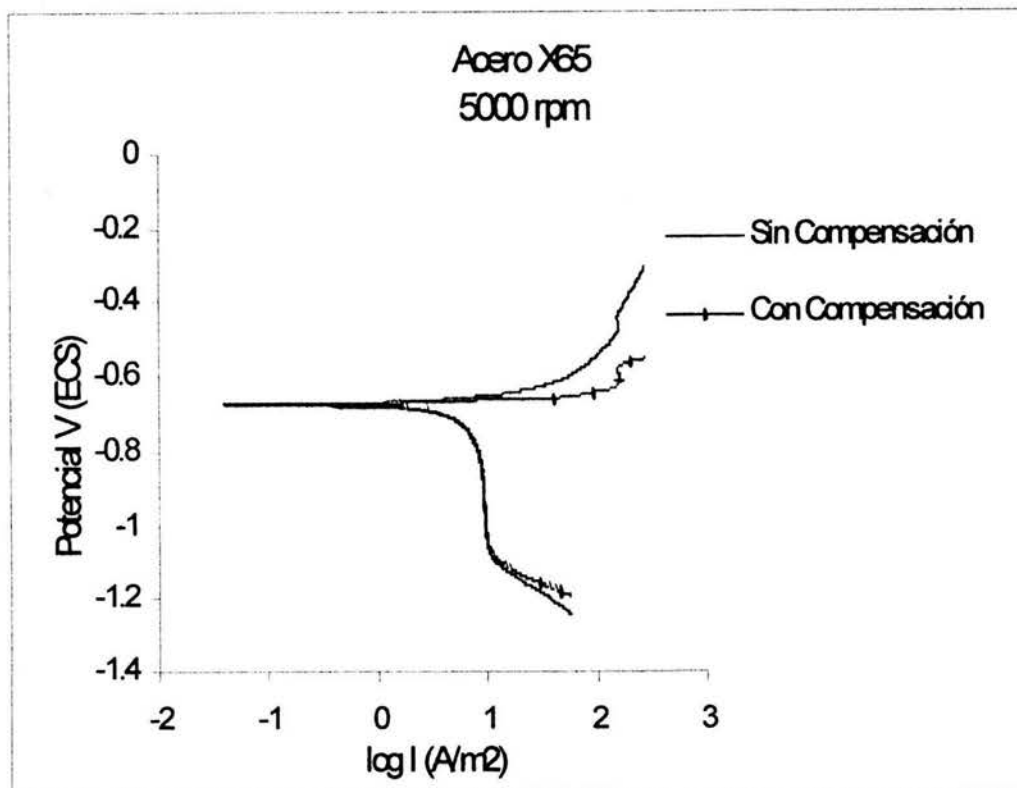


Figura 4.21. Curva de polarización para acero X65 velocidad de rotación del ECR 5000 rpm, solución de NaCl 3 % en peso saturada de CO₂, pH 3.9. $\log I = \log i$, corrección por caída Ohmica

En las figuras 4.20 y 4.21 se observa que el efecto de la caída Ohmica tiene mayor efecto sobre el ramal anódico que sobre el ramal catódico, en este ultimo la zona considerada entre el E_{corr} y 0.500V de sobrepotencial en sentido catódico, que es una zona controlada por transporte de masa se mantiene prácticamente sin efecto, para sobrepotenciales catódicos mayores de 1V se observa un cambio en la pendiente de la curva, esta ultima zona del ramal catodico se discutirá en el siguiente capítulo. Por otro lado, en el ramal anódico sí se observan cambios considerables con respecto a la curva sin compensación por caída Ohmica, después de un sobrepotencial promedio de 30 mV las curvas se desvían con respecto a las curvas presentadas originalmente. En las figuras 4.22 y 4.23 se muestra una comparación para el ramal anódico de las curvas de polarización presentadas arriba.

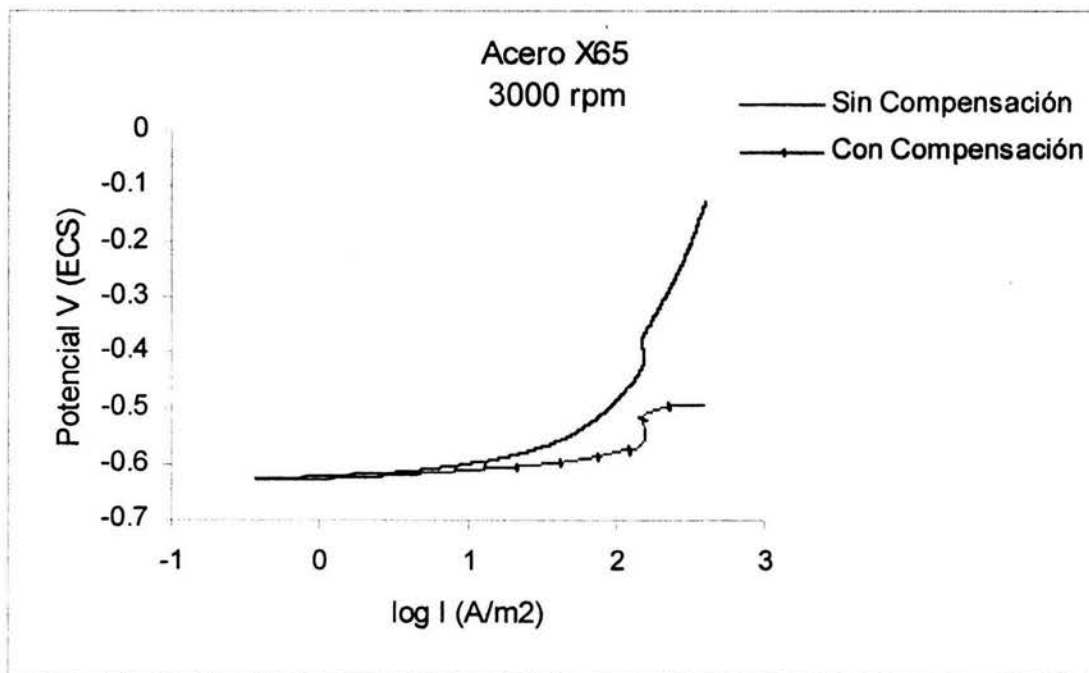


Figura 4.22. Curva de Polarización, ramal anódico, acero X65, velocidad de rotación del ECR 3000 rpm. $\log I = \log i$. Compensación por caída Ohmica

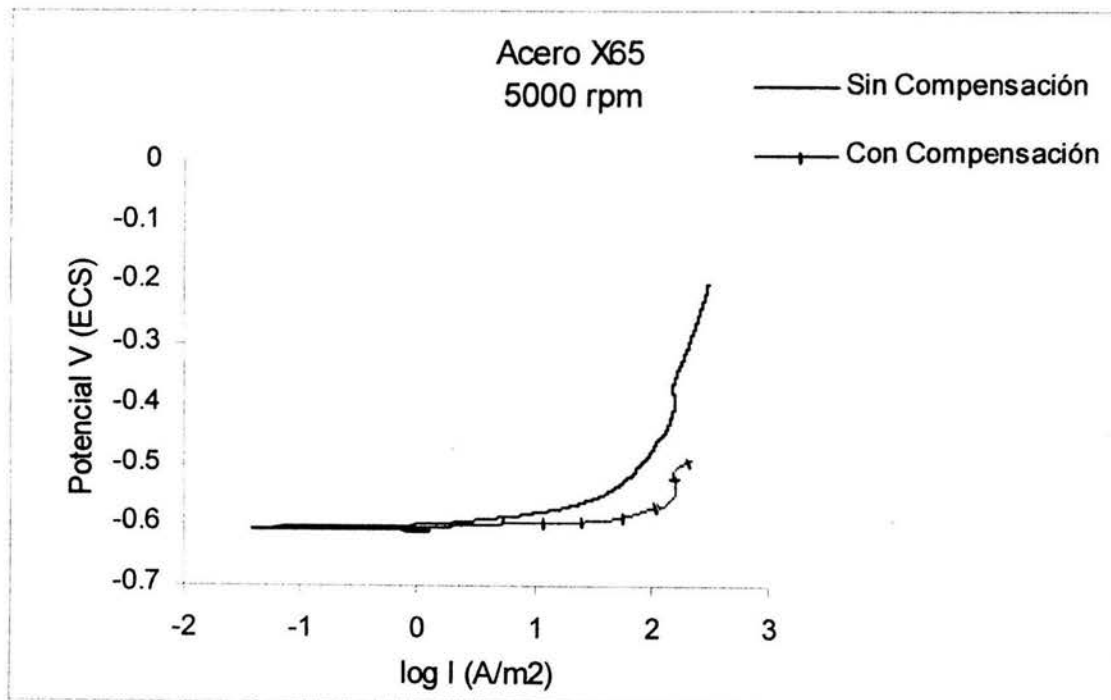


Figura 4.23. Curva de Polarización, ramal anódico, acero X65, velocidad de rotación del ECR 5000 rpm. $\log I = \log i$. Compensación por caída Ohmica

De las figuras 4.22 y 4.23 se desprende lo siguiente: Se observan dos zonas, la primera comprendida entre el E_{corr} y 80 mV (este como un valor promedio entre todas las curvas estudiadas) de sobrepotencial en sentido anódico. En esta primera zona se presenta un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente. La segunda zona se presenta por arriba de los 80 mV de polarización, esta zona presenta un comportamiento de pasivación, aparentemente, se podría estar formando una película protectora sobre la superficie del electrodo. En esta zona no existe aumento en la salida de corriente conforme la polarización continua. El rango de estabilidad de esta zona es de 60mv (promedio) de polarización.

Por otro lado, si se toma la zona de transferencia de carga y se consideran los criterios utilizados en la sección 4.4 para encontrar el valor de las pendientes de Tafel en la zona anódica de la curva, se tiene que no existe diferencias entre los valores de pendientes para uno y otro tipo de curvas, es decir: si se considera una zona pretafeliana se tiene que el valor promedio de la pendiente es de 43 mV que es prácticamente 40 mv y para una zona, considerando el criterio que tomaron Nescic y col. en su trabajo,⁹² el valor de la pendiente es de 32mV = 30 mV, por lo que se puede considerar que no existe cambios en el valor de las pendientes con respecto a los encontrados en las curvas que no presentan compensación por caída Ohmica.

4.6 VELOCIDAD DE CORROSION

En las figuras 4.25 y 4.26 se presentan, para los dos aceros estudiados, los valores de R_p y Velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación del ECR. Las figuras muestran que existe una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de R_p y por consiguiente de los de velocidad de corrosión, por ejemplo, en el acero X65 se tiene que para una velocidad de rotación de 100 rpm hay un valor de R_p (Ohms/cm²) igual a 65.28, para una velocidad de 2000 rpm el valor de R_p es de 32.05 (Ohms/cm²) y para la velocidad de 5000 una valor de 13 (Ohms/cm²), del mismo modo en los valores de velocidad de corrosión (mm/año) se tiene valores de 1.2365, 2.2758 y 6.0151, respectivamente, por lo que se tiene una clara disminución de la R_p y un aumento de la velocidad de corrosión. Los valores de velocidad de corrosión presentados en la figuras 4.26 y 4.27, son obtenidos a partir de los datos que se obtuvieron mediante la técnica de R_p , descrita en el capítulo 2, además utilizando las ecuaciones 61 y/o 66, ecuación de Stern-Geary, se obtienen los valores de i_{CORR} en A/m² y después se utiliza la ecuación 95 para obtener los datos en unidades de mm/año. Los valores de pendientes tanto anódica como catódica utilizados para desarrollar las figuras 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27 se presentan en la tablas 4.1 y 4.2.

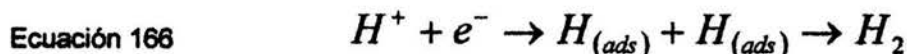
rpm	b anódica (mV) b_a	b catódica (mV) b_c	Constante B (mV)
0	42.30	120	14.81
100	44.00	120	15.38
1000	43.20	120	13.71
2000	41.70	120	13.90
3000	42	120	13.52
5000	43	120	14.00

Tabla 4. 1. Valores de pendientes y calculo de la constante B (Ecuación 65), para la obtención de la velocidad corrosión, presentada en las distintas velocidades de rotación del ECR, mediante la técnica de R_p de un acero X65.

rpm	b anódica (mV) b_a	b catódica (mV) b_c	Constante B (mV)
0	39.50	120	13.90
100	44.20	120	14.81
1000	40.30	120	14.06
2000	41.00	120	13.85
3000	39	120	13.76
5000	43	120	14.72

Tabla 4. 2. Valores de pendientes y calculo de la constante B (Ecuación 65), para la obtención de la velocidad corrosión, presentada en las distintas velocidades de rotación del ECR, mediante la técnica de Rp de un acero X70.

La razón para utilizar los valores de las pendientes anódicas, b_a y catódicas b_c , contenidos en las tablas 4.1 y 4.2, es por que con ellos la curva de i_{corr} vs rpm obtenida mediante la técnica de Rp y la curva de i_{corr} vs rpm obtenida mediante la extrapolación de Tafel (ramal anódico, de las curvas de polarización) son similares, es decir, estos valores se ajustan bien para esta comparación entre estas dos curvas, figura 4.24 y 4.25. la razón para utilizar un valor de 120 mV para la pendiente catódica es por que para la reacción catódica de hidrógeno se ha reportado un valor de aproximadamente de 118 mV⁹⁰



y muchos autores han reportado, para efectos de análisis^{21,109}, un valor de 120 mV. En el siguiente capítulo se comentara que según los resultados obtenidos, la reacción dada en la ecuación 166 es la que lleva el mayor peso en el proceso catódico, y la utilización de este valor de pendiente catódica estará justificado.

4.7 COMPARACION ENTRE LOS ACEROS X65 Y X70.

Las figuras 4.28 y 4.29 muestran el comportamiento catódico y el comportamiento anódico de los dos aceros estudiados, a una velocidad de rotación del ECR de 3000rpm. No existe una diferencia clara entre los dos aceros, prácticamente presentan el mismo comportamiento.

En la figura 4.30 se comparan los valores de las pendientes anódicas de los dos aceros bajo estudio. Se observa que no existe una diferencia entre los dos aceros ya que las pendientes son prácticamente las mismas, presentan el mismo comportamiento. Conforme aumenta la velocidad de rotación la pendiente permanece, prácticamente, constante, con un valor promedio de 43 mV para el acero X65 y 41mV para el Acero X70.

En la figura 4.31 se presenta la comparación entre los dos aceros utilizando los valores de Rp y Velocidad de Corrosión, se observa que no existe gran diferencia entre los dos aceros. Los valores de Rp tanto como los de velocidad de corrosión son prácticamente los mismos. Por lo anterior se puede decir que los dos aceros presentan las mismas propiedades de resistencia a la corrosión cuando están inmersos en medios salinos saturados de CO₂ y bajo la acción de flujo dinámico.

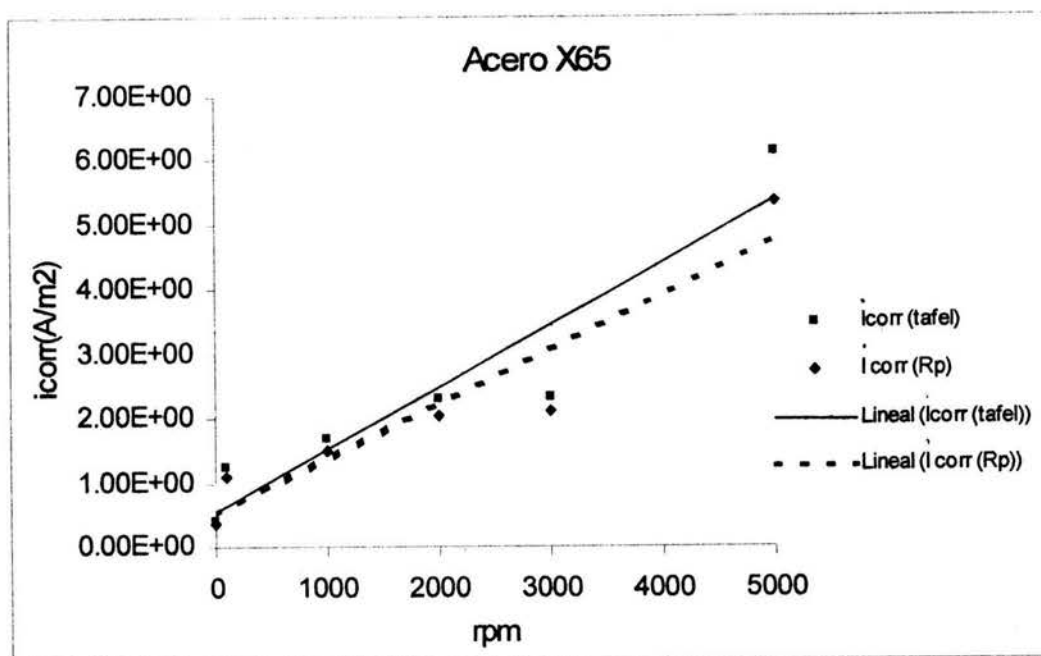


Figura 4.24. Comparación de los valores de i_{corr} obtenidos por dos técnicas. $i_{corr} (A/m^2)$ vs Velocidad de rotación (rpm) del ECR. Técnica de Rp y Técnica Extrapolación de Tafel, Acero X65.

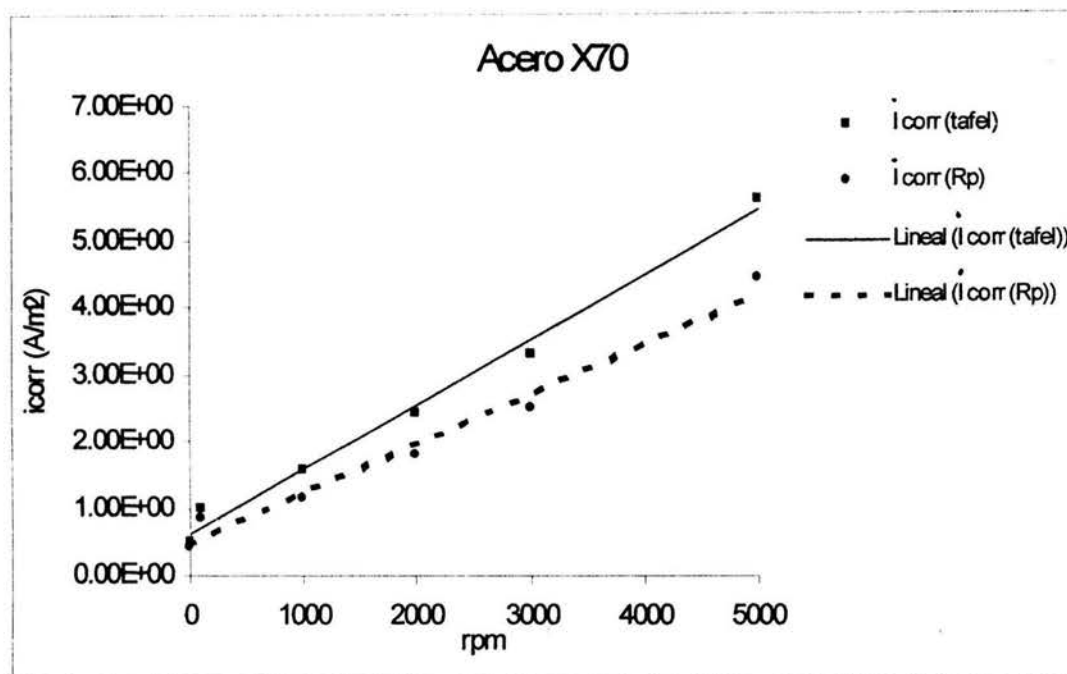


Figura 4.25. Comparación de los valores de i_{corr} obtenidos por dos técnicas. $i_{corr} (A/m^2)$ vs Velocidad de rotación del ECR (rpm). Técnica de Rp y Técnica Extrapolación de Tafel, Acero X70.

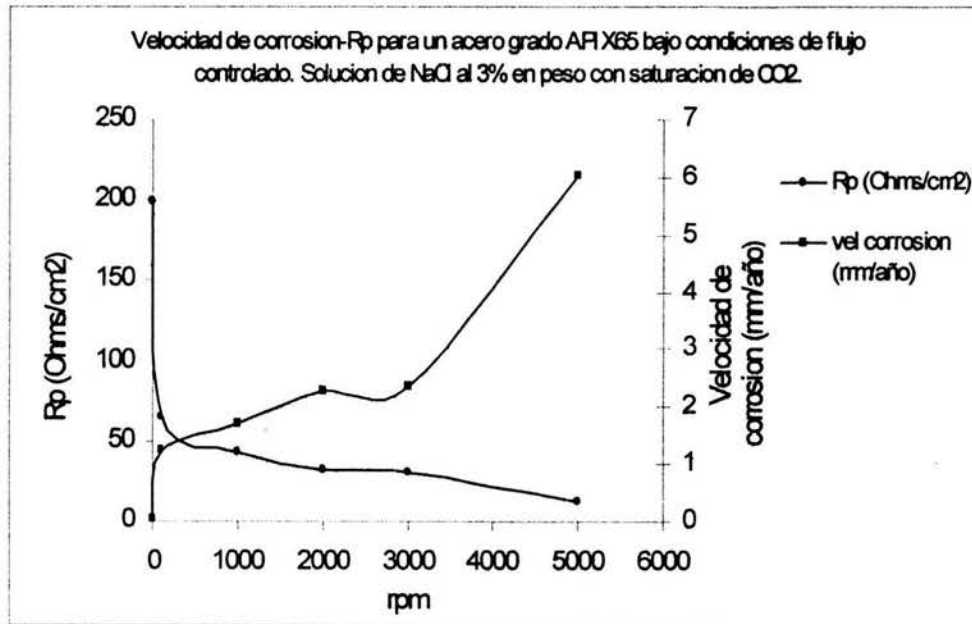


Figura 4.26. Rp (Ohms/cm²) y Velocidad de Corrosión (mm/año) en función de la velocidad de rotación del ECR (rpm). Acero X65

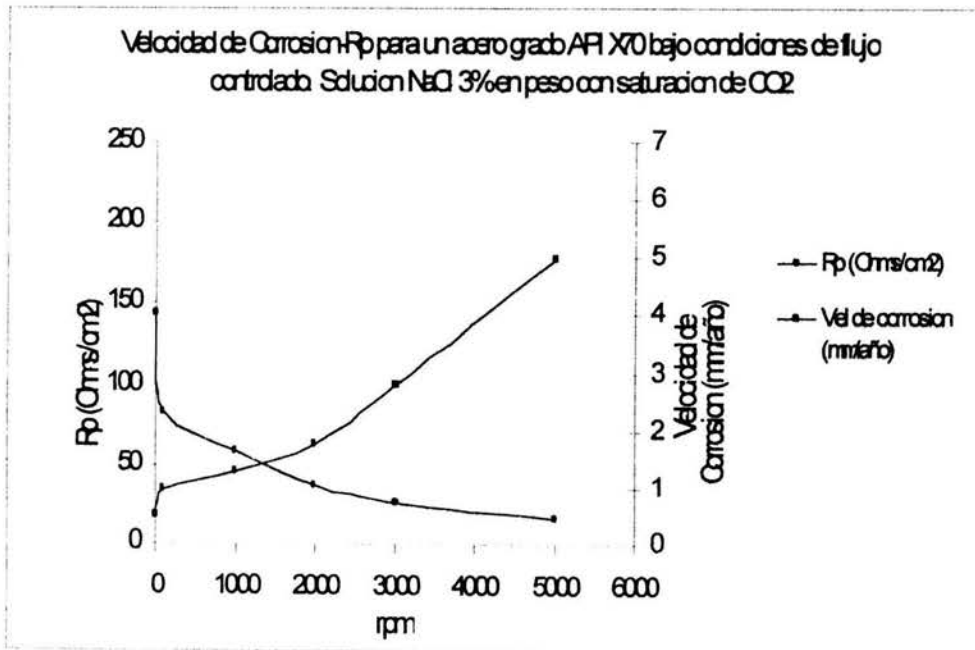


Figura 4.27. Rp (Ohms/cm²) y Velocidad de Corrosión (mm/año) en función de la velocidad de rotación del ECR (rpm). Acero X70.

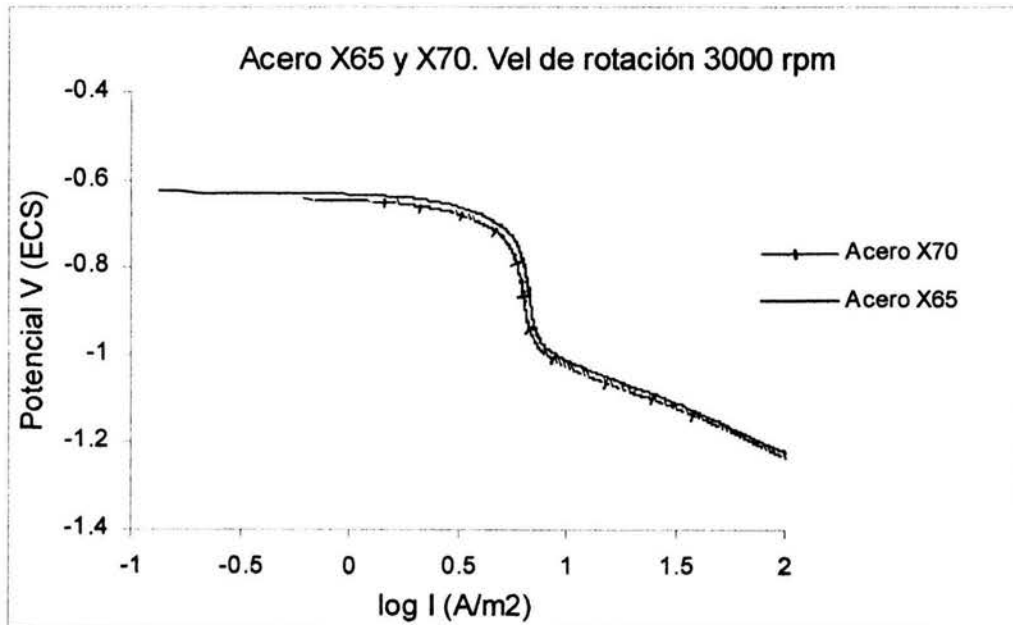


Figura 4.28. Comparación de los dos aceros estudiados. Comportamiento catódico de la curva de polarización para una velocidad de rotación del ECR de 3000 rpm. $\log I = \log i$

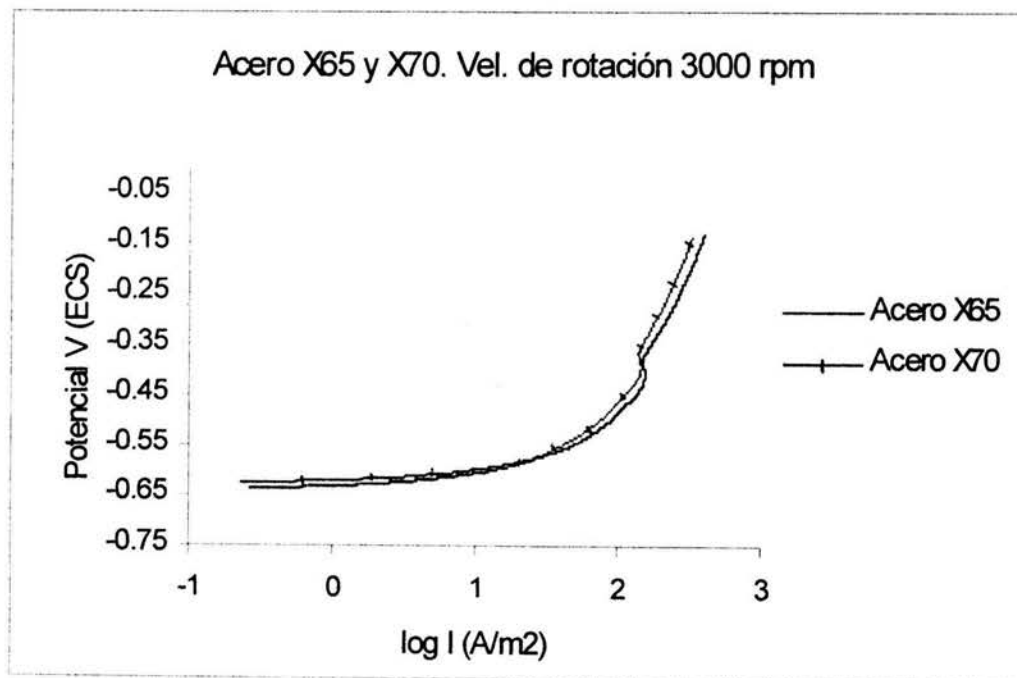


Figura 4.29. Comparación de los dos aceros estudiados. Comportamiento anódico de la curva de polarización para una velocidad de rotación del ECR de 3000 rpm.

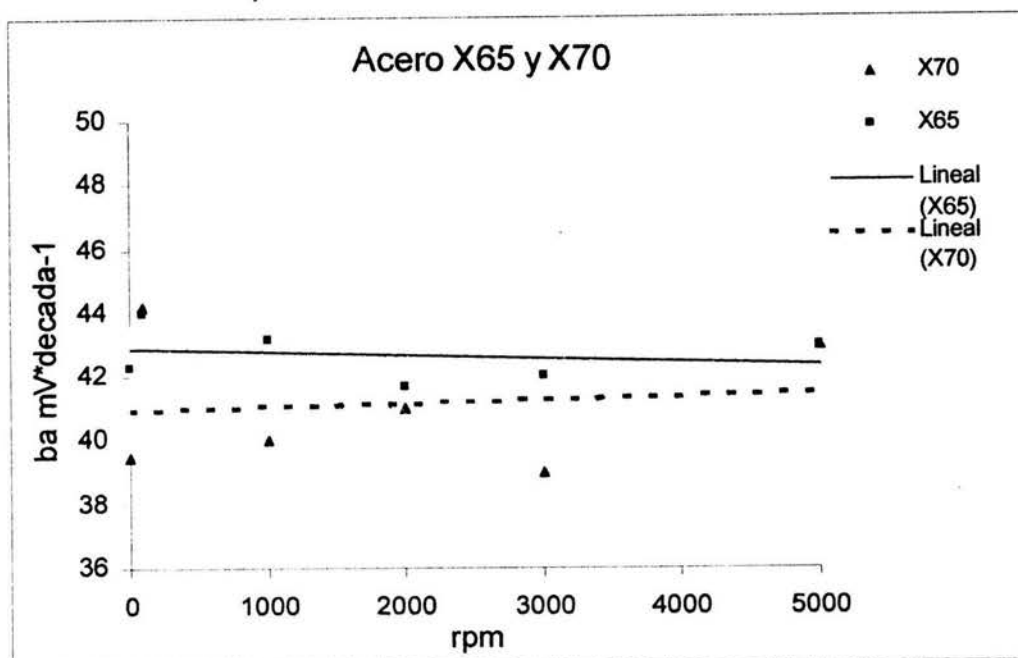


Figura 4.30. Comparación entre aceros, pendientes de Tafel anódicas, zona preTafeliana

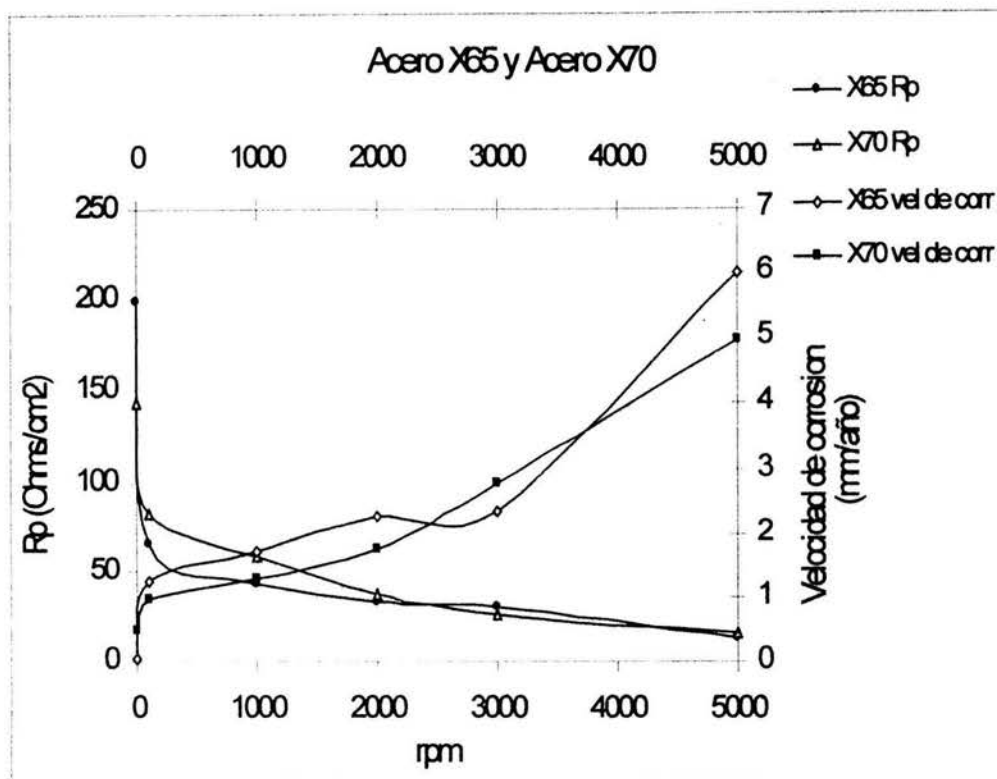


Figura 4.31. Comparación entre Aceros X65 Y X70, Valores De Rp (Ohms/cm²) y Velocidad de Corrosión (mm/año) en función de la velocidad de rotación del ECR (rpm)

4.8 OBSERVACIONES DE LA PELÍCULA FORMADA

Como ya se ha mencionado, aparentemente se forma una película sobre la superficie del electrodo. Esta película presenta las siguientes características:

- Color gris negrusco, apariencia como mancha.
- Se presenta de forma no homogénea en la superficie del Electrodo
- Fue carente de compactación
- Era inestable, se desprendía fácilmente de la superficie (con el tacto).

Dado que dentro de los objetivos de este trabajo no se pretende caracterizar las películas formadas en la superficie de electrodos de acero en soluciones salinas saturadas con CO_2 , lo anterior para que estas películas no influyeran en la cinética de corrosión del proceso, no se realizó un estudio profundo de la película observada. Por otro lado, la inestabilidad de la películas no permitió su observación (composición, estructura, etc) mediante alguna técnica experimental, por lo que no se presentan en este apartado evidencias físicas de esta posible película formada.

De los resultados mostrados en este capítulo se tiene, de manera muy general, las siguientes observaciones

- En relación a la velocidad de corrosión, en medios salinos saturados con CO_2 , que presentan los aceros grado Api X65 y X70, no existen diferencias entre ellos.
- En la región anódica, de las curvas de polarización, no se presenta una influencia del flujo, los valores de pendientes encontrados son, prácticamente, los mismos para todas las velocidades de rotación estudiadas. Por lo anterior se puede considerar que los procesos anódicos que se llevan a cabo sobre la superficie del electrodo no se ven afectados por efectos del flujo.
- En la región anódica se observan principalmente dos zonas: la primera con un comportamiento de transferencia de carga y la segunda atribuida a un posible pasivación, producto de la formación de una película en la superficie del electrodo.
- Si consideramos los criterios utilizados en otras investigaciones⁸⁷ se pueden encontrar distintos valores en las pendientes anódicas, estos valores prácticamente están situados en un rango de 30 y 40 mV.
- En el ramal catódico se observa la presencia de \dot{a}_{im} , para todas las velocidades de flujo utilizadas.
- La \dot{a}_{im} aumenta conforme aumenta la velocidad de flujo.
- Una segunda zona a sobrepotenciales mayores de 500mv catódicos se presenta sin efecto del flujo y muestra un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente.
- Se han comparado los valores de \dot{i}_{corr} evaluados por las dos técnicas utilizadas en esta investigación, Rp y Curvas de polarización, encontrándose una buena concordancia entre los valores \dot{i}_{corr} de una y otra técnica. Con lo anterior se puede decir que las consideraciones, electroquímicas, tomadas para el cálculo de estos valores están justificadas.

Las ecuaciones utilizadas para los resultados mostrados en este capítulo se encuentran contenidos en el apéndice 4.

CAPITULO

5

5 ANALISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realizará el análisis de los resultados presentados en el capítulo anterior, los cuales corresponden a la experimentación descrita en el capítulo 3 de este trabajo de tesis.

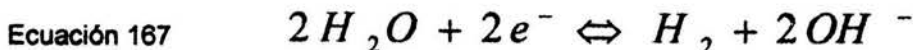
Primero se analizará el comportamiento catódico, después se analizará el comportamiento anódico, de los aceros grado API X65 y X70 inmersos en solución salinas 3% en peso saturadas con CO₂, pH de saturación 3.9, temperatura de 20 °C y 0.7 bar de presión, todo esto bajo condiciones de flujo turbulento controlado a través de un Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR), velocidades de rotación del ECR de 0 a 5000 rpm, y por último se analizarán los datos de velocidad de corrosión arrojados por la experimentación (mismas condiciones anteriores).

5.1 COMPORTAMIENTO CATODICO

El análisis del comportamiento catódico en las zonas de sobrepotencial que presentan corriente límite i_{lim} se hará con base en los trabajos presentados por Schmidt y Rothman⁸³ y también por el trabajo que presentó Mendoza en 1997²¹.

Como se ha visto en las figuras 4.7 a 4.10, existe una influencia del flujo sobre la densidad de corriente catódica, esta densidad de corriente presenta un comportamiento límite para un rango amplio de sobrepotencial, aproximadamente de 400mV de polarización. Antes de continuar con el análisis de esta zona de corriente límite, se analizarán la zona de sobrepotenciales entre -1 y -1.3 V. Como se observa en las figuras 4.9 y 4.10, acero X65 y acero X70 respectivamente, en estas zonas no existe una influencia del flujo, aparentemente se está llevando a cabo un proceso electroquímico en el cual no hay carencia de la especie que se está reduciendo.

Nesic y colaboradores⁸⁸ utilizaron un modelo matemático para simular la corrosión de aceros al carbón en medios saturados de CO₂ bajo el efecto de flujo turbulento con diferentes condiciones de temperatura, presión y pH. Con su modelo encontraron que: la zona de altos sobrepotenciales de las curvas de polarización, (comparada con datos experimentales) corresponde a la reducción del H₂O y está controlada por procesos de transferencia de carga, ecuación 167. Esta zona no está afectada por el flujo, el valor de pendiente experimental y por lo tanto utilizada en el modelo fue de 120 mV.



Los valores de las pendientes encontradas en la zona de altos sobrepotenciales, de este trabajo de tesis, son del orden de 185 a 210 mV para las curvas que no tienen compensación por caída Ohmica y de entre 145mV a 125 para las curvas con compensación por caída Ohmica, de estos últimos valores se puede decir que corresponden con los sugeridos por Nesic⁹⁷, por lo que al parecer corresponden con la reducción del agua. Con la finalidad de soportar la idea anterior, en la figura 5.1 se presenta la recta teórica presentada por Nesic y col,¹⁰⁵ para la reducción del agua, esta recta se presenta empalmada junto con el ramal catódico de la curva de polarización, para un acero X65 inmerso en soluciones salinas 3% en peso saturadas de CO₂ con un pH de 3.9, temperatura igual a 20 °C y una presión de 0.7 bar con compensación y sin compensación por caída ohmica, velocidad de rotación del electrodo 3000 y 5000 rpm. De la figura se observa que

esta zona presenta la misma forma de la recta teórica, por lo que aparentemente en esta zona se esta llevando a cabo la reducción de H_2O . Los valores de las pendientes, cuando se considera la caída Ohmica son cercanos, a los valores teóricos, por lo que podría sugerirse que la reacción que se esta llevando en la superficie del electrodo, para sobrepotenciales catódicos mayores de 500 mV, es la reducción del agua, Ecuación 167.

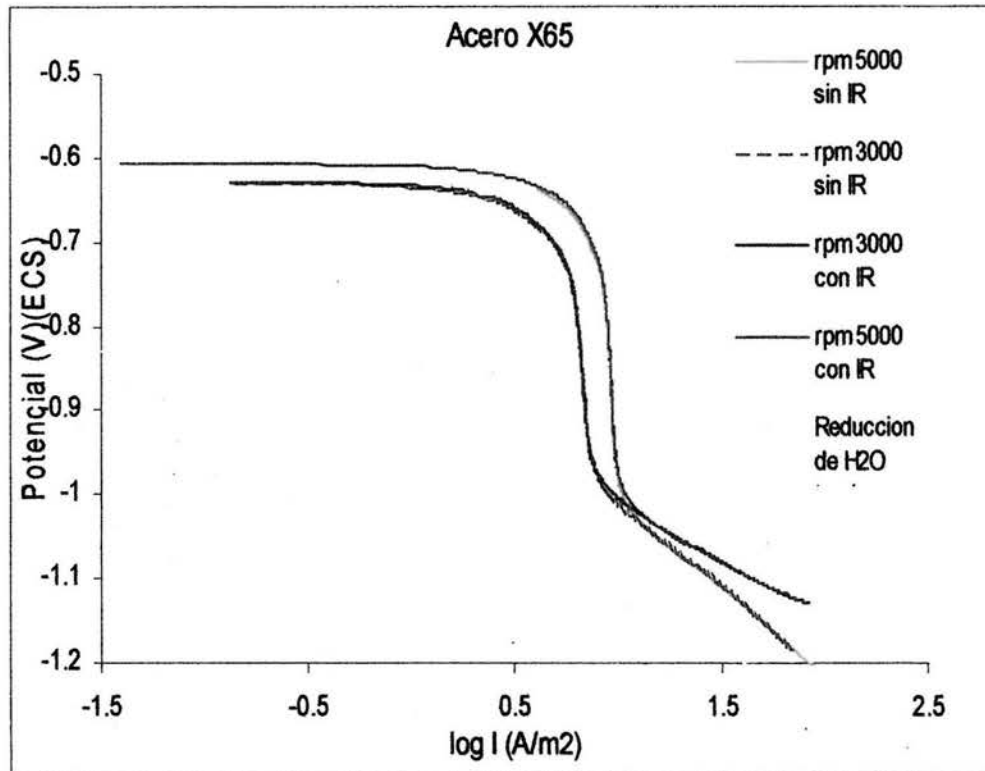


Figura 5.1. Comparación de la curva teórica de reducción de agua y curvas experimentales en zonas de alto sobrepotencial, Acero X65 a diferentes velocidades de rotación del ECR. $\log I = \log i$.

Para zonas de sobrepotenciales catódicos entre el E_{corr} y 400mV y para todas las velocidades de rotación del ECR utilizadas, si se observa un efecto de la velocidad de rotación sobre la corriente. La figura 5.2 y 5.3 muestran los valores de corriente límite en función de la velocidad de rotación para tres diferentes valores de potencial, encontrados para aceros X65 y X70, en soluciones salinas 3% en peso saturadas de CO_2 , pH = 3.9, a una temperatura de 20 °C y presión de 0.7 bar.

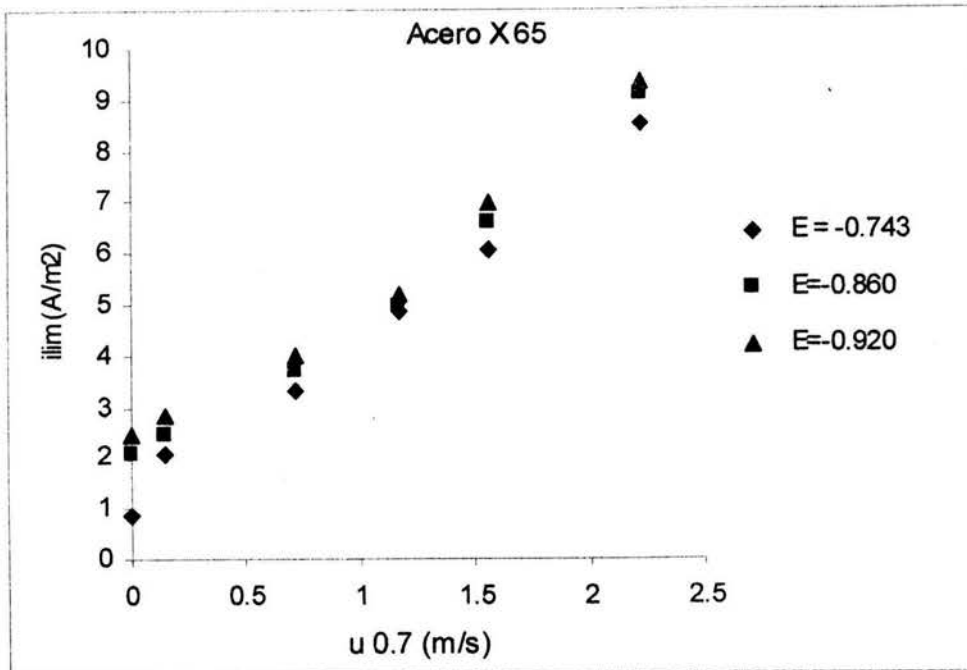


Figura 5.2 Efecto del flujo sobre la corriente límite, i_{lim} . Acero API X65, Diferentes valores de Potencial.

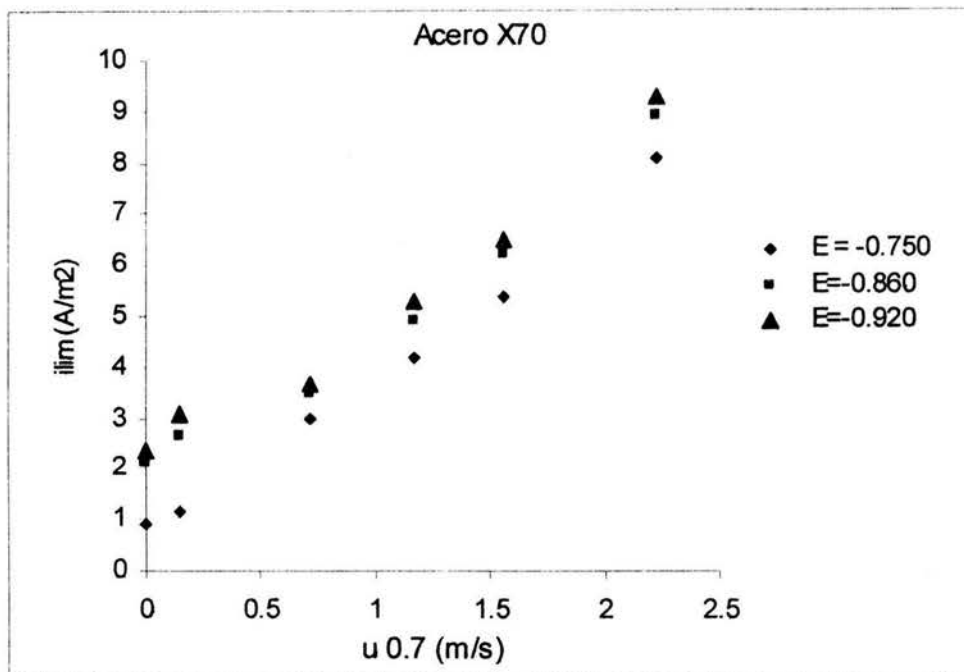


Figura 5.3 Efecto del flujo sobre la corriente límite, i_{lim} . Acero API X70, diferentes valores de potencial

Las figuras anteriores indican una dependencia del flujo en el comportamiento catódico de los aceros bajo estudio. Se encuentra la presencia de i_{lim} y se observa como esta cambia con la velocidad de rotación del ECR, teniendo con esto un proceso controlado por transferencia de masa.

Schmidt y Rothman⁸³ indicaron que este comportamiento es debido a la difusión de especies que reaccionan en la superficie del electrodo y a una reacción química, es decir la i_{lim} esta dada por

$$\text{Ecuación 168} \quad i_{lim} = i_{lim \text{ dif}} + i_{lim \text{ reaccion}}(H_2CO_3)$$

en el primer componente las especies asociadas con la difusión son: el H^+ el H_2CO_3 y el O_2 .

Teniendo esto en cuenta y considerando que en este trabajo de tesis se trabajo con una solución deareada (sin oxígeno), las posibles especies que se reducen en la superficie del electrodo son el H^+ y la molécula de H_2CO_3 , por lo que la i_{lim} de difusión, $i_{lim \text{ dif}}$, estaría dada por la ecuación

$$\text{Ecuación 169} \quad i_{lim \text{ dif}} = i_{lim H^+} + i_{lim H_2CO_3}$$

A su vez la i_{lim} , para las especies que difunden en una solución, esta dada por la ecuación de Eisenberg⁶⁵, ecuación 170.

$$\text{Ecuación 170} \quad i_{lim} = 0.0791 n F C_A^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_A^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

usando la ecuación anterior dada por Eisenberg⁶⁵ se tiene que:

para el H^+

$$\text{Ecuación 171} \quad i_{lim H^+} = 0.0791 n F C_{H^+}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

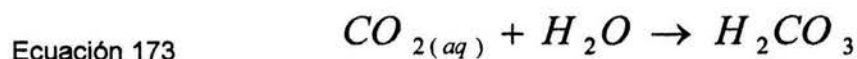
y para el H_2CO_3

$$\text{Ecuación 172} \quad i_{lim H_2CO_3} = 0.0791 n F C_{H_2CO_3}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H_2CO_3}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

donde:

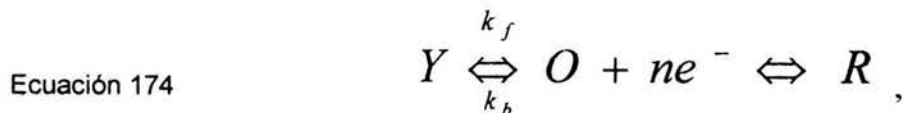
i_{lim}	= Densidad corriente limite (A/m^2)
F	= Constante de Faraday (C)
n	= Numero de electrones que están presente en la reacción electroquímica.
$C_{H^+}^{ss}$	=Concentración del ion H^+ en el seno de la solución (mol/m^3)
$C_{H_2CO_3}^{ss}$	=Concentración de la molécula de H_2CO_3 en el seno de la solución (mol/m^3)
d_{ECR}	=Diámetro del cilindro rotatorio (m)
ν	=Viscosidad cinemática de la solución (para este caso se tomo la del agua) (m^2/s)
D_{H^+}	=Coeficiente de difusión para el ion H^+ y esta dado en (m^2/s)
$D_{H_2CO_3}$	=Coeficiente de difusión para la molécula de H_2CO_3 (m^2/s)
u	=Velocidad de rotación del cilindro (m/s)

En el proceso de disolución del CO_2 en agua la reacción de hidratación del CO_2



presenta una constante de hidratación de 2.58×10^{-3} para $20^\circ C$, dado este valor pequeño de la constante a la ecuación 173 se le considera como un proceso lento y puede ser, por lo tanto, el paso determinante de la velocidad de las reacciones siguientes, por otro lado, para el segundo termino de la ecuación 168 se ha considerado que el proceso que se lleva a cabo es el correspondiente a la hidratación del CO_2 y reducción del H_2CO_3 que se adsorbe en la superficie del electrodo, por lo que la i_{lim} de reacción esta asociada con este proceso, es decir, como este proceso es lento, se considera que la reacción está limitada por esta etapa química²¹.

Cuando se tiene una reacción química que precede a una reacción de transferencia de carga



siendo la parte derecha de la ecuación 174 la reacción de transferencia de carga,

para la reacción química se ha definido¹² que la corriente que esta involucrada en la reacción esta dada por

Ecuación 174
$$i = nFD^{\frac{1}{2}}C^*k_f^{\frac{1}{2}}K^{\frac{1}{2}}$$

Luego entonces, Vetter⁸⁷ propuso que para la ecuación 173 el valor de la i_{lim} reacción estaría dado por

Ecuación 175
$$i_{lim\ reaccion}(H_2CO_3) = FC_{H_2CO_3}^{ss} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_3}$$

donde:

k_3 es la rapidez de reacción de la deshidratación de CO_2 , dada en la ecuación 99 y que esta presente en la ecuación 101.

Los demás términos de la ecuación 175 ya han sido definidos.

por lo que la i_{lim} total teórica esta dada por la ecuación 176, de la forma

Ecuación 176
$$i_{lim} = i_{lim\ dif} + i_{lim\ reaccion}(H_2CO_3)$$

Utilizando los siguientes datos se realizaron las rectas teóricas presentadas en las graficas 5.4 y 5.5. Estas gráficas comparan las rectas teóricas, obtenidas a través de las ecuaciones de i_{lim} , con las rectas experimentales presentadas en las graficas 5.3 y 5.5. Las rectas solo están comparadas para un solo valor de potencial, -0.743 V y -0.750 V para aceros X65 y X70 respectivamente. Estos valores de i_{lim} encontrados a estos potenciales, son los que mas se ajustan a la recta teórica, pero no hay gran diferencia con los valores de i_{lim} de los otros dos potenciales, -0.860 V y -0.920V.

DATOS:

n	= 1 (eq/mol)
F	= 96500 (C/eq)
$C_{H^+}^{ss}$	= 0.125 (mol/m ³)
$C_{H_2CO_3}^{ss}$	= 0.08735 (mol/m ³)
d_{ECR}	= 0.012 m
v	= 1×10^{-6} (m ² /s)
D_{H^+}	= 9.3×10^{-9} (m ² /s)
$D_{H_2CO_3}$	= 2.0×10^{-9} (m ² /s)
k_3	= 1.5×10^1 (1/s)

De las figuras 5.4 y 5.5 se puede concluir lo siguiente:

Los valores de intercepción de la rectas teóricas, es decir los valores a $U^{0.7}$ igual a cero, para acero X65 y X70 son 0.8852 A/m^2 y 0.9225 A/m^2 respectivamente. Estos valores deben corresponder solo a la i_{lim} desarrollada por la reacción del H_2CO_3 que se presenta en la superficie del electrodo y que es un proceso controlado por la reacción química. El valor teórico para esta reacción está dado por la ecuación 142 y es de 1.46 A/m^2 , por lo que los valores encontrados experimentalmente presentan una buena concordancia con el teórico. Esto indica que el valor de $D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ como el de k_3 fueron bien seleccionados. Por otro lado, las dos rectas presentadas, teórica y experimental, tienen una buena concordancia, por lo que se puede asumir que el componente dependiente del flujo dado en la ecuación 144 es el resultado de la suma de las corrientes involucradas en la reducción del H^+ y la reducción de la molécula de H_2CO_3 y sus respectivos procesos de difusión.

En el año 2003 Nescic y col.⁷³ indicaron que la corriente límite presente en curvas de polarización realizadas sobre aceros al carbón en soluciones saturadas de CO_2 , con una velocidad de 2m/s , temperatura de 20°C y presión de CO_2 igual a 1bar (condiciones similares a las utilizadas en este trabajo), era consecuencia únicamente de la caída en la concentración del ion H^+ cerca de la superficie del electrodo y de la lenta velocidad de hidratación del CO_2 . Los resultados aquí presentados indican que la contribución del H_2CO_3 es, aunque mínima, importante y queda demostrado al comparar la curva experimental con la curva teórica, figuras 5.4 y 5.5.

Para reforzar lo indicado arriba, se presentan los resultados en forma de números adimensionales y se comparan con la correlación de Eisenberg,⁶⁵ figura 5.6. El número de Reynolds que corresponde a la transición de flujo laminar a flujo turbulento, en un electrodo de cilindro rotatorio, es de 200, el cual corresponde a una velocidad rotacional de 30 rpm . Por lo anterior todas las pruebas realizadas en este trabajo de tesis fueron conducidas bajo condiciones de flujo turbulento.

La figura 5.6. muestra el comportamiento de transporte de masa de las especies involucradas en el proceso de reducción sobre la superficie del electrodo. Se observa el efecto del flujo sobre este transporte. En la recta teórica están considerados las contribuciones, en corriente límite, del ion H^+ y la molécula de H_2CO_3 . La comparación entre la recta obtenida a partir de datos experimentales y la recta teórica, respalda lo arriba mencionado, las especies participante en el proceso catódico son: la reducción del H^+ y la reducción de la molécula de H_2CO_3 , es decir, que los mecanismos considerados, para el comportamiento catódico, en la corrosión de aceros al carbón inmersos en soluciones de CO_2 bajo condiciones de flujo turbulento, a 20°C y una $P_{\text{CO}_2} = 0.7 \text{ bar}$ son consistentes con los resultados experimentales. Las pequeñas desviaciones fueron casi del mismo orden de error, de los encontrados por Eisenberg y col.⁶⁵ en su trabajo original, y por lo tanto son considerablemente aceptados.

En la figura 5.6 solo se presentan los resultados obtenidos para el acero X65, pero el mismo comportamiento se presenta para el acero API X70, por lo que la curva para este último no se presenta.

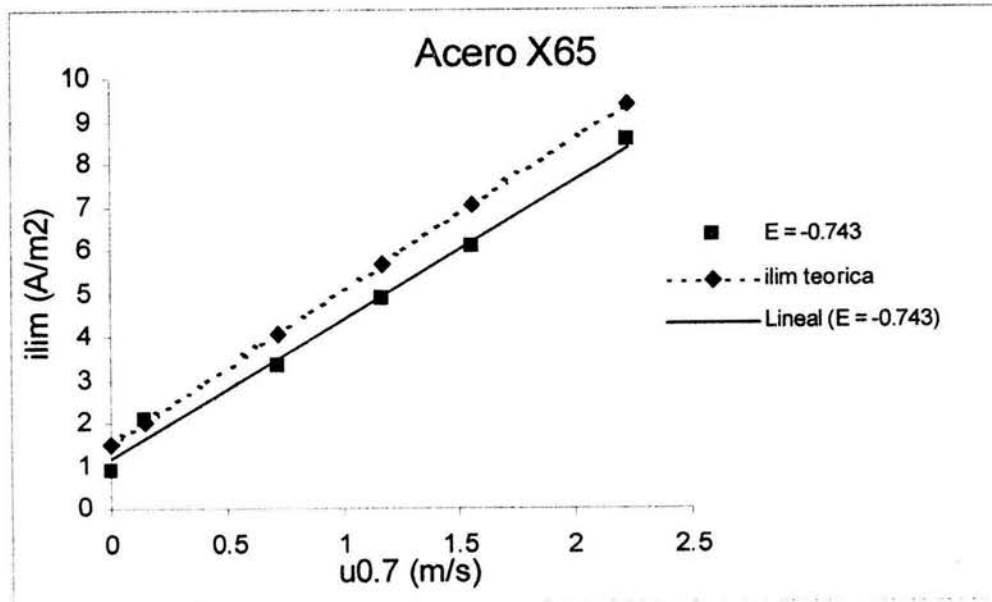


Figura 5.4 Corriente límite, i_{lim} , en función de la velocidad periférica del electrodo de Cilindro Rotatorio. Comparación entre la corriente límite experimental y la teórica, solución 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 3.9, Presión = 0.7 bar, 20 °C, Acero API X65

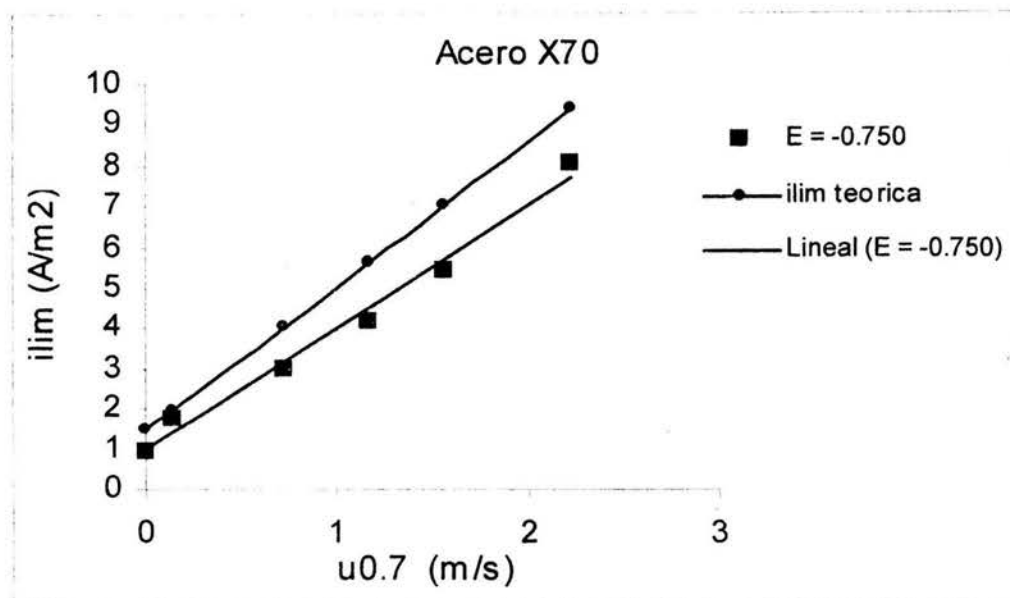


Figura 5.5. Corriente límite, i_{lim} , en función de la velocidad periférica del electrodo de Cilindro Rotatorio. Comparación entre la corriente límite experimental y la teórica, solución 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 3.9, Presión = 0.7 bar, 20 °C, Acero API X70

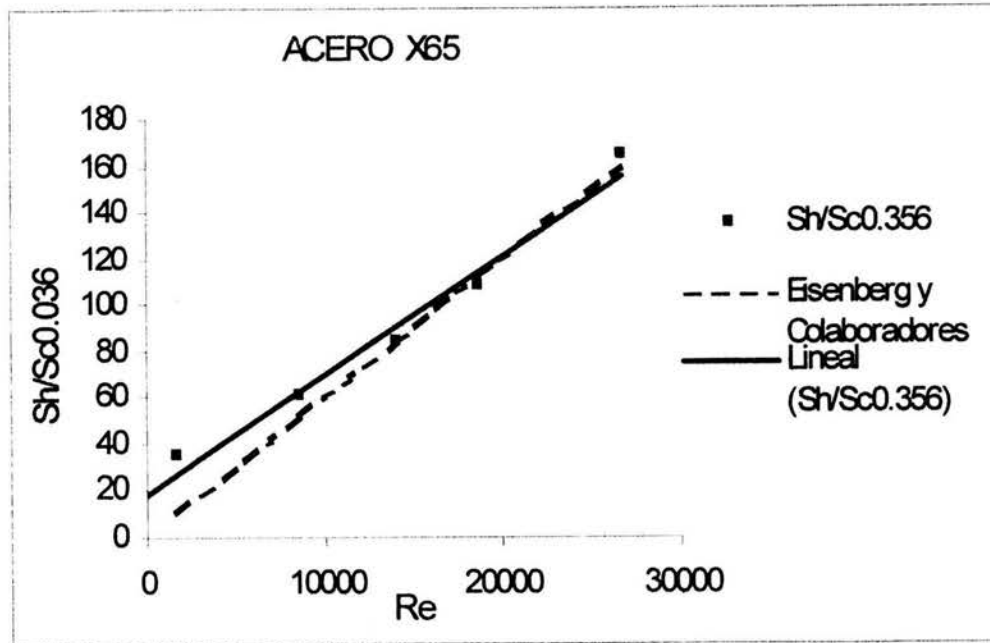


Figura 5.6. Resultados de transferencia de masa, utilizando una representación en números adimensionales, comparación con la correlación de Eisenberg y col⁶⁵. Acero API X65, Electrodo de Cilindro Rotatorio, inmerso en una solución de CO₂, pH = 3.9, temperatura = 20 °C, PCO₂ = 0.7bar.

5.2 COMPORTAMIENTO ANÓDICO

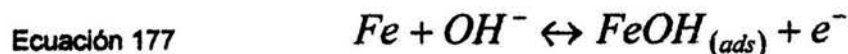
Las curvas de polarización en su ramal anódico mostrado en las figuras 4.13 a 4.16, presentan 3 rasgos importantes:

- No se observa efecto del flujo sobre la cinética anódica de corrosión
- La existencia de dos zonas : Región de Tafel (Transferencia de Carga), y la posible formación de una película sobre la superficie del electrodo.
- No existen diferencias entre los dos aceros bajo prueba

“El comportamiento que presenta la curva de polarización no se ve afectada por el flujo”, esto se puede observar tomando los valores de pendientes mostrados en las figuras 4.15 a 4.19. En estas figuras se observa que independiente de la región considerada para obtener el valor de las pendientes, estas no se ven alteradas por el flujo y prácticamente permanecen constantes conforme la velocidad de rotación del ECR aumenta.

Ahora bien, como ya se ha indicado en el capítulo anterior, en la zona 1 la curva presenta linealidad entre el sobrepotencial aplicado y la densidad de corriente, esta linealidad corresponde a un proceso típico de transferencia de carga. Las pendientes encontradas en esta zona se presentan en las figuras 4.19 y 4.20, estas pendientes no presentan dependencia del flujo.

El mecanismo de Bockris-Drazic⁹¹ es frecuentemente referido para explicar la disolución anódica de Fe en soluciones ácidas. Este mecanismo asume que la disolución del hierro toma lugar mediante el siguiente esquema de reacción:



Para el mecanismo anterior la ecuación 178 es la etapa determinante de reacción, pero esta supeditada a la concentración de FeOH que proviene de la ecuación 177 y ésta a su vez se ve influenciada por la concentración de iones hidroxilo, OH⁻. Una alta concentración de iones Hidroxilo acelerara la velocidad de corrosión. Con este mecanismo se indica que la velocidad de disolución del Fe es inversamente proporcional a la concentración de H⁺, por lo que esta se ve influenciada por el pH. Los valores de las pendientes anódicas reportadas para este mecanismo de reacción estuvieron alrededor de 40mV.

C. de Waard y col.⁷⁴ encontraron los mismos resultados de Bockris para la disolución de aceros en ácidos carbónicos, indicando con esto, que el mecanismo de Bockris-Drazic puede ser considerado en la corrosión de aceros inmersos en medios saturados con CO₂.

Los valores de pendientes anódicas presentados en las figura 4.17 y 4.18 son similares a los reportados por De Waard⁷⁴, por lo que el mecanismo dado en las ecuaciones 177 a 179 es consistente con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

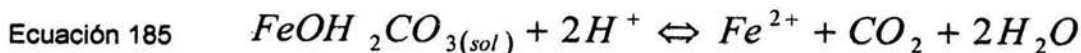
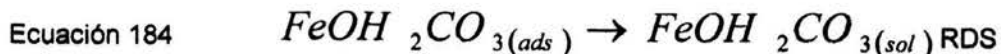
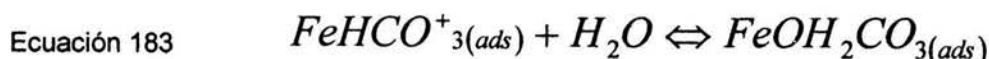
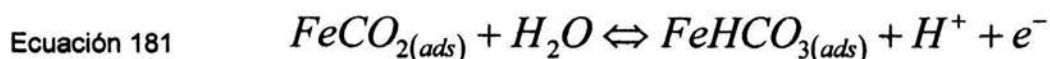
Aunque con lo anterior se ha validado el mecanismo propuesto por Bockris y col.⁸⁶ para la disolución de aceros en soluciones ácidas, es importante puntualizar que tanto en el trabajo de C. de Waard como en éste, las pendientes anódicas consideradas presentan la particularidad de que se encontraron muy cerca del potencial de corrosión, es decir que la zona que se considero para obtener su valor, no corresponde, estrictamente, con la zona conocida como "Región de Tafel", aunque la linealidad que presenta si corresponde a un comportamiento típico de transferencia de carga.

Las consideraciones anteriores, aunque válidas, dejan mucha incertidumbre, ya que se alejan un poco de las condiciones normalmente utilizadas para considerar el valor de una pendiente de Tafel en un un proceso de transferencia de carga, como el hecho de que la zona contemplada, para la obtención de las pendientes anódicas, este cerca del potencial de corrosión (equilibrio), contraponiéndose esto a lo establecido en la ley de Tafel, donde la validez se da si la región utilizada esta alejada del potencial de corrosión. Lo anterior se entiende mejor si se toma una zona aun mas cercana al potencial de corrosión y se obtienen los valores de las pendientes de Tafel anódicas. Este nuevo criterio es similar al usado por Nescic y col. en su investigación⁸⁸.

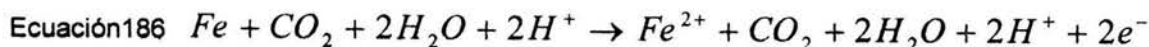
En este trabajo Nesic⁹⁷ encontró valores de pendientes del orden de 30mV. En la figura 4.21 se observa que se obtienen pendientes del orden de 30mV si la zona es cercana al potencial de corrosión, las cuales serian consistentes con los resultados obtenidos por Nesic, dando con esto la oportunidad de considerar el mecanismo propuesto por Nesic, el cual está dado para la disolución de aceros al carbón en medios salinos saturados de CO₂ a pH = 3.5, temperatura de 22 °C y una PCO₂ = 1 bar. El mecanismo propuesto, por Nesic y col.⁹⁷ para soluciones con pH menor que 4 es:



indicando que el compuesto FeCO_{2(ads)} es un ligante y un paso intermedio para el siguiente mecanismo



quedando la ecuación global como:



La ecuación 184 esta considerada como la etapa determinante de reacción.

En este mecanismo la adsorción de CO₂ y sus derivados juega un papel similar al que tiene el OH⁻ en el mecanismo de Bockris. Con este trabajo Nesic y col.⁸⁸ indicaron que el mecanismo de Bockris no es aplicable para el caso de aceros que se corroen en soluciones ácidas y por lo tanto debe de hacerse una reinterpretación de los resultados obtenidos por De Waards y Milliams ya que estos últimos si consideran que el mecanismo de Bockris es correcto para la corrosión de aceros en medios con CO₂

5.3 POSIBLE FORMACIÓN DE UNA PELÍCULA DE CARBONATO DE HIERRO

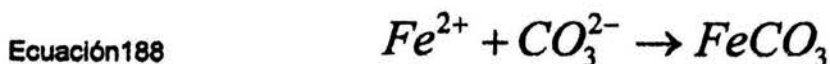
Para analizar la posible formación de una película sobre la superficie del electrodo se referirán trabajos anteriores al igual que datos electroquímicos y consideraciones químicas, lo anterior debido a que estas películas presentaron gran inestabilidad y fue imposible hacer observaciones con alguna técnica experimental, luego entonces, referente a la posible formación de una película, zona 2 del ramal anódico de las curvas de polarización presentadas en el capítulo anterior, se tiene lo siguiente.

Los tiempos de inmersión a los cuales fueron sometidos los aceros bajo estudio, fue muy corto, aproximadamente una hora. Investigaciones anteriores^{21,110,111} han indicado que para tiempos de inmersión de menos de 8 horas de inmersión, y una vez que el potencial se ha estabilizado, es posible que no se formen películas de corrosión. Lo anterior no es necesariamente cierto, ya que existen evidencias de la formación de películas en la superficie del electrodo metálico de acero en tiempos de inmersión menores a estas 8 horas.¹¹² Si se toma en cuenta la zona de potencial entre -0.450 V y hasta -0.300 V de las figuras 4.13, 4.14, 4.22 y 4.23, se puede suponer la formación de una película sobre la superficie del ECR. En la corrosión de aceros, en medios saturados con CO_2 , regularmente la película formada es el FeCO_3 (Carbonato de hierro), dándose su formación mediante el siguiente esquema de reacción



La ecuación 187 corresponde a la zona 1 de la figura 4.16 y es un proceso de transferencia de carga.

Después se tiene

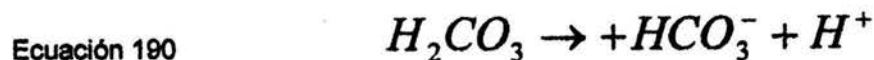
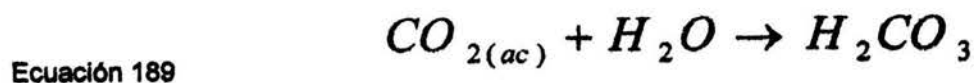


que corresponde a la zona 2 de la curva anódica, la cual esta relacionada con la formación una película sobre la superficie del electrodo. La reacción anterior presenta una constante de solubilidad de la forma



El producto de solubilidad de la reacción anterior depende de la concentración de Fe^{2+} y de la concentración del CO_3^{2-} .

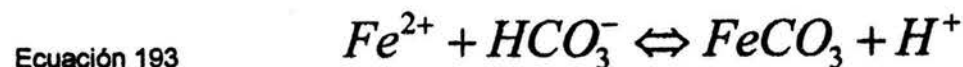
Pero al pH de saturación, 3.9, la concentración del ion CO_3^{2-} pasa a ser de segundo orden comparada con la concentraciones del H_2CO_3 y el HCO_3^- , recordando que el ión HCO_3^- proviene de la primera disolución del H_2CO_3



con una constante de equilibrio para la ecuación 190 de la forma

Ecuación 192
$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

entonces la formación del $FeCO_3$ estará dada mediante la reacción



Con una constante de solubilidad de la forma

Ecuación 194
$$K = \frac{[H^+]}{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}$$

por lo que la precipitación del $FeCO_3$ estará en función de la concentración de iones Fe^{2+} y HCO_3^- y del pH.

Las reacciones anteriores han demostrado que la formación de una película de $FeCO_3$ depende en gran medida de las condiciones del medio: Concentración de especies que reaccionan y pH. Se han realizado un gran número de investigaciones para tratar de entender cuales son los factores que benefician o perjudican la formación de las películas de corrosión de aceros inmersos en soluciones con CO_2 .

Ogundale y col.⁸⁰ solo encontraron la existencia de películas de $FeCO_3$ en aceros sumergidos en soluciones saturadas de CO_2 a pH mayores de 4.95. Al Sayed⁹⁷ encontró que a pH de 3.9 la película de carbonato no fue detectada, solo se dio a pH mayores de 6.5 y en periodos de inmersión mayores de 8 días. Rajappa y col.,¹⁰³ encontraron que la cinética de precipitación es extremadamente sensible a la temperatura y que a menos de 60 °C la posible película de $FeCO_3$ no se adhiere. Dugstad⁹⁵ trabajó estos sistemas a temperaturas menores de 40 °C encontrando que a estas condiciones de temperatura se presenta un film poroso formado principalmente por

Fe_3C y solo un poco de $FeCO_3$, siendo este último un precipitado con alta solubilidad. Después, en 1998,¹¹³ comentó que cuando se presenta alta supersaturación de carbonato de hierro en el medio, la película puede formarse fácilmente y muestra buena protección, pero estas últimas observaciones solo pudieron presentarse a 80 °C, ya que a bajas temperaturas, aunque en muchas ocasiones presentando buen espesor, la película observada es porosa y ofrece baja protección. Dugstad⁹⁵ indicó que a temperaturas menores de 40 °C la velocidad de precipitación es lenta y la relativa supersaturación puede por lo tanto volverse alta cuando el carbonato de hierro se acumula. Bajo estas condiciones la película formada es muy porosa, presentando pérdida de adherencia y es menos protectora que aquella película formada a altas temperaturas. Por último indicó que la formación de películas protectoras se acelera por todos los factores que restringen el transporte de productos de reacción desde la superficie y los cuales pueden anclar los productos de corrosión.

Como lo ha indicado Dugstad,⁹⁵ para que se formen películas protectoras a las condiciones de trabajo de esta tesis, pH 3.9 y temperatura de 20 °C, es necesaria la formación de una alta supersaturación, tanto de Fe^{2+} como del ión HCO_3^- , cerca de la superficie metálica, pero considerando que el sistema se encuentra bajo condiciones dinámicas, se espera que exista un constante transporte de las especies reaccionantes desde la superficie del metal hacia el seno de la solución.

Por otra parte, Videm y col.¹¹⁴ mostraron que los cambios en el área de la superficie de reacción, como la acumulación de Fe_3C en la superficie, presentan gran influencia en las películas de carbonato, ya que este carburo actúa como una ancla de la película formada, haciéndola más resistente al flujo. Nesic y col.⁹⁷ explicaron la influencia del contenido de hierro en el medio corrosivo, una fase inicial de corrosión llevará a la formación de capas de cementita porosa provocando acidificación interna y evitando la precipitación del $FeCO_3$. Jasinski,¹¹⁵ indicó que la fuente del Fe_3C es probablemente el propio acero.

Un análisis metalográfico (el cual no se presenta aquí) de los aceros API, estudiados en este trabajo, reveló una microestructura formada principalmente por Hierro alfa (α -Fe) y Fe_3C , el Fe_3C se presentará al llevarse a cabo la corrosión de hierro metálico. Por lo anterior es de suponerse que las áreas de Fe_3C soportarán la reacción catódica y el proceso anódico recaerá en las áreas del α -Fe; entonces, si el Fe_3C soporta la reacción de reducción, se llevará a cabo la producción de iones HCO_3^- los cuales al encontrarse con el Fe^{2+} , producto de la disolución del Hierro metálico, formarán película de $FeCO_3$ sobre el Fe_3C , mediante la reacción 193, sin embargo, los presentes experimentos tuvieron tiempos de duración muy cortos por lo que el efecto de la acumulación de carburo se ve minimizado.

Otra posible reacción de formación para el $FeCO_3$ fue sugerida por Mora y col.¹¹²

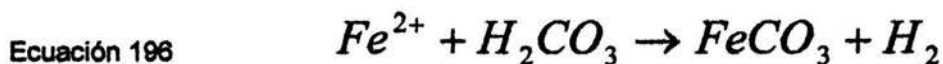
Ecuación 195



Para definir si es posible que el $FeCO_3$ se puede formar vía la ecuación 195, el equilibrio entre el Fe y $FeCO_3$ fue utilizado y su consiguiente potencial fue calculado. Entonces el potencial de equilibrio obtenido es $E_{Fe/FeCO_3} = -0.651V$ vs ECS. Este potencial fue calculado para un pH de 3.8.

Si se compara este potencial teórico con los potenciales de corrosión observado en la figuras 4.2 a 4.6, se tiene un potencial promedio de $-0.662V$, estos dos potenciales difieren por muy poco, alrededor de $11mV$ por lo que se puede decir que son potenciales muy similares entre sí, con lo anterior es posible sugerir que el $FeCO_3$ puede formarse vía la ecuación 195.

Otra posibilidad en la formación de la película de $FeCO_3$ fue propuesta por Genesca y col.¹¹⁶ Ellos indican que la formación del carbonato se puede dar vía la siguiente reacción.



El H_2CO_3 proviene de la hidratación del CO_2 . La constante de hidratación del CO_2 varía muy poco con la temperatura y un valor de 2.58×10^{-3} , para $20^\circ C$, ha sido determinado para esta constante.¹¹⁷ Mendoza²¹ ha señalado que este valor pequeño de la constante de hidratación indica que el proceso es lento y por lo tanto será la etapa que defina la velocidad del proceso y de las reacciones subsecuentes. La formación de la película de $FeCO_3$ mediante la ecuación 196 es posible, ya que, tanto la disolución de CO_2 gaseoso (ecuación 96) como su hidratación (ecuación 189) y ecuación 190, no dependen del pH.

Tomando en cuenta que el valor del potencial, para el equilibrio $Fe-FeCO_3$ sugerido por Mora y col.¹¹², presenta buena concordancia con los valores de E_{corr} reportados aquí y sabiendo que la constante de disociación para la ecuación 102 es de $1.74 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (la formación de H_2CO_3 , mediante la hidratación de CO_2 , no depende del pH), se puede sugerir que la formación de la película, observada en la superficie del electrodo, se presenta vía la ecuación 196.

5.4 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las figuras 4.25, 4.26 y 4.30 muestran los valores de velocidad de corrosión (mm/año) y resistencia a la polarización, R_p (Ohms/cm^2) en función de la velocidad de rotación del electrodo del cilindro rotatorio. Los valores de velocidad de corrosión fueron obtenidos mediante la técnica de resistencia a la polarización, R_p . Los valores de i_{corr} fueron estimados mediante la ecuación de Stern-Geary y su correspondiente transformación mediante leyes de Faraday. El valor de la constante B, implícita en la relación de Stern-Geary, fue obtenida tomando en cuenta los valores de las pendientes reportados en las tablas 4.1 y 4.2. Se observa que existe una clara dependencia del flujo sobre los valores de velocidad de corrosión y de R_p . Conforme la velocidad de rotación del electrodo aumenta el valor de R_p disminuye y por lo tanto el valor de la velocidad de corrosión aumenta. Este efecto se ve más pronunciado para velocidades de rotación superiores a las 3000 rpm.

Las figuras 4.23 y 4.24 muestran una comparación de los valores obtenidos para i_{corr} mediante dos diferentes técnicas, Curvas de Polarización y Resistencia a la polarización. De las figuras se observa que existe una buena concordancia entre las dos curvas. Los valores encontrados por las dos técnicas presentan el mismo comportamiento y prácticamente el mismo orden de magnitud. Con esto se puede sugerir que el mecanismo de Bockris-Drazic es consistente con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que las pendientes anódicas utilizadas para la obtención de i_{corr} ,

mediante la ecuación 61, son del orden de 40mV, al igual que las reportadas para el mecanismo de Bockris-Drazic.

Las figuras 5.7 y 5.8 muestran una comparación de la i_{lim} y la i_{corr} como una función de la velocidad de rotación del electrodo para el acero X65 y X70 respectivamente. Los valores de la i_{corr} son ligeramente mas pequeños que la i_{lim} , pero prácticamente exhiben el mismo comportamiento, conforme aumenta la velocidad de rotación del electrodo aumenta el valor de la corriente.

En las figuras 4.2 a 4.5 se observa que el potencial tiene una clara dependencia del flujo, esto también indica que los procesos de corrosión están influenciados por procesos de difusión, es decir, la cinética de corrosión está controlada por el transporte de especies que reaccionan desde y hacia la superficie del electrodo y del seno de la solución. Esta influencia del flujo sobre el potencial tiene buena concordancia con lo presentado por la conducta de la i_{corr} .

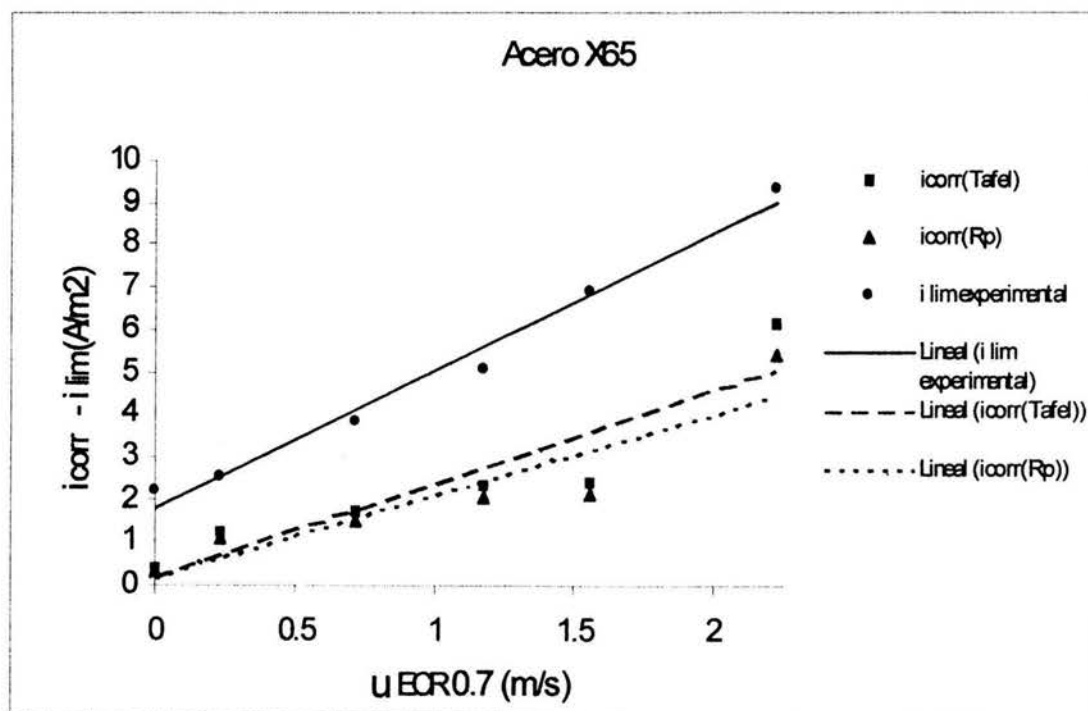


Figura 5.7. Valores de densidad de corriente límite, i_{lim} , y densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , obtenido por las técnicas de Rp y curvas de polarización, en función de la velocidad de rotación del ECR, $u_{ECR0.7}$, Acero X65 inmerso en solución salina 3% en peso de NaCl, pH = 3.9, temperatura = 20 °C y $PCO_2 = 0.7$ bar.

En la figura 5.9 se presenta una representación del proceso aquí descrito mediante un diagrama de Evans, el cual servirá para entender todos los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo metálico. En la figura 5.9 se presenta el proceso para diferentes

velocidades de rotación. En este diagrama esta considerada la teoría del potencial mixto, para explicar el comportamiento, tanto del potencial como de la i_{corr} y la i_{lim} del proceso.

En la figura 5.9 U representa las distintas velocidades de rotación de ECR, siendo $U1 < U2 < U3 < U4$ y E representa el potencial de corrosión con $E4$ el potencial mas positivo y $E1$ el potencial mas negativo, a, b, c, d representa el valor de i_{corr} el cual es muy similar al valor de i_{lim} , pero ligeramente menores. Del diagrama podemos observar que existe un aumento del potencial conforme aumenta la velocidad de rotación, los valores del potencial tienden a volverse mas anódicos, mas positivos, favoreciendo la reacción anódico en la superficie del electrodo. Tanto la i_{corr} , como la i_{lim} aumentan conforme aumenta la velocidad de rotación, por lo que la velocidad de corrosión se ve favorecida por el flujo, al aumentar la velocidad de rotación del ECR la velocidad de corrosión aumenta. El proceso anódico es completamente independiente del flujo y el proceso catódico es dependiente del flujo. Como detalle adicional se comenta que en el diagrama no se han considerado las zonas de altos sobrepotenciales catódicos ni de la formación de la película, dejándose la interpretación de estos para trabajos futuros.

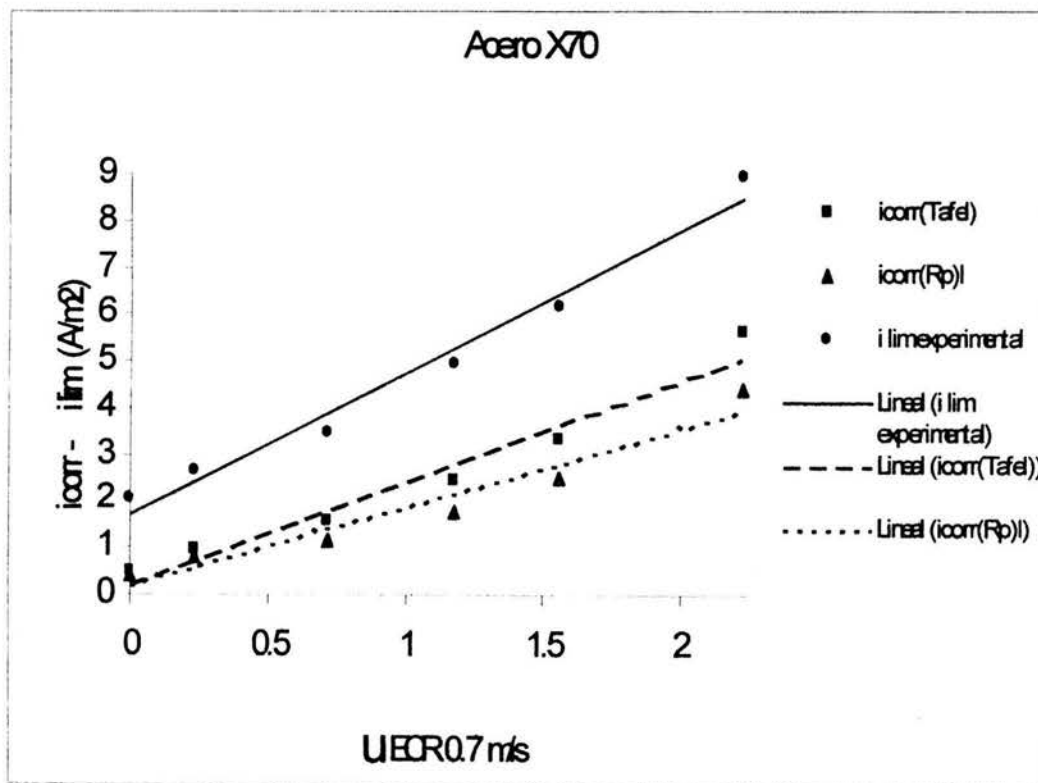


Figura 5.8. Valores i_{lim} y i_{corr} , obtenido por las técnicas de RP y curvas de polarización en función de la velocidad de rotación del ECR, $u_{ERC}^{0.7}$, Acero X70 inmerso en solución salina 3% en peso de NaCl, pH = 3.9, temperatura 20 °C y $PCO_2 = 0.7$ bar.

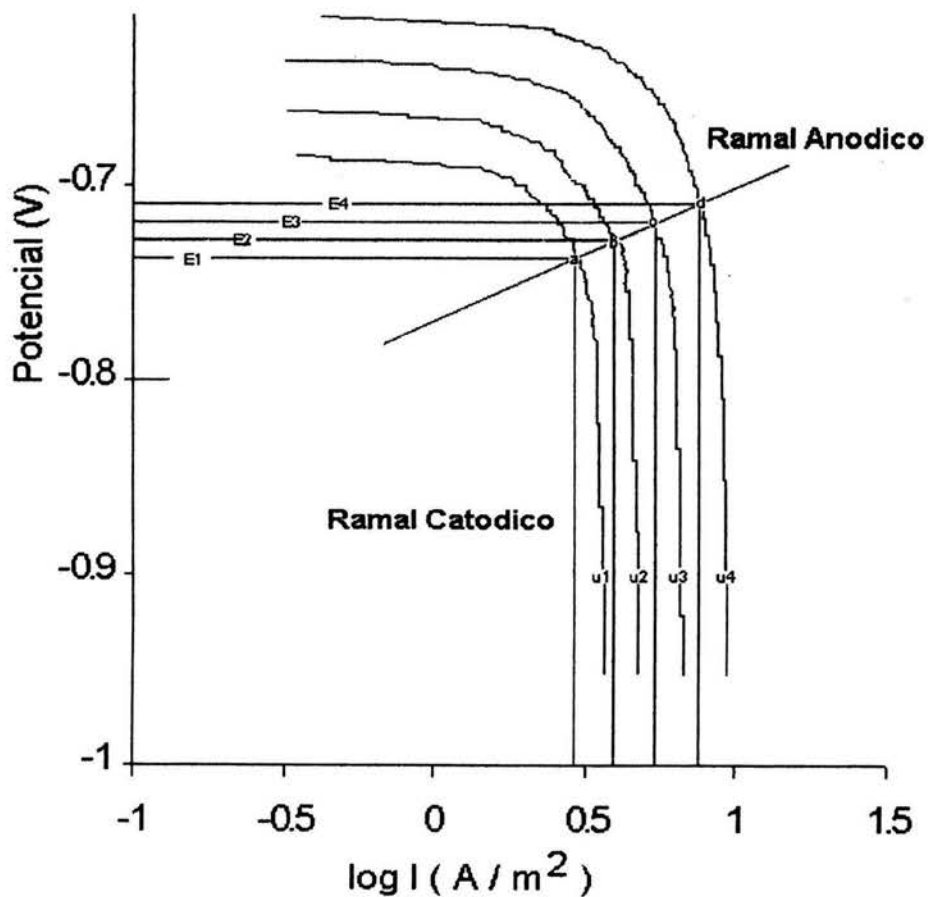


Figura 5.9. Representación gráfica, mediante un diagrama de Evans, de los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de cilindro rotatorio de aceros serie API X65 y X70 inmersos en solución de NaCl 3% en peso saturados de CO₂, pH = 3.9 temperatura 20 °C y PCO₂ = 0.7 bar, $\log I = \log i$

CAPITULO

6

6 CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se estudió el efecto del flujo sobre los mecanismos de corrosión presentes en aceros grado API X65 y X70, inmersos en soluciones 3% en peso de NaCl saturadas con CO₂, a temperatura ambiente, 20°C presión atmosférica de la ciudad de México, 0.7bar y bajo condiciones de flujo turbulento controlado. Los resultados obtenidos y su correspondiente análisis, llevan a las siguientes conclusiones:

CONDUCTA ANODICA

1. Se definen dos zonas principales en el ramal anódico.
 - Una primera zona con comportamiento lineal entre el potencial y la corriente, proceso controlado por transferencia de carga.
 - La segunda zona posiblemente corresponde a la formación de una película producto de corrosión compuesta por FeCO₃
2. Las curvas de polarización sufrieron un cambio por efecto de la corrección de caída Ohmica, pero al igual que en las curvas sin compensación, se presentaron dos zonas: Transferencia de carga y formación de una película.
3. Las pendientes de Tafel obtenidas en la zona lineal dependen ampliamente de la zona considerada:
 - Para zonas con sobrepotencial entre el E_{corr} y 90mv (denominada pretafeliana), los valores de las pendientes son de alrededor de 40 mV. Estos valores corresponden a los reportados para el mecanismo clásico de Bockris-Drazic⁹¹, presente en la disolución de Fe en soluciones ácidas, por lo que este mecanismo puede ser considerado para explicar la disolución anódica de aceros grado API X65 y X70 inmersos en soluciones salinas saturadas con CO₂.
 - Para la zona cercana al potencial de corrosión comprendida entre el E_{corr} y 50mV, los valores de las pendientes son de alrededor de 30mV. Estos corresponden a los reportados por Netic⁹² para la disolución de Fe en soluciones salinas saturadas con CO₂ y pH menores de 4.
 - La compensación por caída Ohmica, llevada a cabo en las curvas de polarización, no afectó el valor de estas pendientes.
4. No se presenta efecto del flujo para la disolución anódica del acero

CONDUCTA CATÓDICA

1. La curva catódica presenta prácticamente dos zonas: La primera comprendida entre el E_{corr} y un sobrepotencial de -500mV, la segunda zona se da para sobrepotenciales mayores de -500mV
2. El efecto de la caída Ohmica solo se ve reflejado en la segunda zona. Para la primera zona la curva es prácticamente la misma.
3. La corrección por caída Ohmica hace que los valores de pendientes encontrados para sobrepotenciales mayores de -500mV cambien de entre 185 y 210 mV a valores entre 125 y 145mV, sin compensación y con compensación respectivamente, estos últimos valores de las pendientes indican que el mecanismo catodico, que se presenta en esta parte de la curva, sea posiblemente la reducción del H_2O .
4. Para zonas de sobrepotencial entre el E_{corr} y -500mV se tiene :
 - Existe efecto del flujo y se presenta una región con comportamiento de corriente límite.
 - La \dot{a}_{lim} presente está compuesta por un proceso dependiente del flujo y un proceso no dependiente del flujo.
 - Ha sido utilizada la expresión de Schimdt y Rothman⁸³, que a su vez ha sido utilizada por Mendoza,²¹ para describir el proceso de corrosión de aceros en medios salinos saturados con CO_2 y condiciones de flujo turbulento, por lo que la \dot{a}_{lim} puede ser definida por:

$$\text{Ecuación 197} \quad \dot{i}_{lim} = \dot{i}_{lim\ dif} + \dot{i}_{lim\ reaccion} (H_2CO_3)$$

La \dot{a}_{lim} de reacción, proceso no controlado por el flujo, esta dada por la ecuación^{21,88,87}

$$\text{Ecuación 198 } i_{\text{lim reaccion}}(H_2CO_3) = FC_{H_2CO_3}^{ss} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_3}$$

La cual corresponde a la reacción de hidratación del bióxido de carbono (CO_2) para formar ácido carbónico (H_2CO_3).

La $i_{\text{lim dif}}$ está asociada a la reducción del H^+ y la reducción de la molécula de H_2CO_3 , por lo que la $i_{\text{lim dif}}$ está dada por la ecuación^{21,83}

$$\text{Ecuación 199 } i_{\text{lim dif}} = i_{\text{lim } H^+} + i_{\text{lim } H_2CO_3}$$

La i_{lim} tanto para la reducción del H^+ como para la molécula de H_2CO_3 , se calculo teóricamente usando la correlación de transferencia de masa, para un Electrodo de Cilindro Rotatorio reportada por Eisenberg,⁸⁵ por lo que las ecuaciones para i_{lim} para la reducción de H^+ y H_2CO_3 son:

$$\text{Ecuación 200 } i_{\text{lim } H^+} = 0.0791 nFC_{H^+}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

y

$$\text{Ecuación 201 } i_{\text{lim } H_2CO_3} = 0.0791 nFC_{H_2CO_3}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H_2CO_3}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

respectivamente.

Las ecuaciones anteriores permiten explicar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.

VELOCIDAD DE CORROSIÓN

1. La velocidad de corrosión de los aceros esta en función del flujo. Conforme el flujo aumenta , la velocidad de corrosión también aumenta.
2. El proceso de corrosión en aceros grado API inmersos en salmueras saturadas con CO₂ y bajo condiciones de flujo turbulento presenta: para la disolución anódica del acero un proceso controlado por transferencia de carga (activación) y para el proceso catódico un control por transporte de masa por lo que se puede decir que el proceso total presenta un control mixto, activación-difusión.

COMPARACIÓN ENTRE LOS DOS ACEROS

1. Todos los puntos descritos anteriormente se cumplen, de igual manera, para los dos aceros. API X65 y X70. por otra parte, referente a los valores de velocidad de corrosión, no se observo una diferencia entre los dos aceros estudiados.

CAPITULO

7

7 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Schmit G. Fundamentals Aspects of CO₂ Corrosion, Corrosion/83, paper no 43 (Houston, TX: NACE, 1983.
- 2.- Genesca LI. J. Laboratorio de corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, México. 2003
- 3.- Genesca LI. J.- Ávila J., Mas allá de la herrumbre Vol 1, Fondo de Cultura Económico.1986. pags, 2-61.
- 4.- Rodriguez M. L., Genesca LI. J.,Uruchurtu Ch. J., Salvador H. L. Corrosividad Atmosférica, Plaza y Valdez editores, México 1999. pags, 5-23.
- 5.- Fontana M. G. - Greene N. D., Corrosion Engineering, Mc Graw Hill Boox Company, USA 1967. pags, 7-27.
- 6.- Yunny M. V. y col. Tres Metodos Para Evaluar la Velocidad de Corrosión, Ingenieria Hidráulica México, Enero-Abril, México 1991, pags, 21-35.
- 7.- Cottis R. A. Electrochemical Kinetics and Thermodynamics, Lecturas Utilizadas en la Materia de: Temas Selectos de Corrosion, Técnicas Electroquímicas Para el control de la Corrosión. Impartidas por Genesca J., Modulo I a IV. Maestría en Ingeniería, F. Q. UNAM, México, 2002.
- 8.- Castellan, G. W., Fisicoquímica, 2da Edición, Addison-Wesley, México 1987. pag, 386.
- 9.- Atkins P. W., Fisicoquímica, Fondo Educativo Americano, Oxford University Press, 1985. pag, 311.
- 10.- Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equibria in Aqueous Solutions, Houston, Cebelcor, Brussel, Nace 1974.
- 11.- Mishra B., Al- Hassan S., Olson D. L. and Salama M. M., Development of a Predict Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing carbon Dioxide, Corrosion, Vol 53, No. 11, Noviembre 1997. pags, 852-859.
- 12.- Bard A. J. y Faulkner L. R., Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, Jhon Wiley and sons, secon edición, USA. 2001, pags, 1-28 y 488-494.
- 13.- Posadas D., Introducción a la Electroquímica, serie Química Monografía No 22, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D.C., 1980, pags, 30-32.
- 14.- Bockris J. M., Reddy A. K. N., Modern Electrochemistry, Plenum/Rosetta, USA, 1977. pags. 909-950.
- 15.- West J.M., Corrosión y Oxidación fundamentos, Limusa, México 1986. pags, 85-95.
- 16.- Welty J. R., Fundamentos de trasferencia de Momento, Calor y masa, Limusa, México 1982, pags, 533-544.
- 17.- Bird R. B., Warren E. S., Fenomenos de Transporte, Reverte, España, 1980, pags, 16-5 a 16.

-
- 18.- Bagotzky V. S., Fundamentals of Electrochemistry, Academy of Sciences Moscu, Plenum Press, USA, 1993, pags, 81-93.
 - 19.- Genesca Li. J, Clase de Fundamentos De Corrosión, Programa de Maestría en Ingeniería Química, UNAM, 2002.
 - 20.- Atkinson V. D., Corrosion and its Control, 2da Edition, NACE International, 1995, pag, 12.
 - 21.- Mendoza F. J., Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Proceses Under Turbulent Flow, A Thesis Submitted to the University of Manchester Istitute of Eciene and Technology for the Degree of Doctor of Philosophy, 1997.
 - 22.- Hernández G. M.A. , Técnicas Aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-In en Función de la Concentración de NaCl, Tesis para Obtener el Grado de Maestría en Metalurgia, Facultad de Química, UNAM, 2001, pag, 3.
 - 23.- Estándar Reference Test Method for making Potensistatic and Potenciodinamic Anodic Polarization Measurement, ASTM G5-87 Philadelphia Pennsylvania.
 - 24.- Wagner C. and W. Traud. Z. Elektrochemie., 44, 1938. pag, 391.
 - 25.- Mansfeld F., J. Electrochemistry Sociaty, 120, 1973, pag, 515.
 - 26.- Oldham K. B. and Mansfeld F., On The So-Called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates, Corrosion, Vol 27, 1971, pag, 434.
 - 27.- Mansfel F. Tafel Slopes and Corrosion Rates From polarization Resistance measurements. Corrosion-Nace, Vol. 29, No. 10, Octubre 1973. pag, 397.
 - 28.- Stern M.- Geary L., Journal Electrochemistry sociaty, 102, 1955. pag, 609.
 - 29.- Stern M.- Geary L., Journal Electrochemistry sociaty, 104, 1957. pag, 56.
 - 30.- Stern M., A Method for Determining Corrosion Rates fron Linear Polarization Data, Corrosion, 19, 1958. pag, 60.
 - 31.- Standar Practice for Conducting Potenciodynamic polarization Resistance Measurements, ASTM G59-87, Philadelphia, Pennsylvania.
 - 32.- Shreir L. L., Corrosion Metal/Enviroment reactions, Vol 1, Newnes-Butterworths, USA, 1979, pags, 1:76, 131 y 193.
 - 33.- Peralta-Fabi R., Fluidos: Apellidos de Líquidos y Gases, La Ciencia desde México 115, CFE. México, 1993. pags, 10-57.
 - 34.- Massey B. S., Mecánica de Fluidos, University Collage London, CECSA, México, 1979.
 - 35.- Streeter V.L., Mecánica de los Fluidos, Universidad de Michigan, Mc Graw-Hill, 1979. pags, 17 y 18.
 - 36.- Guthrie R.I.L., Engineering in Process Metallurgy, Oxford: Clarendon, 1992, pags, 13-16.

-
- 37.- Geiger G. H. Transport Phenomena in Metallurgy, Addison-Wesley, USA, 1973, pags, 431-433.
- 38.- Szekely J., Fenómenos de Fluidos en procesamiento de Metales, Limusa, México, 1988, pag, 36.
- 39.- Sears F. W., Zemansky M.W., Young H.D. Física Universitaria, sexta edición, Fondo Educativo Americano, México, 1986. pag, 56.
- 40.- Heitz E., Chemo-Mechanical Effects of flow on Corrosion, Corrosion NACE Vol 47. No. 2, Febrero 1991, pags, 135-145.
- 41.- Pulson B., Electrochemical Measurements in Flowing Solutions, Corrosion Science, Vol. 2, 1984. pags, 321-431.
- 42.- Gabe D.R., Wilcox G.D., The Rotating Cylyder electrode: Its Continued Development and Aplication, Journal of Applied Electrochemistry 28, 1998. pags, 759-780.
- 43.- Selman J.R. and tobias C.W., Advaces in Chemical Enginner, 10, 1978, pag, 212.
- 44.- Newman J., Electrochemical Sistems, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1973.
- 45.- Postlethwaite J., Nestic S., Adamopoulos G. and Bergstrom D. J., predictive Models For Erosion-Corrosion Under Disturbed Flow Conditions, Corrosion Science, Vol 35, 1993. pags, 627-633.
- 46.- Heitz E., Kreisa G. and loss C., Journal Applied Electrochemistry, 9, 1979, pag, 243.
- 47.- Poulson B., Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion, Corrosion Science, vol 35, no 1-4, 1993. pags, 655-665.
- 48.- Berger F. P. and Haul K. Int. J. Heat Mass transf., 20. 1997, pag, 1185.
- 49.- Hara T., Asahi H., Suehiro Y. and Kaneta H., Effect of Flow Velocity on carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Enviroments, Corrosion NACE, Vol 56, No. 8, Agosto 2000, pags, 860-867.
- 50.- Shemilt L. W., Cha C. Y., Fladzigbe E. and Ponter A. B. Corrosion Science, 20, 1980, pag, 443.
- 51.- Dawson J. L., Shih C. C., Geary D., Miller R. G., Flow Effects on Erosion-Corrosion, Materials Performance, NACE Vol. 30, No 4, Abril 1991. pags, 57-60.
- 52.- Holser R. A., Prentice G., Pond R. B. Guanti R., Use of Rotating Cylynder Electrodes To Simulate Turbulnt Flow Conditions Sistems, Corrosion NACE, Vol 46, No. 9, Septiembre 1990. pags, 764-769.
- 53.- K. Denpo y H. Ogawa, Fluid Flow Effects on CO2 Corrosion Resistanse of Well Materiales, Corrosion NACE, Vol 49, No. 6, Junio 1993 pags, 442-449.
- 54.- K. D. Efiird, E. J. Wright, J. A. Boros y T. G. Hailey, Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow With jet Impingement and Rotating Cylinder Test, Corrosion NACE, Vol 49, No. 12, Diciembre 1993, pags, 992-1003.

-
- 55.- Nescic S., Bienkowski J., Bremhorst K. and Yang K. S., Testing for Erosion-Corrosion Under Disturbed Flow Conditions Using a Rotating Cylinder With a Stepped Surface, Corrosion NACE, Vol 56, No. 10, Octubre 2000. pags, 1005-1014.
- 56.- Esteban J.M., Hickey G.S. and Orazem M.E., Impinging Jet Electrode: Measurement of the Hydrodynamic Constant and its Use for Evaluating Film Persistency, Corrosion NACE, Vol 46, No. 11. Noviembre 1990, pags, 896-901.
- 57.- NACE International the Corrosion Society, State-of-Art Report on Controlled-Flow Laboratory Corrosion Test, Diciembre 1995. pags, 2-30.
- 58.- Wrangler G., Berendson J. and Karlberg G., Physicochemical Hydrodynamics, ed. D.B. Spalding, London, England, 1977, pag, 461
- 59.- Levich V.G., Physicochemical Hidrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1962.
- 60.- Nescic S., Solvi G.T. and Enerhaug J., Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow test for Flow-Sensitive carbon Dioxide Corrosion, Corrosion NACE, Vol 51, No. 10, Octubre 1995. pags, 773-787.
- 61.- Gabe D.R., The Rotating Cylinder Electrode, Journal Applied Electrochemistry 4, 1974. pags, 91-104.
- 62.- Gabe D.R. and Walsh F.C., Journal Applied Electrochemistry, 13, 1983. pags, 3-21.
- 63.- Silverman D.C., Rotating Cylinder Electrode For Velocity Sensitivity Testing, Corrosion NACE, Vol 40, No. 5, Mayo 1984. pags, 220-226.
- 64.- Silverman D.C., Rotating Cylinder Electrode, Geometry Relationships for Prediction of Velocity-Sensitivity Corrosion, Corrosion NACE, Vol 44, No. 1, Enero 1988. pags, 42-49.
- 65.- Eisenberg M., Tobias C. W. and Wilke C.R., ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes, Journal Electrochemistry Society, Vol 101, No 6, 1954. pags, 306-319.
- 66.- Eford K. D., Galvanic Corrosion in Oil and Gas Production, galvanic Corrosion, ASTM STP, H. P. Hack., American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1988. pags, 260-281.
- 67.- Kermani M. B. and Morshed A., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and gas Production- A Compendium, Vol 59, No 8, Agosto 2003, pags, 659-683.
- 68.- Rogers W. F., Shellshear W.A., Ind Eng. Chem. 29, No 2 , 1937, pag, 160.
- 69.- Copson H.R., Corrosion NACE, Vol 7, No 4 ,1951, pag, 123.
- 70.- Graves J. W. , Sullivan E. H., Materials Protection 5, 6, 1966, pag, 33.
- 71.- Nescic S., Postlethwaite J., Vrhovac M., Corrosion Reviews 15, 1-2 1997, pags, 211-240.
- 72.- de Waard C. y col., Influence of Liquid Flow velocity on CO2 Corrosion: A Semi-Empirical Model, Corrosion 95, Paper No 128, (Houston Tx: NACE International 1995).

- 73.- Nestic S., Nordsveen M., Nyborg R. And stangeland A., A Mechanistic Model for Carbon dioxide Corrosion of Mild steel in the Presence of protective iron Carbonate Films Part 1: Theory and Verification, Corrosion, Vol 59, No 5, Mayo 2003, pags, 443-456.
- 74.- de Waard C. and Milliams D.E., Carbonic and Corrosion of Steel, Corrosion Vol 31, No 5, Mayo 1975. pags, 177-181.
- 75.- Videm K. and Dugstad A., Corrosion of Carbon Steel in an Aqueous Carbon Dioxide environment, Part 1: Solutions effects, Materials performance, Marzo 1989. pags, 63-67.
- 76.- Ikeda A., Ueda M. and Mukai S., CO₂ behavior of Carbon and Cr steels, Advances in CO₂ Corrosion, Vol 1, NACE Houston Tx, 1985.
- 77.-Crolet J. L. and Bonis M. R., pH Measurements Under High pressures of CO₂ and H₂S, materials performance, Mayo 1994, pags, 35-41.
- 78.-Rogers W. F. and Rowe J.A., Jr Proc. 4th World petroleum Congres, Houston Texas, Section 11/G paper 3, 1995.
- 79.-Davies D. H. and Burstein G. T., Corrosion Vol 36, No. 8 , Agosto 1980. pag, 416.
- 80.-Ogundale G. I. and White W. E., Some observations on Corrosion of Carbon Steel in aqueous Enviriments Containing Carbon Dioxide, Corrosion Vol 42, No. 2, Febrero 1996. pags, 71-78.
- 81.-Xia Z, Chou K-C. and Szklarska-Smialowska Z., Pitting Corrosion of carbon steel in CO₂ containing NaCl Brine, Corrosion, Vol 45, No 8, agosro 1989. pags, 636-641.
- 82.-Wieckowski A. y col., The Behaviour of Iron Electrode in CO₂ saturated Neutral Elwectrolite I. Electrochemical Study Electrochimical Acta, Vol 28, No. 11, Noviembre 1983. pags, 1619-1626.
- 83.-Schimmt G. and Rothmann B., Studies on the Corrosion mechanism of Unalloyed Steel in Oxigen-Free Carbon Dioxide Solutions part I Kinetics of the Liberation of Hidrogen, Werkstoffe und Korrosion, Vol 28, 1977, in CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production Selected papers, Abstracts and References; Newton L.E. hausler R. H. (eds) NACE T-1-3, USA, 1994, Pags, 167-177.
- 84.-Mendoza J. . and Turgoose S., A Rotating Cylinder Electrode Study of carbon Kinetics and Corrosion Rates in CO₂ Corrosion, Corrosion 95, Paper No 124 Orlando, Florida 1995.
- 85.-Turgoose S., Cottis R.A. and Lawson K., Modelling of Electrode Proceses and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions, in Computer Modelling in Corrosion, Munn R.S. (ed); ASTM STP 1154, USA 1992. pags, 67-81.
- 86.-Nestic S., Postlthwaite J. and Olse S., An electrochemical Model for prediction of CO₂ Corrosion, Corrosion 95, Paper no 131, Orlando Florida, 1995.
- 87.-Vetter K. J., Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental Aspect, Academic Press Inc. UK, 1967.
- 88.-Nestic S., Postlethwaite J. y Olsen S., An Electrochemical Model for Predcition of Corrosion of Mild Steel in aqueous Carbon Dioxide Solutions, Corrosion Vol 52, No. 4, Abril 1996. pags, 290-305.

-
- 89.-Videm K., The Influence of Composition of Carbon Steels on Anodic- and Cathodic reaction rate in CO₂ Corrosion, Corrosion 98, san Diego California, 1998.
- 90.-Drazic M. D., Iron and its Electrochemistry in the Active State, Modern Aspect Of electrochemistry, No 19. Eds B. E. Conway, J. O. M. Bockris and R. E. White, Plenum New York 1989, pag, 69.
- 91.-Bockris J. O. M., Drazic D. y Despic A. R., The electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of iron, Electrochemical Acta, Vol 4, No 325, 1965. pags, 325-361.
- 92.-Nesic S., Thevenot N., J-L. C y Drazic D. M., Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂-Revisited, Corrosion 96, Paper No 3, 1996.
- 93.-Videm K., The Anodic Behaviour of Iron and Steel in Aqueous Solutions With CO₂, HCO₃⁻, CO₂⁻ and Cl⁻, Corrosion 96 Paper No 39, Orlando Florida 2000.
- 94.-Tomson y col., How Ferrous Carbonate Kinetics Impact Oil Field Corrosion, SPE, 1991, pags, 257-262.
- 95.-Dugstad A., Corrosion/92, Paper No 14, (Houston Texas, NACE), 1992.
- 96.-Vuppu A. K., Study of Caebon Dioxide Corrosion Of Carbon Steel Pipes in Multiphase Flow, MS Thesis- Ohio University, Athens, 1994
- 97.-Al-Sayed M. S. A., Effect of flow and pH on CO₂ Corrosion and Inhibition, Ph. D. Diss, Corrosion and protection Centre, UMIST Manchester, 1989.
- 98.-Heuer K. J., Preparation and Examination of FeCO₃ and Fe₃C Films Found in CO₂ Corrosion of Low Carbon Steel, Ms Thesis- University of Illinois at Urbana Champaign, 1996.
- 99.-de Waard C., Milliams D. E., Prediction of carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines, First International Conference on the Internal and External protection of Pipes, paper F1 (Durham, UK, University of Durham, 1975.
- 100.-de Waard C., Lotz U. y Milliams D. E., Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines, Corrosion, Vol 47, No. 12, Diciembre 1991. pags, 976-985.
- 101.-de Waad C., Lotz U. y Dugstad A., Influence of Liquid Flow Velocity On CO₂ Corrosion: A semi-Empirical Model, Corrosion 95, Orlando Florida, Marzo 1995.
- 102.-Kvarekvail J., A Kinetics Model For Calculating Concentration Profiles and fluxes of CO₂-Related Espesies Across the Nernst Diffusion Layer, Corrosion 97. Paper No 5, New Orleans 1997.
- 103.- Rajappa S., Zhang R. y Gopal M., Modeling the Difusión Effects Through the Iron Carbonate Layer in the carbon Dioxide Corrosion of the Carbon Steel, Corrosion 98, Paper No 26 san Diego California 1998.
- 104.-Dayalan y col., Modeling Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Pipe Flow, Corrosion 95, Paper 118, Orlando Florida, NACE, 1995.

-
- 105.-Nesic S., Norsveen M., Nyborg R. y Stangeland A., A Mechanistic Model For CO₂ Corrosion With Protective Iron Carbonate Films, Corrosion 2001, Paper 01040, Houston Texas, 2001.
- 106.-Nesic S., Crolet J. L. y Thevenot N., Role of Conductive Corrosion products in the protectiveness of Corrosion Layers, Corrosion Vol. 54, No. 3, Marzo 1998. pags, 194-203.
- 107.-Wang F. y Postlethwaite J, Modelling of Aqueous CO₂ Corrosion of Iron in Turbulent Pipe Flow, Corrosion 2001, Paper No 1041, Houston Texas, 2001.
- 108.-Hilbert F., Miyoshi Y., Eichkorn G. and Lorenz W. J. Journals Electrochemical Society, Vol 27, No 8, junio 1980.
109. Uhlig H. H., Corrosion and Corrosion Control, an Introduction To Corrosion Science and Engineering, Jhon Wiley and Sons, segunda edición, USA, 1971.
- 110.-Nesic S., Nordsveen M., Nyborg R. And stangeland A., A Mechanistic Model for Carbon dioxide Corrosion of Mild steel in the Presence of protective iron Carbonate Films Part 3: Film Growth Model, Corrosion, Vol 59, No 7, julio 2003, pags, 616-628.
- 111.-Jonson M. L. and Tomson M. B., Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and its impact on CO₂ Corrosion, Corrosion 91, Paper No, 268, NACE, 1991.
- 112.-Mora J. L. And Turgoose S., Fe₃C Influence on the Corrosion Rate on Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems Under Turbulent Flow Conditions, Corrosion Science 44, USA, 2002, pags, 1223-1246.
- 113.-Dustad A., mechanism of protective Film formación Durin CO₂ Corrosion of Carbon Steel, Corrosion 98, Paper no 31, san Diego California, 1998.
- 114.-Videm K. Kvarekvaal J., Perez T., Fitzsimons G., Corrosion 96, paper No 1, Houston, Tx NACE International, 1996.
- 115.-Jasinski R., Corrosion of N80-Type Steel by CO₂/Water Mixes, Corrosion NACE, Vol 43, Abril 1987, USA, pag, 214.
- 116.-Genesca J., Silva L. M., Hernández J., Mendoza J., Duran M., Efect of Flow on the Corrosion Mechanism of Different API pipeline Steels Grades in NaCl Solutions Containing CO₂, Corrosion 2004, Paper No 04651, New Orleans, 2004.

APENDICE

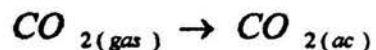
1

APÉNDICE 1

QUÍMICA DEL CO₂ EN AGUA

• ALGORITMOS DE CALCULO

1.- Para la reacción



Se tiene que la Constante de Disolución esta dada por

$$K_{dis} = \frac{[CO_{2(ac)}]}{PCO_2}$$

para CO₂(aq) se tiene

$$[CO_2] = K_{dis} * PCO_2$$

Ecuación 1-1

si:

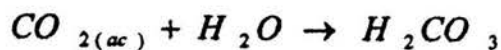
$$PCO_2 = 1\text{bar}$$

$$K_{dis} = 0.03386\text{mol/litro}\cdot\text{bar}$$

entonces

$$[CO_{2(ac)}] = 0.03386\text{mol/litro}$$

2.- Para la reacción



Se tiene que la Constante de Hidratación esta dada por

$$K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{ac} [H_2O]}$$

Ecuación 1-2

Para [H₂CO₃] se tiene

$$[H_2CO_3] = K_{Hid} [K_{dis}] \quad \text{Ecuación 1-3}$$

si

$$[H_2O] = 1$$

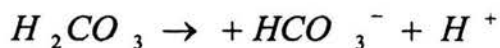
$$K_{hid} = 0.00258$$

$$[CO_2] = K_{dis} = 0.03386 \text{ mol/litro} \cdot \text{bar}$$

entonces

$$[H_2CO_3] = 8.73588 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

3.- Para la reacción



Se tiene que la Constante para la Disociación del Ácido Carbónico esta dada por

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

para [HCO₃]⁻ se tiene

$$[HCO_3^-] = \frac{1.74 \times 10^{-4} [8.73588 \times 10^{-5}]}{[H^+]} = \frac{1.52 \times 10^{-8}}{[H^+]} \quad \text{Ecuación 1-4}$$

si

$$K_1 = 1.74 \times 10^{-4}$$

$$[H_2CO_3] = 8.73588 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

entonces

$$K_1 [H_2CO_3] = [H^+][HCO_3^-] \quad \text{Ecuación 1-5}$$

si

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

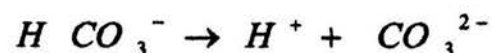
$$\text{antlog} (-\text{pH}) = [\text{H}^+]$$

por lo que la ecuación 1-5 se transforma

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1.52 \times 10^{-8}}{\text{antlog}(-\text{pH})} \quad \text{Ecuación 1-6}$$

La concentración de HCO₃⁻ es función del pH de acuerdo a la ecuación 1-6

4.- Para la reacción



Se tiene que la Constante para la segunda Disociación del Ácido Carbónico está dada por

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

para [CO₃²⁻] se tiene

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad \text{Ecuación 1-7}$$

si

$$K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Ecuación 1-6}$$

por lo que la ecuación 1-7 queda como

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4.7 \times 10^{-11} [1.52 \times 10^{-8}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{7.14 \times 10^{-19}}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{Ecuación 1-8}$$

La concentración de CO₃²⁻ es función del pH de acuerdo a la ecuación 1-8.

- DATOS

Con el algoritmo calculo anterior , se obtuvieron los datos para encontrar la relación entre la concentración de especies y el pH , tabla 1-1, los que a su vez, fueron utilizados para desarrollar la grafica de la figura 2.19.

pH	(CO ₂) mol/litro	(H ₂ CO ₃) mol/litro	(HCO ₃) ⁻ mol/litro	(CO ₃) ²⁻ mol/litro
3	3.86E-02	8.74E-05	1.52E-05	7.14E-13
3.25	3.86E-02	8.74E-05	2.70E-05	2.25E-12
3.5	3.86E-02	8.74E-05	4.81E-05	7.14E-12
3.75	3.86E-02	8.74E-05	8.54E-05	2.25E-11
4	3.86E-02	8.74E-05	1.52E-04	7.14E-11
4.25	3.86E-02	8.74E-05	2.70E-04	2.25E-10
4.5	3.86E-02	8.74E-05	4.81E-04	7.14E-10
4.75	3.86E-02	8.74E-05	8.54E-04	2.25E-09
5	3.86E-02	8.74E-05	1.52E-03	7.14E-09
5.25	3.86E-02	8.74E-05	2.71E-03	2.25E-08
5.5	3.86E-02	8.74E-05	4.81E-03	7.14E-08
5.75	3.86E-02	8.74E-05	8.54E-03	2.25E-07
6	3.86E-02	8.74E-05	1.52E-02	7.14E-07
6.25	3.86E-02	8.74E-05	2.70E-02	2.25E-06
6.5	3.86E-02	8.74E-05	4.81E-02	7.14E-06
6.75	3.86E-02	8.74E-05	8.55E-02	2.25E-05
7	3.86E-02	8.74E-05	1.52E-01	7.14E-05

Tabla 1-1

Una vez generados los datos contenidos de la tabla 1-1, se realizo la transformación para obtener la fracción mol de las especies en función del pH, Tabla 1-2, los datos fueron utilizados para generar la grafica de la figura 2.20 , fracción mol vs pH para una disolución de CO₂ en agua.

Tomando en cuenta que:

$$X_a + X_b + X_c = 1$$

Ecuación 1-9

Donde:

X_a = fracción mol de la especie a

X_b = fracción mol de la especie b

X_c = fracción mol de la especie c

PH	X(H ₂ CO ₃)	X(HCO ₃) ⁻	X(CO ₃) ²⁻
0	1	0	0
0.5	1	0	0
1	0.998	0.002	0
1.5	0.995	0.005	0
2	0.982	0.018	0
2.5	0.947	0.052	0
3	0.851	0.149	0
3.5	0.644	0.355	0
4	0.364	0.635	0
4.5	0.153	0.842	0
5	0.054	0.945	0
5.5	0.0178	0.982	0
6	0.0057	0.994	0
6.5	0	1	0
7	0	1	0
7.5	0	0.9985	1.48E-03
8	0	0.9953	4.67E-03
8.5	0	0.9853	0.0146
9	0	0.955	0.044
9.5	0	0.87	0.1294
10	0	0.68	0.3197
10.5	0	0.402	0.5978
11	0	0.175	0.8245
11.5	0	0.063	0.9369
12	0	0.02	0.979
12.5	0	0.0068	0.993
13	0	0	1
13.5	0	0	1
14	0	0	1

Tabla 1-2. Datos utilizados

Los valores de las constantes utilizados para el algoritmo de cálculo anterior, se pueden obtener de datos reportados²¹ ó a partir de las constantes de velocidad de reacción de la misma forma que se presentaron en las ecuaciones 101, 104 y 159.

Estos valores de Constantes de equilibrio y Constantes de velocidad de reacción, varían con la temperatura. Algunas expresiones y valores para el uso de estas constantes se encuentran reportadas en las siguientes fuentes:

- T. J Edwards, G. Maurer, J. Newman, J. M. Prausnit: "Vapor-Liquid equilibria in Multicomponent Aqueous solutions of Volatile Weak Electrolytes". AIChE Journal November 1978.

- Comprehensive Chemical Kinetics, Vol 6, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1972.
- P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 74. 1952.
- IUPAC. Chemical data series. No 21. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands. Pergamon Press.
- D. A. Palmer, R. van Eldik, " The Chemistry of metal carbonato and Carbon Dioxide Complexes", Chem. Rev. 1983.
- Ryzhenko B. N. "Determination Of Dissociation Constants of Carbonic Acis and the Degree of Hidrolysis of the CO₃²⁻ and HCO₃⁻ Ions in Solutions of Alkali Carbonates at elevated temperatures", Geochemistry, Geochemical Society; no 2, 1963.

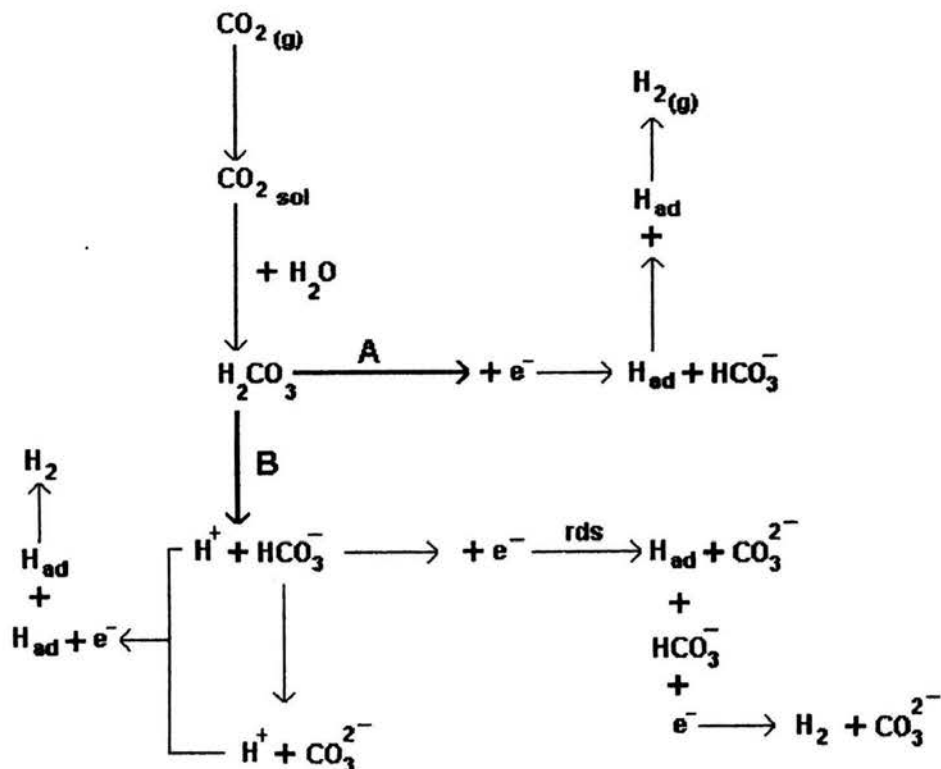
APENDICE

2

APENDICE 2

MECANISMOS ANODICO Y CATODICO EN LA CORROSION DE ACEROS AL CARBON EN SOLUCIONES SATURADAS DE CO₂

- Esquema de algunas de las reacciones mas importantes que ocurren en las soluciones H₂O-CO₂ y reacciones catódicas propuestas⁶⁷ por diferentes mecanismos.



MAPA DE PRODUCCIÓN DE H₂ EN EL MECANISMO DE CORROSION CATODICO.

- Corrección de la ecuación 158. Realizada por Nesic y col. en 1996*.

Descripción de la corriente límite debido a la hidratación de la reacción de CO_2 en agua, involucrando la capa de reacción química δ_r y la capa de difusión δ_m .

Los autores comentan que la ecuación 158 solo es válida para medios estancados, donde el espesor de la capa química de reacción es más pequeña que el espesor de la de difusión o capa de transferencia de masa.

Si

$$\delta_r = \sqrt{\frac{D_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{k_{-1}}} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

donde $D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ es el coeficiente de difusión para el ácido carbónico y k_{-1} es equivalente a k_3 dado en la ecuación 101, constante de velocidad para la ecuación 99.

y

$$\delta_m = \frac{D_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{k_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde:

$k_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ = Coeficiente de transferencia de masa para H_2CO_3

Para condiciones donde δ_r es de magnitud similar a δ_m , los autores definieron un factor de flujo:

$$f = \frac{1 + \exp(-2\zeta)}{1 - \exp(-2\zeta)} = \coth(\zeta) \quad \text{Ecuación 2-3}$$

donde ζ es un parámetro definido por la relación de

*Tomado de la tesis doctoral del Dr. Juan Mendoza Florez²¹

$$\zeta = \frac{\delta_m}{\delta_r} \tag{Ecuación 2-4}$$

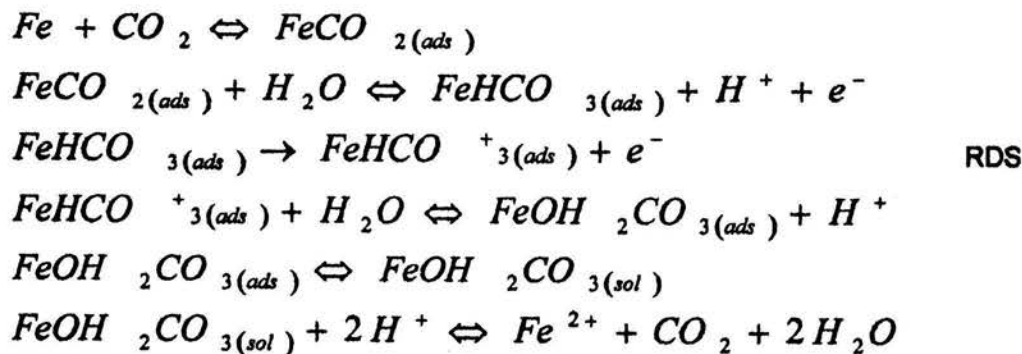
entonces este factor de flujo afectara la corriente limite de reacción (en este caso $i_{lim, R H_2CO_3}$ en la ecuación 2-5).

$$i_{lim, R, H_2CO_3} = FC_{b, H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_{-1}} \coth(\zeta) \tag{Ecuación 2-5}$$

para soluciones estancadas el factor de flujo toma el valor de 1 y la ecuación 2-5 se reduce a la ecuación 158.

- Mecanismos de reacción anódica, propuesta por Nescic y col.⁹², para aceros inmersos en soluciones que contienen CO₂ cuando el pH de la solución es mayor de 4.

Mecanismo propuesto para un rango de pH dado entre 4-5



y una ecuación para la velocidad de reacción anódica fue sugerida

$$i_a = k[OH]^- P_{CO_2} \exp\left(\frac{3F\eta}{2RT}\right) \tag{Ecuación 2-6}$$

Las pendientes encontradas en este rango de pH fueron del orden de 40 a 120 mv por década, pero la ecuación propuesta corresponde a una pendiente de 40 mv, por lo que este mecanismo propuesto es consistente con el mecanismo BDD.

Para pH mayores de 5 propusieron:

El mismo mecanismo anterior pero la ecuación para la corriente anódica fue:

$$i_a = kP_{CO_2} \exp\left(\frac{1F\eta}{2RT}\right) \tag{Ecuación 2-7}$$

Los valores de pendientes anódicas encontradas para este valor de pH fueron del orden de 120 mv por década.

Las siguientes figuras muestran las curvas potenciodinámicas reportadas, por Nesic y col.⁹² para aceros inmersos soluciones con CO₂ a una temperatura de 25 °C, 1 bar de presión y velocidad de rotación del ECR 4000 rpm. La figura 2-1 muestra el comportamiento de la curva a pH de la solución igual a 4 y la figura 2-2 lo muestra para un valor de pH igual a 3.5.

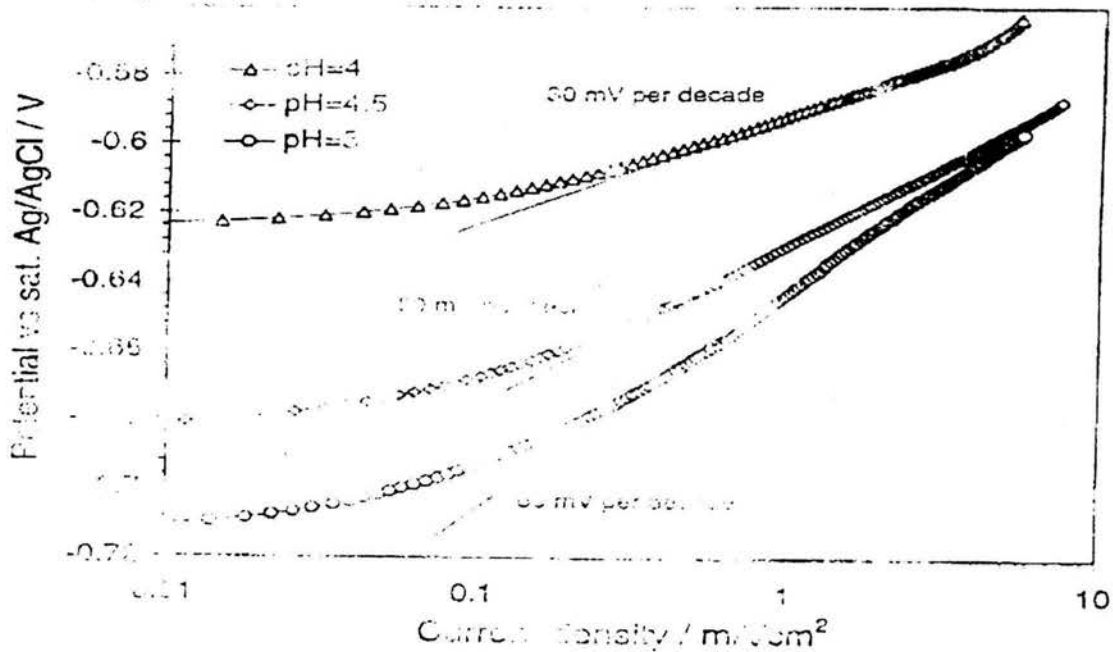


Figura 2-1. Pendientes anódicas reportadas por Nesic⁹² para la disolución de aceros en medios con CO₂, la curva de interés es la marcada con Δ, pH = 4

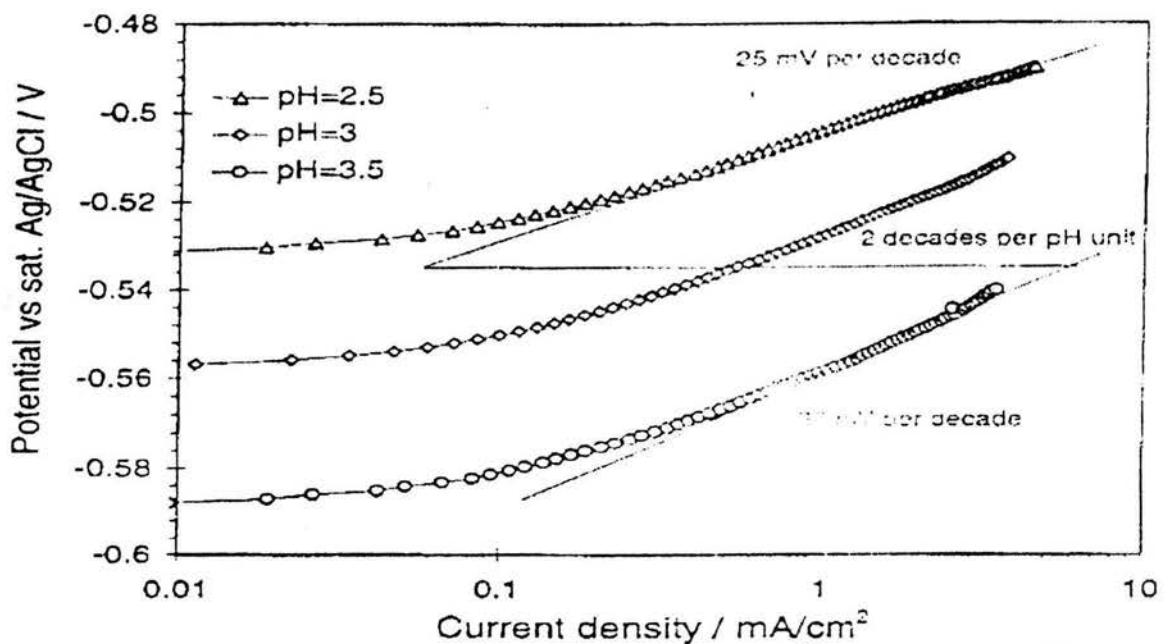


Figura 2-2. Pendientes anódicas reportadas por Nesic⁹² para la disolución de aceros en medios con CO₂, la curva de interés es la marcada con O, pH = 3.5

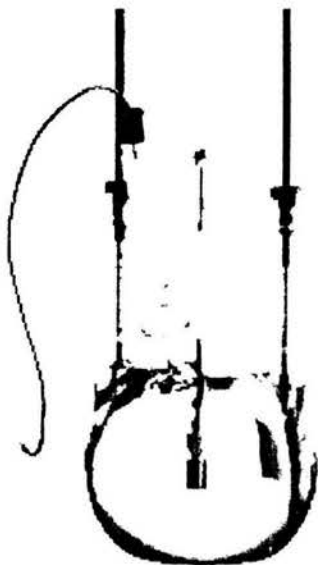
APENDICE

3

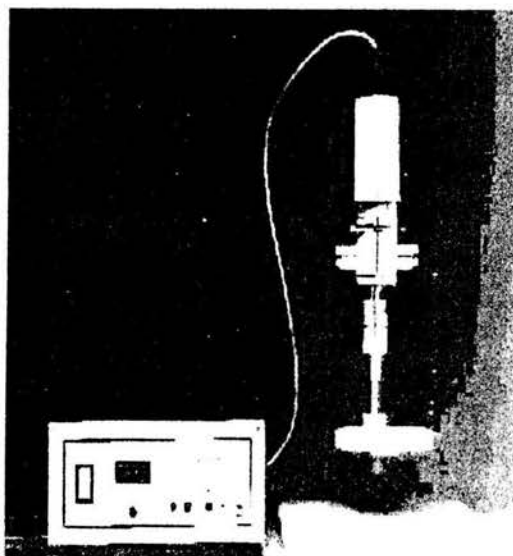
APENDICE 3

FOTOGRAFIAS

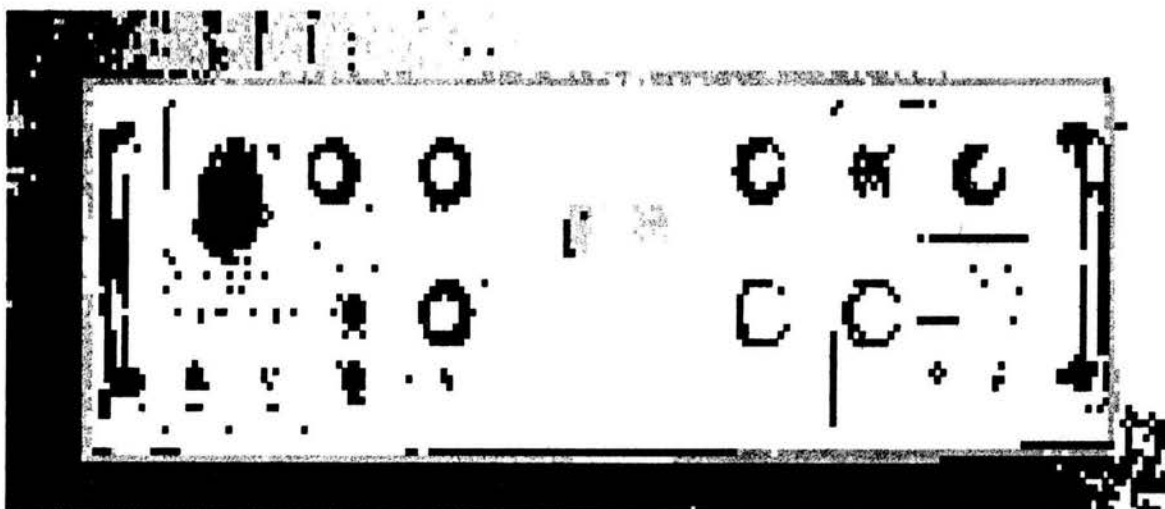
Las siguientes fotografías muestran los diferentes equipos utilizados en este trabajo de tesis.



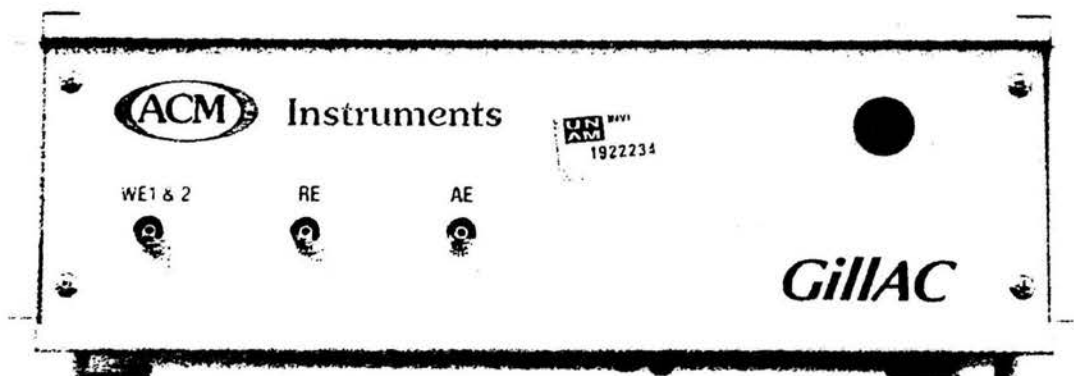
Fotografía 3-1. Matraz de 5 bocas, utilizada como celda de corrosión.



Fotografía 3-2. Electrodo de Cilindro Rotatorio, ECR, y equipo controlador de la velocidad de rotación del electrodo.



Fotografía 3-3. Potenciostato/Galvanostato Vimar PG2-EV . Utilizado para pruebas electroquímicas de Rp



Fotografía 3-4. Gill A.C Instrument. Utilizado para pruebas electroquímicas de Curvas de Polarización e Impedancia Electroquímica

APENDICE

4

APÉNDICE 4

CALCULO DE i_{lim} (Corriente límite) TEORICA

Para realizar las graficas 5.4 y 5.5, presentadas en el capitulo 5, donde se comparan la i_{lim} Teórica con la i_{lim} experimental, se siguió el siguiente algoritmo de calculo para la obtención de los valores de i_{lim} Teórica.

La corriente limite teórica se obtuvo con base en los trabajos presentados por Shmidt y Rothman⁸³, en los cuales muestran que la corriente límite presenta un elemento dependiente del flujo y uno independiente del flujo.

Para calcular la i_{lim} independiente del flujo (i_{lim} reacción) se utilizo la ecuación 142

$$i_{lim\ reaccion\ (H_2CO_3)} = FC^{SS}_{H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_3}$$

Donde:

$$F = 96500\ C/eq$$

$$C^{SS}_{H_2CO_3} = 0.08735\ mol/m^3$$

$$D_{H_2CO_3} = 2.0 \times 10^{-9}\ m^2/s$$

$$k_3 = 1.5 \times 10^1\ 1/s$$

$$i_{lim\ reaccion\ H_2CO_3} = 1.46\ A/m^2$$

la ecuación 90 fue utilizada para calcular la i_{lim} dependiente del flujo (i_{lim} dif), tanto para el H^+ como para el H_2CO_3

$$i_{lim\ H_2CO_3} = 0.0791 n F C^{SS}_{H_2CO_3} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{H_2CO_3}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

$$i_{lim\ H^+} = 0.0791 n F C^{SS}_{H^+} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

Datos para $i_{lim} \text{H}_2\text{CO}_3$

- n = 1 eq/mol
- F = 96500 C/eq
- $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{ss}$ = 0.08735 mol/m³
- d_{ECR} = 0.012 m
- ν = 1×10^{-6} m²/s
- $D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ = 2.0×10^{-9} m²/s
- u = m/s

$u^{0.7}$ (m/s)	$i_{lim} \text{H}_2\text{CO}_3$ (A/m ²)
0	0
0.1440	0.1046
0.7220	0.5249
1.1733	0.8528
1.5580	1.1325
2.2280	1.6200

Tabla 4-1

Datos para $i_{lim} \text{H}^+$

- n = 1 eq/mol
- F = 96500 C/eq
- $C_{\text{H}^+}^{ss}$ = 0.125 mol/m³
- d_{ECR} = 0.012 m
- ν = 1×10^{-6} m²/s
- D_{H^+} = 9.3×10^{-9} m²/s
- u = m/s

$u^{0.7}$ (m/s)	$i_{lim} \text{H}^+$ (A/m ²)
0	0
0.1440	0.4055
0.7220	2.0337
1.1733	3.3153
1.5580	4.3874
2.2280	6.2742

Tabla 4-2

Si la ecuación 143 es

$$i_{lim\ dif} = i_{lim\ H^+} + i_{lim\ H_2CO_3}$$

entonces

$u^{0.7}$ (m/s)	$i_{lim\ H^+}$ (A/m ²)	$i_{lim\ H_2CO_3}$ (A/m ²)	$i_{lim\ dif}$ (A/m ²)
0	0	0	0
0.1440	0.4083	0.1055	0.5138
0.7220	2.043	0.5291	2.5721
1.1733	3.3204	0.8597	4.1801
1.5580	4.409	1.1415	5.5500
2.2280	6.305	1.6325	7.9375

Tabla 4-3

Si la ecuación 140 es

$$i_{lim} = i_{lim\ dif} + i_{lim\ reaccion}(H_2CO_3)$$

Se tiene

$u^{0.7}$ (m/s)	$i_{lim\ H^+}$ (A/m ²)	$i_{lim\ H_2CO_3}$ (A/m ²)	$i_{lim\ dif}$ (A/m ²)	$i_{lim\ reaccion}$ (A/m ²)	i_{lim} (A/m ²)
0	0	0	0	1.46	1.46
0.1440	0.4083	0.1055	0.5138	1.46	1.9738
0.7220	2.043	0.5291	2.5721	1.46	4.0321
1.1733	3.3204	0.8597	4.1801	1.46	5.6401
1.5580	4.409	1.1415	5.5500	1.46	7.010
2.2280	6.305	1.6325	7.9375	1.46	9.3975

Tabla 4-4

Un algoritmo alternativo para el calculo de la i_{lim} de reacción de H_2CO_3 es el presentado a continuación⁹⁸.

$$i_{lim}^r(H_2CO_3) = Fx [CO_2]_b x (D_{H_2CO_3} K_{Hyd} k^F_{hyd})^{0.5} \text{ Ecuación 4-1}$$

La ecuación anterior fue derivada por Veder y es muy similar a la ecuación 142. Al igual que la ecuación 142, la ecuación 4-1 es utilizada para soluciones sin movimiento.

La concentración de CO₂ disuelto en el seno de la solución puede darse por

$$[CO_2]_b = k^{d_{CO_2}} x P_{CO_2} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Con

$$k^{d_{CO_2}} = K_{dis}$$

K_{dis} dada en la ecuación 97 la cual es equivalente a la constante de Henry's. La $K^{d_{CO_2}}$ en función de la temperatura esta dada por:

$$k^{d_{CO_2}} = 0.0454 \left(1.6616 - 5.736 \times 10^{-2} t + 1.031 \times 10^{-3} t^2 - \right. \\ \left. \left(9.68 \times 10^{-3} t^3 + 4.471 \times 10^{-8} t^4 - 7.912 \times 10^{-11} t^5 \right) \right) \quad \text{Ecuación 4-3}$$

La constante K_{hyd} es igual a la constante K_{hid} dada en la ecuación 101 y la constante de velocidad de reacción k_{hyd}^f es igual a k_2 también dada en la ecuación 100. En función de la temperatura la constante k_{hyd}^f esta dada por la ecuación propuesta por Stachewski*:

$$k^f_{hyd} = 10^{169.2 - 53.0 \log T - \frac{11.715}{T}} \quad \text{Ecuación 4-4}$$

la K_{hyd}^f no presenta cambios con la temperatura en un rango de temperaturas de 20 - 100 °C

con la ecuación 4.1 el valor de la $i_{lim \text{ reaccion}}$ es igual a 1.671 A/m²

En la ecuación 90 se presenta el coeficiente de difusión para la especie que se reduce, el efecto de la temperatura sobre el coeficiente puede ser determinado por la ecuación de Stokes-Eistein*. Por ejemplo para el coeficiente de difusión del Hidrógeno (H⁺) se tiene:

*Tomados de la referencia 88

$$D = D(H^+) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

Ecuación 4-5

Donde

$$D(H^+) = 9.31 \times 10^{-9} \frac{m}{s}$$

Ecuación 4-6

la viscosidad considerada es la del agua la cual en función de la temperatura esta dada por

$$\mu = \mu_{ref} \times 10^{\frac{[(1.3272(20-t) - 0.001053)(t-20)(t-20)]}{t+105}}$$

Ecuación 4-7

con

$$\mu_{ref} = 1 \times 10^{-3} \frac{Kg}{ms}$$

- Calculo de i_{corr} y Velocidad de Corrosión

El algoritmo de calculo para el calculo de la i_{corr} , en los dos aceros bajo estudio, utilizado en la técnica electroquímica resistencia a la polarización fue

Se utilizo la Ecuación 66

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp}$$

calculando B a partir de la ecuación 65

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

los valores de Rp están contenidos en las graficas 4.26 y 4.27 y se presentan en las tablas 4-5 y 4-6 para los aceros X65 y X70 respectivamente.

Velocidad de rotación (rpm)	Rp (Ohms/cm ²)
0	199.2
100	65.28
1000	42.52
2000	32.05
3000	30
5000	13

Tabla 4-5 Valores de Rp en función de la velocidad de rotación para Acero X65.

Velocidad de rotación (rpm)	Rp (Ohms/cm ²)
0	143.85
100	82.4122
1000	57.996
2000	36.6327
3000	25.9142
5000	15.5893

Tabla 4-6 Valores de Rp en función de la velocidad de rotación para Acero X70.

el valor de las pendientes b_a y b_c son los valores dados en las tablas 4.1 y 4.2 del capítulo 4.

Para el calculo de la velocidad de corrosión presentadas en las graficas 4.26 y 4.27, velocidad de corrosión (mm/año), se utilizo la ecuación 67

$$velcorr = icorr(A) \left(\frac{C}{AS} \right) \frac{1eq}{F} \left(\frac{1eq}{96500C} \right) \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{neq} \right) PM \left(\frac{gramos}{1mol} \right) \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{gramos} \right) \frac{1}{A} \left(\frac{1}{cm^2} \right) \left(\frac{10mm}{1cm} \right)$$

$$\left(\frac{3600s}{1hora} \right) \left(\frac{24}{1dia} \right) \left(\frac{365dias}{1año} \right) = \frac{mm}{año}$$

se utilizaron los datos correspondiente a la corrosión del hierro, tabla 4-3

Donde:

i_{corr}	Corriente de Corrosión (A/m^2)
F	Constante de Faraday 96500 C/eq
n	Numero de Equivalentes Electroquímicos, 2 eq/ mol
PM	Peso Molecular de la especie del Hierro 55.85 g/mol
ρ	Densidad del Hierro, 7.86 g/ml
A	Área superficial del Cilindro Rotatorio, $2.44 \times 10^{-4} m^2$

Tabla 4-7