



00580

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EFFECTO DEL FLUJO EN EL PROCESO DE CORROSIÓN DE
LOS ACEROS GRADO API X52 Y X60 EN SOLUCIÓN DE NaCl
SATURADA CON CO₂

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(MATERIALES-CORROSIÓN)

P R E S E N T A:

I.Q.M. LUZ MARÍA SILVA SEVILLA

ASESOR: DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

MÉXICO, D.F.

2005

m343966





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES

VOCAL: M. en C. RUBÉN C. VASQUEZ MEDRANO

SECRETARIO: DR. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GÓMEZ

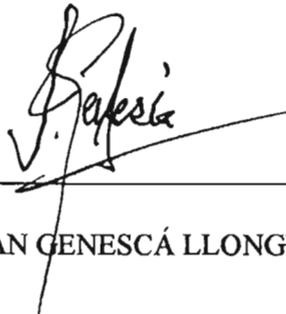
SUPLENTE: DR. ENRIQUE MARTÍNEZ MARTÍNEZ

SUPLENTE: DR. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

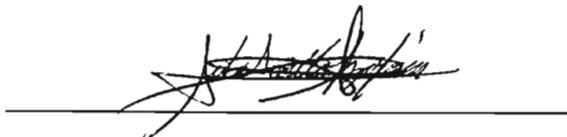
FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D", LABORATORIO DE CORROSIÓN.

ASESOR DEL TEMA:



DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

SUSTENTANTE:



I.Q.M. LUZ MARÍA SILVA SEVILLA

Dedicatorias

En memoria de mi Abuelito
Román Sevilla Alarcón

A mis Padres:
Nicolás Silva Ibarra
En memoria de mi Mamá
Ma. De Lourdes Sevilla Olguín

A quienes debo lo que soy ahora. Por todos los años de cariño, amor y sacrificio que pasaron para sacar a delante a sus hijos. Todo mi amor, respeto y admiración les pertenecen, dedico a ustedes este trabajo.

Pero sobre todo a mi Mamá quién siempre me apoyo en todo, me dio todo su amor de Madre y que sé, que donde quiera que ella se encuentre se sentirá orgullosa y siempre me seguirá ayudando y protegiendo.

¡Nunca te voy a olvidar Madrecita mía!

A mi esposo
Alejandro Moreno Valdés

Porque has estado conmigo en los momentos más felices y tristes de mi vida apoyándome en todo. Porque eres el gran amor de mí vida y sé que siempre voy a contar con tu ayuda incondicional.

¡Te Amo!

A mis hermanos:
Sylvia Silva Sevilla
Francisco Silva Sevilla
Jonathan Silva Sevilla

Por porque están siempre conmigo apoyándome, son una parte muy importante en mi vida. Espero que sigan adelante y siempre estemos juntos en los momentos difíciles. ¡Los quiero mucho!

A toda mi familia que siempre ha estado conmigo.
En especial a todos mis tíos, porque gracias a su apoyo me motivaron a lograr concluir este trabajo. Y muy en especial a mi prima Evelyn a quien quiero mucho por que siempre ha sido para mí como una hermanita y un ser maravilloso.

A mis amigos:

Fausto Rodríguez Acuña

Por escucharme siempre que lo necesito, por estar conmigo y por tu invaluable amistad. Sabes que eres muy especial para mí.

José Hernández Espinosa

Con quien he compartido muchas bellas experiencias y bonitos momentos. Gracias Pepillo por apoyarme siempre y brindarme tu valiosa amistad. Pero sobre todo gracias por tu gran ayuda, porque sin ella este trabajo no se hubiera realizado de la misma manera.

Al Dr. Juan Genescá

Porque sin su valioso ejemplo de hombre trabajador, dedicado a su trabajo y a transmitir de una forma muy especial el conocimiento, este trabajo no hubiera tenido tanta importancia y relevancia.

A todos mis Profesores

Por su valiosa enseñanza.

***¡A todos los quiero mucho
Y los llevo presentes en mis pensamientos y
en mí corazón!***

Agradecimientos

*A Dios por todas sus Bendiciones y por darme la fuerza
Para seguir adelante.*

*A la UNAM, la máxima casa de estudios, que me ha
abierto sus puertas desde el bachillerato.*

*A la Facultad de Química
En la que he pasado los mejores años de mi vida,
Compartiendo con ella los sueños que ahora son realidad.*

A mi Asesor

Dr. Juan Genescá Llongueras

Gracias por haberme brindado la oportunidad de trabajar con usted, por su gran apoyo en la realización de este trabajo, Pero sobre todo por ser una persona muy agradable y sencilla, por su forma de transmitir el conocimiento y el gran ejemplo que da como persona. Lo respeto y admiro.

A mi esposo

Alejandro Moreno Valdés

Gracias por tu ayuda en el montaje del sistema y por llenarme siempre de amor, que es lo que me impulsó y motivó para terminar este trabajo. Gracias por tu paciencia y tiempo.

Al Laboratorio de Corrosión y Protección,

Profesor Carlitos Rodríguez

Por todo el apoyo y las facilidades que me brindó para la realización de este trabajo, por su amistad y su comprensión.

A todos los miembros del jurado

Por haber dedicado de su valioso su tiempo para criticar y aportar parte de su experiencia a este trabajo, que lo enriqueció aun más.

A mi Madre querida que ya no pudo estar conmigo para compartir esta nueva experiencia en mi vida. Gracias mamá por haberme dado la vida y un gran ejemplo, siempre estarás en mi corazón.

¡Que Dios te bendiga siempre!

A mi Papá y mis Hermanos por su apoyo y comprensión.

A toda mi Familia.

A todos mis profesores, por transmitirme sus conocimientos.

A mis amigos por su valiosa amistad.

A todas las personas que de alguna manera son parte de mi vida.

A todos, de corazón:

¡Muchas Gracias!

INDICE

RESUMEN	I
ÍNDICE	II
ABSTRACT	IV
TABLA DE SÍMBOLOS Y UNIDADES	V
1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2.- FUNDAMENTOS TEORICOS	5
2.1. CORROSIÓN	5
2.2. TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE CORROSIÓN	7
2.2.1. Termodinámica de la corrosión	7
2.2.2. Cinética de corrosión	10
2.2.2.1. Polarización	11
2.2.2.1.1. Polarización Óhmica	11
2.2.2.1.2. Polarización por Activación	12
2.2.2.1.3. Polarización por Concentración	12
2.2.2.1.4. Polarización por Reacción Química	14
2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	15
2.3.1. Curvas de polarización	16
2.3.2. Resistencia de polarización	19
2.3.3. Calculo de la velocidad de corrosión	20
2.4. FLUJO DE FLUIDOS	21
2.4.1. Flujo laminar y turbulento	23
2.4.2. Definición de las ecuaciones de Navier Stokes	24
2.4.3. Criterio para determinar el tipo de flujo	24
2.4.4. Capa límite hidrodinámica	25
2.5. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO	27
2.5.1. Relaciones de transferencia de masa en sistemas con fluidos	28
2.5.2. Sistemas hidrodinámicos a nivel laboratorio	29
2.5.3. Electrodo de cilindro rotatorio	30
2.5.4. Relaciones de transporte de masa en el ECR	31
2.6. ACEROS GRADO API	33
2.7. CORROSIÓN DE ACEROS POR CO ₂	34
2.7.1. Química del CO ₂ en agua	36
2.7.2. Mecanismos de corrosión de aceros en soluciones con CO ₂	39
2.7.2.1. Cinética catódica	40
2.7.2.2. Cinética anódica	43
2.7.2.3. Películas formadas como producto de corrosión	45
2.7.2.4. Modelos que involucran los procesos de corrosión de aceros inmersos en soluciones con CO ₂	46
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	52
3.1. INSTALACIÓN DEL SISTEMA BURBUJEADOR	52
3.2. CELDA ELECTROQUÍMICA	53
3.3. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO	55
3.4. EXPERIMENTACIÓN	57
3.4.1. Pruebas de resistencia de polarización	57

3.4.2. Curvas de polarización	58
4.- RESULTADOS Y ANALISIS	59
4.1. pH DE SATURACIÓN	59
4.2. POTENCIALES DE EQUILIBRIO	60
4.2.1. Variación del potencial con el tiempo de inmersión	61
4.2.2. Análisis de resultados para los potenciales de corrosión	62
4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN	62
4.3.1. Proceso anódico	64
4.3.1.1. Pendientes anódicas	66
4.3.1.2. Resistencia de polarización	67
4.3.2. Análisis de resultados para el proceso anódico	68
4.3.2.1. Posible formación de película	70
4.3.3. Proceso catódico	73
4.3.3.1. Corriente límite	74
4.3.4. Análisis de resultados para el proceso catódico	78
4.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN	84
4.4.1. Análisis de resultados de velocidad de corrosión	88
4.5. COMPENSACIÓN POR CAÍDA OMHÍCA	89
4.5.1. Análisis de resultados para la caída omhíca	93
4.6. DIAGRAMA DE EVANS	94
5.- CONCLUSIONES	95
6.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	97
APENDICE	i
I. QUÍMICA DEL CO ₂ EN AGUA	i
II. CORRIENTE LÍMITE	iii
III. CALIBRACIÓN DEL ECR	v
IV. ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	vi

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio experimental del proceso de corrosión de muestras de aceros grado API X52 y X60 inmersas en una solución de NaCl al 3% en peso, saturada con CO₂ a 20°C bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento controlado.

Para llevar a cabo el control de las condiciones hidrodinámicas del sistema se empleó un electrodo de cilindro rotatorio ECR y se efectuaron las pruebas electroquímicas de: Potencial contra tiempo, Resistencia de polarización lineal (R_p) y curvas de polarización para determinar el efecto del flujo en la cinética de corrosión de los dos diferentes aceros bajo estudio.

Los resultados obtenidos muestran que no existen diferencias en el proceso de corrosión de los aceros estudiados. Para la cinética catódica se encontró que hay un efecto del flujo en la corrosión de cada acero, existe la presencia de una corriente límite y el valor de ésta va aumentando conforme aumenta la velocidad del flujo. También se observa que hay otro proceso que se lleva a cabo en la superficie del electrodo además de la reducción del hidrógeno. Para la cinética anódica claramente se establece que no hay una influencia del flujo; cabe señalar que existe la formación de una película que es oscura y muy inestable.

Comparando la velocidad de corrosión, se encontró que no hay variación en los valores independientemente de la técnica utilizada para medirlas; sin embargo este parámetro aumenta conforme se incrementa la velocidad de rotación del ECR. Además no existen variaciones de este parámetro entre los aceros estudiados.

ABSTRACT

In all the world, 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.

Carbon dioxide, CO₂, corrosion is frequently found on the steel pipelines and process equipment used in the extraction, production and transport of oil and gas. This form of metal degradation is very common when carbon steel corrodes in brines containing CO₂. The presence of CO₂ causes internal "sweet" corrosion due to the formation of corrosive carbonic acid, CO₃ in a low resistivity environment. This carbonic acid significantly increases corrosion rates on carbon steel pipelines. Corrosion rate depends, to a great extent, on the environmental conditions involved, such as pH, temperature, pressure, solution chemistry, flow and metallurgy of the steel, surface films, etc.

This work presents the electrochemical results obtained during the study of the corrosion of X52 and X60 pipeline steel samples, immersed in a 3%wt NaCl solution saturated with CO₂ at 20oC under static and controlled turbulent flow conditions. In order to control the hydrodynamic conditions of the system, a rotating cylinder electrode, RCE, was used during the experimentation. Electrochemical techniques, such as: Linear Polarization Resistance, LPR, and polarization curves were used to determine the effect of turbulent flow upon the corrosion kinetics of the different steels studied.

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 anodic mechanism doesn't present influence of the flow and it can be defined using the mechanism of Bockris-Drazik for the iron dissolution. 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.

TABLA 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 ^l	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}	Diámetro 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
ECR	Electrodo de Cilindro Rotatorio	
E _{corr}	Potencial de Corrosión	Volts
f	Factor de fricción	-----
F	Constante de Faraday	96500 C/eq
F	Fuerza	Kg Fuerza
F _μ	Fuerza Viscosa	Kg Fuerza
Fe ²⁺	Catión metálico de Hierro	-----
Fe ₃ C	Carburo de Hierro	-----
FeCO ₃	Carbonato de Hierro	-----
Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Óxidos de Hierro	-----
H ⁺	Protón	-----
H _{ads}	Protón adsorbido	
HCO ₃ ⁻	Ion Bicarbonato	-----
H ₂	Molécula de Hidrogeno	-----
H ₂ CO ₃	Ácido Carbónico	-----
i	Flujo de corriente	A/m ²
i _a	Corriente anódica	A/m ²
i _c	Corriente catódica	A/m ²

i_{corr}	Corriente de corrosión	A/m ²
i_{lim}	Corriente de limite	A/m ²
$i_{lim\ dif}$	Corriente de limite por difusión	A/m ²
$i_{lim\ reaccion\ (H_2CO_3)}$	Corriente de limite por reacción química	A/m ²
i_{net}	Corriente neta	A/m ²
i_O	Corriente de intercambio	A/m ²
I	corriente	Amperes
J_A	Flujo de difusión para una especie A	mol/m ² s
k_i o k_A	Coficiente 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 ₂ CO 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)	-----
l	longitud	m
L_c	Longitud característica	m
M	Átomo metálico	-----
M^{n+}	Ion metálico	-----
ne^-	Numero de electrones intercambiados	-----
O	Especie química en solución	
pH	Concentración de iones H ⁺	mol/m ³
P_{CO_2}	Presión de CO ₂	bar
P.M.	Peso molecular	g/mol
Q	Coficiente 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 Schmidt	Adimensional
Sh	Numero de Sherwood	Adimensional
T	Temperatura	^o C, ^o K
u	Velocidad	m/s
u_{ECR}	Velocidad de rotación del ECR	rpm, m/s
V_{corr}	Velocidad de corrosión	mm/año
V	Volts	-----
W	Trabajo sobre un sistema	Joules
W_e	Trabajo eléctrico	Joules
Y	Especie química en solución	-----
	SÍMBOLOS GRIEGOS	
α	Coficiente de simetría	-----

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 Óhmica	Volts
μ	Viscosidad	Kg/m s
μ_i	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

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Y

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

La corrosión es la principal causa de fallas en tuberías a nivel mundial. Cuando una tubería falla, ocasiona grandes impactos en términos de pérdidas de producción, daños a la propiedad, contaminación y riesgo a vidas humanas.

Tuberías desprotegidas, enterradas bajo tierra, expuestas a la atmósfera, sumergidas en agua o que transportan hidrocarburos son susceptibles a la corrosión. Sin el apropiado mantenimiento, cualquier sistema de tuberías eventualmente puede deteriorarse. La corrosión puede verse influenciada por distintos factores que la promueven, entre los cuales destacan: la estructura del material, los aspectos mecánicos, la química del medio y la hidrodinámica (figura I), lo que puede debilitar la integridad estructural de la tubería y convertirla en un vehículo inseguro de transporte de fluidos.



Figura I. Factores que influyen en la corrosión de ductos

La industria petrolera tiene una gran variedad de agentes que promueven la corrosión (figura II). Los problemas causados por ésta se detectan en tres áreas generales: en producción, transporte y almacenamiento y en las operaciones de refinación (figura III).

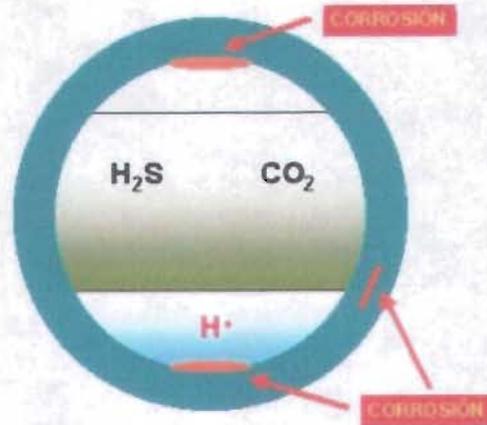


Figura II Corrosión en tuberías.



Figura III Tuberías que transportan fluidos.

Los fluidos que son transportados en los ductos de la Industria Petrolera contienen importantes cantidades de CO_2 , H_2S y condensados por lo que la corrosión asociada a la presencia de estos compuestos es considerada como un grave problema, causante de diversos accidentes y fallas. Actualmente existen grupos que apoyan el estudio científico de los fenómenos de corrosión por CO_2 y H_2S .

El proceso de corrosión es influido, en diferentes casos, por el movimiento relativo entre el metal y el medio en el que se encuentra. Este movimiento puede incrementar la transferencia de masa y de calor de las sustancias presentes en la superficie metálica y, en consecuencia, el incremento en la velocidad de corrosión; también puede ocurrir que se remuevan películas protectoras (figura IV) y erosión sobre la superficie metálica.

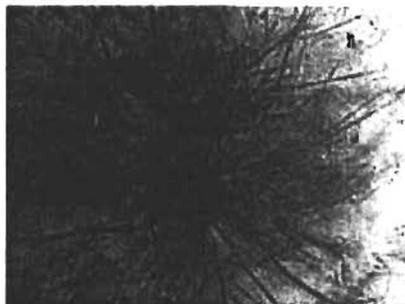


Figura IV. Producto de corrosión formado sobre la superficie de un ducto (visto con un Microscopio Electrónico de Barrido)

Es importante estudiar la influencia del flujo sobre el proceso de corrosión porque a nivel laboratorio se ha observado que, se asemeja a las condiciones reales. El tipo más común de régimen de flujo en los procesos industriales es el flujo turbulento^(42,60).

El uso del electrodo de cilindro rotatorio (RCE) es muy común en laboratorios que trabajan con sistemas en condiciones hidrodinámicas. En los laboratorios de corrosión se estudian en este tipo de sistema los procesos de transferencia de masa, los efectos y formación de películas en la superficie metálica, fenómenos de inhibición, procesos mecanísticos, etc, bajo condiciones de flujo turbulento^(58,59,60,61).

Cabe mencionar que para comprender mejor los procesos que ocurren dentro de un sistema dado, se recurre a la proposición de mecanismos. En algunas publicaciones se propone un mecanismo para la cinética catódica del proceso de corrosión en muestras de acero al carbón API X52 inmersas en medios acuosos con CO₂ disuelto y en el cual se emplea el RCE⁽⁶¹⁻⁶⁹⁾.

OBJETIVOS

- Evaluar el efecto del flujo en la velocidad de corrosión de los aceros de la serie API X52 y X60, en NaCl saturado con CO₂.
- Determinar la cinética del proceso de corrosión bajo condiciones de flujo usando un electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CORROSIÓN

La corrosión es la destrucción de un metal a través de la interacción con el ambiente en el que se encuentra (ejemplo, suelo o agua) por lo general mediante un proceso electroquímico, es decir, una reacción que envuelve un flujo de corriente eléctrica e intercambio de iones.

La corrosión de los metales es el resultado de un proceso natural que lleva a éstos a unirse con otros elementos, preferentemente, con el oxígeno de la atmósfera o de otros medios, para llegar a formar nuevamente un compuesto estable. Durante este proceso de naturaleza electroquímica se lleva a cabo la liberación de energía eléctrica.

Los metales nobles también se corroen, todos los metales están expuestos a la corrosión. El hierro tiende siempre a regresar a su estado original como óxido de hierro; otros metales regresan a ser sulfuros, óxidos o carbonatos. Muchos de los materiales que son fabricados con metales (edificios, barcos, máquinas y en general todas las herramientas útiles) que están expuestos al ataque de un medio ambiente tienden a corroerse. En la mayoría de los casos la corrosión hace que estos sean inservibles y se deban desechar. Es por esto que es necesario conocer el proceso de corrosión de los metales para poder prevenirla.

Para que esto ocurra se requiere de la presencia de un cátodo, un ánodo, contacto eléctrico y una solución electrolítica (iónica), los cuales permiten 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 1³. La corriente eléctrica fluye cuando existe una diferencia de potencial a través de un alambre conductor, entre los dos extremos del conductor eléctrico. 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 es la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar una reacción de oxidación.

Ánodo: Reacción de Oxidación

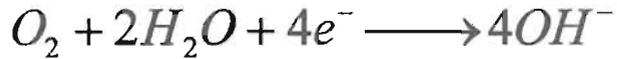


El cátodo es la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar una reacción de reducción.

Cátodo: Reacción de Reducción (medio ácido)



Reacción de reducción (medio neutro o alcalino)



Reacción 3

De acuerdo a las reacciones anteriores se puede decir que en la reacción de oxidación el metal pierde electrones y pasa a un estado oxidado y en la reacción de reducción el metal gana electrones y pasa a un estado reducido. Para que se lleven a cabo las reacciones de reducción y oxidación se requiere, además, de una diferencia de potencial entre ellos, la presencia de medios que conduzcan cargas iónicas, electrolitos, y del conductor eléctrico en el cual fluyan los electrones. Estos dos últimos son los encargados de transportar la corriente eléctrica de un metal a otro, figura 1.

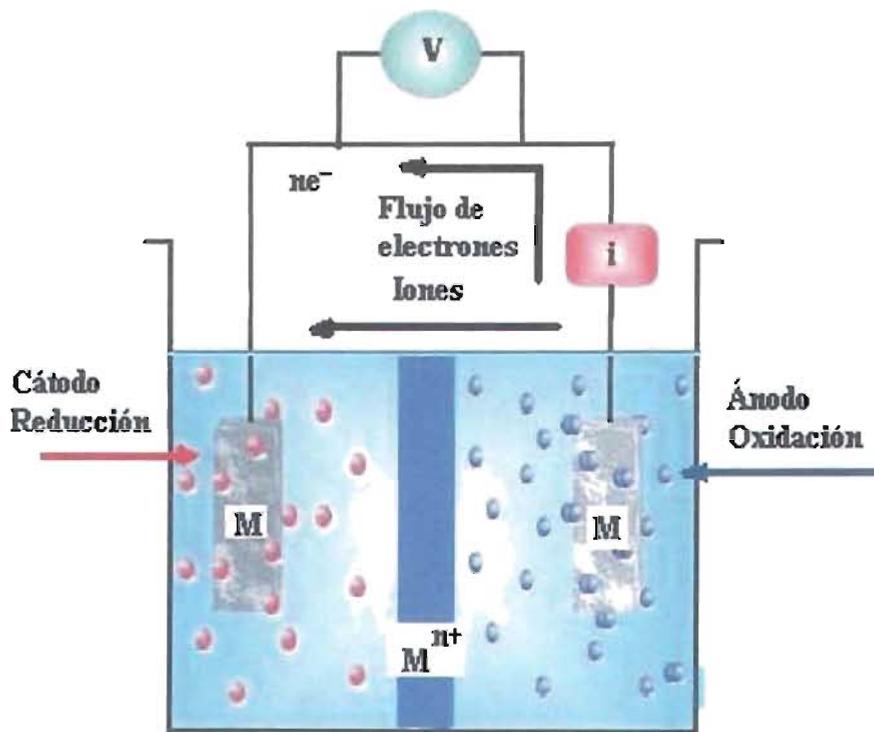


Figura 1 Celda Electroquímica.

La corrosión se puede clasificar de acuerdo con muy variados criterios como son:

- 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, como son la corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, corrosión por cavitación, etc.
- Por los mecanismos de reacción oxidación directa y corrosión electroquímica.

2.2 TERMODINAMICA Y CINÉTICA DE CORROSIÓN

En los fenómenos de corrosión se deben tomar en cuenta los aspectos termodinámicos y cinéticos⁴⁻⁷. Los termodinámicos indican si el proceso se llevará a cabo o no y los cinéticos indican la velocidad a la que ocurrirán.

2.2.1 TERMODINAMICA DE LA CORROSION

La termodinámica de la corrosión esta directamente relacionada con la forma en que se lleva a cabo el proceso de corrosión, así como la predicción del mismo, pero no ofrece información de la rapidez con que se lleva a cabo dicho proceso. Solo involucra cambios energéticos de los cuales se puede saber si se lleva a cabo o no la corrosión.

La energía presente en un sistema se conoce como energía libre (ΔG) en la que se tienen tres casos generales:

- Cuando el valor de la energía es menor que cero, se dice que el proceso (corrosión en este caso) se llevara acabo de manera espontánea. ($\Delta G < 0$).
- Cuando el valor de la energía es mayor que cero, se dice que el proceso no se llevara acabo. ($\Delta G > 0$).
- Si el valor de la energía es cero se dice que el sistema esta en equilibrio. ($\Delta G = 0$).

Para saber si la reacción de oxidación, mostrada anteriormente, donde M es un metal, M^{n+} es el ión formado y ne^- es el numero de electrones intercambiados, se llevará a cabo o no, se requieren conocer los cambios de energía involucrados, para ello se tiene la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \sum n_{if} \mu_{if} - \sum n_{il} \mu_{il} \quad (1)$$

donde:

$\sum n_{if} \mu_{if}$ es la suma de los potenciales químicos del compuesto i en su estado final

$\sum n_{il} \mu_{il}$ es la suma de los potenciales químicos del compuesto i en su estado inicial

Si la reacción ocurre espontáneamente ΔG es negativo.

Si:

$$-\Delta G = \Delta W \quad (2)$$

Entonces

$$-\Delta G = \Delta W_e \quad (3)$$

En donde ΔW_e es el trabajo eléctrico realizado debido al transporte de carga generado por la diferencia de potencial del sistema y el cual se define como: la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial que existe entre los electrodos (cátodo y ánodo) :

$$\Delta W = nFE \quad (4)$$

donde:

n = numero de electrones involucrados en la reacción

F = constante de Faraday

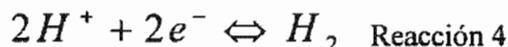
E = potencial que tiene lugar en el proceso

Por lo que de la ecuación 3 y 4 se tiene que:

$$-\Delta G = nFE \quad (5)$$

La ecuación 5 indica que “el cambio de energía libre de reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial electroquímico generado en el sistema (celda electroquímica)”.

Para conocer el potencial de las reacciones de oxidación se debe involucrar otra reacción (reacción de reducción), para así completar el circuito en la celda. Al medir el potencial involucrado en la celda se mide el potencial de la celda completa y no sólo el de la reacción de interés. Para poder lograr esto se debe de tomar un patrón de referencia. Para fines prácticos se ha elegido la reacción:



a la cual se le dio el valor de potencial de cero. Entonces por definición el potencial estándar de reducción del sistema es:

$$E_{H^+, H_2}^o = 0 \quad (6)$$

Si se coloca al metal (reacción de oxidación), en una solución que contiene sus mismos iones metálicos con concentración de 1 molar, en condiciones de temperatura de 25° C y presión atmosférica de 1 atmósfera (condiciones estándar) y se pone en contacto con un electrodo inerte (platino por ejemplo) en donde se lleve a cabo la reacción de reducción del hidrógeno, con la ayuda de un voltímetro de alta impedancia se medirá el potencial involucrado, potencial de celda.

Por definición

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (7)$$

Si se conoce que el $E_{cátodo} = 0$, entonces el $E_{celda} = E_{ánodo}$, que es el potencial de la reacción de oxidación del metal.

De lo anterior se construye lo que se conoce como “la serie de fuerza electromotriz”, la cual contiene información sobre los valores de los potenciales de las reacciones de oxidación y /o de reducción de los metales.

Se debe tomar en cuenta 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 de temperatura y concentración, se debe hacer el siguiente análisis:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{productos}}{a_{reactivos}} \right) \quad (8)$$

La cual se obtiene de sustituir la ecuación 10 en la 9:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (9)$$

$$Q = \frac{a_{\text{reactivos}}}{a_{\text{productos}}} \quad (10)$$

donde Q es la relación de las actividades de las especies de los reactivos entre los productos.

De la ecuación 5 se tiene entonces:

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (11)$$

donde E^0 es el potencial estándar, sustituyendo 6 y 11 en 9 se obtiene:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q \quad (12)$$

$$-E = -E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (13)$$

La ecuación 13 indica el potencial de las reacciones electroquímicas a diferentes temperaturas y concentración de iones metálicos presentes. Si se considera $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, la ecuación 13 se puede escribir como:

$$E = -E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q \quad (14)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Nernst^{8,9}.

Una herramienta que ofrece una representación gráfica de los casos en que están presentes los procesos de corrosión: películas de óxido, acidez del medio y en general la mayoría de los equilibrios entre un metal y el agua es el diagrama E vs. pH. Este diagrama es una representación gráfica de la estabilidad de los iones metálicos, óxidos y otras especies en solución. Las líneas mostradas en la figura 2 muestran el valor del potencial de equilibrio entre dos especies en función del pH del medio. La ecuación 12 es utilizada para la construcción de estos diagramas, los cuales son conocidos como “Diagramas de Pourbaix” (para el caso de un solo metal en presencia de agua), ya que fue el profesor belga Marcel Pourbaix quién los desarrolló⁷⁻¹⁰. En estos diagramas se observan tres regiones básicas que indican el grado de agresividad del medio y son:

- Zona de inmunidad.- El metal se encuentra preservado o protegido
- Zona de pasividad.- El metal tiene películas protectoras sobre su superficie
- Zona de corrosión.- El metal se disuelve completamente

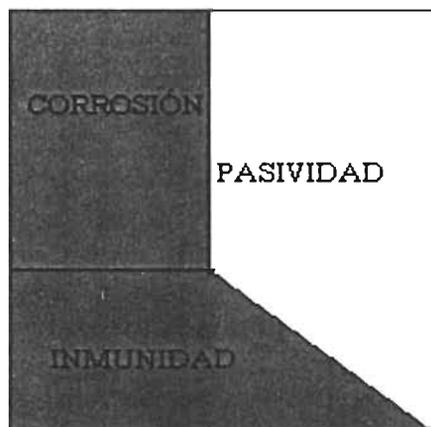


Figura 2 Diagrama de Pourbaix

2.2.2 CINÉTICA DE CORROSIÓN

La cinética de corrosión permite predecir la velocidad a la cual un metal se va a corroer. Es necesario conocer la cantidad de metal que se va a disolver en algún medio dado por unidad de tiempo cuando éste se encuentre fuera de su estado de equilibrio^{4,5}. Para comprender la cinética de corrosión, primero se presenta la reacción de un metal que no se corroer:



Esta reacción corresponde al equilibrio dinámico de un metal en condiciones normales, es decir, que de forma simultánea se está oxidando y reduciendo (se disuelve y se depositan sus iones en el mismo) por lo que en él no hay ningún cambio aparente, es por esto que en el equilibrio no existe flujo de electrones y tampoco transformación química neta. Las velocidades de las dos reacciones involucradas en este proceso son iguales y ocurren simultáneamente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$v_c = v_a = \frac{i_o}{nF} \quad (15)$$

donde:

v_c es la velocidad de la reacción catódica.

v_a es la velocidad de la reacción anódica.

En cuanto al flujo de electrones, realmente si lo hay debido a que la reacción de oxidación como tal genera electrones y la reacción de reducción toma los electrones. Este flujo presente en la reacción es llamado "densidad de corriente de intercambio i_o ", la cual se representa como:

$$i_o = i_c = i_a \quad (16)$$

donde:

i_a = densidad de corriente anódica en el equilibrio.

i_c = densidad de corriente catódica en el equilibrio.

2.2.2.1 POLARIZACIÓN

Al desplazamiento del potencial de equilibrio por medio de un flujo de corriente se le llama polarización y existen dos tipos de ésta: la que se lleva a cabo por activación y la que se lleva a cabo por diferencia de concentración o difusión.

En electroquímica la polarización es una perturbación del sistema que provoca que éste se desvíe de ese estado de equilibrio. En tal caso el potencial y la velocidad a la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción ya no serán las mismas y se producirá un flujo neto de electrones. A este cambio en el potencial se le llama sobrepotencial η el cual se define de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\eta = E_{\text{Aplicado}} - E_{\text{Equilibrio}} \quad (17)$$

Este sobre potencial es considerado como la suma de los términos asociados con los diferentes procesos que se llevan a cabo¹², los cuales son: el sobrepotencial por transferencia de carga (polarización por activación), sobrepotencial por transporte de masa (polarización por concentración) y el sobrepotencial asociado a una reacción química precedente (polarización por reacción química). En muchas ocasiones la resistencia que presenta la solución electrolítica (conductor iónico) también puede aparecer como un sobrepotencial (polarización Óhmica) y el cual está dado por la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia (el ENH, electrodo normal de hidrógeno) y el potencial del electrodo, normalmente este sobrepotencial no es considerado como una polarización en si ya que no está relacionado con las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos.

2.2.2.1.1 POLARIZACIÓN ÓHMICA

La polarización óhmica es la polarización debida a la resistencia óhmica de la solución electrolítica. Si se considera una celda como la presentada en la figura 3, 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 óhmica de la solución será R_{Ω} ¹³, de acuerdo a esto se tiene:

$$R_{\Omega} = \frac{l}{ka} \quad (18)$$

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

$$\eta_{\Omega} = IR_{\Omega} = \frac{Il}{ka} \quad (19)$$

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

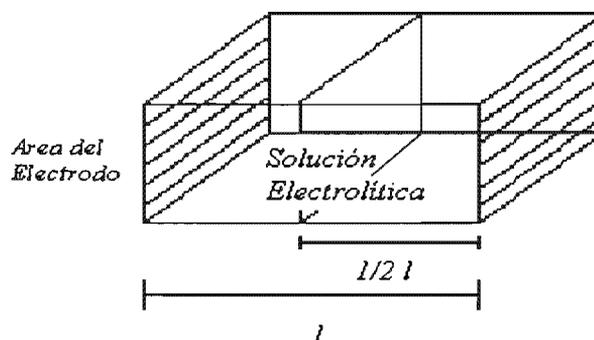


Figura 3 Celda en la que se considera el sobrepotencial Ohmico.

2.2.2.1.2 POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN

En la polarización por activación el proceso electroquímico es controlado por la reacción que se da en la interfase metal-electrolito⁶, en la cual una especie es absorbida en la superficie del metal y después ocurrirá una transferencia de electrones, seguida de la reducción de la especie. Este proceso es muy lento con respecto a la velocidad de transporte, por lo que la concentración de las especies reaccionantes (activas) es la misma en la superficie del metal y en el seno de la solución. La expresión utilizada para describir estos procesos es la ecuación conocida como ecuación de Butler y Volmer para procesos controlados por transferencia de carga la cual fue propuesta por Butler y Volmer¹⁴.

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(-\beta)\eta F}{RT}\right) \right] \quad (20)$$

Donde:

i = Corriente neta del proceso.

i_o = Densidad de corriente de intercambio.

η = Sobrepotencial.

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

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura absoluta.

F = Constante de Faraday.

2.2.2.1.3 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN

La polarización por concentración ocurre cuando la velocidad de reducción es alta y la cantidad de iones en la región del electrodo disminuye, es decir las especies que reaccionan (puede ser O_2) tienen baja concentración y la etapa de control de la cinética de la reacción estará por lo general limitada por los procesos de transporte de masa^{6,15}

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 define como transporte por difusión¹⁶, se le conoce como difusión, que es el movimiento de materia por un gradiente de concentración y la relación que define la difusión de una especie está expresada por la primera ley de difusión (Ley de Fick):

$$J_A = -D_A \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (21)$$

donde:

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, llamado flujo de difusión¹⁷ o flux de masa molar.

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

D_A es un factor de proporcionalidad, difusividad de masa o coeficiente de difusión para el componente A que se difunde a través del electrolito.

El signo negativo en la ecuación indica que la difusión se da en la dirección de mayor a menor concentración.

Cuando en una solución electrolítica fluye corriente, la concentración de las especies que se reducen cerca de la superficie (C_A^{se}) cambiará con respecto a la concentración en el seno de la solución (C_A^{ss}). El cambio de concentración de A causada por el flujo de corriente indica que se llega a un valor límite de la corriente cuando se tiene un valor límite en la difusión del flujo, es decir; si el flujo total de cualquier sustancia a través de la capa de difusión es:

$$J_A = -D_A \left(\frac{\Delta C_A}{\delta} \right) \quad (22)$$

donde: $\Delta C_A = C_A^{ss} - C_A^{se}$

Y de acuerdo con la siguiente expresión:

$$J_A = \left(\frac{i}{nF} \right) \quad (23)$$

Donde i es la densidad de flujo de corriente en la interfase metal-electrolito. Se tiene entonces:

$$i = -D_A \Delta C_A \left(\frac{nF}{\delta} \right) \quad (24)$$

$$i = -D_A (C_A^{ss} - C_A^{se}) \left(\frac{nF}{\delta} \right) \quad (25)$$

La cual indica que la densidad de corriente es proporcional a la diferencia de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo. Cuando la C_A^{se} tiende a cero, la corriente tenderá a un valor límite, el cual es conocido como i_{limite} (corriente límite) y está dada por la ecuación¹⁸⁻²⁰:

$$i_{lim} = -D_A (C_A^{ss}) \left(\frac{nF}{\delta} \right) \quad (26)$$

Se observa que la corriente de difusión límite es una función del coeficiente de difusión, la concentración de la especie A en el seno de la solución y del espesor de la capa de difusión. El coeficiente de transporte de masa^{16,17,21} de la especie es definido como:

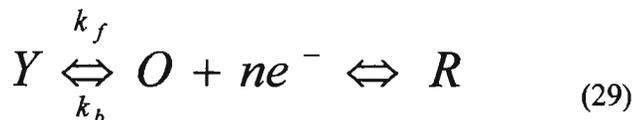
$$k_A = \frac{D_A}{\delta} \quad (27)$$

Entonces la ecuación de la corriente límite también se puede expresar como:

$$i_{lim} = nFk_A (C_A^{ss}) \quad (28)$$

2.2.2.1.4 POLARIZACIÓN POR REACCIÓN 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 llevando a un sobrepotencial por reacción química. La ecuación 29¹² describe el proceso de una reacción química que precede a una reacción de transferencia de carga



Reacción química

Reacción electroquímica

donde:

Y, O y R = Especies químicas en solución.

k_f = Constante de velocidad de reacción de izquierda a derecha.

k_b = Constante de velocidad de reacción de derecha a izquierda.

De acuerdo a teorías desarrolladas¹², una reacción química que precede a la reacción 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 esta dada por la segunda ley de difusión 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 .

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_O}{C_Y} \quad (30)$$

donde:

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 esta dado por

$$i = nFD^{\frac{1}{2}}C^*k_f^{\frac{1}{2}}K^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Donde C^* se define como:

$$C^* = C_O + C_Y \quad (32)$$

Nótese que la ecuación 32 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 de gran importancia en el estudio de la corrosión ya que brindan información de los mecanismos de reacción en el sistema, las reacciones involucradas, velocidad de corrosión, tipo de corrosión que se presente en el sistema y las formas de ataque que se involucran en el proceso. Las más empleadas actualmente son: gravimetría o pérdida de peso (que no es propiamente electroquímica), la extrapolación de Tafel, Resistencia de Polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, entre otras. Cada una proporciona información sobre el comportamiento de un metal ante la corrosión.

Hace años el hombre en su intento por tratar de explicar el fenómeno de la corrosión desarrollo métodos gravimétricos y analíticos para evaluar el deterioro de los metales, determinando que cantidad de éstos se transformaba o perdía durante la corrosión, además de medir las variaciones de peso para determinar que cantidad de material pasaba a forma iónica en una solución corrosiva²². Más tarde en el año de 1905 Tafel⁶ descubrió una relación empírica entre el potencial y la corriente total que fue el inicio para comenzar a entender el fenómeno de la corrosión.

En 1938 Wagner y Traud⁶ sentaron las bases de la teoría del potencial mixto, mostrando que bajo ciertas circunstancias es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos, por lo que se aceptó que el mecanismo por el cual ocurre la corrosión es de naturaleza electroquímica.

Después, en 1957 Stern y Geary⁶ basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando origen así al método de resistencia de polarización.

2.3.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN

Considerando que las reacciones que no se involucran en un proceso de corrosión suceden a velocidades tan pequeñas que pueden ser despreciadas, y además, las reacciones que si participan en el proceso de corrosión y las cuales siguen una relación lineal o exponencial entre la corriente y el potencial, lo cual se indica por la siguiente ecuación (Ecuación de Wagner y Traud):

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{1 - \alpha \eta F}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha \eta F}{RT} \right) \right] \quad (33)$$

La cual indica la relación entre el potencial y la corriente para un proceso de corrosión controlado por transferencia de carga, por lo que si se genera una curva de polarización en la zona donde existe una relación lineal entre el potencial y la corriente se dice entonces que existe un proceso controlado por transferencia de carga.

Una curva de polarización se efectúa sobre un electrodo metálico, polarizándolo aproximadamente 300 mV en la región anódica (sobrepotencial positivo) y 300 mV en la región catódica (sobrepotencial negativo) a partir del potencial de corrosión. Este potencial generalmente se encuentra en la región preTafeliana.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica correspondientes a un proceso de corrosión controlado por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión al valor del potencial de corrosión.

Las curvas catódica y anódica son descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = \beta_{ac} \times \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \quad (34)$$

donde:

η = sobrepotencial, diferencia de potencial entre la especie y el potencial de corrosión

$\beta_{a,c}$ = pendientes anódica y catódica de Tafel

i_{corr} = corriente de corrosión

i = corriente a sobrepotencial η .

Reacomodando los términos de la ecuación se obtiene:

$$\eta = \beta_{ac} \times (\log i - \log i_{corr}) \quad (35)$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta, por lo que al trazar η vs. $\log i$ se obtiene una línea recta con pendiente β . Las pendientes de Tafel designadas como β_a y β_c se pueden determinar a partir de la gráfica (figura 4) y se expresan en unidades de mV/dec.

Para las reacciones electroquímicas antes mencionadas, que ocurren simultáneamente, la relación entre corriente y potencial se describe utilizando la ecuación de Butler y Volmer :

$$i = i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\beta n F \eta_a}{RT}\right) \quad (36)$$

Esta ecuación es la misma para las dos reacciones (anódica y catódica). Si se le aplican logaritmos y se despeja el sobrepotencial η_a se tiene:

$$\eta_a = \left(\frac{2.303 RT}{\beta n F}\right) \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (37)$$

Por lo que de acuerdo a la ecuación de una línea recta, la pendiente esta dada por:

$$b_a = \frac{2.303 RT}{\beta n F} \quad (38)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (39)$$

De acuerdo con lo anterior se sabe que cuando un proceso esta controlado por transferencia de carga, presenta una conducta de Tafel o Tafeliana.

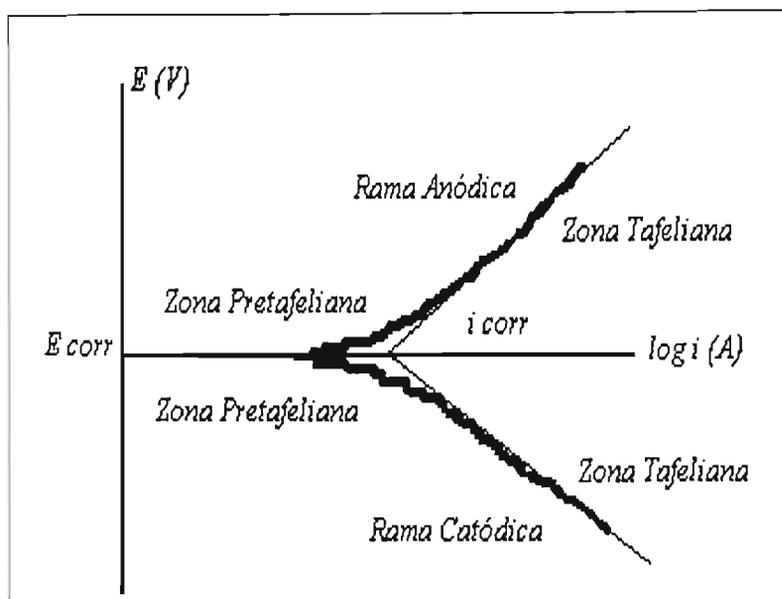


Figura 4. Curva de Polarización en la zona Tafeliana.

Experimentalmente, se pueden medir las características de polarización (norma ASTM G5²³), obteniendo la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado. La corriente medida puede variar en varios órdenes de magnitud, por lo que normalmente se grafica el potencial contra el logaritmo de la corriente. A la gráfica obtenida se le conoce como curva de polarización potencioestática (figura 5) la cual da información acerca de:

- La capacidad del material para pasivarse espontáneamente en un medio en particular.
- La región de potencial sobre la cual la especie permanece pasiva.
- La velocidad de corrosión en la región pasivada.
- La región de potencial sobre la cual la especie está activa.
- La región de potencial sobre la cual hay una transición entre el proceso por transferencia de carga y el de difusión de las especies.
- La región de potencial donde se aparece la corriente límite.

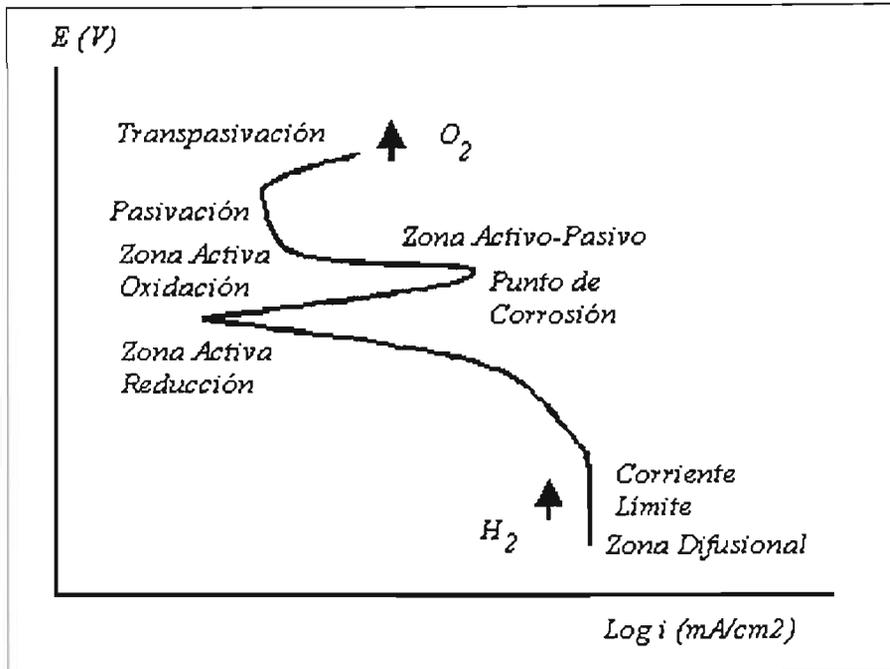


Figura 5. Curva de Polarización teórica para un metal.

2.3.2 RESISTENCIA DE POLARIZACION

Desde los años cincuentas del siglo pasado varios autores encontraron que hay una relación entre la pendiente de una curva de polarización en el valor del potencial de corrosión y la velocidad de corrosión. En 1951, Bonhoeffer y Jena²⁴⁻²⁷ definieron como “resistencia de polarización” a la pendiente, más tarde en 1957 Stern y Geary²⁸⁻³⁰ demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada, definiéndola así:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \quad (40)$$

Por lo que la R_p es la derivada de la curva de polarización en el E_{corr} y se define como la tangente a la curva de polarización. Para las reacciones controladas por transferencia de carga, la corriente de corrosión se relaciona con la R_p por la ecuación propuesta por Stern y Geary²³⁻²⁵:

$$I_{corr} = \left[\frac{ba * bc}{2.3 * (ba + bc)} \right] * \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) \quad (41)$$

Donde : ba y bc son las pendientes asociadas a la reacción anódica y catódica respectivamente.

$$B = \left[\frac{ba * bc}{2.3 * (ba + bc)} \right]$$

Entonces : $I_{corr} = B * \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (42)$

La técnica de R_p se realiza de acuerdo con la norma ASTM G59²⁶, y se puede representar en forma gráfica como se muestra en la figura 6.

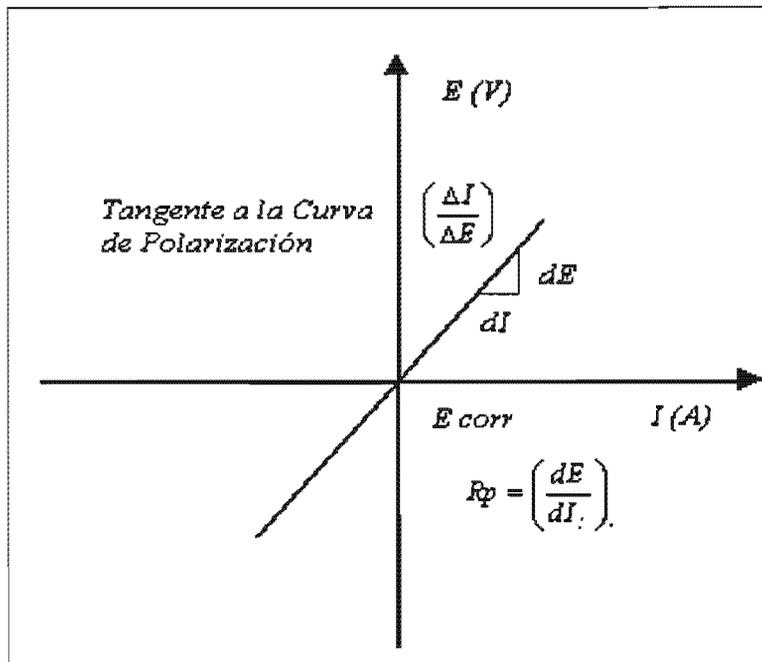


Figura 6. Representación gráfica de la R_p .

Este método presenta varias limitaciones, entre las más importantes está el hecho de que se deben introducir las pendientes de Tafel obtenidas de la curva de polarización para poder calcular la corriente de corrosión^{24,26}.

2.3.3 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Con los valores obtenidos de la i_{corr} , utilizando las leyes de Faraday³² se pueden calcular los valores de la velocidad de corrosión. La siguiente expresión contempla las leyes de Faraday, las cuales indican que la corriente involucrada y la pérdida de masa del material, por corrosión, están directamente relacionadas.

$$vel_{corr} = i_{corr}(A) \left(\frac{C}{As} \right) \frac{1eq}{F} \left(\frac{1eq}{96500C} \right) \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{neq} \right) PM \left(\frac{gramos}{1mol} \right) \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{gramos} \right) \frac{1}{a} \left(\frac{1}{cm^2} \right) \left(\frac{10mm}{1cm} \right)$$

$$\left(\frac{3600s}{1hora} \right) \left(\frac{24}{1dia} \right) \left(\frac{365dias}{1año} \right) = \frac{mm}{año} \quad (43)$$

donde:

i_{corr} = corriente de corrosión.

F = constante de Faraday.

N = numero de equivalentes.

PM = peso molecular del material.

a = área de exposición del material.

ρ = densidad del material

C = coulombs

A = amperes

2.4 FLUJO DE FLUIDOS

Los fenómenos de transporte tienen lugar en aquellos procesos conocidos como procesos de transferencia, en los que se establece el movimiento (de masa, momentum o energía) en una o varias direcciones bajo la acción de una fuerza impulsora. El mecanismo de transferencia de masa, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo. Hay dos modos de transferencia de masa:

- a. Molecular: La masa puede transferirse por medio del movimiento molecular fortuito en los fluidos (movimiento individual de las moléculas), debido a una diferencia de concentraciones. La difusión molecular puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.
- b. Convectiva: La masa puede transferirse debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento. El flujo turbulento resulta del movimiento de grandes grupos de moléculas y es influenciado por las características dinámicas del flujo.

Usualmente, ambos mecanismos actúan simultáneamente. Sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar solo a dicho mecanismo. La transferencia de masa en sólidos porosos, líquidos y gases sigue el mismo principio, descrito por la ley de Fick.

El movimiento de un fluido se estudia en la disciplina de dinámica de fluidos. En la figura 7 se representa una fuerza F que actúa sobre una superficie; esta fuerza se representa en sus dos componentes: una fuerza normal (perpendicular a la superficie) y una fuerza tangencial o cortante (paralela a la superficie).

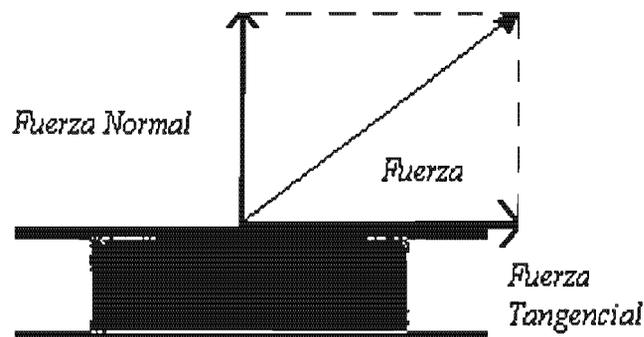


Figura 7. Representación esquemática de las componentes normal y tangencial de una fuerza.

Si un cuerpo se somete a una fuerza cortante (figura 7), se comportará de formas diferentes: Si se trata de un sólido se deformará hasta cierto límite, reordenando su estructura atómica. Cuando se retira la fuerza el sólido puede regresar a su estado original (material elástico) o bien puede deformarse de manera permanente (material plástico). Por otro lado, si el cuerpo bajo la acción de esta fuerza cortante, por muy pequeña que sea, se deforma sin límite, se dice que el cuerpo fluye, ¡Un fluido es un material que fluye!³³

Una imagen útil es la de que un fluido está constituido por un número infinito de capas. La resistencia al movimiento entre capas adyacentes se atribuye a la *viscosidad del fluido*. Cuando un fluido está en movimiento existe una fuerza que se opone al movimiento. Esta fuerza es la causante de que el flujo cese cuando se retira la fuerza que lo originó. Las fuerzas que originan el movimiento (fuerzas cortantes) son paralelas a la superficie sobre la que actúan, por lo que es lógico pensar que las fuerzas de resistencia también son paralelas a la superficie, pero de dirección opuesta a las cortantes. Una característica de la viscosidad es que su magnitud, además de las condiciones externas que afectan al fluido, depende del fluido mismo.

La experiencia indica que la viscosidad provoca que velocidad entre las capas del fluido varíe a medida que se aleja de una superficie. A esta variación de velocidades se le llama “*Perfil de Velocidades*”, figura 8.

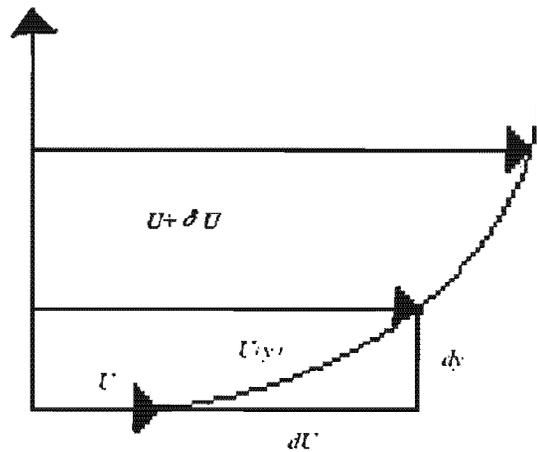


Figura 8. Perfil de Velocidades.

El gradiente de velocidad³⁵ se define, considerando sólo el movimiento unidireccional (y), como:

$$\frac{dU}{dy} \quad (44)$$

Si la fuerza F actúa sobre una área de contacto, A , entonces el esfuerzo se define como:

$$\tau = \frac{F}{A} = \zeta \quad (45)$$

Como la fuerza es de corte ζ , este define como el esfuerzo de corte, y el esfuerzo de corte que se presenta en la placa estática (que puede ser la pared del contenedor del fluido), es decir cuando $y = 0$, se conoce como el “esfuerzo de corte en la pared” (wall shear stress en inglés) y se denota como ζ_w

De acuerdo con Newton quien postuló que para el movimiento rectilíneo entre dos capas de fluido adyacentes, el esfuerzo de corte está descrito por la siguiente relación:

$$\frac{F}{A} = \tau \alpha \frac{dU}{dy} \quad (46)$$

$$\tau = \mu \frac{dU}{dy} \quad (47)$$

La constante de proporcionalidad μ se denomina el coeficiente de viscosidad ó simplemente la viscosidad del fluido, dado que Newton postuló esta relación, a esta ley se le conoce como la *Ley de Newton de la viscosidad*³⁶⁻³⁸. 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, pastas no se rigen por esta ley, por lo que 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.

2.4.1. FLUJO LAMINAR Y TURBULENTO

Desde que se comenzaron a estudiar los fluidos, se presentó la idea de que el flujo de un fluido se presenta en dos tipos diferentes. 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, y a estas velocidades las partículas del fluido se mueven completamente como líneas rectas, por lo que movimiento del fluido se considera en forma de capas o en láminas paralelas al origen de referencia, como se muestra en la figura 9.



Figura 9. Representación esquemática del flujo laminar.

El segundo tipo de flujo es el conocido como “flujo turbulento”. En éste las partículas no tienen una trayectoria definida, dejan de ser rectas y presentan un gran desorden, figura 12. Se dice entonces que ocurre un mezclado completo del fluido. 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 10.

Debido al movimiento caótico que presenta el flujo turbulento no es posible hacer un análisis matemático de su comportamiento, por lo que se ha recurrido a datos experimentales, técnicas y aproximaciones empíricas para flujos laminares.

Una característica de los flujos turbulentos es la existencia de elementos en los que el flujo se mueve muy rápido y de forma aleatoria. Estos elementos son conocidos como remolinos o “eddies”. En la figura 10 se aprecian estos elementos, pudiéndose observar 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 viscosa³⁵. 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 10. Representación esquemática del flujo turbulento.

2.4.2. DEFINICIÓN DE LAS ECUACIONES DE NAVIER-STOKES.

Para conocer el perfil de velocidades, es necesario resolver las ecuaciones que representan al transporte de momentum dentro del fluido. Estas se pueden obtener considerando las fuerzas que actúan sobre un pequeño elemento del material, incluyendo los esfuerzos cortantes generados por el movimiento del fluido. Cuando se trata de un fluido incompresible y newtoniano, las ecuaciones resultantes son llamadas de Navier-Stokes³⁷:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v = -[\nabla \cdot \rho v v] - \nabla P - [\nabla \cdot \tau] + \rho g \quad (48)$$

Acumulación = transporte Convectivo fuerzas de área transporte difusivo fuerzas de volumen

2.4.3. CRITERIO PARA DETERMINAR EL TIPO DE FLUJO

Se sabe que el cambio de flujo laminar a flujo turbulento depende de la velocidad con la que el fluido se está moviendo. Reynolds³³ desarrolló un criterio para poder determinar si el flujo es laminar o turbulento. De manera física, el número de Reynolds representa el cociente de las fuerzas inerciales entre las fuerzas viscosas:

$$Re = \frac{ul}{\nu} \quad (49)$$

La ecuación (49) se conoce como el Número de Reynolds (Re). En muchas aplicaciones se han normalizado la longitud y la velocidad; para el flujo dentro de un tubo de sección circular, la longitud representativa es el diámetro y la velocidad representativa es la velocidad promedio³³.

En el flujo turbulento, la velocidad en un punto cambia con el tiempo, pero si el flujo es permanente (flujo en el que los parámetros que presenta, en un punto cualquiera, no cambian con el tiempo) el promedio de la velocidad en un punto, tomado a través del tiempo, es constante.

A este tipo de relaciones numéricas también se les conoce como números adimensionales, los cuales pueden representar ciertas características de un fluido. Los más comunes usados en estudios de corrosión son el número de Reynolds (Re), el número de Schmidt (Sc) y el número de Sherwood (Sh).

El número de Schmidt (Sc) está definido por la siguiente ecuación.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (50)$$

El número de Sherwood (Sh) está definido como una función del número de Reynolds, el número de Schmidt y la geometría del sistema bajo estudio.

$$Sh = f(Re, Sc, geometría) \quad (51)$$

Por ejemplo, si se toma la coordenada z en un tubo, la ecuación queda de la siguiente forma:

$$Sh_z = \frac{3}{2\pi} Re_z^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

El número de Reynolds (Re) también sirve como criterio para definir el tipo de flujo (en tubos), para aplicaciones de ingeniería el valor del número de Re al cual ocurre una transición de flujo tipo laminar a flujo turbulento es de aproximadamente 2100^{37} .

2.4.4. CAPA LIMITE HIDRODINÁMICA

Cualquiera que sea el tipo de flujo presente, se ha encontrado que en los límites sólidos, como en las paredes de un tubo, los efectos de la viscosidad son muy altos, es decir los fluidos no se deslizan en los límites sólidos. Por lo que se puede pensar que la velocidad en el límite 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 conoce como *capa límite* (δ). Dentro de la capa límite los fenómenos por viscosidad aumentan y pueden ser despreciables, figura 11.

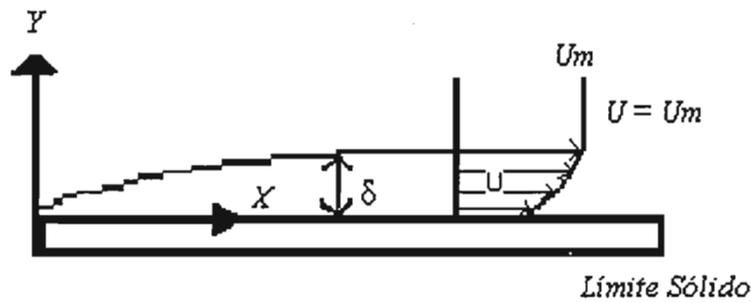


Figura 11. Representación esquemática de la capa límite.

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

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

El tipo de flujo que se encuentra en la capa límite puede ser laminar o turbulento, dependiendo esto del número 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 límite sólido³⁴. Por lo que existe una capa de fluido, cercana al límite sólido, que presenta un comportamiento laminar. A esta capa se la conoce como subcapa laminar, y aún cuando la capa límite sea completamente turbulenta, existirá la presencia de la subcapa laminar. Esta 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.

En la figura 12 se muestran las distintas zonas o etapas que se desarrollan en un flujo. El análisis se hace en un flujo que corre a lo largo de una placa lisa, donde la superficie sólida es paralela a la dirección del flujo. Suponiendo un fluido con velocidad U_i que se aproxima a la placa, al hacer contacto con la superficie es retardado y comienza la formación de la capa límite. Se considera que el fluido se comporta como laminar en la primera parte de la capa límite. Al irse retardando el espesor de la capa límite aumenta y el movimiento del flujo se altera en forma de turbulencia.

La zona donde ocurre este cambio se llama región de transición. Adelante de la región de transición la capa límite se comporta de manera turbulenta, el comportamiento cerca de la superficie del límite sólido desaparece y se forma la subcapa laminar.

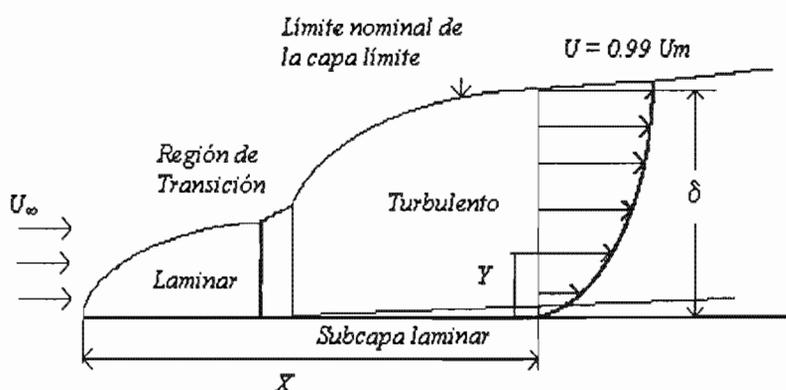


Figura 12. Zonas en un flujo.

Es complicado conocer el espesor de la capa límite, ya que en muchas ocasiones la frontera entre la capa límite y la corriente principal de flujo no está bien definida, por tal razón se considera que el espesor de la capa límite está 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.

2.5 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

En muchos de los procesos en los cuales se presenta corrosión se tiene presente el movimiento entre el material que se corroe y el ambiente que lo rodea. Por ejemplo, el fluido que se mueve dentro de un tubo es el medio corrosivo para el acero del que está construido el tubo. La necesidad de minimizar costos en el manejo de fluidos demanda altas velocidades de flujo. Desafortunadamente esto lleva a aumentar el riesgo de corrosión en los equipos. Algunas de las áreas en que se 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 sistemas se puede obtener información acerca de⁴¹:

- La velocidad de corrosión y la forma en que se da esta.
- Criterios de diagnóstico
- Mecanismos por efecto de flujo
- Características hidrodinámicas y parámetros como:
 - La velocidad de transporte de masa, grado de turbulencia, esfuerzos de corte, etc.

2.5.1 RELACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA EN SISTEMAS CON FLUIDOS

Los estudios electroquímicos que involucran transferencia de masa están ampliamente relacionados con las mediciones de densidad de corriente límite⁴²⁻⁴⁴, lo cual es de gran ayuda para relacionar las especies que fluyen hacia o desde la superficie del electrodo.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las velocidades de flujo bajas se considera al flujo como laminar y a velocidades altas el flujo es turbulento. Uno de los parámetros que indica el tipo de flujo presente es el número de Reynolds (Re). Con éste se puede observar que la transición del flujo en un rango de velocidades depende de: la geometría del sistema, la viscosidad y la rugosidad de la superficie. Otros parámetros (números adimensionales) que ayudan en el estudio de la corrosión en ambientes con fluidos son: el número de Schmidt (Sc) y el número de Sherwood (Sh), los cuales se definen como^{41,45}:

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (53)$$

En la que D es el coeficiente de difusión. Sc es un número adimensional asociado con las propiedades de transporte de masa del fluido.

$$Sh = \frac{kl}{D} \quad (54)$$

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

De acuerdo a las ecuaciones 21 y 22 antes descritas y el Sh para una especie que se transporta se tiene:

$$k_A = \frac{i_{lim}}{nFC_A^{ss}} \quad (55)$$

Por lo que el Sherwood puede ser escrito en términos de la corriente límite, como:

$$Sh_A = \frac{i_{lim}}{nFD_A C_A^{ss}} \quad (56)$$

La ecuación 56 se puede representar como una relación de números adimensionales de la forma:

$$Sh = cte Re^x Sc^y \quad (57)$$

En la ecuación se muestra la relación directa entre los números adimensionales, con las constantes c, x, y que se pueden determinar experimentalmente y dependen, en gran medida, de cada sistema hidrodinámico estudiado^{46,47}. Por ejemplo: Berger y Hau⁴³ propusieron una expresión entre el Sh, Re y Sc para la región turbulenta en tubos lisos con un Re comprendido entre 8×10^3 y 2×10^5 , y un Sc entre 1000 y 6000 de la siguiente manera:

$$Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.3} \quad (58)$$

Chilton-Colborn⁴⁹, mostraron que el exponente del número de Reynolds es de 0.80. Shemilt⁵⁰ y colaboradores mencionan que el exponente de el Reynolds en tubos es menor a 0.86, en caso de que un óxido en la superficie influye en el transporte de masa.

Hara y colaboradores⁴⁴ mostraron que el exponente del Re es de 0.83 para aceros al carbón e inoxidables en ambientes húmedos saturados con CO₂. Estos autores utilizaron para su análisis un sistema del tipo “Flow loop”.

También la ecuación 56 ha sido utilizada para caracterizar sistemas de flujo usados en laboratorio. Esta expresión ha generado excelentes correlaciones numéricas para entender los fenómenos de corrosión, primordialmente en condiciones de flujo turbulento^{40,51-55}. Como la corriente límite puede ser determinada por un método electroquímico (curva de polarización), la ecuación 55 y/o 56 representa la forma en que el proceso de corrosión y la teoría de flujos se relacionan²¹.

2.5.2 SISTEMAS HIDRODINAMICOS DE LABORATORIO

A través de los años se han implementado diferentes equipos para estudiar 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}. Algunos de los equipos son mostrados en la figura 13.

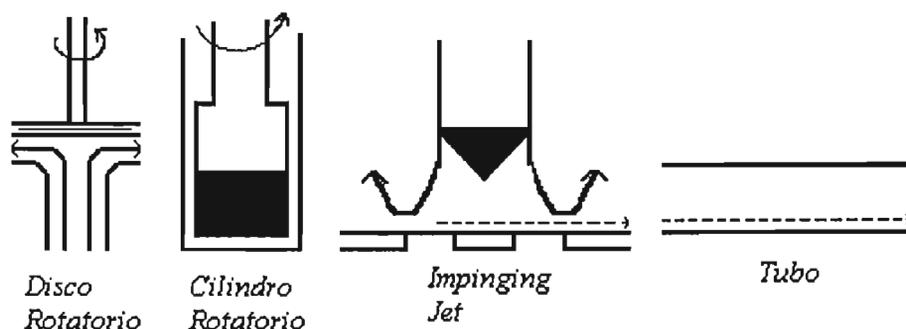


Figura 13. Equipos para estudiar el efecto del flujo.

Los electrodos que rotan han tomado gran popularidad ya que son una herramienta experimental excelente para el estudio de los procesos de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento⁵⁸. Dos de los más utilizados, dentro de los electrodos que rotan, son 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 100-5000 RPM. Es primordialmente utilizado cuando se necesita saber 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 definidas⁵⁹.

2.5.3 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El electrodo de cilindro rotatorio tiene la ventaja de que el régimen de flujo que genera es turbulento y éste a su vez ofrece excelente información sobre el transporte de masa de especies que se encuentran en el sistema, ya que tiene la característica de una distribución de corriente y perfil de velocidades en la dirección axial, que definen claramente las condiciones hidrodinámicas del sistema⁶⁰⁻⁶², por lo que el ECR ha sido ampliamente utilizado como modelo para estudiar la corrosión en condiciones de flujo donde la transferencia de masa afecta la velocidad de corrosión⁵⁴.

En los últimos 15 años⁴², el ECR ha sido utilizado en varios campos y ha estado presente en más 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.

En el ECR la transición entre el flujo laminar y turbulento ocurre a bajas velocidades de rotación. Esta transición se da aproximadamente a valores de número de Reynolds de 200^{46,48,61}. Este valor de Re es equivalente a una velocidad periférica, del cilindro que rota, de 0.02m/s cuando el diámetro del cilindro es de 0.01m y está inmerso en un fluido con viscosidad cinemática igual a $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (el agua presenta estas condiciones de flujo).

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

Gabe⁶¹ realizó un excelente trabajo en la descripción del cilindro rotatorio. En su trabajo cita la construcción del ECR y justifica, al igual que otros autores^{63,64}, ampliamente la utilización del ECR en procesos de corrosión de metales bajo la influencia de flujo dinámico. Para definir el comportamiento de flujos se ha utilizado al número de Re y éste a su vez involucra aspectos geométricos del sistema. No es de extrañarse pues que uno de los criterios para darle validez, como herramienta de prueba, al ECR sea la geometría que presenta, esto es: para considerar que un equipo simulará las condiciones de un sistema real, Silverman⁶³ asumió que el efecto del flujo, que presenta un modelo simulado, en la velocidad de corrosión, es igual al que presenta el flujo en una situación real, por ejemplo en una tubería⁶².

El siguiente enunciado 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 el uso de una geometría, para determinar como, el flujo de fluido afecta la velocidad de corrosión en otra geometría, esta basado en: "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."

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 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 los resultados del ECR y tubo recto.

Esto sirve para que el entendimiento del mecanismo de corrosión presente en un sistema permita la comparación y extrapolación de datos a otro sistema.

2.5.4 RELACIONES DE TRANSPORTE DE MASA EN EL ECR

En los primeros estudios para observar el efecto del fluido sobre la transferencia de masa no contemplaban la geometría del sistema, por lo que las conclusiones a las que llegaban eran de tipo cualitativo y en muchas ocasiones eran casos muy particulares. Entonces, de forma general, se puede decir que los primeros estudios no consideraban el efecto de parámetros tales como: 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 colaboradores⁶⁵ presentaron un trabajo que trataba de subsanar las carencias de trabajos anteriores. Eisenberg y colaboradores establecieron 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 transferencia y la polarización por concentración, (corriente límite) en sistemas electroquímicos. Determinaron la relación entre la densidad de corriente límite (i_{lim}) de una especie en la solución y la velocidad de rotación del ECR (U_{ECR}):

$$i_{lim} = 0.0791 n F C_A^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_A^{0.644} U_{ECR}^{0.7} \quad (59)$$

donde:

n = Numero de electrones involucrados en la reacción electroquímica

F = Constante de Faraday

C_A^{ss} = Concentración de la especie A involucrada en la reacción electroquímica en el seno de la solución

ν = Viscosidad cinemática del medio (electrolito)

D = Coeficiente de Difusión de la especie A

U_{ECR} = Velocidad de rotación del ECR

Esta ecuación también puede ser escrita como:

$$i_{\text{lim}} = A U_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (60)$$

donde:

$$A = 0.0791 \ln FC_A^{ss} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_A^{0.644} \quad (61)$$

Si se considera que la longitud característica L_c , es usada en los números adimensionales Re y Sc , y es igual al diámetro del Cilindro Rotatorio d_{ECR} , entonces la ecuación puede ser expresada de la forma:

$$Sh_{\text{ECR}} = 0.0791 Re_{\text{ECR}}^{0.7} Sc_A^{0.356} \quad (62)$$

Una modificación a la ecuación anterior 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.

$$\frac{f}{2} = \frac{\tau_m}{\rho u^2} \quad (63)$$

Por lo que la ecuación anterior en términos del factor de fricción y esfuerzo de corte quedaría como:

$$Sh = \frac{f}{2} Re_{\text{ECR}} Sc^{0.356} \quad (64)$$

2.6. ACEROS GRADO API X52 Y X60.

En la industria petrolera se emplean los aceros de la serie API-XL como son el X52 y el X60 por las características y propiedades que presentan para el transporte de hidrocarburos (tabla 1), están microaleados con niobio y vanadio por lo que tienen alta resistencia mecánica y son adecuados para la fabricación de tubería de conducción con costura para servicio de conducción de hidrocarburos con gas amargo y sus derivados como el gas natural, figura 14.

De acuerdo a la norma ASTM E-112¹²⁷ se define que el tamaño de grano fino debe ser No. 10 o más fino para proporcionar las propiedades mecánicas que requieren estos aceros; tienen buena soldabilidad por su bajo carbono equivalente.

En la mayoría de los aceros para la fabricación de tubería se establece un convenio entre fabricante del acero y el fabricante del tubo, ya que el acero al transformarse en tubo se incrementan o disminuyen sus propiedades mecánicas dependiendo de los siguientes factores dependientes entre sí¹²⁶:

- Espesor.
- Diámetro de tubería.
- Adición y cantidad de microaleantes (proceso establecido por el fabricante de la tubería, por tal razón los valores de la prueba de tensión son meramente de base).
- Prueba de impacto.
- Prueba HIC (basada en la norma NACE TM0284 y en el convenio con el cliente se toma una muestra de 2 rollos por colada, a cada muestra se le hacen 3 cortes longitudinales los cuales se someten a una solución salina durante 96 horas, con un purgado de H₂S y con un PH entre 4.8 y 5.4).

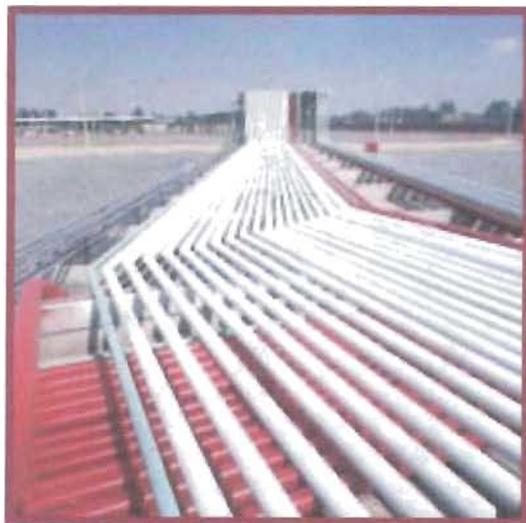


Figura 14. Ductos en que se transportan hidrocarburos.

Grado de Acero	Composición Química (% en peso)										
	C Máx.	Mn Máx.	P Máx.	S Máx.	Si	Cu Mín.	Cb Máx.	V Máx.	Ni	Cr	Ti
API X52	0.10	1.05	0.025	0.005	0.35	0.20	0.050	0.060	0.20	---	---
API X60	0.10	1.10	0.020	0.005	0.35	0.20	0.050	0.060	0.20	---	---

Espesor		Requerimientos Físicos					
Pulg.	mm	Límite de Fluencia		Resistencia a la Tensión		Elongación % Mín.	
		KSI	MPA	KSI	MPA	EN 8"	EN 2"
0.187 - 0.875	4.75 - 22.2	52 - 68	358 - 469	66 - 80	455 - 552	N/A	35
0.090 - 0.500	2.29 - 12.7	60	415	75	517	N/A	32 (6)

Tabla 1. Composición química y propiedades mecánicas de los aceros API X52 y X60.

2.7 CORROSION DE ACEROS POR CO₂

En la industria del petróleo y producción de gas las principales sustancias corrosivas son el CO₂ y el H₂S. Cuando el CO₂ está presente en un proceso, a éste se le conoce como "proceso de corrosión en medio dulce"⁶⁶. 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 petróleo⁶⁷⁻⁷¹. Con esto, los costos por el daño causado son muy elevados y lleva a las compañías a encarecer sus productos. Por lo que se han implementado equipos de investigación para estudiar los fenómenos que están involucrados en la corrosión de materiales expuestos a medios con altos contenidos de CO₂.

Una de las conclusiones a las que se ha llegado en casi todas las investigaciones es la siguiente: el CO₂ en contacto con el agua forma un ácido muy corrosivo^{66,67,72,73}, H₂CO₃ siendo éste el causante de la corrosión en el material en general no se tiene una conclusión concreta de cual es el mecanismo que está directamente relacionado con el proceso. Esta dificultad de tener una idea clara de los mecanismos presentes está relacionada con la gran cantidad de factores que afectan al proceso. En general estos factores pueden ser de tipo ambiental, así como los propiamente metalúrgicos del material utilizado⁶⁷.

Algunos de los factores que afectan la corrosión por CO₂ son:

- PH.
- Temperatura.
- Presión parcial del CO_2 .
- Contenido de oxígeno.
- Contenido de iones Fe^{2+} o Fe^{3+} .
- Ácido Sulhídrico.
- Composición de la solución.
- Tratamiento térmico del material.
- Composición del material.

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 estudio), el principal producto de corrosión formado es el FeCO_3 , pero su grado de formación y protección depende de las variables involucradas, principalmente pH y temperatura. También existe la formación de otros productos de corrosión. En el diagrama de pH-potencial (figura 15), se puede observar lo antes mencionado.

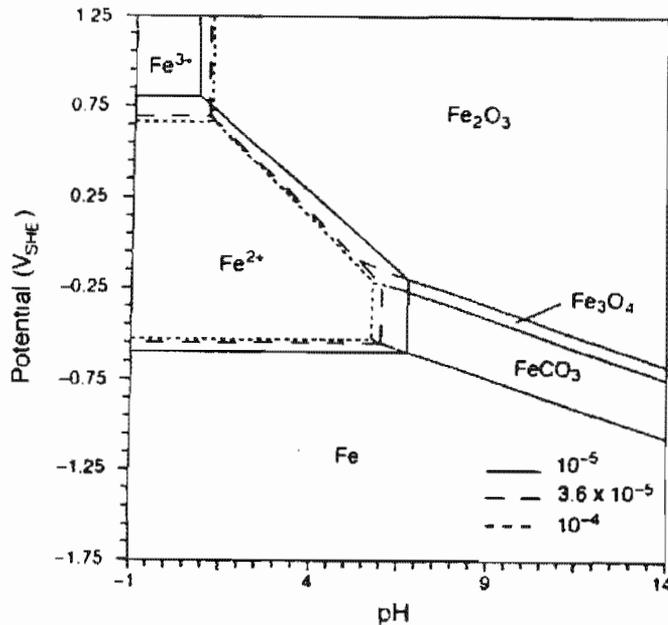


Figura 15. Diagrama de pH-potencial del sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ ¹¹.

El diagrama muestra el dominio de estabilidad del hierro metálico, así como las zonas de corrosión y de pasivación (formación de películas pasivantes). La zona de corrosión está dada por la estabilidad de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , la zona de pasivación está dada por la formación del FeCO_3 y los óxidos de hierro, como el Fe_2O_3 y el Fe_3O_4 (aunque tanto el FeCO_3 y los óxidos no son necesariamente películas protectoras para el Fe).

2.7.1 QUÍMICA DEL CO₂ EN AGUA

Para poder entender, con mas claridad, los fenómenos de corrosión del hierro en medios saturados con CO₂, se recurre a la química que se presenta en los sistemas CO₂-H₂O, ya que con esto se sabe que especies se encuentran presentes en la solución.

Cuando el CO₂ gaseoso entra en contacto con el agua se tiene la siguiente reacción:



La constante de disolución asociada con la reacción anterior obedece la ley de Henry

$$K_{dis} = \frac{[CO_{2(aq)}]}{P_{CO_2}} \quad (65)$$

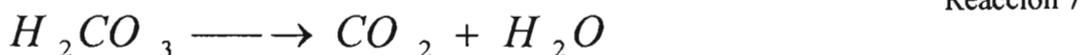
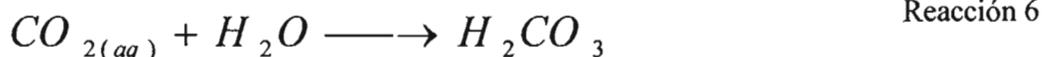
donde:

K_{dis} = Constante de disociación de la Reacción 1.

$[CO_2] (aq)$ = Concentración de bióxido de carbono disuelto.

PCO_2 = Presión parcial del CO₂ gaseoso.

Una vez que el CO₂ se encuentra disuelto en la solución se generan los siguientes equilibrios: (la hidratación de dióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico)



Con la siguiente constante de equilibrio:

$$K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{aq} [H_2O]} \quad (66)$$

Esta K_{hid} también puede ser dada en función de la constantes de velocidad de reacción de las Reacciones 6 y 7, tiene un valor aproximado de 2.58×10^{-3} y no depende de la temperatura²¹

$$K_{hid} = \frac{k_2}{k_3} \quad (67)$$

donde:

$[H_2CO_3]$ = Concentración de Ácido Carbónico en la solución.

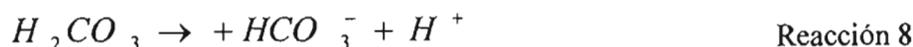
$[H_2O]$ = Concentración de H₂O en la solución, la cual se considera igual a 1.

k_2 = Constante de velocidad de la Reacción 6.

k_3 = Constante de velocidad de la Reacción 7.

Debido a que el valor de esta constante es muy pequeño, se puede considerar como un proceso lento y por lo tanto la etapa determinante de velocidad para las reacciones subsecuentes.

Disociación y recombinación del ácido carbónico



Con la siguiente constante de equilibrio:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (68)$$

La constante K_1 también puede ser dada en función de la constantes de velocidad de reacción de las reacciones 8 y 9:

$$K_1 = \frac{k_4}{k_5} \quad (69)$$

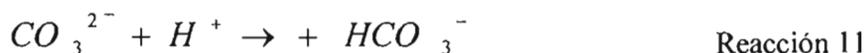
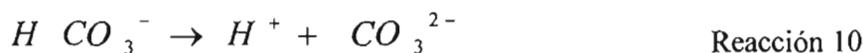
donde:

$[HCO_3^-]$ = Concentración de ión bicarbonato en la solución.

K_4 = Constante de velocidad de la reacción 8.

K_5 = Constante de velocidad de la reacción 9.

La disociación del ión bicarbonato puede producir ión carbonato:



Con la siguiente constante de equilibrio:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (70)$$

La constante K_2 también puede ser dada en función de la constantes de velocidad de reacción de las reacciones 10 y 11:

$$K_2 = \frac{k_6}{k_7} \quad (71)$$

donde:

$[CO_3^{2-}]$ = Concentración de ión carbonato en la solución.

K_6 = Constante de velocidad de la reacción 10.

K_7 = Constante de velocidad de la reacción 11.

Los equilibrios que se presentan no son necesariamente los únicos que se encuentran en equilibrio dentro del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, pero si son los más predominantes y los que se utilizan generalmente en las investigaciones, aunque en otros estudios⁶⁸ se presenta la existencia de otras especies.

Como se puede observar de la figura 16 y las reacciones 1 – 7, tanto el CO_2 como el H_2CO_3 son independientes del pH y los iones bicarbonato y carbonato sí dependen del pH.

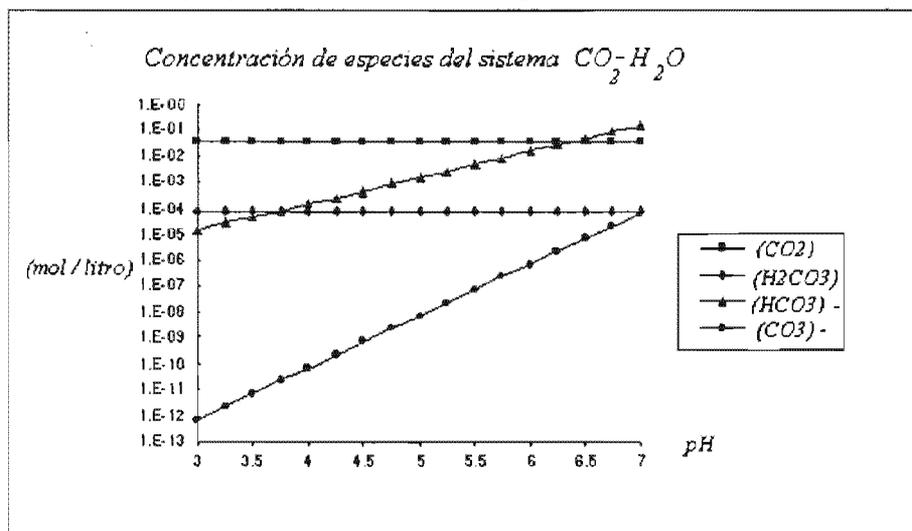


Figura 16. Concentración de especies en el sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 atmósfera de presión, en función del pH. (La concentración se presenta en mol/ litro)

Otra forma de presentar la distribución de especies es la presentada en la figura 17. En esta figura se observan las regiones de pH importantes, es decir, en que valores de pH las especies son dominantes una sobre otra.

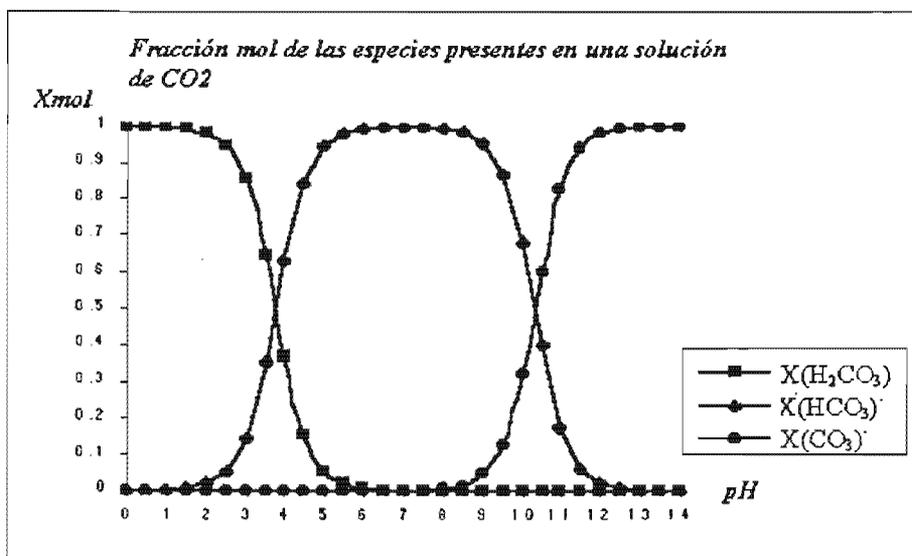


Figura 17 Predominio de especies en función del pH.

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, de un valor de 12 en adelante, la especie predominante es el ión carbonato.

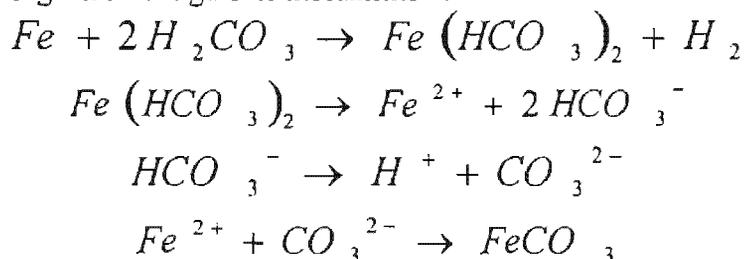
Las gráficas contenidas en las figuras 16 y 17, las cuales muestran la distribución de especies contenidas en soluciones de CO₂, se ven modificadas por la temperatura²¹.

2.7.2 MECANISMOS DE CORROSION DE ACEROS EN SOLUCIONES CON CO₂

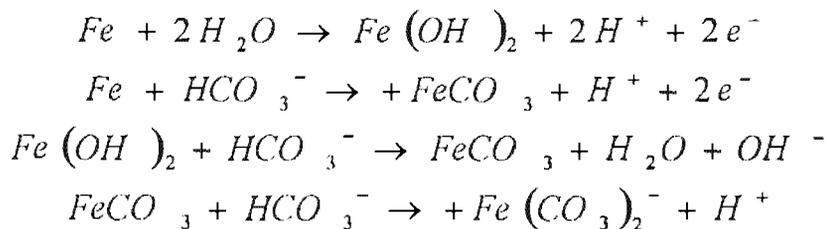
Durante los últimos años se han encontrado distintas teorías para tratar de explicar el proceso de corrosión de aceros en soluciones que contienen CO₂. A continuación se presentan algunos de los trabajos más importantes que se han realizado con este propósito.

De Waard y Milliams⁷⁴ estudiaron los mecanismos de corrosión de aceros en medios que contienen dióxido de carbono bajo diferentes condiciones de pH, temperatura y presión. Los mismos mecanismos también han sido estudiados por Videm⁷⁵, Dugstad, Ikeda⁷¹, De Waard y Lotz⁷⁹.

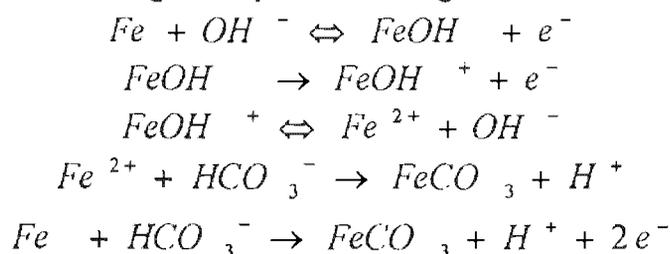
Rogers y Rowe sugirieron el siguiente mecanismo⁷⁸:



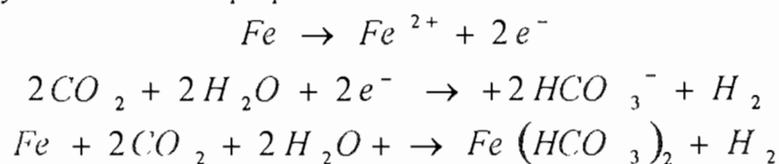
Davies y Burstein⁷⁹ propusieron el siguiente esquema de reacción para la disolución de hierro en soluciones de bicarbonato:



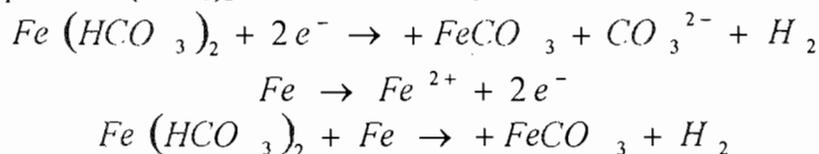
Ogundale y While⁸⁰, de forma general, plantearon el siguiente mecanismo:



En 1989, Xia y colaboradores⁸¹ propusieron:



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

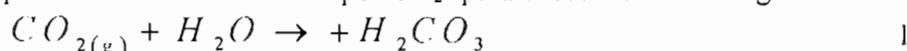


Estos mecanismos tratan de analizar el comportamiento de los aceros en soluciones acuosas que contienen CO_2 disuelto para dar una posible explicación del comportamiento de éstos en estas condiciones. Una forma más específica de plantear los mecanismos de corrosión de aceros por CO_2 es hacerlo de manera individual, es decir estudiar de forma independiente la cinética catódica y la anódica del proceso de corrosión, ya que esto ha sido la base para los estudios antes descritos.

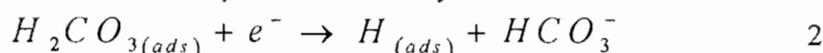
2.7.2.1 CINÉTICA CATÓDICA

Existen varios trabajos que se han realizado para poder entender la cinética catódica de corrosión para aceros inmersos en solución con CO_2 .

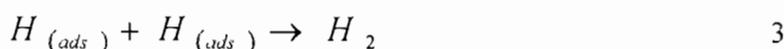
En 1975 de Waard y Milliams⁷⁴ propusieron el siguiente mecanismo para la cinética catódica para la corrosión de aceros por CO_2 para el cual se tiene la siguiente reacción:



El H_2CO_3 es adsorbido en la superficie del metal y se reduce a iones bicarbonato:



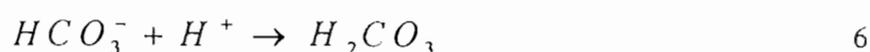
De acuerdo a esta reacción, los autores determinaron que ésta era la etapa determinante de la velocidad de la reacción, debido a que en este momento el H producido queda adsorbido en la superficie del metal, por lo que en la superficie del acero se llevará a cabo la siguiente reacción:

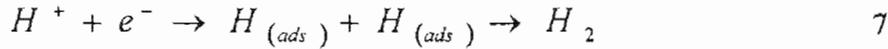


y el HCO_3^{-} difunde hacia el seno de la solución, llevándose a cabo la siguiente reacción:



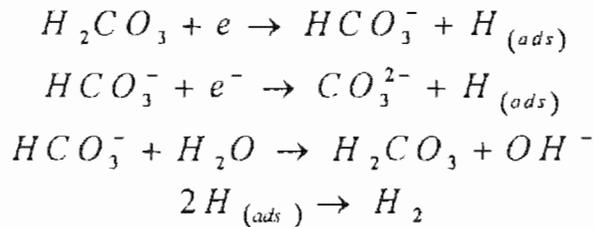
De 2 y 4 se tiene:





En distintos artículos en la literatura y como lo mencionan Mishra y colaboradores¹¹, han revisado el mecanismo propuesto por de Waard y han llegado a la conclusión que la reducción del ión hidrógeno esta acompañada por la reducción del H_2CO_3 o el ión bicarbonato.

En otro trabajo más reciente realizado por Wieckowsky col⁸², se estudió la conducta del hierro en electrolitos neutros de 0.25 M de NaCl saturados con CO_2 y se propuso la siguiente reacción de reducción:



Los trabajos antes mencionados han aportado grandes avances al estudio de la cinética catódica de corrosión de aceros por CO_2 , pero la mayoría de éstos fueron llevados a cabo en condiciones estáticas y no consideraron los efectos de la velocidad de flujo del sistema.

Uno de los primeros trabajos que sí consideró los efectos del flujo en la cinética catódica de aceros por CO_2 y que ha servido de base para los demás es el realizado por Schmitt y Rothman⁸³ 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 (EDR). Schmitt y Rothman propusieron que la i_{lim} presente en el sistema no solo dependía de la difusión de especies químicas, sino que también se veía influida por una reacción química, de acuerdo a lo siguiente:

$$i_{lim} = i_{lim dif} + i_{lim Reacción} \quad (72)$$

donde:

$i_{lim dif}$ es la densidad de corriente limite asociada con la reducción de las especies que 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 corrientes necesarias para reducir varias especies. En el caso de CO_2 en H_2O pueden ser: CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , H_2O , O_2 .

$i_{lim Reacción}$ es la densidad de corriente relacionada con la reacción química. Este componente está regularmente asociado con la hidratación y reducción del H_2CO_3 que se adsorbe en la superficie del electrodo. Como este proceso es lento, se considera que la reacción está limitada por su carácter químico²¹.

El trabajo hecho por Schmidt y Rothman es una gran aportación, sólo que está limitado a flujo laminar⁸⁴. Las ideas que ellos aportaron fueron tomadas por varios autores para poder definir los términos dados en la ecuación 59.

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

En 1995, Mendoza Flores y Turgoose⁸⁴, encontraron que, en la expresión dada por la ecuación 59, el término i_{lim} está asociado con la difusión de H^+ y la reducción de moléculas de H_2CO_3 , pero desafortunadamente no pudieron definir a que correspondía el término de $i_{lim\ Reacción}$. Dichos autores utilizaron un sistema de electrodo de cilindro rotatorio, ECR, para aceros inmersos en soluciones con CO_2 .

Nesic y colaboradores⁸⁶, en 1995, encontraron que la reacción catódica que se lleva a cabo 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 término $i_{lim\ Reacción}$, está dado por la reacción de hidratación del CO_2 :



Utilizando la ecuación de Vetter^{21,87,88} definieron que:

$$i_{lim\ Reacción}(H_2CO_3) = FC_{H_2CO_3}^b \sqrt{D_{H_2CO_3} k_2} \quad (73)$$

donde:

F = Constante de Faraday.

$C_{H_2CO_3}^b$ = Concentración de H_2CO_3 en el seno de la solución.

$D_{H_2CO_3}$ = Coeficiente de Difusión para el ácido carbónico.

k_2 = Constante de rapidez de reacción dada en la ecuación 65 para la reacción 2.

Dentro de este trabajo también concluyeron que a pH de 4 y bajas velocidades de rotación, tanto la reducción de H^+ como de moléculas de H_2CO_3 presentan magnitudes similares. Más adelante mostraron que la ecuación de Vetter sólo es válida para soluciones sin movimiento y propusieron una expresión en la cual se relacionan los espesores de la capa de difusión y la capa de reacción química.

En 1997, Mendoza Flores²¹ estudió la cinética de corrosión de aceros inmersos en soluciones salinas saturadas de CO_2 con un sistema de cilindro rotatorio y bajo distintas condiciones de presión, temperatura y pH. Siguiendo las ideas de Schmidt y Rothman, concluyó que: la i_{lim} medida en condiciones de flujo turbulento y a un pH de saturación, contiene un componente dependiente del flujo y un componente independiente del flujo.

Demostó que el componente independiente del flujo está asociado con la rapidez de hidratación del CO_2 hacia el H_2CO_3 y además, éste, es función de la temperatura y presión parcial de la solución. La i_{lim} asociada con este componente está dado por la ecuación 78. Por otro lado, el componente dependiente del flujo está dado por la difusión asociada con la reducción del H^+ y la reducción de las moléculas de H_2CO_3 . La i_{lim} asociada con este componente está dada por:

$$i_{lim\ dif} = i_{lim\ H^+} + i_{lim\ H_2CO_3} \quad (74)$$

Y la corriente límite total del sistema está dada por:

$$i_{\text{lim}} = i_{\text{lim dif}} + i_{\text{lim reacción}} (H_2CO_3) \quad (75)$$

También encontró que el valor de la corriente límite es sensible a la temperatura, a la velocidad de rotación y muy sensible al valor del pH.

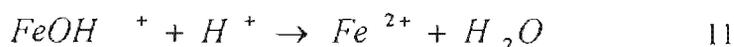
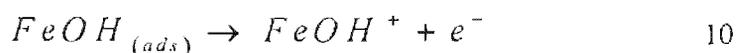
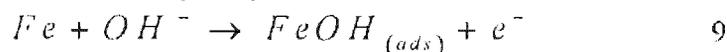
En 1998 Videm⁸⁹ estudió la cinética catódica para diez diferentes aceros inmersos en soluciones salinas con CO₂, en un rango de temperaturas de 25 a 70 °C. Encontró que el ión hidrógeno y el ácido carbónico participan en la reacción catódica, la cual no está controlada por procesos de activación, ya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

2.7.2.2 CINÉTICA ANÓDICA.

En el entendimiento de la cinética anódica del proceso de corrosión del acero en soluciones salinas saturadas de CO₂, 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-Bockris^{90,91} es frecuentemente referido para explicar la cinética anódica de corrosión del acero por CO₂ en la industria del petróleo.

Drazic-Bockris asumen que la disolución anódica del hierro tiene lugar en tres diferentes pasos, esto en solución con un pH bajo:



De acuerdo a este mecanismo, la reacción 11 es muy rápida y la reacción, 9, está en equilibrio a bajo pH. En la reacción 10 el Fe⁺ presente en el FeOH_{ads} pierde un electrón y se oxida pasando a Fe²⁺. Esta reacción es considerada como la etapa determinante de reacción. Para este mecanismo propuesto, los autores determinaron que la rapidez de disolución anódica a cualquier potencial es inversamente proporcional a la concentración de H⁺, lo cual lleva a una gran dependencia de la velocidad de corrosión con el pH. Además de lo anterior, los autores reportaron una pendiente anódica de 40 mV/década.

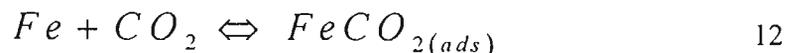
En 1975, de Waard y Milliams⁷⁴, en su intento por encontrar la relación entre la corriente de corrosión y el pH, encontraron que la disolución de Fe depende del pH de acuerdo al mecanismo propuesto por Bockris, Drazic y Despic^{85,86}, que es mejor conocido como el "*Mecanismo de Bockris*". De Waard 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 curvas realizadas. Estos autores discuten que la variación en los valores de las pendientes es probablemente causada por la existencia de otra reacción, pero no aclaran cual es ésta.

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. Ellos también determinaron una pendiente de 40 mV y encontraron que este valor permanece constante con la temperatura en un rango de 25^oC a 75^oC, apoyando con esto el mecanismo de Bockris.

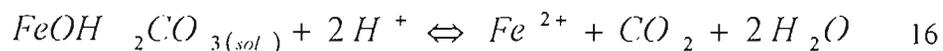
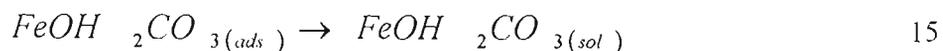
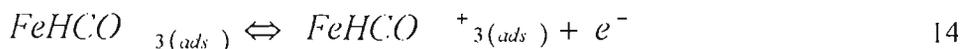
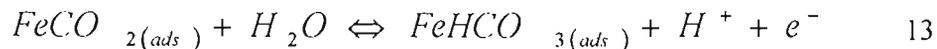
En 1996, Nesic, Thevenot y Drazic⁹² en su intento por aportar más información para el entendimiento sobre la reacción anódica en el mecanismo de corrosión de aceros en CO₂, utilizaron dos clases de mediciones electroquímicas: curvas potenciodinámicas y curvas galvanostáticas. Utilizaron sistemas con diferentes presiones de CO₂ (0-1 bar), variaron el valor de pH de 2-7, con temperatura de 22±1^oC y usaron un electrodo de cilindro rotatorio a 4000 rpm. Concluyeron lo siguiente: encontraron 2 principales mecanismos de disolución anódica de Fe en soluciones que contiene CO₂:

- 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.

Por 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 de H₂CO₃ y de CO₂ disuelto no dependen del pH y la concentración de CO₂ es alta, asumieron que el ligante formado es



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



En este mecanismo, la adsorción de CO₂ juega un papel similar, intermedio, al que tiene el OH⁻ en el mecanismo de Bockris, reacciones 9 a 11.

$$i_a = k [OH^-]^p P_{CO_2} \exp \left[\frac{2F\eta}{RT} \right] \quad (76)$$

donde:

k = Constante de reacción.

[OH]⁻ = Concentración de ión hidroxilo.

P_{CO₂} = Presión parcial de CO₂.

F = Constante de Faraday.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura absoluta.

H = Sobrepotencial.

En 1997 Mendoza Flores²¹ estudió la cinética anódica de aceros al carbón en soluciones saturadas de CO₂ y bajo condiciones de flujo turbulento. El 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/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 la cinética anódica que ocurre en la superficie del electrodo bajo condiciones de turbulencia, no depende del flujo. 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 en salmueras con CO₂ en un intervalo de temperaturas de 25 a 70 °C. Indicó que la disolución anódica puede transcurrir mediante 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/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 influido por el pH, pero si es 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/década. Videm indicó que este cambio de estado, y dados los cambios de corriente encontrados, está atribuido a fenómenos de adsorción en la superficie del metal.

En el año 2000, Videm⁹³ llevó a cabo experimentación en salmueras desoxigenadas con un 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 se influenciara 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 a cabo 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, siendo probable que la respuesta a la complicada cinética anódica se encuentre en los fenómenos de adsorción / desorción.

2.7.2.3 PELÍCULAS FORMADAS COMO PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los productos de corrosión formados en el acero pueden ser protectores o no protectores, dependiendo esto 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. Cabe mencionar que aún no se conocen 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.

Tomson y col.⁹⁴ en 1991, indicaron que la cinética de precipitación del carbonato ferroso es extremadamente sensible a la temperatura, ya que 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 intervalo comprendido entre 60°C y 150 °C, una película débilmente adherente causa picaduras profundas y altas velocidades de corrosión. A temperaturas por arriba de los 150 °C las películas adherentes formadas son muy fuertes.

Dugstad⁹⁵ en 1992, 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 Vuppu⁹⁶, realizados en 1994, se enfocaron a caracterizar las películas formadas en la superficie del metal, a varias condiciones de temperatura, presión, fracción de aceite /agua y condiciones de flujo. Encontró que a temperaturas menores de 60 °C los depósitos formados tuvieron espesor uniforme, pero presentan largas grietas. Indicó que los depósitos se tornan más cristalinos con el incremento de la temperatura y presión. Encontró, además, que en sistemas multifásicos aceite /sal /agua, en condiciones de flujo, no se forman escamas protectoras de carbonato de hierro, las cuales si se encontraron en cambio en composiciones de aceite /agua a temperaturas menores de 70 °C.

Al Sayed⁹⁷ en 1995, 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 en otras condiciones el producto no fue encontrado.

Heuer⁹⁸ mostró en 1996 que las picaduras descritas por Tomson, no solo dependen de la temperatura, también dependen del flujo y de la metalurgia del espécimen bajo corrosión.

2.7.2.4 MODELOS QUE INVOLUCRAN 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, se han implementado extensos programas de investigación para poder entender, de manera mas clara, todos los aspectos que están involucrados en este proceso. Una de las áreas mas importantes de estos programas es la simulación del proceso a través de modelos, físicos y matemáticos, que puedan ayudar al esclarecimiento de las, todavía, incógnitas presentes en los mecanismos de corrosión.

De Waard⁹⁹ inicio sus trabajos de modelación de corrosión por CO₂ en la década de los 70. Una de sus grandes aportaciones está dada por la siguiente ecuación, la cual predice la velocidad de corrosión de aceros por CO₂ con la temperatura y la presión:

$$\log (V_{corr}) = 5.8 - \frac{1710}{273 + T} + 0.67 \log (P_{CO_2}) \quad (77)$$

La ecuación 77 puede ser representada en el Nomograma de la velocidad de corrosión, el cual se muestra en la figura 18. Una particularidad que presenta esta ecuación es que está considerada para el caso mas severo de corrosión.

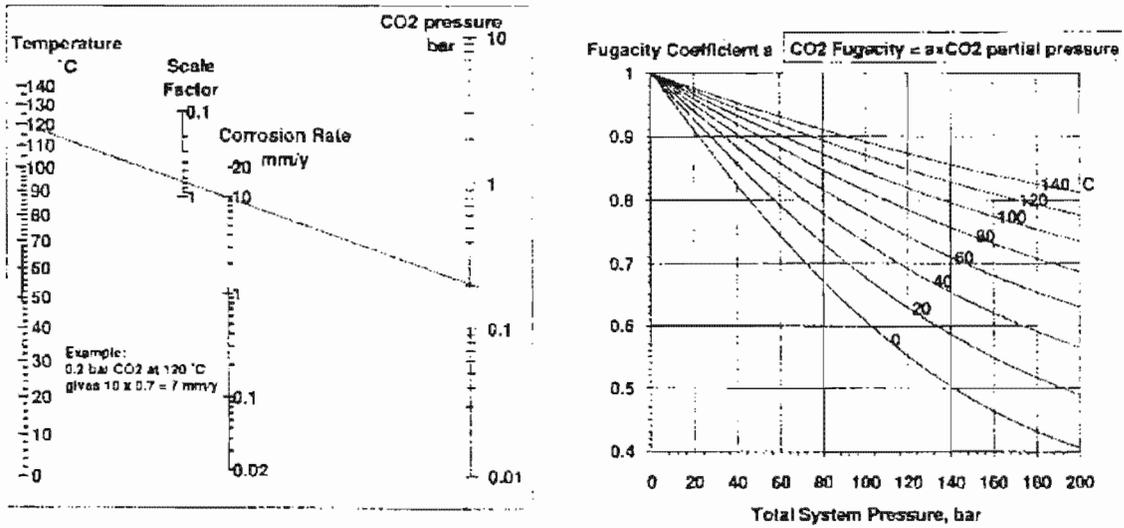


Figura 18 Nomograma de velocidad de corrosión⁹⁵.

En 1991, De Waard, Lotz y Milliams¹⁰⁰ publicaron un trabajo donde llevaron a cabo correcciones, en función de distintas variables, de la ecuación 57. Considerando el efecto de la presión, propusieron la siguiente ecuación:

$$\log V_{nom} = 5.8 - \frac{1710}{T} + 0.67 \log[f_{CO_2}] \quad (78)$$

donde :

f = es el coeficiente de fugacidad, análogo al coeficiente de actividad en soluciones. El coeficiente de actividad puede ser calculado resolviendo la ecuación de estado para la mezcla de CO₂ y gas natural. Esta corrección tiene la característica, de acuerdo a la figura 19, que para las condiciones de temperatura de 20 °C y presión de 1 bar, el valor del coeficiente de fugacidad es prácticamente 1, por lo que la ecuación 77 es igual a la ecuación 78.

Para el efecto de la temperatura, consideraron que dado que a temperaturas menores de 60 °C la película de productos de corrosión tiene una apariencia “como mancha” y es fácilmente removible con el flujo del liquido, y a altas temperaturas la textura de la película es diferente, es muy protectora y mas difícil de remover, la temperatura es un factor muy importante para la predicción de la velocidad de corrosión. Por lo que la ecuación 76 es corregida por un factor de escala de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\log Escala = \frac{2400}{T} - 0.61 \log[f_{CO_2}] - 6.7 \quad (79)$$

En 1995, De Waard, Lotz y Dugstad.¹⁰¹ presentaron un modelo que considera el efecto del flujo sobre la velocidad de corrosión de aceros por CO₂. Los autores consideran que este proceso es consecuencia de 2 diferentes procesos:

$$\frac{1}{V_{corr}} = \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_m} \quad (80)$$

donde:

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

V_m = Rapidez de transferencia de masa de las especies corrosivas.

Después de realizar una serie de experimentos llevados a cabo en sistemas “pipe loop” de tuberías y análisis estadístico, los autores determinaron la siguiente expresión semi-empírica para V_r :

$$\log(V_r) = 4.93 - \frac{1119}{T} + 0.58 \log(P_{CO_2}) - (pH_{act.} - pH_{CO_2}) \quad (81)$$

donde V_r esta dado en mm/año, la temperatura en °K y la presión parcial de CO₂ de un bar. El valor del pH de una solución de CO₂ en agua está dado de la siguiente forma:

$$pH_{CO_2} = 3.82 + 0.00384 T - 0.5 \log(P_{CO_2}) \quad (82)$$

de la cual la temperatura esta en °C. Del mismo análisis los autores determinaron la expresión para V_m :

$$V_m = 2.54 \frac{u^p}{d^{0.2}} P_{CO_2} \quad (83)$$

donde :

u = velocidad de flujo en la tubería.

d = diámetro de la tubería.

El trabajo que realizaron Nestic y colaboradores en 1996⁸⁹, estuvo enfocado hacia la realización de modelos de las reacciones electroquímicas que ocurren en soluciones ácidas con CO₂ disuelto, involucraron el efecto de la temperatura, presión de CO₂, concentración de O₂, tipo de acero y geometría del flujo. Los procesos de transporte fueron manejados de forma simplificada, asumiendo la difusión independiente de las especies y utilizando coeficientes de transferencia de masa establecidos. Las geometrías de interés fueron el cilindro rotatorio y el flujo en la tubería.

Las reacciones catódicas consideradas fueron:

- Reducción de H⁺.
- Reducción de H₂CO₃.
- Reducción directa de agua y reducción de oxígeno.

Sólo consideraron como reacción anódica la disolución de hierro.

Los datos generados por el modelo fueron utilizados para predecir la velocidad de corrosión, determinar el mecanismo que gobierna al proceso de corrosión (activación, difusión, reacción o un control mixto). Asimismo sirvieron para ayudar a entender y explicar los datos electroquímicos, tales como curvas potenciodinámicas y mediciones de R_p , obtener el valor teórico de B en la ecuación de Stern-Geary 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 Lotz¹⁰⁰.

Mishra y colaboradores en 1997¹¹, desarrollaron una ecuación en función del pH, presión parcial de CO_2 y temperatura, además que esta ecuación permite la inclusión de otras variables tales como, flujo, impurezas, inhibidores y microestructura del acero. Éstas últimas a través de la constante de reacción reportada.

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 las constantes de reacción teóricas reportadas para este proceso. Estos dos parámetros están en función de la temperatura, pH y presión del CO_2 gas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CR = Cte [H^+]^{1.33} [P_{\text{CO}_2}]^{0.67} \exp \left[\frac{-Q}{RT} \right] \quad (84)$$

En 1997, Kvarekvail¹⁰² consideró 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 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en el sistema, es perturbado por cambios en la concentración causados por la difusión de especies. El modelo simula las condiciones de la capa estacionaria cercana a la superficie, en la cual las reacciones de reducción del H^+ y el H_2CO_3 ocurren. Además el modelo estima las velocidades de corrosión y los perfiles de concentración en la capa de difusión durante la corrosión de acero por CO_2 . Este modelo está basado en los siguientes puntos:

- La reacción catódica esta controlada por el transporte del H^+ y el H_2CO_3
- El flujo de moléculas es causado exclusivamente por difusión (no se considera la contribución de la migración).
- La difusión sólo 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 CO_2
- La solución es diluida.

Rajappa y colaboradores desarrollaron en 1998¹⁰³ un modelo mecanístico para predecir la velocidad de corrosión en tuberías de acero bajo la acción del CO_2 . El modelo incorpora la química y termodinámica de la disolución de CO_2 , así como también, transferencia de masa en sistemas multifases, cinética electroquímica sobre la superficie del metal y la presencia de películas de corrosión.

Utilizaron para el trabajo las dos consideraciones siguientes: la transferencia de masa de los iones desde el fluido líquido hacia la superficie de la pared del metal y el espesor del producto de corrosión, para poder entender y generar información acerca de los mecanismos involucrados en la formación de las capas de carbonato.

Los autores tomaron como base el modelo mecanístico propuesto por Dayalan¹⁰⁰ y col. (1995), el cual sugiere los siguientes pasos:

- Formación de especies reactivas en el seno de la solución
- Transportación de reactivos del seno de la solución a la superficie del acero
- Reacciones electroquímicas en la superficie
- Transportación de productos de la superficie del metal hacia el seno de la solución

En el año 2001¹⁰⁶, Nesic y colaboradores presentaron un modelo, el cual tomó como base el modelo que Nesic y colaboradores presentaron en 1996⁸⁹. En este nuevo modelo los autores consideraron las películas protectoras de carbonato de hierro en los procesos de difusión entre el metal y la solución, incluyendo el proceso de difusión a través de las películas porosas. Con este modelo simulaban la velocidad de corrosión de aceros bajo el efecto del CO₂, los perfiles de concentración y flujo de todas las especies consideradas. Aunque 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 del ión bicarbonato. Este modelo no considera los efectos de acoplamiento galvánico y la formación de carburos de hierro, caso contrario a los trabajos de Nesic y colaboradores^{92,106}. El modelo matemático 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 en las películas superficiales porosas.
- Migración de especies debidas al establecimiento de gradientes de potencial.

Wang y Postlethwaite¹⁰³ en 2001, considerando los tres aspectos siguientes: flujo turbulento (transporte de masa), química de la solución (reacciones químicas) y electroquímica, desarrollaron un modelo para predecir la corrosión del acero por CO₂, encontrando lo siguiente:

- Existe una contribución relativa de la reducción de las especies H₂CO₃, H⁺ y H₂O a la velocidad de corrosión y ésta es, a su vez, dependiente del pH de la solución. A pH 4, la reducción del ion hidrógeno y del H₂CO₃ es muy importante, mientras que la contribución de la reducción del agua es despreciable. A valores altos de pH, pH 6, la reducción del ácido carbónico es la reacción catódica dominante y la reducción de H₂O es pequeña comparada con la reducción de H₂CO₃.
- La reducción de H⁺ es más sensible al flujo que la reducción de H₂CO₃. La velocidad de corrosión es más sensible al flujo a pH 4 que a valores más altos de pH, debido al hecho de que la reducción del H⁺ es la reacción catódica dominante a pH 4.

La velocidad de corrosión se acelera por el flujo turbulento y esto se representa mediante la siguiente expresión:

$$CR = CU_b^n \quad (85)$$

donde:

CR = velocidad de corrosión.

U_b = velocidad de flujo en el seno de la solución.

n = factor dependiente del mecanismo de corrosión

constante C, involucra diferentes variables del proceso

Si el valor del pH es 4 en la solución, el exponente n tiene un valor aproximado de 0.4, el cual indica que el proceso de corrosión no es controlado solo por transferencia de masa. El valor de n menor de 0.8 indica que el proceso está controlado por transporte de naturaleza convectivo-difusivo.

De acuerdo a lo anterior, se puede observar que la investigación y modelación de sistemas donde el acero se corroe por el efecto del CO_2 (medios dulces), es una área muy amplia de estudio por lo que cada nueva investigación y modelo desarrollados van incluyendo nuevas y mas variables, las cual hacen que tanto los sistemas como los modelos propuestos se asemejen cada vez mas a la realidad en que se desarrollan los procesos. Aunque todavía falta mucho por hacer para que todos y cada uno de los mecanismos involucrados en el proceso estén del todo definidos, para así poder evitar las pérdidas materiales que hasta hoy en día se han presentan por esta situación.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental hecho en el presente trabajo se realizó por etapas, debido a que no se contaba con un sistema de burbujeo de gases, que es la parte fundamental, entre otras cosas, para cumplir con los objetivos del mismo.

3.1. INSTALACIÓN DEL SISTEMA BURBUJEADOR

Una de las principales aportaciones de este trabajo, además de los resultados que se obtuvieron, fue el haber montado un sistema que sirve para burbujear además de CO_2 también H_2S , que son los principales medios de estudio en la corrosión de tuberías de acero, en las que se transportan hidrocarburos.

Debido a que en el laboratorio de corrosión donde se llevaron a cabo las pruebas no se contaba con un sistema de burbujeo de gases seguro, se realizó la instalación completa del sistema. El diseño del sistema está basado en el sistema de burbujeo que se encuentra instalado en una campana extractora del Laboratorio de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Para dicho propósito se analizó su la ubicación de éste, dentro de una campana extractora de gases para tener mayor seguridad y evitar accidentes por intoxicación por los gases, la cantidad de material a utilizar, así como la cotización del mismo. Sólo se contó con los recursos económicos que la UNAM brindó.

En la figura 19 se muestra el esquema general del diseño del sistema, el cual cuenta con tubería de acero inoxidable 316, uniones, llaves de paso, manómetro y codos también de acero inoxidable 316, manguera de neopreno, trampas de acrílico y sujetadores de acero.

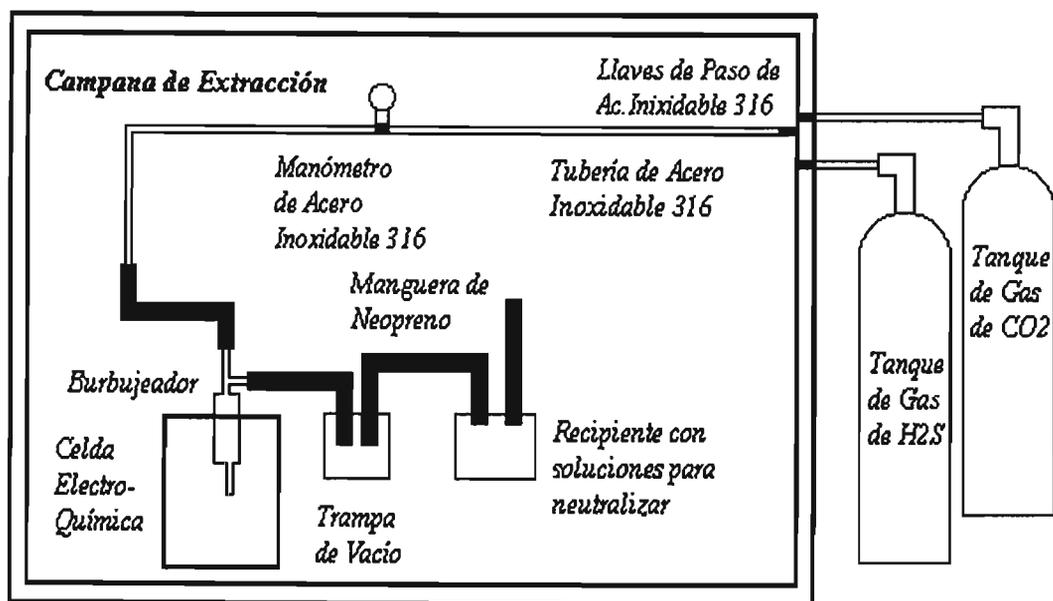


Figura 19. Sistema de burbujeo de CO_2 y/o H_2S .

3.2. CELDA ELECTROQUÍMICA

Para realizar las pruebas electroquímicas se realizó el montaje de la celda electroquímica de tres electrodos, utilizando un matraz de 5 bocas, como se muestra en las figuras 20 y 21. Con las siguientes características:

- *Solución Electrolítica:* La solución electrolítica utilizada es una salmuera al 3% en peso de NaCl, preparada con agua destilada. El pH final de la solución fue de 6.95. Para cada prueba se utilizó, aproximadamente 1 litro de solución.
- *Electrodo de Referencia:* Se utilizó un Electrodo de Calomelanos Saturados (ECS), después de cada prueba el electrodo se saturaba para asegurar su buen funcionamiento.
- *Contraelectrodo:* El contraelectrodo (CE) fue una barra cilíndrica de grafito del 99% de pureza.
- *Gas CO₂:* Cilindro con carga de 88 Kg. a una presión de 5722 Kpa, comercial, grado industrial. Composición: 99.99% de [CO₂], [O₂] < 10ppm, [H₂O] < 10ppm, [N₂] 50ppm y [CH₄] < 5ppm.

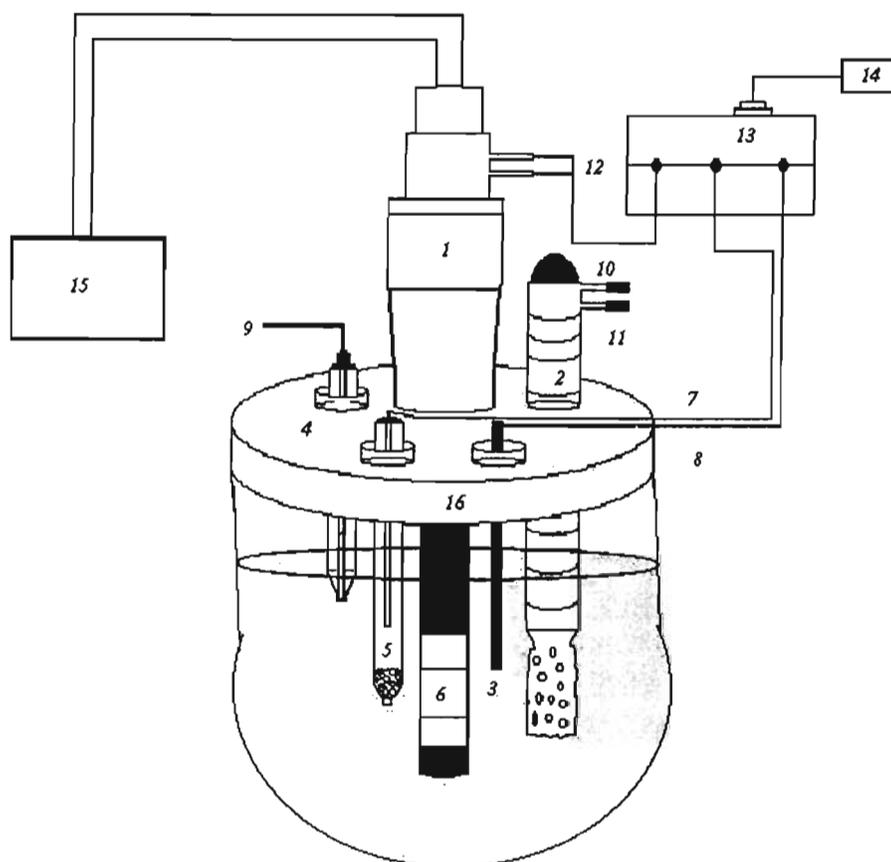


Figura 20. Celda Electroquímica.

1. Electrodo de cilindro rotatorio (ECR).
2. Burbujeador.
3. Contra electrodo: barra de grafito (CE).
4. Medidor de pH.
5. Electrodo de referencia: electrodo de calomelanos saturados (ER).
6. Cilindro metálico (metal de prueba).
7. Conexión del ER al equipo de pruebas electroquímicas.
8. Conexión del CE al equipo de pruebas electroquímicas.
9. Conexión al medidor de pH.
10. Entrada de gas.
11. Salida de gas.
12. Conexión del ECR al equipo de pruebas electroquímicas.
13. Equipo de pruebas electroquímicas.
14. Computadora personal (PC): controlador del equipo de pruebas electroquímicas.
15. Equipo controlador de rotación del ECR.
16. Matraz de 5 bocas.

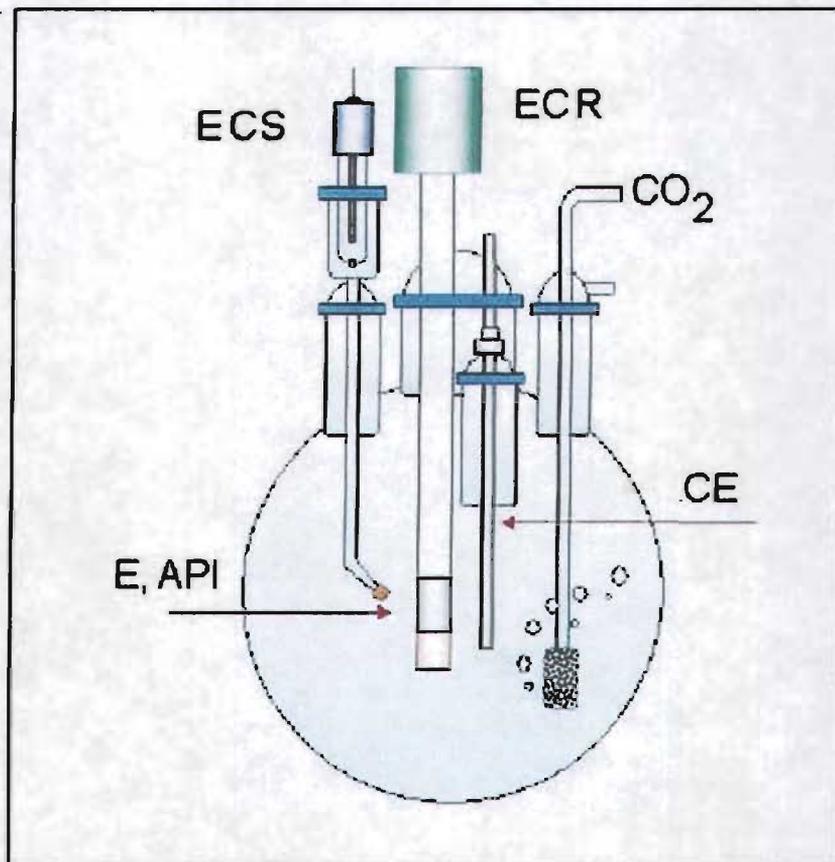


Figura 21. Matraz de 5 bocas utilizado como celda electroquímica.

3.3. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El electrodo de cilindro rotatorio utilizado (figura 22) cuenta con:

- Sistema de rotación el cual está controlado por un electrodo rotatorio PINE modelo AFMSRX SERIAL 688 (previamente calibrado, ver apéndice).
- La muestra cilíndrica del material, acero API X52 y X60.

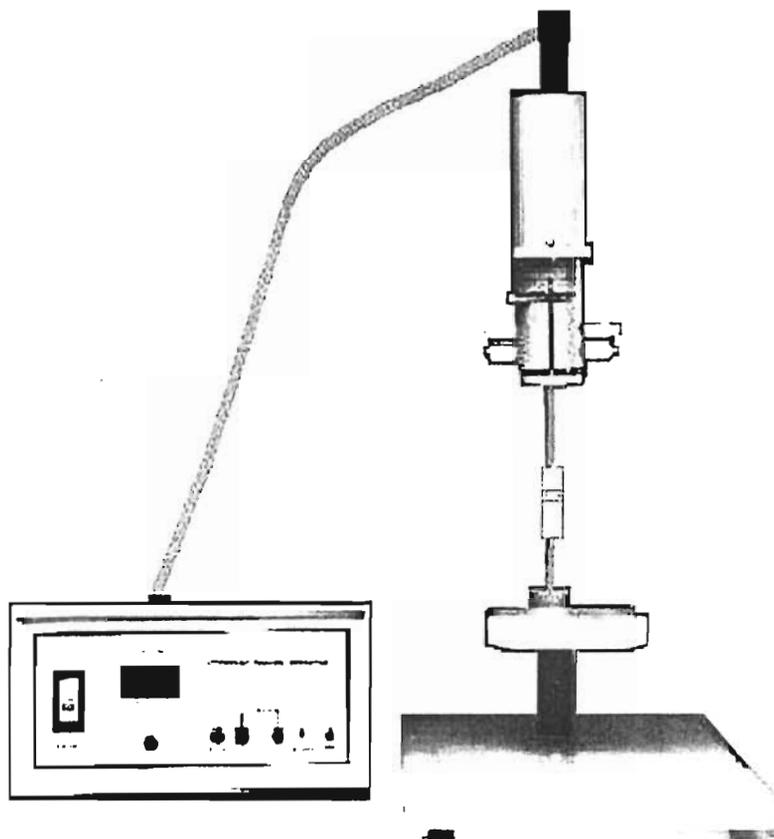


Figura 22. Electrodo de Cilindro Rotatorio PINE modelo AFMSRX SERIAL 688.

El sistema del electrodo está compuesto por las siguientes partes (figura 23):

- A. Sistema de rotación.
- B. Terminales del electrodo, conexiones al equipo de prueba.
- C. Goma de ensamble al matraz de 5 bocas.
- D. Recubrimiento de teflón aislante.
- E. Eje de rotación metálico.
- F. Cilindro metálico. acero API X52 y X60.
- G. Punta de teflón aislante.

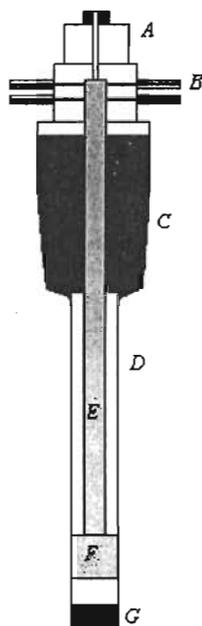


Figura 23. Partes del electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

Las muestras cilíndricas de los materiales estudiados se maquinaron a partir de pequeñas barras de acero (serie API X52 y X60), con el objeto de darles la forma y dimensiones requeridas de acuerdo con la figura 24, para ser montadas en el electrodo de cilindro rotatorio.

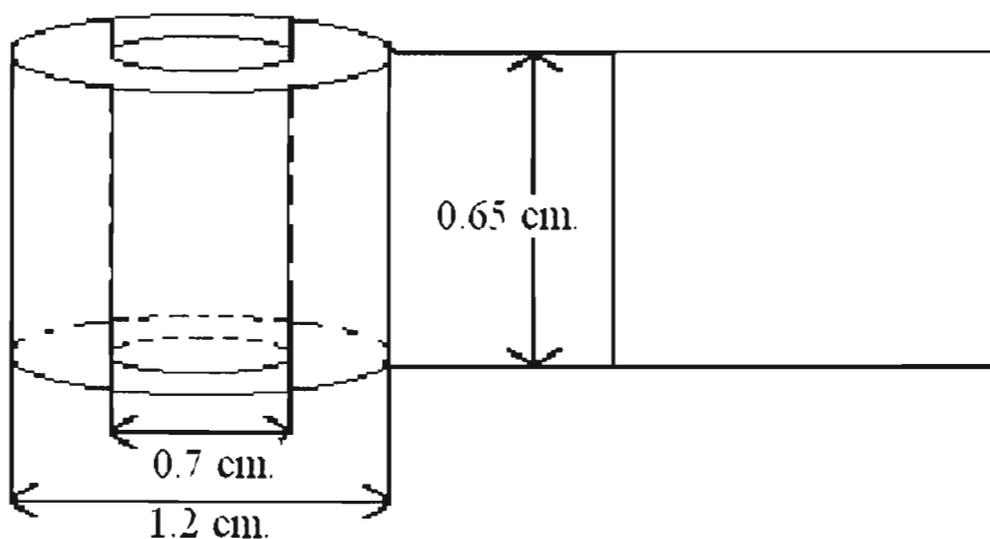


Figura 24. Muestra cilíndrica de acero API X52 y X60.

3.4. EXPERIMENTACIÓN

Antes de realizar las pruebas electroquímicas, para cada una de las pruebas se realizó el siguiente procedimiento:

Preparación de la muestra para el electrodo de cilindro rotatorio:

- Se desengrasó con detergente y acetona del cilindro metálico.
- Se enjuagó con agua destilada.
- Se pulió con papel de carburo de silicio # 600.
- Se enjuagó con agua destilada y acetona.
- Se colocó en un desecador.
- Se montó en el ECR como se muestra en la figura 24.

Preparación de la celda electroquímica:

- Se utilizó solución de cloruro de sodio al 3% de sal de NaCl en agua destilada.
- Se introducía dentro del matraz de cinco bocas la solución y el burbujeador del cual salía el CO₂ gaseoso, se dejaba hasta que el pH de la solución fuera el de saturación, para lo cual se monitoreo con un medidor de pH, registrándose el tiempo en que la solución alcanzaba este pH.
- Cuando el pH de la solución se alcanzaba se hacía una maniobra rápida para introducir el electrodo de cilindro rotatorio(ya funcionando en la velocidad a probar), el electrodo de referencia (ECS) y el contraelectrodo (CE), dejando constante el burbujeo de CO₂, desde ese momento se comenzaba a monitorear el potencial de corrosión del sistema hasta que este ya no cambiara, para lo cual se realizo un registro del potencial de corrosión contra tiempo para cada prueba.
- Una vez alcanzado el potencial de corrosión estable se realizaba cada una de las pruebas, haciendo las conexiones necesarias en cada caso.

Condiciones de las pruebas:

- Las condiciones en todas la pruebas fueron: temperatura ambiente ($20^0 \pm 3^0C$), presión atmosférica de 0.7 bar (presión atmosférica de la Ciudad de México) y un pH de 3.9 (pH de saturación).
- Las velocidades de rotación empleadas para cada acero y para cada prueba electroquímica fueron de 0, 100, 1000, 2000, 3000 y 5000 RPM(revoluciones por minuto).

3.4.1. PRUEBAS DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN.

Para realizar estas pruebas se utilizó un Potenciostato/ Galvanostato PG-2EV marca Electrónica Vimar(figura 25), para lo cual después de alcanzar el potencial de corrosión y hacer las conexiones necesarias, se aplicaba un barrido en sentido catódico a anódico de 20 mV de sobrepotencial, en cada caso se dejaba estabilizar el sistema(aproximadamente un minuto) y se tomaba la correspondiente lectura de salida de corriente al aplicar el potencial.

Para calcular el valor de la R_p se graficaban los valores obtenidos de E vs. I , el potencial en Volts y la corriente en Amperes, dando como resultado una línea recta en donde el valor de la pendiente es la R_p .



Figura 25. Potenciostato/ Galvanostato PG-2EV marca Electrónica Vimar.

3.4.2. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Las curvas de polarización se generaron con la ayuda de un equipo marca ACM Instruments, modelo Gill AC (figura 27) el cual está controlado por una computadora que tiene el programa correspondiente (Sequencer versión 4.2.9.), para lo cual, después de alcanzar el potencial de corrosión y hacer las conexiones necesarias, se aplicaba un barrido potenciodinámico en sentido catódico a anódico desde $-1V$ hasta $1V$ de sobrepotencial con respecto al E_{corr} , con una velocidad de barrido de $1mV/seg.$

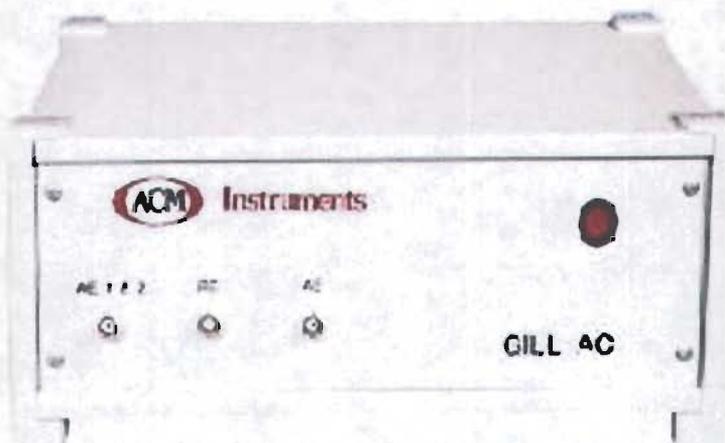


Figura 26. Equipo Gill AC marca ACM Instruments.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Y

ANÁLISIS

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados y su respectivo análisis obtenidos durante la experimentación. Cabe señalar que tanto la presión como la temperatura se supone que permanecieron constantes durante la experimentación.

4.1. pH DE SATURACIÓN DE CO₂

En la figura 27 se muestra la gráfica obtenida para el pH medido durante 20 minutos en la celda electroquímica para llegar a la saturación de CO₂ con un valor de pH de aproximadamente 3.9. De acuerdo a la gráfica de concentración de especies contra el pH (capítulo 2), en la que se observa que el pH de equilibrio entre el H₂CO₃ y la especie iónica HCO₃⁻ es de aproximadamente 3.75. Con la siguiente ecuación se puede determinar el pH y el valor que se espera obtener es de aproximadamente 3.9²¹.

$$[H^+] = \sqrt{K_{dis} K_{hid} P(CO_2) K_4} \quad (86)$$

Los valores de las constantes utilizadas son los mismos que se utilizaron para la construcción de la gráfica de concentración de especies vs. pH:

$$K_d = 0.03386$$

$$K_{hid} = 0.00258$$

$$P(CO_2) = 1 \text{ bar}$$

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

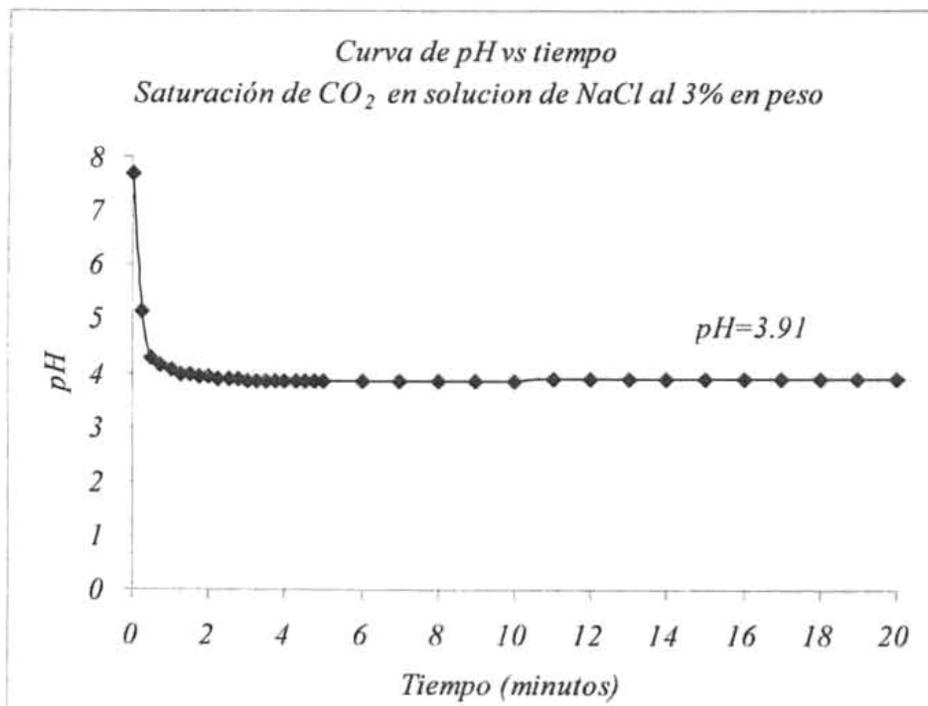


Figura 27. Gráfica de pH vs. Tiempo.

4.2 POTENCIALES DE EQUILIBRIO.

En las siguientes gráficas (figuras 28 y 29) se muestran los potenciales de corrosión vs. tiempo para los aceros X52 y X60 en cloruro de sodio al 3% saturada con CO_2 a las diferentes velocidades de rotación. Se observa que el potencial va aumentando (se hace más positivo o más anódico) conforme pasa el tiempo, y este potencial llega a un valor estable después de 10 minutos, además también se observa que el potencial es más positivo conforme aumenta la velocidad de rotación. Haciendo una comparación entre los dos aceros en cuanto a los potenciales, es claro que no existe diferencia entre un acero y otro, ya que los valores de potencial son muy parecidos para ambos y siguen el mismo comportamiento. Cabe mencionar que el aumento de potencial al aumentar la velocidad de rotación se debe al proceso de corrosión que está ocurriendo en la superficie del metal, lo cual indica que hay un efecto del flujo en el proceso catódico.

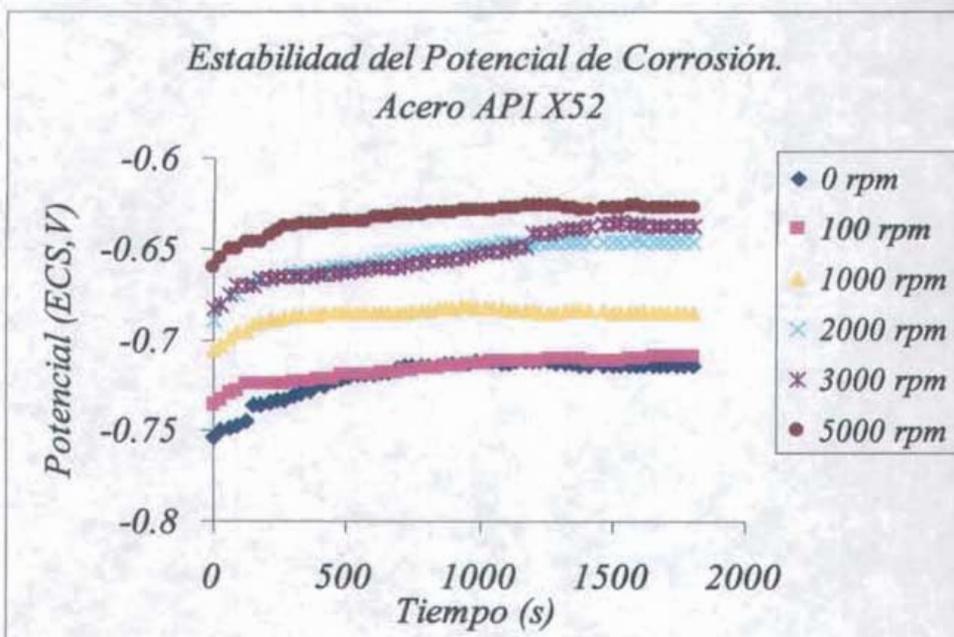


Figura 28. Gráfica potencial de corrosión vs. tiempo para el acero X52 para diferentes velocidades de rotación.

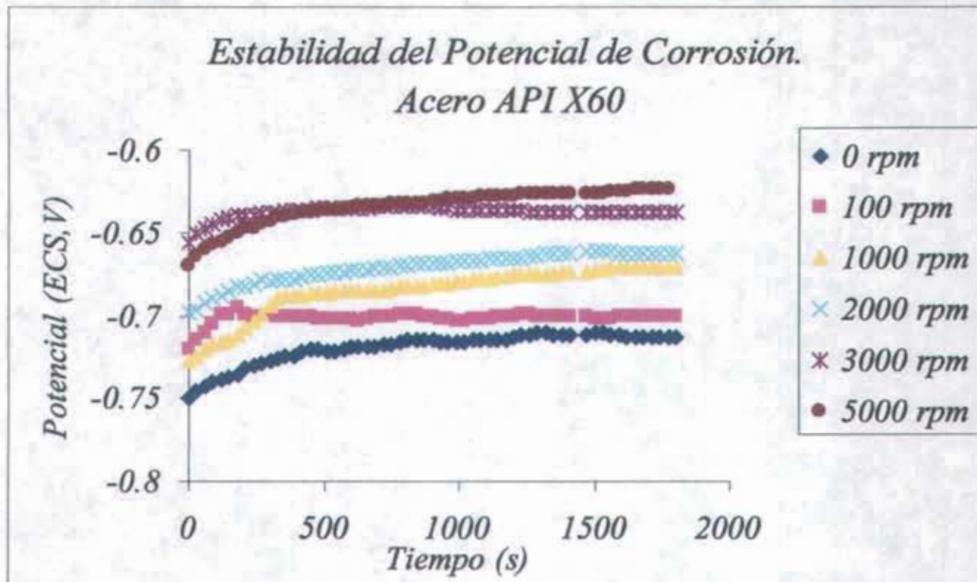


Figura 29. Gráfica potencial de corrosión vs. tiempo para el acero X60

4.2.1. VARIACION DEL POTENCIAL CON EL TIEMPO DE INMERSIÓN.

En las siguientes gráficas (figuras 30 y 31) se muestran los valores del potencial obtenidos segundos después de la inmersión y de corrosión (una vez alcanzada la estabilidad) para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación. En las figuras se ve que existe la misma tendencia que en las figuras 31 y 32: al aumentar la velocidad de rotación el potencial es más positivo (anódico), sólo que para el acero X60 hay una ligera variación en las velocidades de 1000, 2000 y 5000 al momento de la inmersión que pueden ser debidas al manejo del sistema y no a los procesos que ocurren en él.

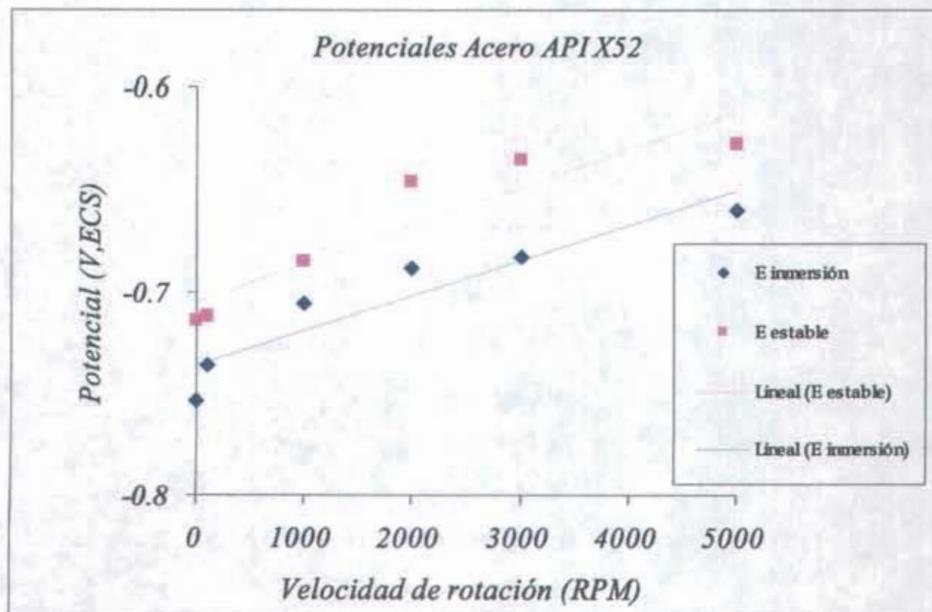


Figura 30. Grafica potencial de electrodo vs. velocidad de rotación para el acero X52.

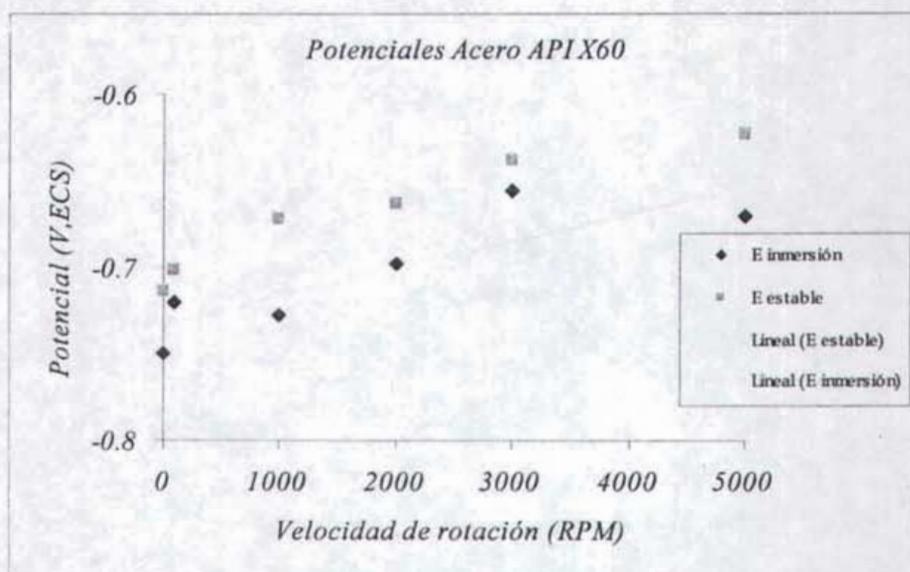


Figura 31. Grafica potencial de electrodo vs. velocidad de rotación para el acero X60.

De acuerdo con las figuras anteriores se observa que para los dos aceros se presenta el mismo comportamiento, ya que se obtiene el mismo potencial al momento de la inmersión. El potencial es más positivo (anódico) conforme aumenta el tiempo y al aumentar la velocidad de agitación.

4.2.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS POTENCIALES DE CORROSIÓN

De acuerdo a las graficas de potencial obtenidas para este trabajo (figuras 28 a 31), en las que se muestran el potencial de corrosión contra el tiempo, se ve claramente que el potencial depende del flujo y, por consiguiente los procesos de corrosión que están ocurriendo están controlados por la difusión de las especies que van desde la superficie metálica hacia el seno de la solución y viceversa.

4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

En las siguientes gráficas (figuras 32 y 33) se muestran las curvas de polarización obtenidas para los aceros X52 y X60 en cloruro de sodio al 3% en peso saturado con CO_2 a las diferentes velocidades de rotación.

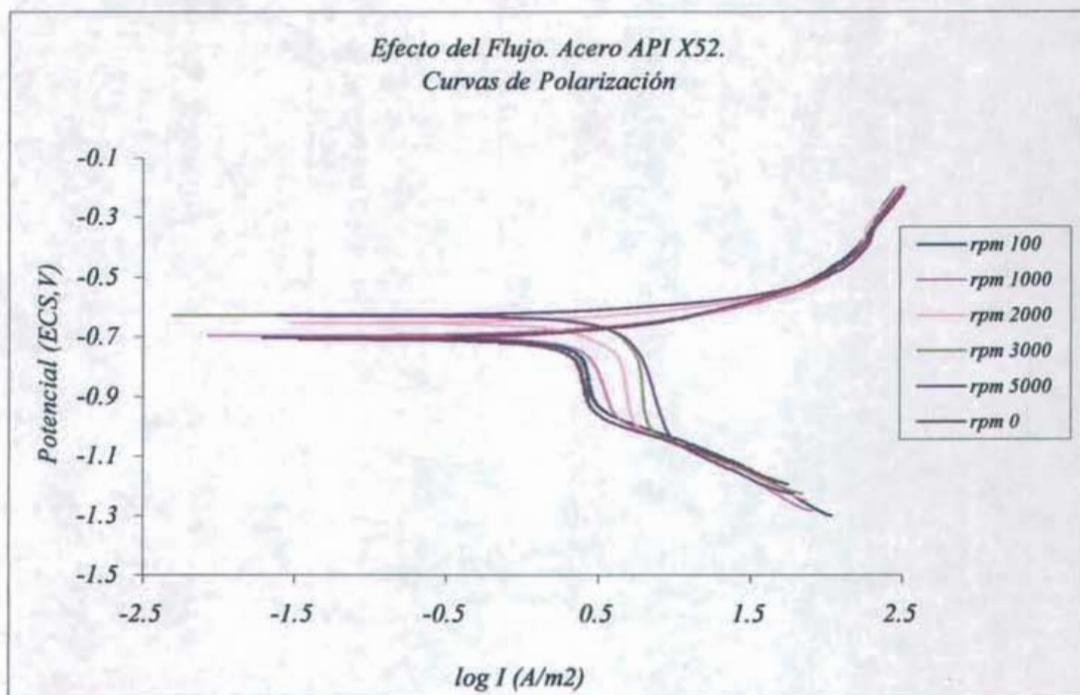


Figura 32. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación para el acero X52.

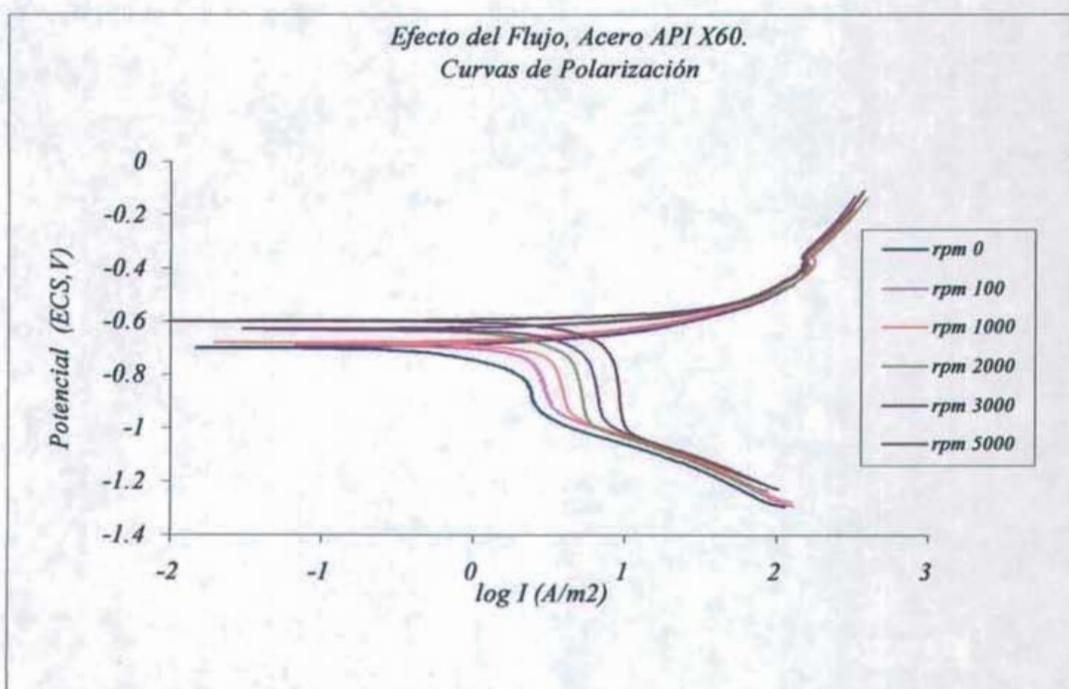


Figura 33. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación para el acero X60.

Para poder entender mejor los procesos que están ocurriendo en el sistema, es necesario mostrar por separado en las curvas de polarización la rama anódica y la rama catódica.

4.3.1. PROCESO ANÓDICO.

En las siguientes gráficas (figuras 34 y 35) se muestran las curvas anódicas para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación. En estas gráficas se observa que no existe una influencia del flujo en la densidad de corriente obtenida, por lo que se puede decir que el proceso que se está llevando a cabo está controlado únicamente por transferencia de carga. Además, se pueden identificar tres zonas en estas gráficas, las cuales se detallan en la figura 36. En primer lugar se observa la zona 1, que va del potencial de corrosión hasta, aproximadamente, -0.5 V y en la que se observa el comportamiento Tafeliano, el cual indica que se está llevando a cabo una reacción controlada por activación en la superficie metálica. La zona 2 que va desde -0.5 V hasta aproximadamente -0.3 V y en la que se observa un cambio grande en la pendiente y una disminución en la salida de corriente, cuando hay un cambio de potencial, lo cual se atribuye a la formación de una película sobre la superficie metálica. Por último, la zona 3 que va de los -0.3 V en adelante y en el que se observa un aumento en la salida de corriente al cambiar el potencial, esto indica que puede haber un crecimiento de la película formada sobre la superficie metálica.

Las pendientes que se obtienen en la zona 1 tienen valores entre 40 y 60 mV, en la zona 2 los valores van de 140 a 170 mV, y en la zona 3 los valores van de 280 a 310 mV, para los dos aceros bajo estudio y las diferentes velocidades de rotación.

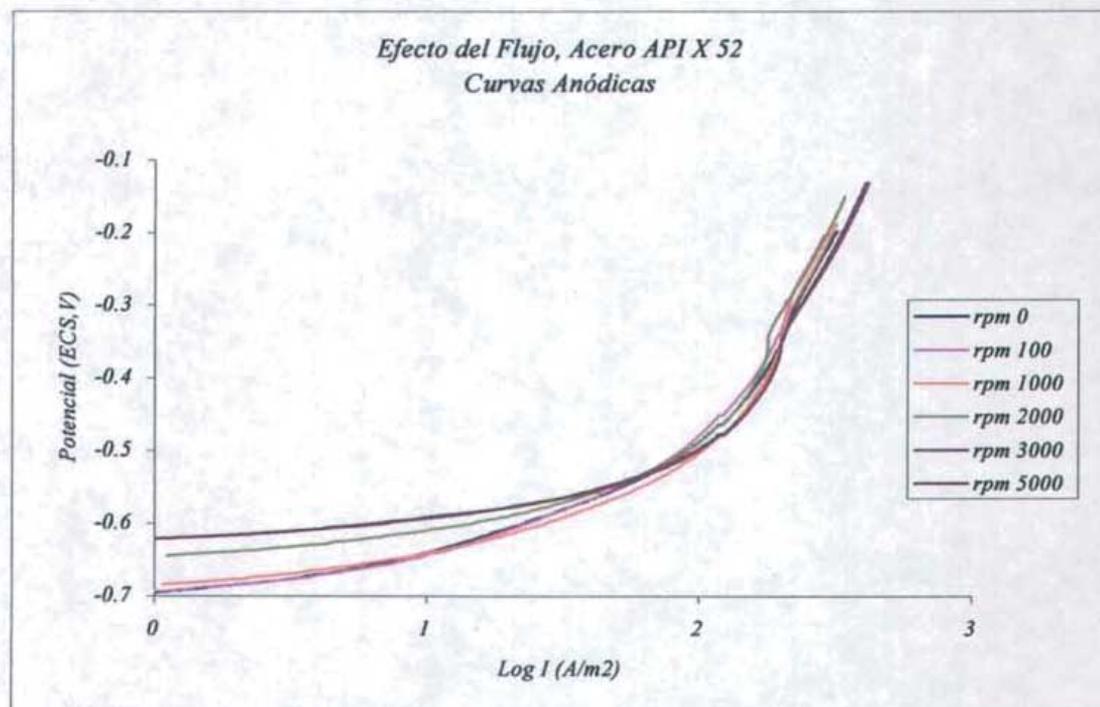


Figura 34. Curvas de polarización anódicas para el acero X52.

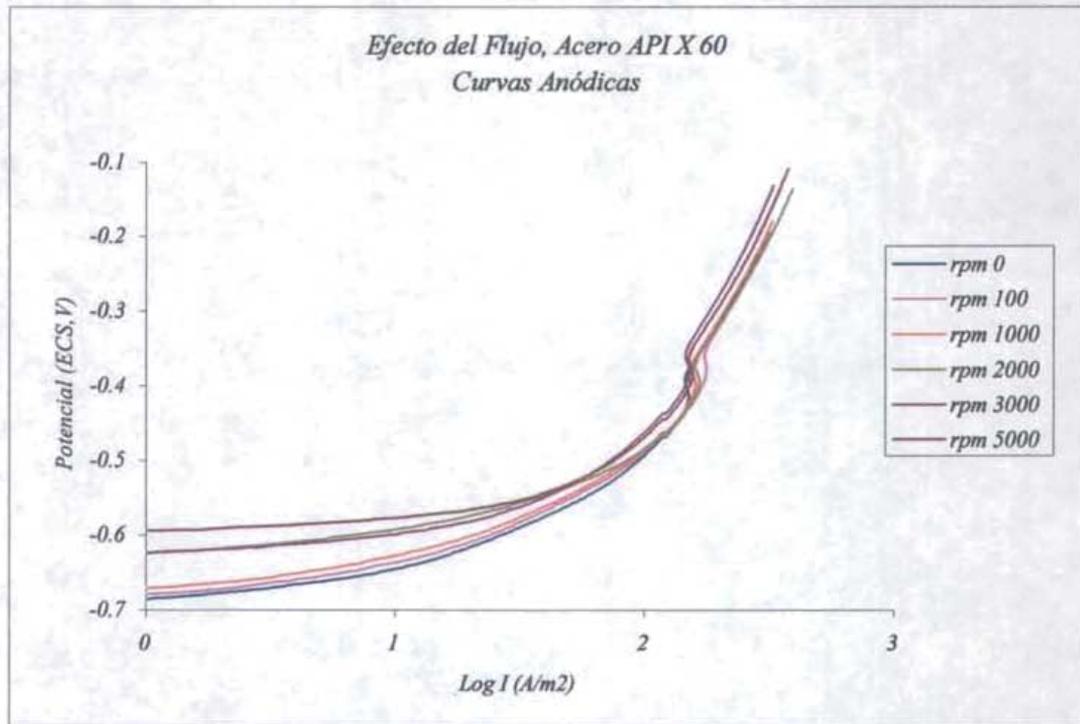


Figura 35. Curvas de polarización anódicas para el acero X60.

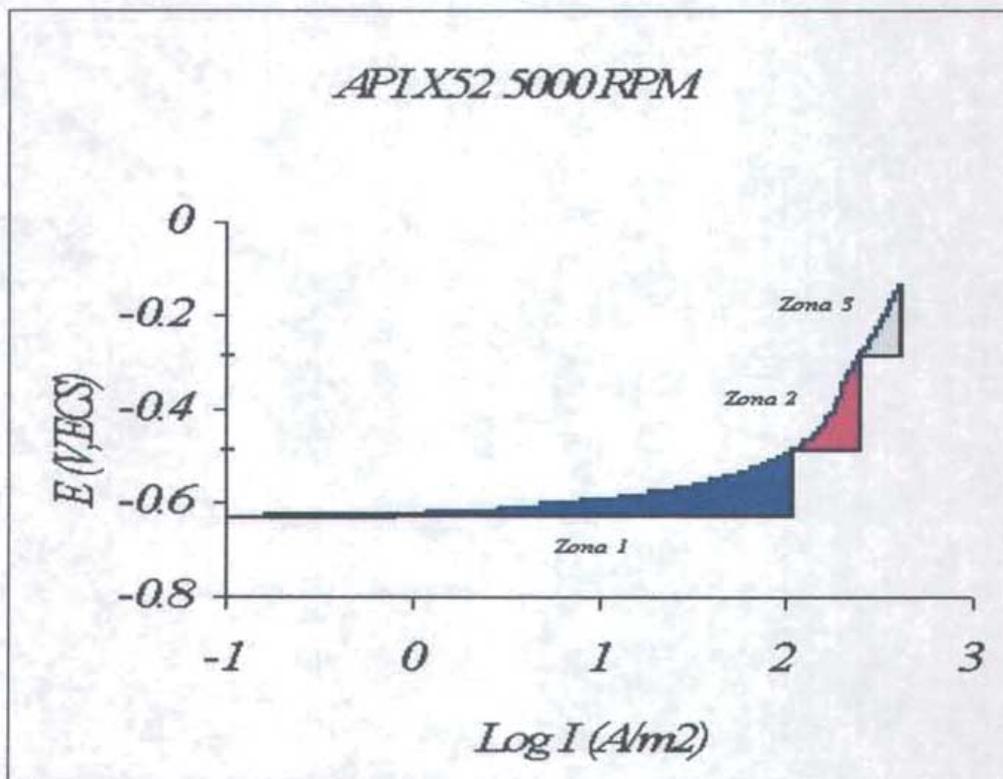


Figura 36. Zonas encontradas en las curvas anódicas de los aceros API X52 y X60.

4.3.1.1. PENDIENTES ANÓDICAS.

En las siguientes gráficas (figuras 37 y 38) se muestran las pendientes anódicas obtenidas a partir de las curvas de polarización en la zona Tafeliana (zona 1) para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación.

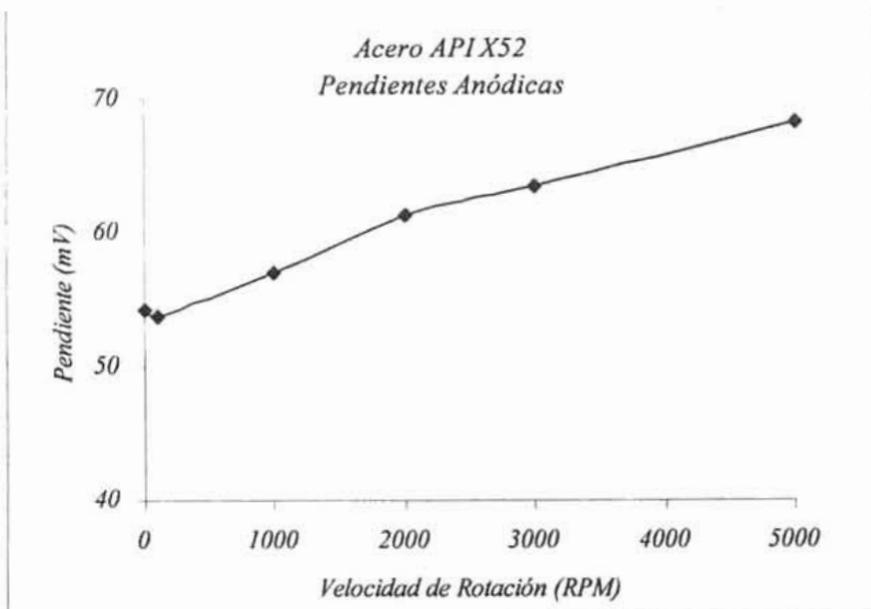


Figura 37. Pendientes anódicas a diferentes velocidades de rotación, acero X52.

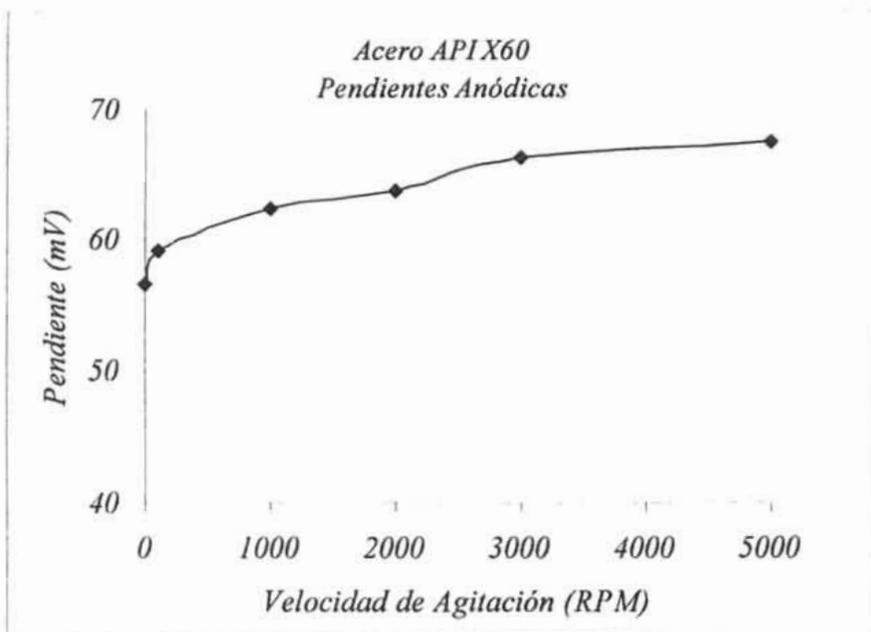


Figura 38. Pendientes anódicas a diferentes velocidades de rotación, acero X60.

En estas gráficas se observa que existe un aumento del valor de la pendiente conforme aumenta la velocidad de agitación, lo cual indica que el proceso de corrosión que se está llevando a cabo en la superficie metálica puede depender de la difusión de especies y dicho comportamiento ocurre en ambos aceros.

Dentro de la zona 1, si se considera el criterio que Netic y colaboradores⁹² tomaron, se encuentra una zona a la cual, por las características que presenta, se le puede llamar zona pre-Tafeliana. En esta zona las pendientes de Tafel tienen un valor de aproximadamente 30 mV y siguen el mismo comportamiento en todos los casos estudiados en ese trabajo. El sobrepotencial utilizado para su determinación experimental es de 60 mV, es decir, muy cerca del potencial de corrosión. Tomando este criterio se encontró que los valores de las pendientes en esta zona pre-Tafeliana para cada acero y velocidad de rotación van de 28 a 35 mV. Estos valores son similares a los que obtuvieron Netic y colaboradores⁹⁷.

4.3.1.2. RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

En las tablas 2 y 3 se muestran los valores obtenidos para la constante B de la ecuación de Stern-Geary y la densidad de corriente de corrosión mediante la técnica de Rp, para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente. Cabe señalar que en el caso de las pendientes catódicas se utilizó el valor de 120 mV ya que este valor corresponde al proceso de reducción del H₂ sobre una superficie de Fe^{21,109}.

Rotación (RPM)	Rp (Ohms*cm2)	ba(mV)	bc(mV)	B(V)	Jcorr (A/m2)
0	644.1	54.2	120	0.016	0.25
100	109.7	53.8	120	0.016	1.47
1000	80.4	57	120	0.017	2.09
2000	72.6	61.3	120	0.018	2.43
3000	36.4	63.4	120	0.018	4.96
5000	18.4	68.2	120	0.019	10.27

Tabla 2. Valores obtenidos para la constante B y j_{corr} mediante la técnica de Rp para el acero API X52.

Rotación (RPM)	Rp (Ohms*cm2)	ba(mV)	bc(mV)	B(V)	Jcorr (A/m2)
0	460.1	56.6	120	0.017	0.36
100	116.7	59.1	120	0.017	1.48
1000	93.6	62.3	120	0.018	1.91
2000	79.2	63.8	120	0.018	2.29
3000	52.8	66.3	120	0.019	3.52
5000	40.4	67.4	120	0.019	4.64

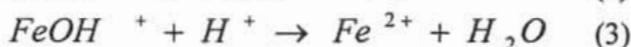
Tabla 3. Valores obtenidos para la constante B y j_{corr} mediante la técnica de Rp para el acero API X60.

4.3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL PROCESO ANÓDICO

De acuerdo a las curvas de polarización obtenidas se pueden destacar tres características principales de este proceso: la primera es que se observa que no hay un efecto del flujo sobre el proceso de corrosión y la cinética anódica, la segunda es que para todos los casos se encuentran tres zonas bien definidas, en las que se tiene la parte de transferencia de carga, otra que es la formación de una película y por último el crecimiento de la misma; y la tercera característica es que no hay diferencia alguna entre los dos aceros estudiados.

El proceso anódico no depende de la velocidad de rotación y esto se puede observar mejor con los valores de las pendientes obtenidas, que independientemente de la zona en las que se tomen, los valores de éstas son muy similares. En este caso se observa sólo un ligero aumento en el valor de las pendientes al aumentar el flujo, pero dicho aumento no es muy considerable. En estas pendientes (de la zona pre-Tafeliana) hay una linealidad entre el potencial aplicado y la salida de corriente, en este caso es posible decir que estas pendientes no presentan una dependencia del flujo.

Existe un mecanismo que se usa frecuentemente para explicar la disolución del Fe en soluciones ácidas y el cual proponen Bockris-Drazic⁹¹ mediante las siguientes reacciones:



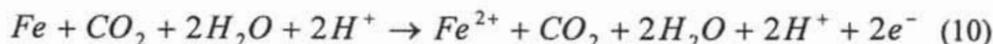
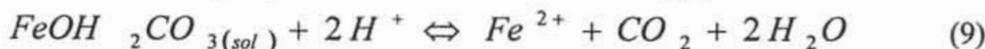
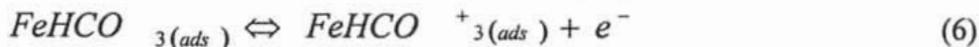
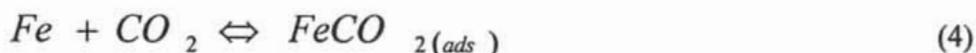
Para este mecanismo la etapa determinante de reacción está dada por la reacción 2, la cual es dependiente de la concentración de $FeOH^+$ y que a su vez proviene de la reacción 1, por lo que se puede ver que la reacción influye en gran medida de la concentración de los iones hidroxilo (OH^-), por lo que un aumento en la concentración de estos iones provocará un aumento en la velocidad de corrosión. Entonces el mecanismo indica que la velocidad de disolución del Fe es inversamente proporcional a la concentración de H^+ y por tanto se ve influenciada por el pH. En este trabajo el valor de las pendientes encontradas para este mecanismo son de alrededor de 40 mV/decada.

Por otra parte, en un trabajo hecho por De Waard y colaboradores⁷⁴ obtuvieron los mismos resultados que Bockris, en el que emplean el mismo mecanismo para la disolución del Fe en ácido carbónico, por lo que este mecanismo se puede utilizar en los casos de corrosión de aceros en medios que contienen CO_2 .

En este trabajo de tesis se encontraron valores de las pendientes anódicas muy similares a los reportados por De Waard⁷⁴, por lo que se puede decir que el mecanismo para la disolución de Fe en medios ácidos, en este caso medios que contienen CO_2 , es el mecanismo propuesto por Bockris y que se ha validado con lo hecho por De Waard. Aunque dichos autores no mencionan en sus trabajos que las pendientes son encontradas en una zona con características especiales de estar muy cerca del potencial de corrosión.

Cabe aclarar que tanto en el trabajo hecho por De Waard como en éste, las pendientes anódicas obtenidas se tomaron muy cerca del potencial de corrosión, en una zona conocida como pre-Tafeliana y no como lo indica el criterio de Tafel, solo que estas zonas presentan una linealidad del potencial con la corriente, por lo que se les puede considerar como un proceso típico de transferencia de carga o activacional.

Con lo anterior no se sabe si al tomar todas estas consideraciones sea lo correcto, porque de acuerdo con el criterio de Tafel que indica que las pendientes deben tomarse a sobrepotenciales mayores de 100 mV, en estos trabajos se encuentran las pendientes en una zona donde son menos de 100 mV de sobrepotencial indicado en el criterio de Tafel, esto crea un poco de incertidumbre, aunque las consideraciones son válidas, no están siguiendo con este criterio que normalmente se utiliza. Por lo anterior, si se toma en cuenta el trabajo hecho por Nesic y colaboradores⁸⁹ en el que obtienen los valores de las pendientes anódicas aún más cerca del potencial de corrosión y los valores de estas son del orden de 30 mV, al hacer esto mismo para este trabajo de tesis en el que se encuentran valores similares a estas pendientes anódicas reportadas por Nesic las cuales tienen valores de entre 28 y 35 mV, se puede considerar el mecanismo propuesto por Nesic que es válido para la disolución de aceros al carbón en medios salinos saturados con CO₂ a una temperatura de 22°C, presión de CO₂ de un bar y un pH de 3.5 y menores a 4. El mecanismo propuesto es el siguiente:



En donde la ecuación 10 es la reacción global y la ecuación 8 es la etapa determinante de la reacción total. En este mecanismo la adsorción del CO₂ tiene una participación similar a la que tiene el OH⁻ en el mecanismo propuesto por Bockris. En este trabajo Nesic y colaboradores⁸⁹ dicen que el mecanismo de Bockris no aplica para la corrosión de aceros en medios ácidos (valores de pH menores a 4) y que los resultados obtenidos por De Waard y Milliams deben ser reinterpretados ya que consideraron que el mecanismo de Bockris es válido sólo para la corrosión de aceros en medios que contienen CO₂.

4.3.2.1. POSIBLE FORMACIÓN DE PELÍCULA

Siguiendo con el proceso anódico, aunque el tiempo de inmersión de las muestras metálicas bajo estudio fue corto. Al término de cada prueba se observó que en la superficie metálica se había formado una película de una tonalidad que a primera vista se tornaba de color negro. Esta película era muy inestable y poco adherente, ya que con cualquier mínimo esfuerzo esta se desprendía.

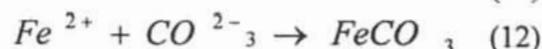
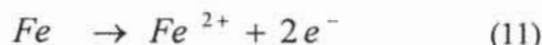
Las características de la película formada eran las siguientes:

- Color gris negrusco, apariencia como mancha.
- Forma no homogénea en la superficie del electrodo.
- Carente de compactación.
- Inestable, se desprendía fácilmente de la superficie (al tacto).

Dado que dentro de los objetivos de este trabajo no se pretendía caracterizar las películas formadas (productos de corrosión en la superficie de electrodos de aceros en soluciones salinas saturadas con CO₂) no se realizó un estudio profundo de la película observada. Además la inestabilidad de la películas no permitió su caracterización (composición, estructura, etc) mediante alguna técnica experimental, por lo que no se presentan evidencias de esta película formada.

En algunas investigaciones^{21,110,110} hechas anteriormente se encontró que una vez estabilizado el potencial para tiempo cortos de inmersión, no era posible la formación de películas y esto no parece totalmente cierto, ya que existen otros trabajos en los que los tiempos de inmersión son cortos¹¹² y hay una formación de película en la superficie metálica. En la figura 10 del capítulo anterior se muestra una zona 2 en la rama anódica de las curvas de polarización y que se puede tomar como la formación de una película sobre la superficie metálica.

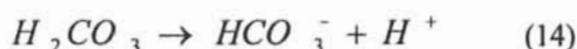
Generalmente, la película que se forma en el caso de corrosión de aceros en medios saturados con CO₂ es el FeCO₃. Esta se da mediante las siguientes reacciones:



La reacción (11) es la reacción típica de un proceso por transferencia de carga y en este caso puede corresponder a la zona 1 de la figura 10 del capítulo anterior. La reacción (12) que corresponde a la formación de una película y la cual se observa en la zona 2, esta reacción tiene una constante de solubilidad K_s de la siguiente forma:

$$K_s = [Fe^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (94)$$

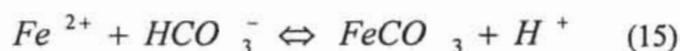
El producto de solubilidad de esta reacción depende, como se puede observar, de la concentración tanto del Fe^{2+} como de la concentración del CO_3^{2-} , solo que al pH de saturación (que en este caso es 3.9) la concentración del CO_3^{2-} es muy pequeña comparada con la concentración de H_2CO_3 y el HCO_3^- , además de que el HCO_3^- es el producto de la reacción de la primera disolución del H_2CO_3 como se muestra a continuación:



La reacción (14) tiene una constante de equilibrio de la siguiente forma:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (95)$$

La formación del $FeCO_3$ está dada por la siguiente reacción:



La reacción (15) tiene una constante de la siguiente forma:

$$K = \frac{[H^+]}{[Fe^{2+}][HCO_3^-]} \quad (96)$$

La precipitación del $FeCO_3$ entonces, está en función del pH y de la concentración de Fe^{2+} y HCO_3^- . Por lo anterior se debe tomar en cuenta que existen diversos factores para que se forme una película de $FeCO_3$, entre los cuales están la concentración de las especies, el pH y las condiciones del medio.

Se han hecho muchas investigaciones, las cuales tienen como objetivo tratar de saber cuales son los factores que influyen en la formación de películas debidas a la corrosión de aceros en medios que contienen CO_2 , tales como son las hechas por Ogundale y colaboradores⁸⁰. Ellos encontraron que sólo se forman películas de $FeCO_3$ en medios que contienen CO_2 a pH mayor que 4.95, Al -Sayed⁹⁷ encontró que no se forma esta película a pH de 3.9, sólo a pH mayores de 6.5 y en periodos muy largos de inmersión, de hasta más de 8 días. Rajappa y colaboradores¹⁰³ encontraron que la cinética de formación de la película es muy sensible a la temperatura y a temperaturas menores a 60°C la película de $FeCO_3$ que se llegue a formar no se adhiere totalmente a la superficie metálica.

En otro trabajo realizado por Dugstad⁹⁵ bajo las mismas condiciones, sólo que a temperaturas menores a 40°C encontró que se forma una película porosa constituida por Fe₃C y FeCO₃ con una alta solubilidad. En otro estudio hecho en 1998¹¹³ se menciona que si hay una gran saturación de carbonato de hierro en el medio, la película se puede formar fácilmente teniendo una buena protección, sólo que esto se da a temperaturas de 80°C. A temperaturas menores, la película es muy porosa y con mala protección aún presentando un buen espesor. También se indica que a temperaturas menores a 40°C la precipitación es lenta y la saturación es alta cuando el FeCO₃ se acumula, de tal manera que la película formada es muy porosa y poco adherente comparada con la formada a 80°C. Finalmente menciona que la formación de películas se acelera debido a los factores que restringen el transporte de los productos de reacción en la superficie metálica y que pueden anclar a los productos de corrosión.

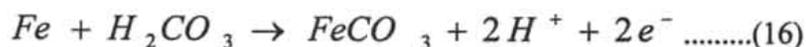
De acuerdo con lo que dice Dugstad⁹⁵ para que haya una formación de película protectora bajo las condiciones de este trabajo de tesis a las condiciones utilizadas (pH 3.9 y temperatura de 20 °C), se requiere de una gran saturación tanto de Fe²⁺ como de HCO₃³⁻ muy cerca de la superficie metálica, solo que en este caso las condiciones del sistema son dinámicas por lo que existe una constante de transporte de especies reaccionantes de la superficie metálica hacia el seno de la solución.

En otros estudios realizados Videm y colaboradores¹¹⁴ encontraron que el cambio en el área de la superficie de reacción (acumulación de Fe₃C en la superficie metálica) influye en las películas de FeCO₃ debido a que el carburo actúa como un ancla de la película haciéndola más resistente al flujo. Nesic y colaboradores⁹⁷ explican la influencia del hierro presente en el medio corrosivo, en donde la fase inicial de corrosión se caracteriza por la formación de cementita porosa, la cual provoca una acidificación interna que evita la precipitación de FeCO₃. Jasinski¹¹⁵ menciona que la fuente de Fe₃C es el propio acero.

El análisis metalográfico hecho en este estudio a los aceros API, revela una microestructura compuesta por ferrita (α-Fe) y Fe₃C entonces, el Fe₃C estará presente en la corrosión del hierro metálico, por lo que en las áreas en que esté presente se llevará a cabo la reacción catódica, formación del H₂, mientras que las áreas en las que esté presente el -Fe, soportará la reacción anódica.

Como el Fe₃C es el que soporta la reacción catódica (reducción) entonces se llevará a cabo la producción de HCO₃⁻ el cual reaccionará con el Fe²⁺ que es el producto de la disolución del hierro y, como consecuencia, la formación de la película de FeCO₃ sobre el Fe₃C, de acuerdo con la ecuación 15.

Mora y colaboradores¹¹² sugieren otra posibilidad en cuanto a la formación de la película, que es definir si se forma o no la película de acuerdo con la ecuación 16:



Utilizan el equilibrio entre el Fe y FeCO_3 , calculan el potencial de equilibrio el cual es de -651 mV (ECS), a un pH de 3.8. Se observa que este potencial es similar al obtenido en este trabajo (figuras 8 y 9) por lo que se puede decir que el FeCO_3 se forma debido a la reacción 16.

Otro estudio hecho por Genescá y colaboradores¹¹⁶ proponen que la formación del carbonato está dado por la reacción siguiente:



En donde el H_2CO_3 proviene de la hidratación del CO_2 , por lo que se determinó la constante¹¹⁷ de hidratación de este equilibrio la cual varía muy poco con la temperatura y tiene un valor de 2.58×10^{-3} . Por otro lado Mendoza²¹ señala que para este valor de la constante de hidratación, el proceso es lento y por tanto es la etapa determinante de la velocidad de reacción y de las reacciones subsecuentes, por lo que es posible que se forme la película de FeCO_3 de acuerdo con la reacción (17) debido a que no depende del pH. El criterio utilizado en este trabajo de tesis para indicar la formación de una película es meramente teórico y está únicamente basado en la serie de estudios antes mencionados, debido a que no se contó con técnicas visuales ni de análisis que pudieran explicarlo.

4.3.3. PROCESO CATÓDICO.

En las siguientes gráficas (figuras 39 y 40) se muestran las curvas catódicas para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO_2 a las diferentes velocidades de rotación. En estas gráficas se observa la formación de una corriente límite para las diferentes velocidades de rotación empleadas, en donde se ve que al aumentar la velocidad de agitación la corriente límite aumenta también. Esto indica que se están llevando a cabo procesos que son controlados por la difusión de especies en la superficie metálica. Se observa también otra zona formada en las curvas después de -1 V y que de alguna manera son procesos que se están llevando a cabo en la superficie metálica, pero que no se ven afectados por la agitación, ya que, como se observa, existe una relación casi lineal entre el potencial y corriente, por lo que se puede decir que estos procesos están controlados por transferencia de carga.

Cabe señalar que, de acuerdo a lo que son los procesos controlados por difusión de especies (corriente límite), la corriente permanece constante conforme aumenta el potencial. En este caso se observa en ambas gráficas una pequeña variación de la corriente, ya que ésta no es constante, por lo que se puede suponer que existe una contribución quizá muy pequeña de transporte de carga en la corriente límite del sistema, solo que esto no se tomará en cuenta para el análisis en este trabajo.

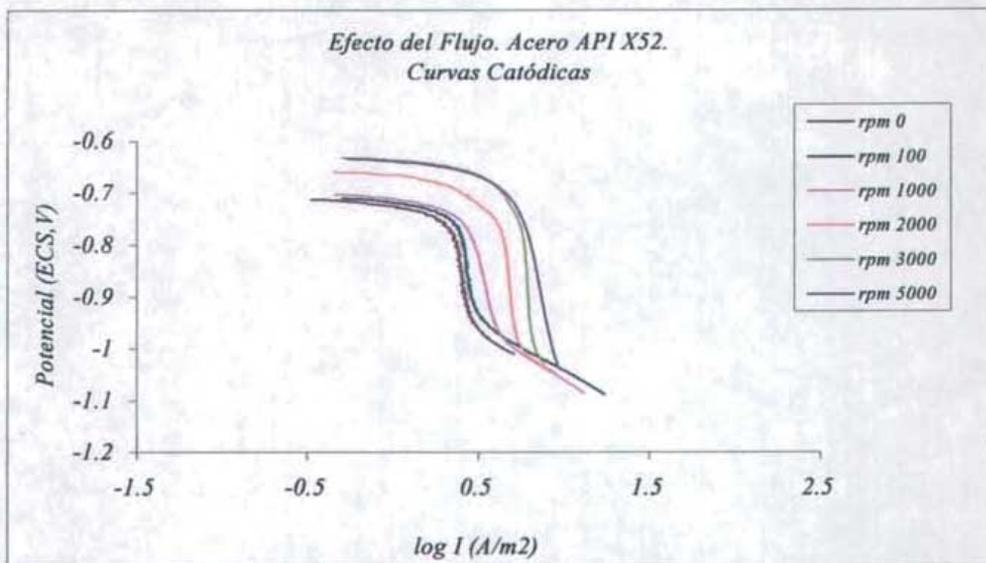


Figura 39. Curvas de polarización catódicas para el acero X52.

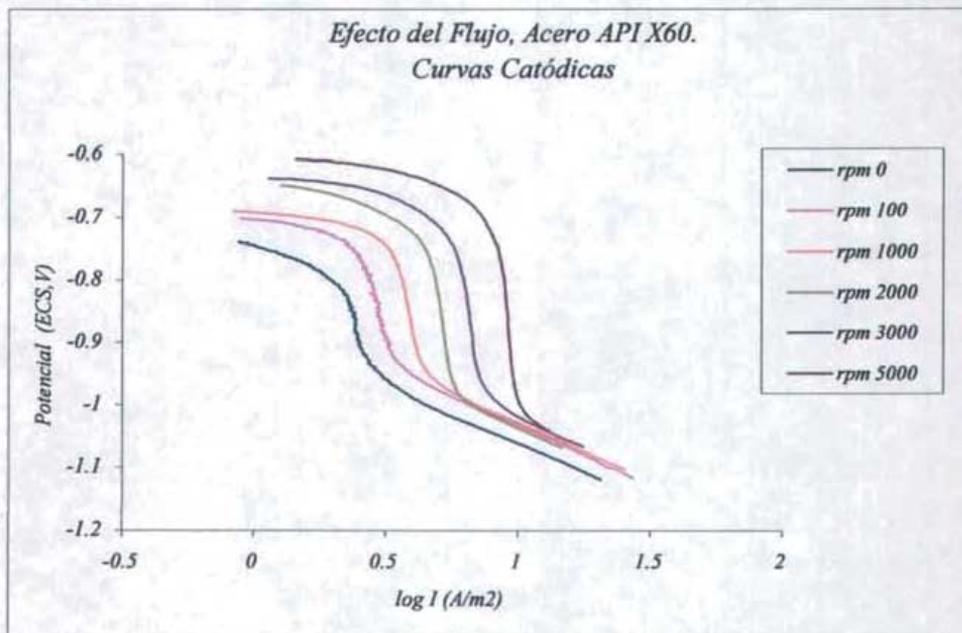


Figura 40. Curvas de polarización catódicas para el acero X60.

4.3.3.1. CORRIENTE LÍMITE.

En las siguientes gráficas (figuras 41 y 42) se muestran comparaciones de la corriente límite teórica y la experimental a un potencial de -0.86 y -0.91 V (ECS) para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente.

Como se puede observar, los valores experimentales obtenidos son muy parecidos a los valores teóricos para ambos casos. Aunque la pendiente de la línea de tendencia para ambas, la teórica y la experimental, debería ser casi la misma, se observa que hay una pequeña variación, la cual se puede deber al manejo del sistema, pero en general los dos aceros siguen la misma tendencia. Además este comportamiento podría ser debido a lo antes mencionado, al no ser la corriente límite del todo constante, provocando esta ligera variación. En el eje X se muestran las velocidades de rotación como $v^{0.7}$ para poder comparar con las ecuaciones teóricas y semi-empíricas disponibles.

En las gráficas siguientes (figuras 43 y 44) se muestra la variación de la corriente límite a tres potenciales diferentes para los dos aceros. Se observa que cuando no hay rotación se forma una corriente asociada, lo cual, de acuerdo con la ecuación de Eisenberg⁶⁵ no es posible, ya que en ésta se tiene que la corriente límite es directamente proporcional a la velocidad de rotación, por lo que si esta velocidad es cero, el valor de la corriente también debe ser cero y no es así, se está obteniendo un valor de corriente el cual indica que se está llevando a cabo otro proceso de naturaleza no electroquímica (quizá químico) en el sistema.

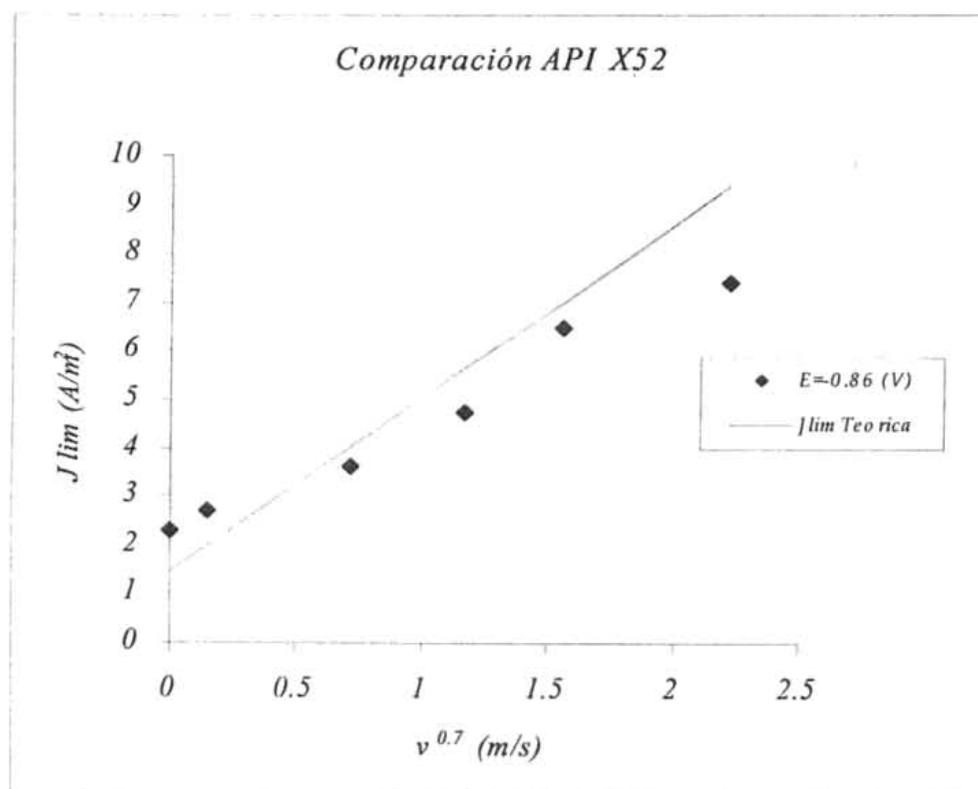


Figura 41. Corrientes límite teórica y experimental para el acero API X52.

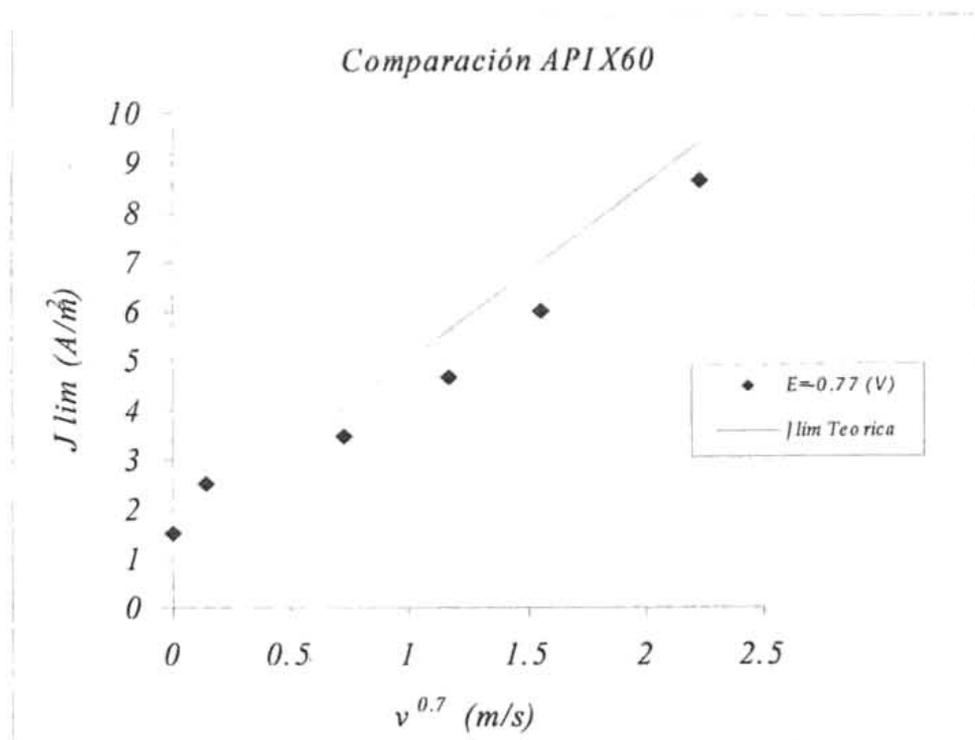


Figura 42. Corrientes límite teórica y experimental para el acero API X60.

En las siguientes gráficas (figuras 43 y 44) se muestran una comparación de la corriente límite teórica y la experimental a diferentes potenciales para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente.

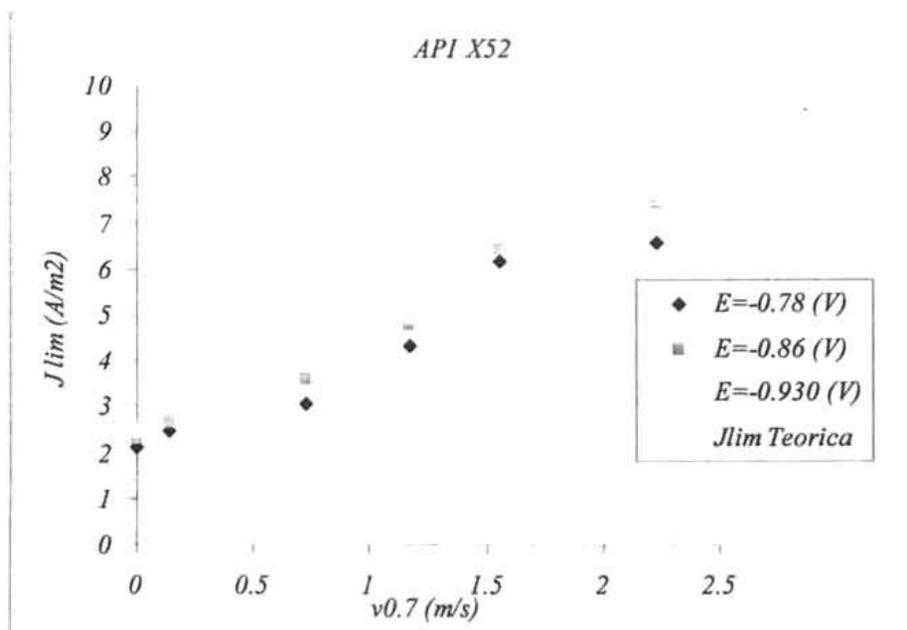


Figura 43. Corrientes límite teórica y experimental para el acero X52 a distintos potenciales.

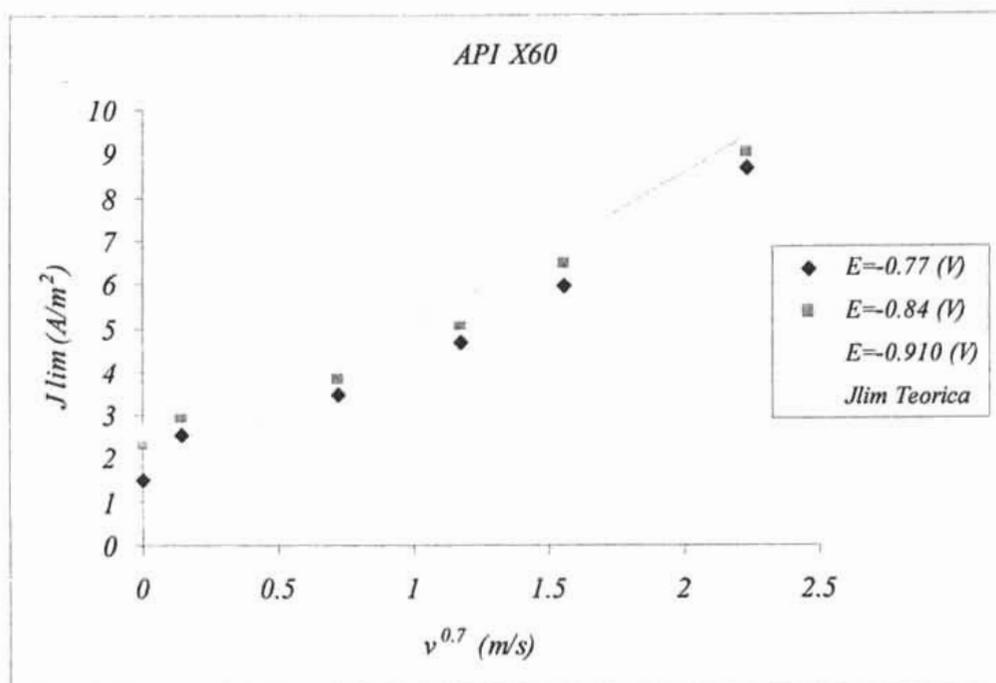


Figura 44. Corrientes límite teórica y experimental para el acero X60 a distintos potenciales.

En las siguientes gráficas (figuras 45 y 46) se muestra una comparación de las densidades de corriente de corrosión obtenidas mediante las técnicas de R_p y Extrapolación de Tafel, para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO_2 a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente. Como se puede observar en estas gráficas, la densidad de corriente de corrosión determinada por ambas técnicas aumenta conforme aumenta la velocidad de rotación. Por otro lado, en las gráficas siguientes (figuras 51 y 52), se observa el mismo efecto con la resistencia de polarización: esta va disminuyendo conforme aumenta la agitación. Por lo anterior, se puede decir que hay una clara influencia de la velocidad de agitación en la densidad de corriente de corrosión y por consiguiente en la velocidad de corrosión para ambos aceros. Las pendientes que se utilizaron para este cálculo son las pendientes de Tafel anódicas antes mencionadas, tanto los valores de J_{corr} obtenidos mediante R_p y los valores obtenidos mediante la extrapolación de Tafel a partir de las curvas de polarización anódicas son similares y, se ajustan para hacer esta comparación, con respecto a las pendientes catódicas se tomaron como 120 mV debido a que este valor corresponde a la reacción de reducción del H_2 sobre una superficie de Fe^{109} .

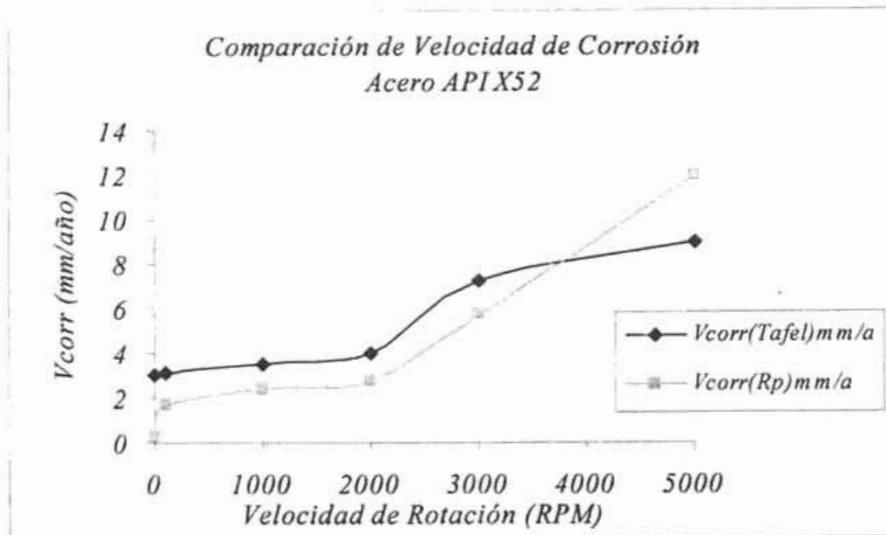


Figura 45. Comparación de las densidades de corriente de corrosión, acero X52.

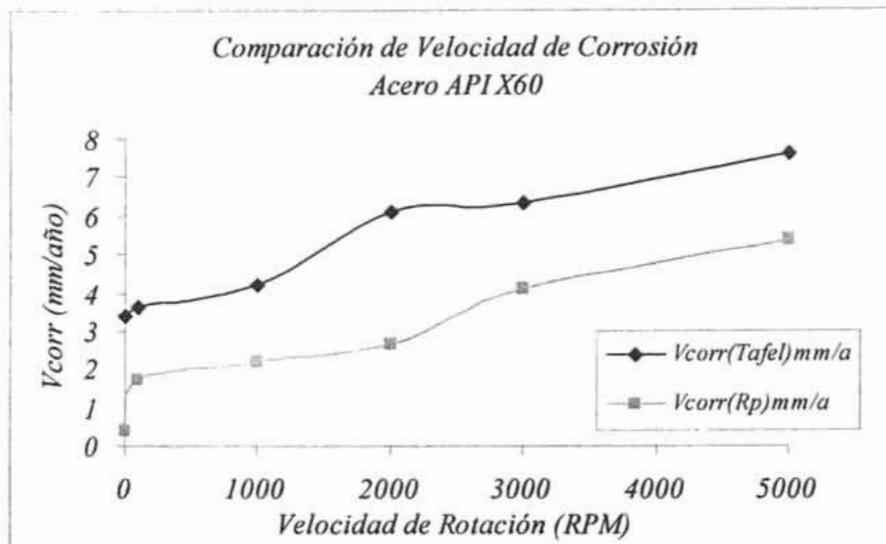


Figura 46. Comparación de las densidades de corriente de corrosión, acero X60.

4.3.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL PROCESO CATÓDICO

Es claro que, de acuerdo a los resultados obtenidos, el proceso catódico depende de la velocidad del flujo. En las curvas de polarización existe la presencia de una corriente límite que va aumentando conforme aumenta el flujo.

Para este análisis se dividen las curvas catódicas en dos zonas. La primera que es desde el potencial de corrosión hasta un sobrepotencial de aproximadamente -1 V, en el cual se encuentra la corriente límite, y una segunda parte que va de sobrepotenciales mayores a -1 V donde se encuentra otro proceso involucrado.

Para la primera zona, con sobrepotenciales de alrededor de 500 mV, se tiene que hay un efecto del flujo sobre la corriente para las distintas velocidades de rotación. En las figuras 15 y 16 del capítulo anterior se muestran los valores de densidad de corriente límite en función de la velocidad de agitación a tres valores de potencial para ambos aceros. En estas gráficas se observa claramente el efecto del flujo en el proceso catódico, por lo que se tiene que el proceso está controlado por transferencia de masa.

De acuerdo con el trabajo hecho por Schmidt y Rothman⁸³ en el cual indican que este comportamiento se debe a la difusión de especies que reaccionan en la superficie metálica más la contribución de una reacción química, definiendo la corriente límite mediante la ecuación:

$$i_{\text{lim}} = i_{\text{lim dif}} + i_{\text{lim reaccion, H}_2\text{CO}_3} \quad (90)$$

En la que en el término de la corriente límite de difusión se encuentran involucradas las especies de difusión que pueden ser: H^+ , H_2CO_3 y el O_2 . Considerando que de acuerdo a las condiciones en que se realizó la experimentación (en una solución deareada) las especies que posiblemente se reducirán en la superficie metálica son H^+ y H_2CO_3 , entonces la corriente límite de difusión es de la forma:

$$i_{\text{lim dif}} = i_{\text{lim H}^+} + i_{\text{lim reaccion, H}_2\text{CO}_3} \quad (91)$$

Y ésta a su vez está relacionada con la ecuación de Eisenberg⁶⁵ que relaciona la densidad de corriente límite de las especies que difunden en función de la velocidad de rotación del ECR:

$$i_{\text{lim}} = 0.0791 n F C_A^{ss} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_A^{0.644} U_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (92)$$

De acuerdo con esta ecuación se tiene para las especies H^+ y H_2CO_3 las siguientes expresiones:

$$i_{\text{lim, H}^+} = n F C_{\text{H}^+}^{ss} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{\text{H}^+}^{0.644} u_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (93)$$

$$i_{\text{lim H}_2\text{CO}_3} = n F C_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{ss} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{0.644} u_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (94)$$

Donde:

i_{lim} es la densidad de corriente límite (A/m^2)

F es la constante de Faraday (C)

n es el número de electrones presentes en la reacción electroquímica.

$C_{\text{H}^+}^{ss}$ es la concentración del ion H^+ en el seno de la solución (mol/m^3)

$C_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{ss}$ es la concentración de la molécula de H_2CO_3 en el seno de la solución (mol/m^3)

d_{ECR} es el diámetro del cilindro rotatorio (m)

ν es la viscosidad cinemática de la solución (se toma la del agua) (m^2/s)

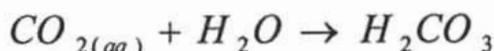
D_{H^+} es el coeficiente de difusión para el ion H^+ (m^2/s)

$D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ es el coeficiente de difusión para la molécula de H_2CO (m^2/s)

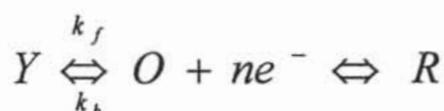
u es la velocidad de rotación del cilindro (m/s)

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

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°C . Dado este valor pequeño de la constante de la ecuación 75 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 término de la ecuación 80 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 está 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 79 la reacción de transferencia de carga, para la reacción química se ha definido¹² que la corriente que está involucrada en la reacción está dada por:

$$i = nFD^2C^*k_f^2K^2 \quad (95)$$

El segundo término que es la corriente límite de la reacción química de hidratación del CO_2 se puede calcular mediante la siguiente expresión propuesta por Vetter⁸⁷:

$$i_{\text{lim reaccion}, \text{H}_2\text{CO}_3} = FC_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{ss} \sqrt{D_{\text{H}_2\text{CO}_3} k_3} \quad (96)$$

Donde k_3 es la rapidez de reacción de la deshidratación de CO_2 , por lo que la i_{lim} total teórica está dada por la siguiente ecuación:

$$i_{\text{lim}} = i_{\text{lim dif}} + i_{\text{lim reaccion}, \text{H}_2\text{CO}_3} \quad (97)$$

Utilizando los siguientes datos se realizaron las rectas teóricas presentadas en las gráficas. En ellas se comparan las rectas teóricas obtenidas a través de las ecuaciones de i_{lim} con las rectas experimentales presentadas en las figuras 42 y 43. Las rectas solo están comparadas para un solo valor de potencial, para aceros X52 y X60 respectivamente. Estos valores de i_{lim} encontrados a estos potenciales, son los que más se ajustan a la recta teórica, pero no hay gran diferencia con los valores de i_{lim} de los otros dos potenciales.

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
ν	$= 1 \times 10^{-6}$ (m ² /s)
D_{H^+}	$= 9.3 \times 10^{-9}$ (m ² /s)
$D_{H_2CO_3}$	$= 2.0 \times 10^{-9}$ (m ² /s)
k_3	$= 1.5 \times 10^1$ (1/s)

En la figura 47 se muestra la comparación de las rectas teóricas con las experimentales a un solo valor de potencial, siendo éste el que más se ajusta con la recta teórica. Cabe señalar que a diferentes valores de potencial los valores de corriente límite encontrados son muy similares a los teóricos (para el intervalo de trabajo en este sistema a estas condiciones).

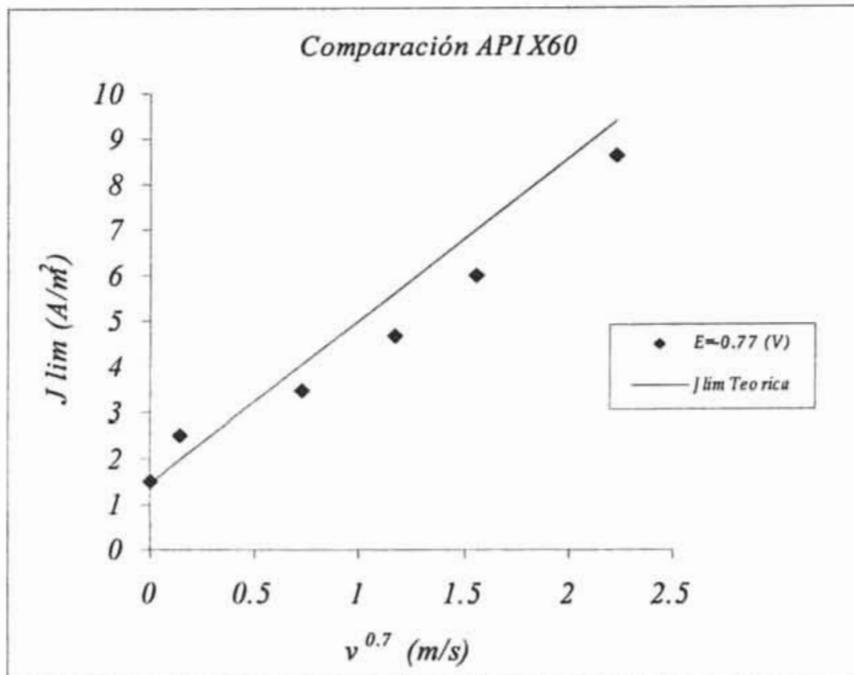


Figura 47 Comparación de la corriente límite teórica y la experimental a un valor de potencial de $-0.77(V)$ para el acero X60.

Se puede observar que la intercepción de las rectas cuando $v^{0.7}$ es igual a cero, tienen un determinado valor (tabla 4). Este valor es el que corresponde a la corriente límite de la reacción de hidratación del H_2CO_3 que se lleva a cabo en la superficie metálica la cual representa un proceso controlado por la reacción química. Comparando estos valores con el valor teórico se tiene que no hay una gran diferencia entre los valores encontrados. De acuerdo a lo anterior se puede decir que el componente que depende del flujo está dado por la suma de las corrientes límite de la reducción del H^+ y la reducción del H_2CO_3 , además de que los valores de $D_{H_2CO_3}$ como el de k_3 utilizados son los correctos ya que son los que más se ajustan con los resultados experimentales.

ACERO API	Intercepción i_{lim} (rotación = 0) A. m ⁻²
X52	1.8320
X60	1.4814
Valor Teórico	1.46

Tabla 4 Valor de la ordenada al origen en las rectas experimentales de i_{lim} vs. velocidad de rotación del ECR, para los aceros grado API estudiados.

Nesic y colaboradores⁷³ indican que la corriente límite obtenida en las curvas de polarización de aceros al carbón en soluciones saturadas con CO₂ (condiciones de velocidad de 2m/s, temperatura de 20 °C y presión de CO₂ igual a 1bar, similares a las de este trabajo de tesis), son consecuencia solo de la caída de concentración del H⁺ cerca de la superficie metálica, además de la lenta velocidad de hidratación del CO₂. Sin embargo los resultados mostrados en este trabajo de tesis muestran que sí hay una contribución, aunque mínima, del H₂CO₃ que es también importante, y lo cual se observa en las figuras 43 y 44 en las que se comparan la recta teórica con la experimental.

Por otro lado se pueden comparar los resultados obtenidos en la forma de números adimensionales con la correlación de Eisenberg⁶⁵ (figura 50), tomando en cuenta que para esto, se requiere trabajar bajo condiciones de flujo turbulento, el numero de Reynolds para la transición entre flujo laminar y turbulento (en el ECR) es de 200 que corresponde a 30 RPM por lo que se asegura que en este trabajo siempre se mantuvo ésta condición.

En la figura 48 se muestra el comportamiento del transporte de masa de las especies involucradas en el proceso de reducción sobre la superficie metálica. Se consideran las contribuciones, en corriente límite, del ion H⁺ y la molécula de H₂CO₃. Se observa que hay una influencia del flujo sobre el transporte de masa. La diferencia entre las rectas experimentales y las teóricas es mínima lo cual respalda lo antes mencionado y por lo tanto las especies participantes en el proceso catódico son la reducción del H⁺ y el H₂CO₃.

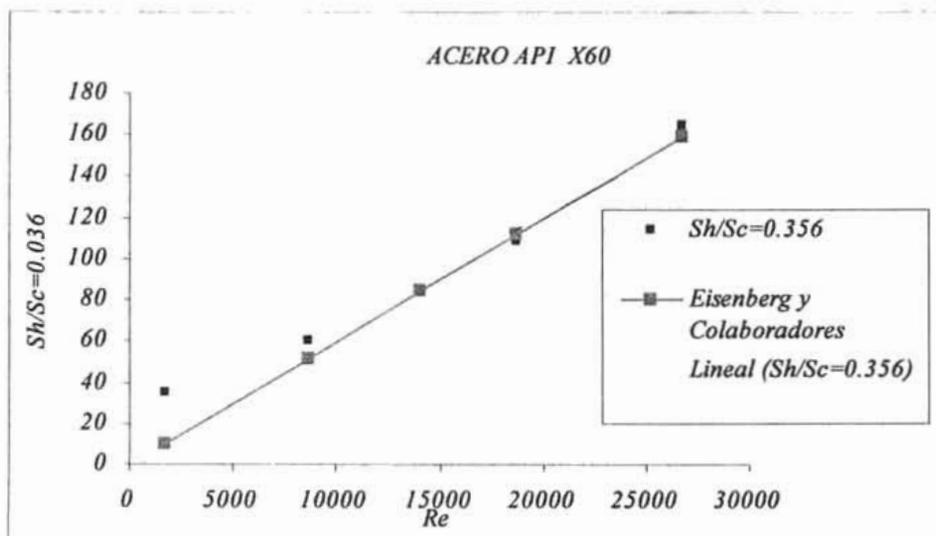


Figura 48. Comparación con la con la correlación de Eisenberg y col⁶⁰ para el acero X 60.

En la segunda zona de las curvas (a sobrepotenciales mayores a -1 V) se encuentra otro proceso involucrado, como se puede observar en las curvas de polarización. En esta parte no hay una influencia del flujo.

En un estudio hecho por Nesic y colaboradores⁹⁷ en el que simularon mediante un modelo matemático la corrosión de aceros al carbón en soluciones saturadas con CO_2 , bajo condiciones de flujo turbulento, y diferentes temperaturas, presión y pH. Como resultado de la modelación y comparando con resultados experimentales encontraron que esta zona corresponde a la reducción del agua, además de que el proceso está controlado por transferencia de carga y no hay influencia del flujo. La pendiente utilizada en el modelo corresponde a la obtenida en la experimentación la cual tiene un valor de 120 mV. En el presente trabajo de tesis se encontraron valores de pendientes en esta zona de entre 180 y 200 mV lo cual indica que este proceso no corresponde a la reducción del agua como lo indica Nesic¹⁰⁵

A continuación se presenta en la figura 49 una simulación de la recta que corresponde a la reducción del agua, en conjunto con las curvas de polarización (rama catódica) del acero API X 52 y en la cual se observa que la zona no corresponde a esta recta, lo cual indica que seguramente no se éste llevando a cabo en esta zona la reducción del agua.

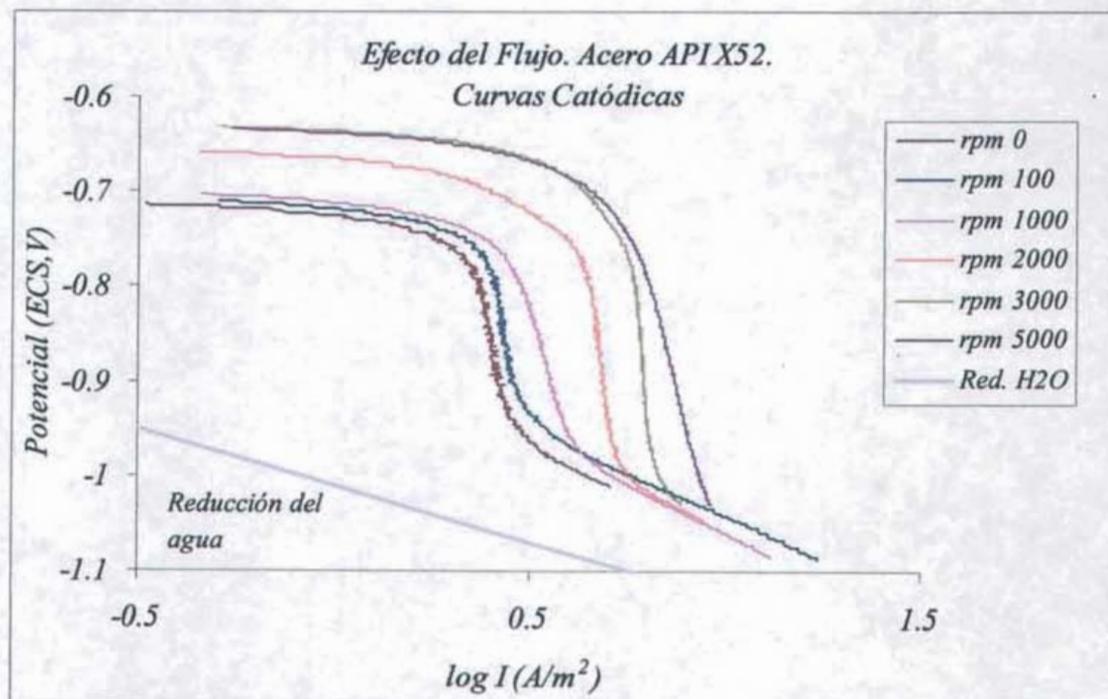


Figura 49. Comparación de la recta teórica de la reducción del agua con las curvas de polarización obtenidas para el acero API X52.

En un trabajo realizado por Mendoza²¹ reporta que los valores de pendientes en esta zona son de 170 a 200 mV para aceros en soluciones salinas saturadas con CO₂ bajo condiciones de temperatura y presión similares a los de este trabajo de tesis. Como se puede comprobar los valores de pendientes son del mismo orden que los obtenidos en este trabajo. Estos valores de pendientes como tal corresponden generalmente a la formación de películas en la superficie metálica, solo que en este caso se encuentran estos valores en potenciales de -1 V, lo cual teóricamente no es posible, ya que bajo estas condiciones el metal se encuentra limpio (desnudo) y esto se observó durante la experimentación. De acuerdo con lo anterior es posible pensar que el proceso que ocurre en la superficie metálica es la descarga del solvente que en este caso es el agua, pero como se observa en la figura 51 y con los valores de pendientes encontrados no es posible que se este llevando a cabo la reducción del agua. Debido a la gran importancia que tiene el conocer lo que esta ocurriendo en esta zona, se deja como un tema abierto para futuros trabajos de investigación.

4.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

En las siguientes gráficas (figuras 50 y 51) se muestran las velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica de Rp para los aceros X52 y X60 en cloruro de sodio al 3% en peso saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente.

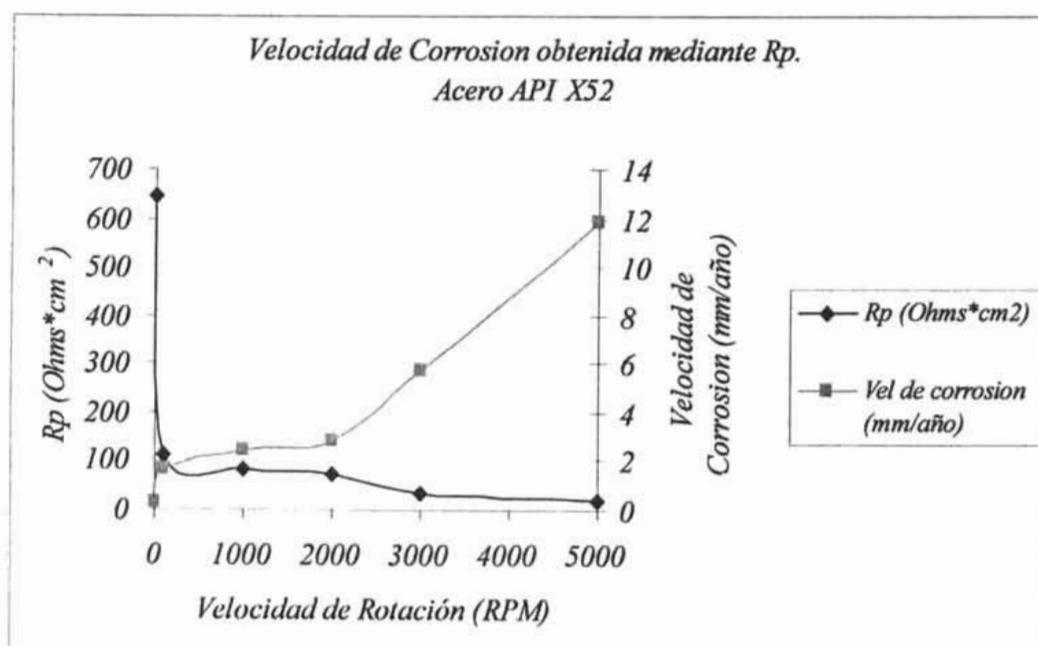


Figura 50. Velocidad de corrosión mediante Rp para el acero X52.

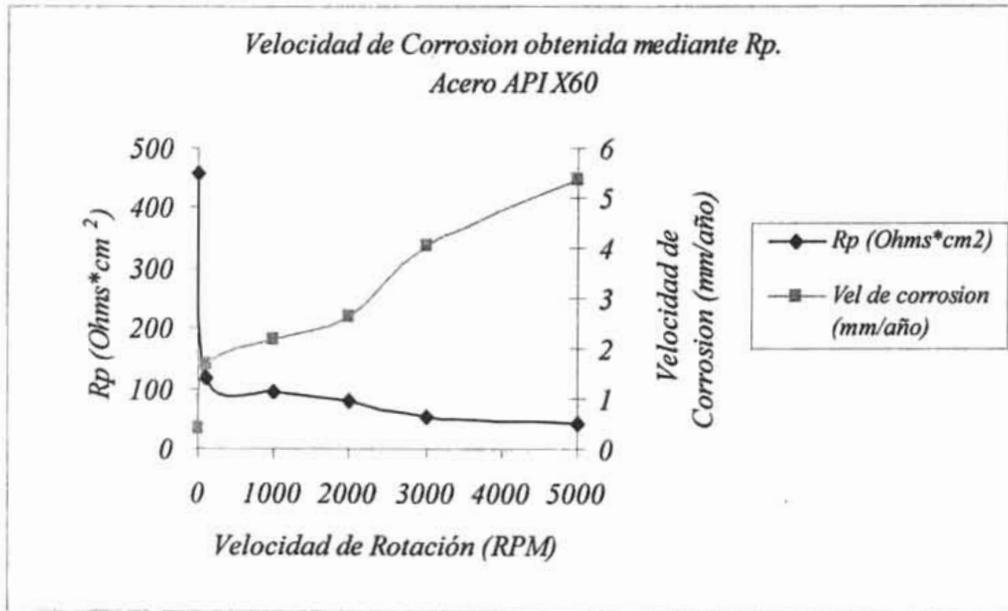


Figura 51. Velocidad de corrosión mediante Rp para el acero X60.

En las tablas 5 y 6 se muestran los valores obtenidos para la velocidad de corrosión mediante las técnicas de Rp y extrapolación de Tafel, para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de agitación respectivamente.

(RPM)	Jcorr(Tafel)A/m ²	Jcorr(Rp)A/m ²
0	2.34	0.25
100	2.41	1.47
1000	2.69	2.09
2000	3.02	2.43
3000	5.52	4.96
5000	6.77	10.27

Tabla 5. Velocidades de corrosión obtenidas por Tafel y Rp para el acero X52.

(RPM)	Jcorr(Tafel)A/m ²	Jcorr(Rp)A/m ²
0	2.6	0.36
100	2.76	1.48
1000	3.2	1.91
2000	4.64	2.29
3000	4.8	3.52
5000	5.77	4.64

Tabla 6. Velocidades de corrosión obtenidas por Tafel y Rp para el acero X60.

En las siguientes gráficas (figuras 52 y 53) se muestra una comparación de las velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas de Rp y Extrapolación de Tafel, para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente.

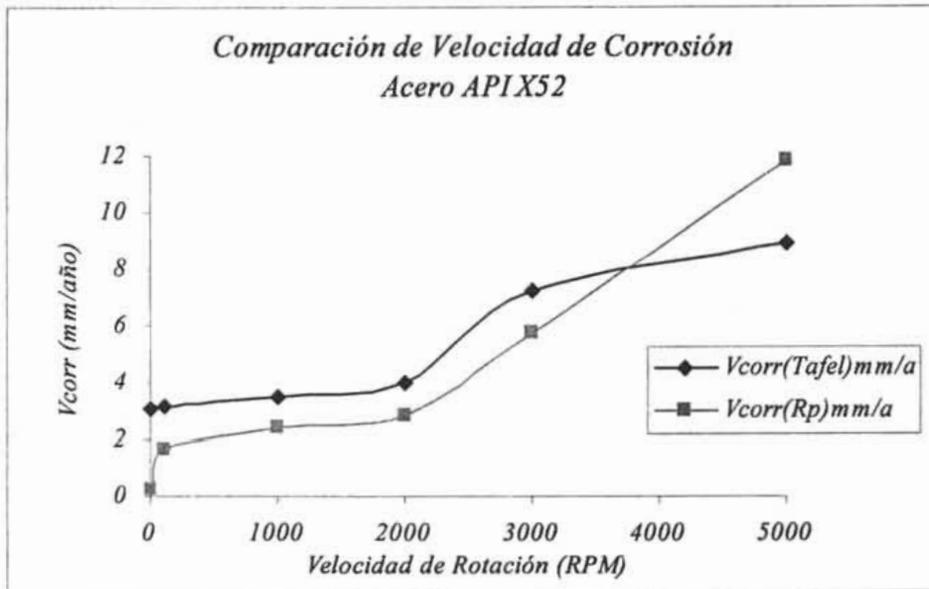


Figura 52. Comparación de las velocidades de corrosión obtenidas por Rp y Tafel, X52.

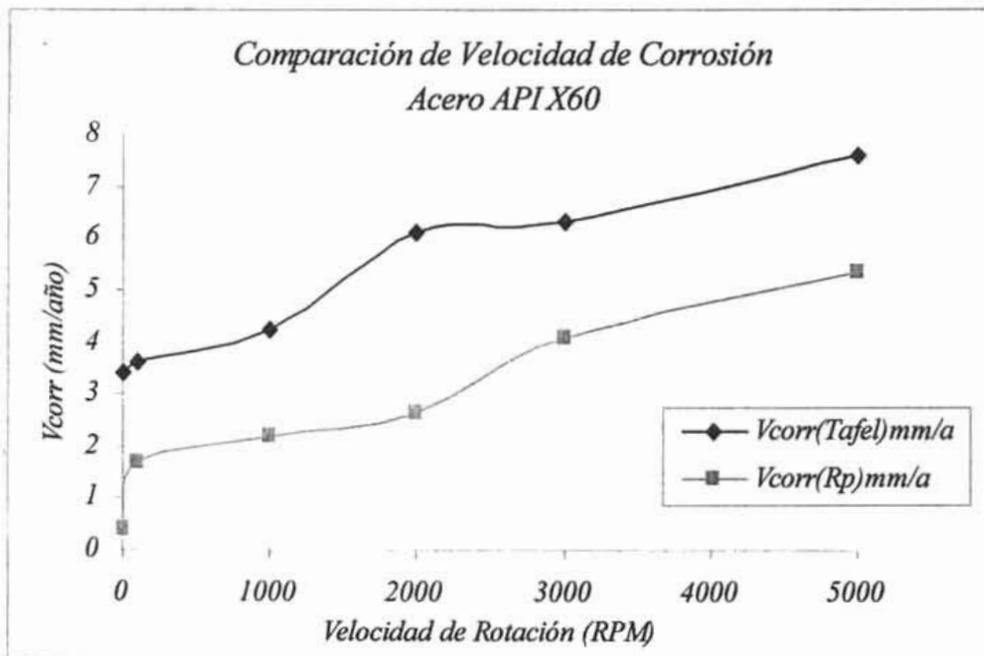


Figura 53. Comparación de las velocidades de corrosión obtenidas por Rp y Tafel, X60.

En estas gráficas se observa que los valores de velocidad de corrosión obtenidos por las dos técnicas son muy similares; en ambos casos la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la velocidad de rotación.

En las siguientes gráficas (figuras 54 y 55) se muestra una comparación de las densidades de corriente límite y las densidades de corriente de corrosión para los aceros X52 y X60 en NaCl 3% saturado con CO₂ a las diferentes velocidades de rotación, respectivamente. En estas gráficas se observa que tanto la densidad de corriente límite como la de corrosión siguen el mismo comportamiento, es decir, el valor de éstas va aumentando conforme aumenta la velocidad de agitación, lo cual indica la influencia de la velocidad de rotación (flujo) sobre la velocidad de corrosión y sobre el proceso de difusión que se lleva a cabo en la superficie metálica.

De acuerdo a todo lo anterior se puede decir que no existe una diferencia entre los dos aceros, ya que en ambos casos siguen el mismo comportamiento. Con respecto a la parte anódica, en las curvas de polarización obtenidas se ve claramente que no existe una influencia del flujo, por lo que los procesos de corrosión que se están llevando a cabo en la superficie metálica no se ven influenciados por el efecto del flujo. Por otro lado, tomando en cuenta los criterios de otras investigaciones⁹², se observa que las pendientes encontradas en la zona pre-Tafeliana tampoco muestran un efecto debido al flujo.

Por lo que respecta a la parte catódica se tiene la presencia de una corriente límite, la cual aumenta conforme aumenta el flujo y en la que se encuentra involucrada otra reacción de reducción, además de la reacción de reducción del hidrógeno que se lleva a cabo en la superficie metálica.

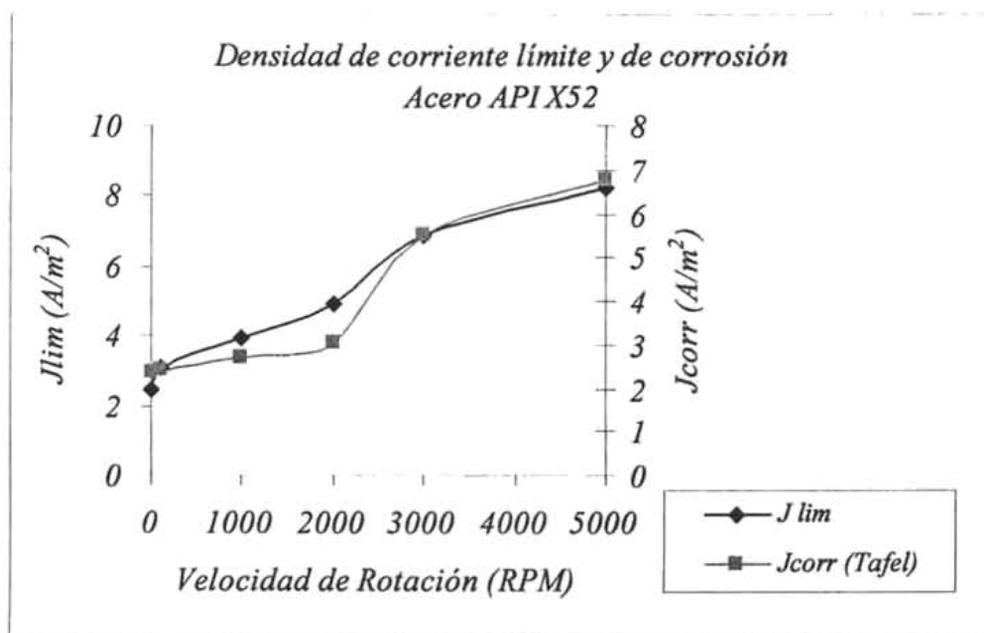


Figura 54. Comparación de la corriente límite y de corrosión para el acero X52.

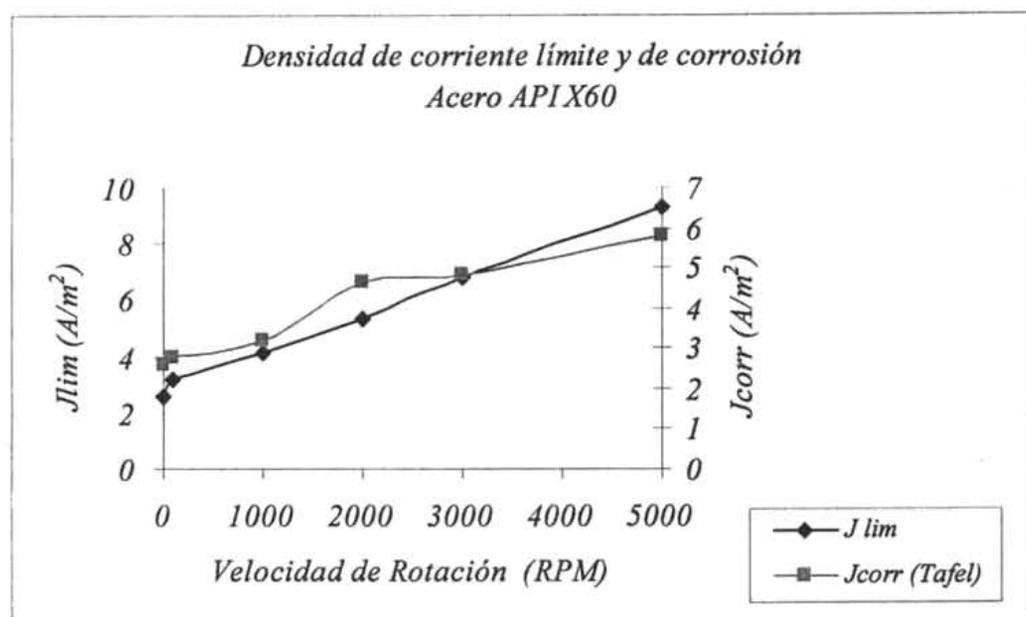


Figura 55. Comparación de la corriente límite y de corrosión para el acero X60.

La razón para utilizar los valores de las pendientes anódicas, b_a y catódicas b_c (contenidos en las tablas 5 y 6), es porque con estos valores, 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. Por otro lado se utiliza un valor de 120 mV para la pendiente catódica porque la reacción catódica que se lleva a cabo es la del hidrógeno la cual se ha reportado que tiene un valor de aproximadamente de 118 mV⁹⁰ o de 120 mV^{21,109}.



4.4.1. ANALISIS DE RESULTADOS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para obtener los valores de velocidad de corrosión se emplearon las técnicas de resistencia de polarización y extrapolación de Tafel. Para la Rp se utilizaron las pendientes encontradas en las curvas de polarización para calcular la correspondiente I_{corr} mediante la ecuación de Stern-Geary, obteniéndose la velocidad de corrosión a partir de esta I_{corr} utilizando las Leyes de Faraday.

En las figuras anteriores se muestran las densidades de corriente de corrosión obtenidas mediante las técnicas de Rp y Extrapolación de Tafel, para los aceros X52 y X60. Como se puede observar en estas gráficas las densidades de corriente de corrosión obtenidas por ambas técnicas son muy similares. Por otro lado se tiene que, en ambas técnicas, existe el mismo comportamiento, la I_{corr} aumenta conforme aumenta la velocidad de agitación.

En cuanto a las velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica de R_p , para los aceros X52 y X60, se observa que al aumentar la velocidad de rotación la R_p va disminuyendo y por lo tanto, la velocidad de corrosión va aumentando, de lo cual se puede decir que hay una influencia del flujo sobre velocidad de corrosión al aumentar el flujo aumenta la velocidad de corrosión.

De acuerdo a las velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas de R_p y Extrapolación de Tafel, se observa que los valores de velocidad de corrosión obtenidos por las dos técnicas son valores muy similares. Se podría decir que no hay diferencia entre cada técnica ya que siguen una misma tendencia, la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la velocidad de rotación, es por esto que se puede decir que el mecanismo de Bockris-Drazic es consistente con los resultados obtenidos en este trabajo.

Con respecto a las densidades de corriente límite y las densidades de corriente de corrosión, para los aceros X52 y X60 se observa que tanto la densidad de corriente límite como la de corrosión siguen el mismo comportamiento, es decir, el valor de estas va aumentando conforme aumenta la velocidad de agitación, lo cual indica la influencia de la velocidad de rotación (flujo) con la velocidad de corrosión y con el proceso de difusión que se lleva a cabo en la superficie metálica.

4.5 COMPENSACION POR CAIDA ÓHMICA

Como se mencionó en el capítulo 2, al realizar curvas de polarización se debe considerar el efecto de la resistencia de la solución. El valor de dicha resistencia fue obtenido a través de una prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (ver apéndice), de la cual se encontró un valor promedio de 11 Ohms/cm^2 . Con este valor de la resistencia de la solución se realizó una corrección de las curvas obtenidas, (figuras 56 y 57) y se calcularon de nuevo las pendientes de Tafel para todas las diferentes zonas mencionadas arriba.

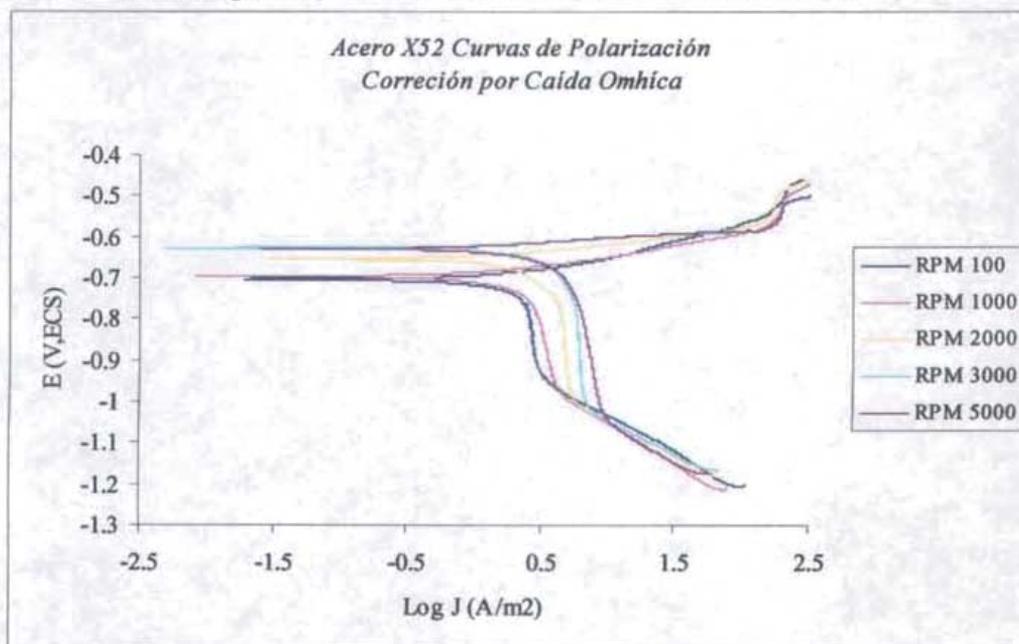


Figura 56. Curvas de polarización con corrección por caída óhmica para el acero API X52.

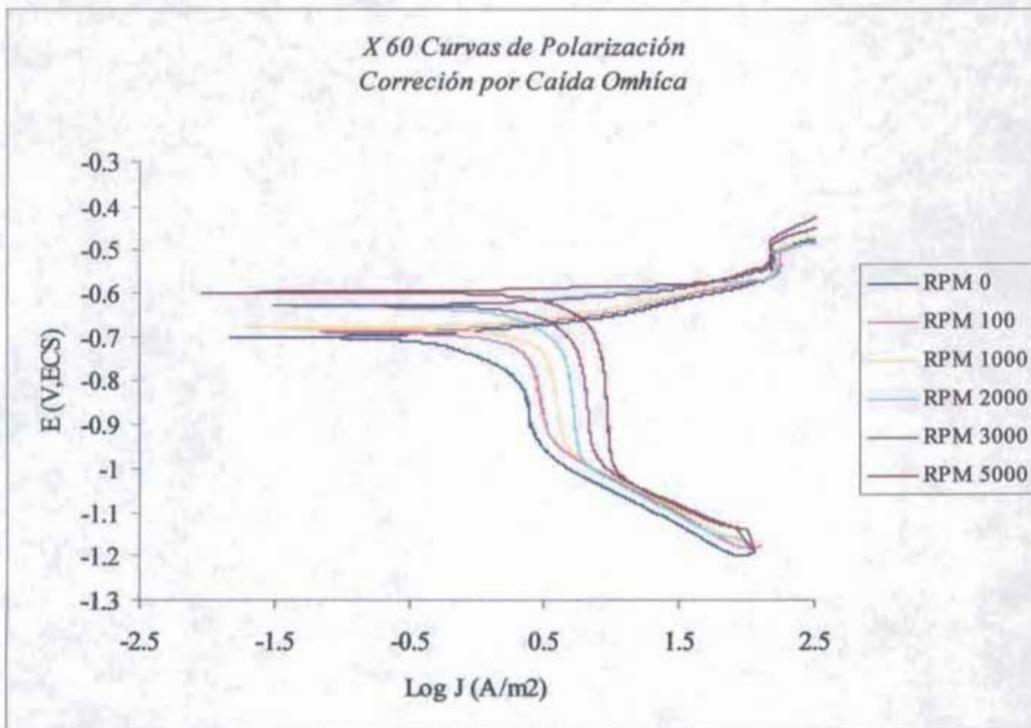


Figura 57. Curvas de polarización con corrección por caída óhmica para el acero API X60.

En las figuras (58 y 59) se hace un comparativo entre las curvas con compensación de caída Ohmica y la curva sin compensación por caída Ohmica para el acero X52 a dos distintas velocidades de rotación.

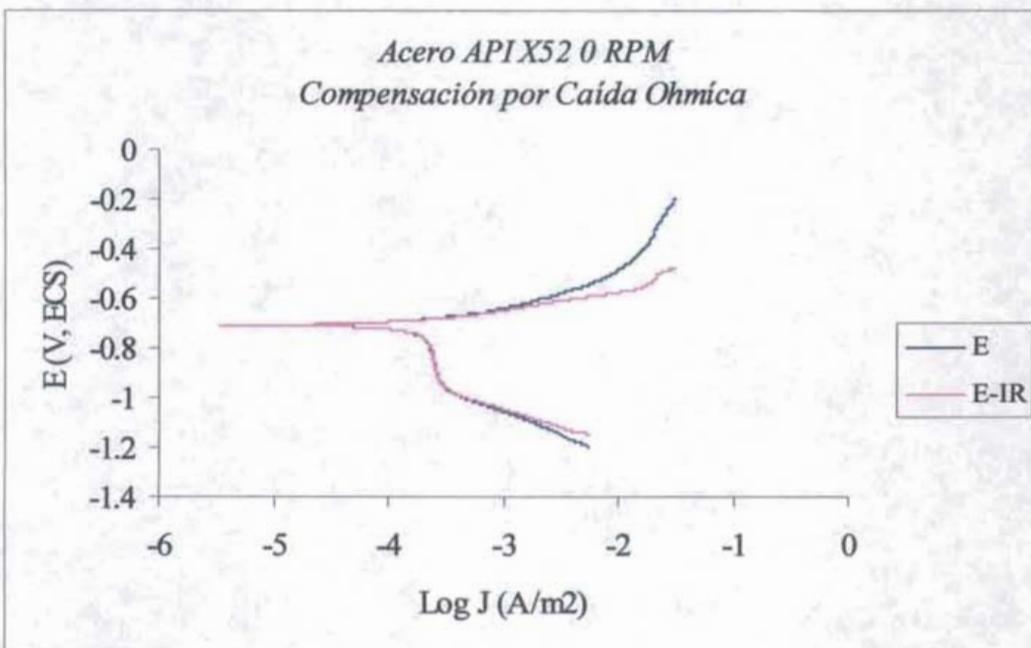


Figura 58. Comparativo entre la curva de polarización por caída Ohmica y sin compensación para el acero API X52 sin rotación.

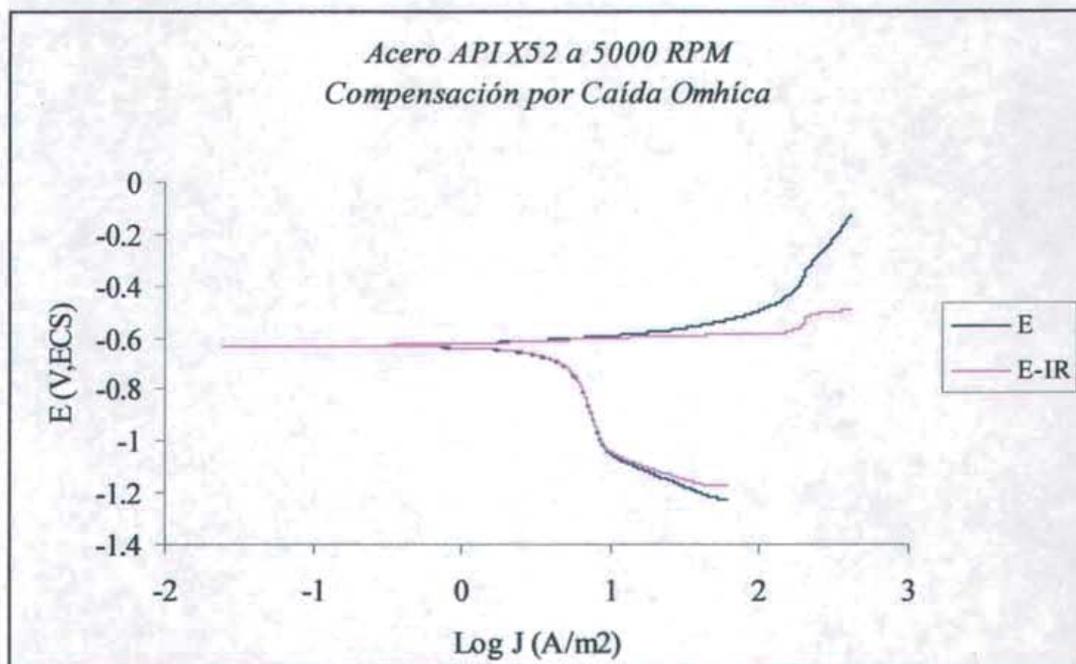


Figura 59. Comparativo entre la curva de polarización por caída óhmica y sin compensación para el acero API X52 con rotación de 5000 RPM.

En las figuras (60 y 61) se observa que la caída óhmica tiene mayor efecto sobre la rama anódica que sobre la rama catódica, en este último la zona considerada entre el E_{corr} y aproximadamente 0.5V de sobrepotencial en sentido catódico, esta es una zona controlada por transporte de masa la cual se mantiene prácticamente sin efecto, para sobrepotenciales catódicos mayores de 500mV se observa un ligero cambio en la pendiente. Por otro lado, en la rama anódica sí se observan cambios considerables en las curvas con compensación por caída Ohmica debido a que después de un sobrepotencial promedio de 30 mV, las curvas presentan una desviación con respecto a las curvas sin la compensación.

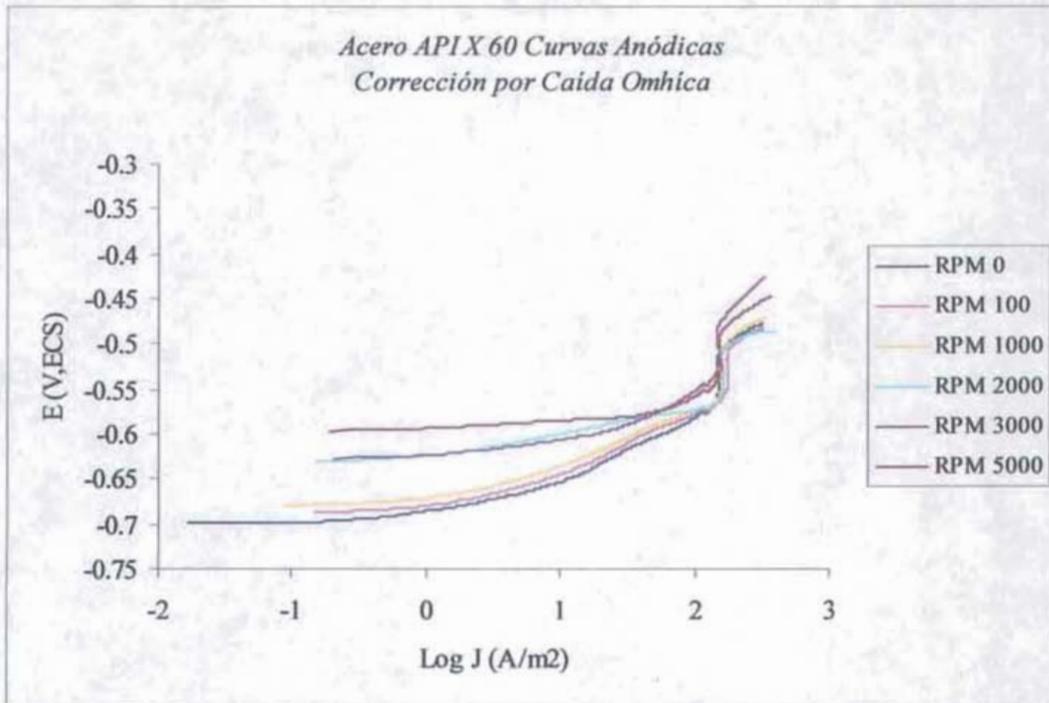


Figura 60. Curvas de polarización anódicas con corrección por caída Ohmica para el acero API X60

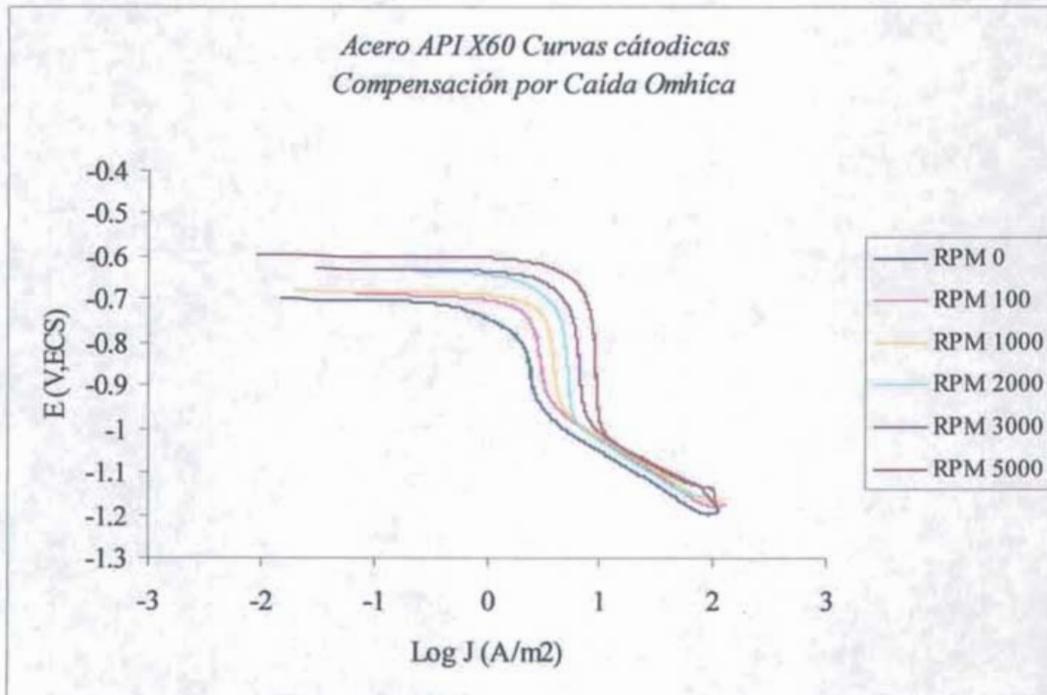


Figura 61. Curvas de polarización catódicas con corrección por caída Ohmica para el acero API X60

4.5.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA CAÍDA ÓHMICA

De las figuras anteriores se observa lo siguiente: Se tienen dos zonas, la primera comprendida entre el E_{corr} y 80 mV (como un valor promedio entre todas las curvas obtenidas) 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, en esta zona se presenta un comportamiento de aparente pasivación, 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 un promedio de 60mV de polarización.

Por otro lado, si se toma la zona de transferencia de carga y se consideran los criterios utilizados 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 pre-Tafeliana 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 Nesic y col. en su trabajo⁹² el valor de la pendiente es de $32\text{mV} \approx 30$ 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 óhmica, tomando en cuenta que estos valores se dan condiciones muy particulares: zona Pre-Tafeliana y con criterio de Nesic.

4.6. DIAGRAMA DE EVANS

Para poder entender de una mejor manera los procesos electroquímicos que están sucediendo en el sistema se recurre a un diagrama de Evans (figura 62) el cual considera la teoría del potencial mixto que sirve para explicar lo que sucede con el potencial y los procesos anódicos y catódicos en los que están involucrados tanto la corriente de corrosión como la corriente límite.

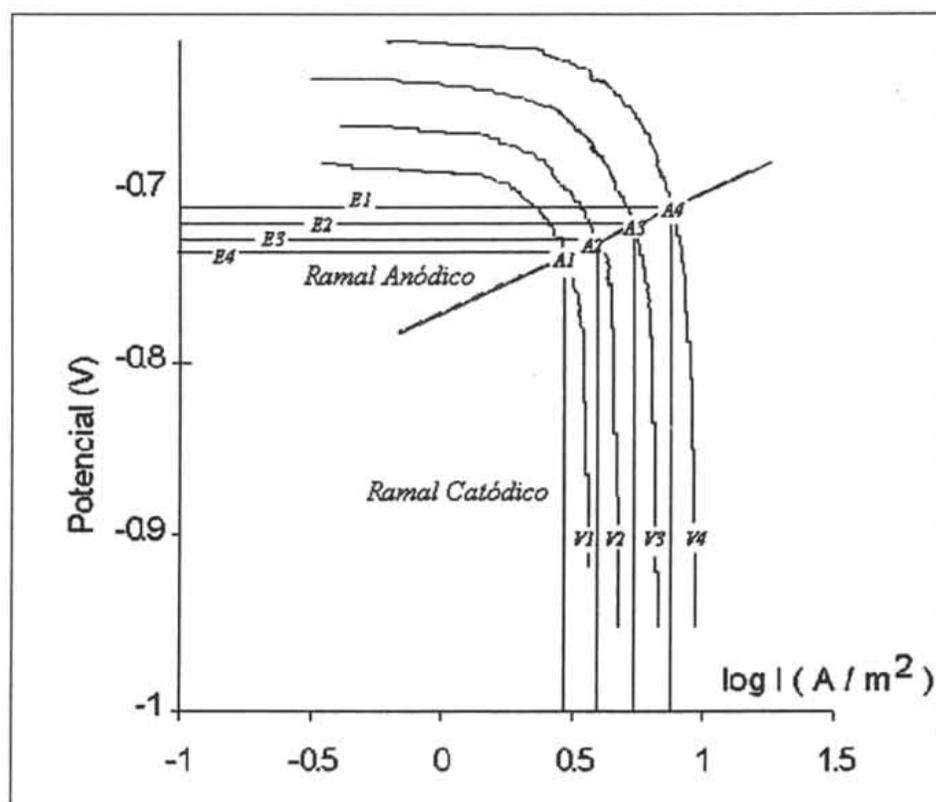


Figura 62 Diagrama de Evans representando los procesos que se llevan a cabo en el sistema Fe-CO₂-NaCl.

En la figura 62 se tiene que las velocidades de agitación están representadas por la letra *v* donde *v*₁ es la menor y *v*₄ la mayor, el potencial es representado por la letra *E*, donde *E*₄ es el potencial más negativo y *E*₁ el más positivo, las letras *A*₁, *A*₂, *A*₃ Y *A*₄ representan el valor de la corriente de corrosión *I*_{corr} y la cual es muy similar a la corriente límite *I*_{lim}. Se observa que el potencial se hace más positivo al aumentar la velocidad de rotación y por tanto la *I*_{corr} e *I*_{lim} también aumentan, es por esto que el proceso catódico depende totalmente del flujo, solo que no se considera la parte de sobrepotenciales altos ya que esto es un tema para estudios posteriores. Cabe señalar que el proceso anódico no depende de la velocidad de agitación por lo que solo se traza una sola curva anódica que representa en este caso un promedio de todas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis y después de haber realizado el análisis correspondiente de los mismos, se tienen las siguientes conclusiones:

➤ *Proceso Catódico:*

- ❖ Hay un efecto del flujo en el proceso catódico en el cual se observa la presencia de una corriente límite, la cual va aumentando al aumentar la velocidad de rotación del ECR.
- ❖ Se utilizó la expresión de Schmidt y Rothman⁸⁴, así como las correlaciones de transferencia de masa de Eisenberg⁶⁵ (para el electrodo de cilindro rotatorio), para validar los resultados obtenidos, encontrándose una buena concordancia entre los resultados teóricos y los experimentales.

$$i_{\text{lim}} = i_{\text{lim dif}} + i_{\text{lim reacción } H_2CO_3}$$

- ❖ La corriente límite tiene dos componentes asociadas, una dependiente del flujo ($i_{\text{lim dif}}$) la otra que es independiente del flujo ($i_{\text{lim reacción, } H_2CO_3}$).
- ❖ A altos sobrepotenciales catódicos no hay una influencia del flujo. El posible proceso que ocurre en esta zona es la reducción del agua, pero no ha sido posible validar teóricamente esta suposición.

➤ *Proceso Anódico*

- ❖ No hay efecto del flujo en el proceso anódico. Las pendientes obtenidas no muestran variación significativa al aumentar la velocidad de rotación del ECR.
- ❖ En la rama anódica de las curvas de polarización se definen tres zonas importantes, en las cuales las pendientes calculadas son distintas, es decir, el valor de estas depende de la zona en las que son calculadas.
- ❖ En la primer zona destacan dos aspectos importantes: el primero es que para potenciales cercanos al potencial de corrosión (zona Pre-preTafeliana) las pendientes encontradas tienen un valor promedio de 35 mV. Estos valores corresponden a los valores encontrados por Nesic y colaboradores¹⁰² para la disolución del Fe en medios salinos saturados con CO₂ y pH menor a 3.5. El segundo aspecto es que en la zona que va desde el potencial de corrosión hasta sobrepotenciales bajos (menores a 100 mV), es decir, en la zona pre-Tafeliana, las pendientes encontradas son en promedio de 45 mV. Estos valores corresponden al mecanismo de Bockris-Drazic para la disolución del Fe en medios ácidos.
- ❖ En la segunda zona las pendientes encontradas son del orden de 160 mV y también son independientes del flujo. En esta zona aún no se ha podido determinar el proceso responsable de la misma.
- ❖ En la tercera zona, a sobrepotenciales altos, las pendientes obtenidas tiene un valor promedio de 350 mV, las cuales tampoco dependen del flujo.

➤ *Velocidad de Corrosión*

- ❖ La velocidad de corrosión de los aceros API X52 y X60 aumenta conforme aumenta el flujo, lo cual indica que ésta depende de las condiciones hidrodinámicas prevalecientes.
- ❖ El proceso de corrosión de los aceros API X52 y X60 bajo condiciones de flujo, presenta un control mixto activación-difusión.
- ❖ No existen diferencias significativas entre los dos aceros, ya que los dos presentan los mismos resultados en todas las pruebas realizadas.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Schmit G. Fundamentals Aspects of CO₂ Corrosion, Corrosion/83, paper no. 43, Houston, TX: NACE, 1983.
- 2.- Genescá Ll. J. Laboratorio de corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, México. 2003
- 3.- Genescá Ll. J.- Ávila J., Mas allá de la herrumbre Vol 1, Fondo de Cultura Económico.1986. pags, 2-61.
- 4.- Rodríguez M. L., Genescá Ll. 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. Tres Métodos Para Evaluar la Velocidad de Corrosión, Ingeniería Hidráulica México, Enero-Abril, México 1991, pags, 21-35.
- 7.- 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, Cottis R. A. Electrochemical Kinetics and Thermodynamics 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 Predictive 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, J. 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., Fenómenos 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.- Genescá Ll. J, Notas de la 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 Institute of Science 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 Potenciodynamic 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 Society, 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 Society, 102, 1955. pag, 609.
- 29.- Stern M.- Geary L., Journal Electrochemistry Society, 104, 1957. pag, 56.
- 30.- Stern M., A Method for Determining Corrosion Rates from 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/Environment 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, Comisión Federal de Electricidad,. 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 Systems, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1973.
- 45.- Postlethwaite J., Nesic 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 Turbulrnt Flow Conditions Systems, Corrosion NACE, Vol 46, No. 9, Septiembre 1990. pags, 764-769.
- 53.- K. Denpo y H. Ogawa, Fluid Flow Effects on CO2 Corrosion Resístanse 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.- Nestic 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.- Nestic 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.- Efrid 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.- Nescic 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 Electrochemical 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.-Nesic 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.-Nesic 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 Despica 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 Carbon 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 Waard 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 Species 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 Formation 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.
- 117.- Palmer D. A., Van Eldik R., Chemical Reviu, 83, Junio, 1983, Pág., 651.
- 118.- T. J Edwards, G. Maurer, J. Newman, J. M. Prausnit: "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolites". AIChE Journal November 1978.
- 119.- Comprehensive Chemical Kinetics, Vol 6, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1972.
- 120.- P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 74. 1952.

121.- IUPAC. Chemical data series. No 21. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands. Pergamon Press.

122.- D. A. Palmer, R. van Eldik, "The Chemistry of Metal Carbonate and Carbon Dioxide Complexes", Chem. Rev. 1983

123.- Ryzhenko B. N. "Determination Of Dissociation Constants of Carbonic Acids and the Degree of Hidrolysis of the CO_3^{2-} and HCO_3^- Ions in Solutions of Alkali Carbonates at elevated temperatures", Geochemistry, Geochemical Society; no 2, 1963.

124.- Norma ASTM G3-89 "Standard Practice for conventions aplicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing"

125.- D.C. Silverman, "Primer on the AC Impedance Technique", Monsanto Chemical Company, St. Louis Missouri, págs. 73-79.

126.- Página web: <http://hamsa.com.mx>

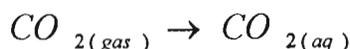
127.- Norma ASTM E-112 "Standard Methods for Determining the Average Grain Size".

APÉNDICE

APÉNDICE

I QUÍMICA DEL CO₂ EN AGUA

1.- Para la reacción



La constante de disolución está dada por:

$$K_{dis} = \frac{[CO_{2(aq)}]}{P_{CO_2}}$$

despejando [CO₂(aq)], se tiene:

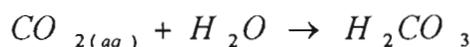
$$[CO_2] = K_{dis} * P_{CO_2} \quad I-1$$

como P_{CO₂} = 1bar y

K_{dis} = 0.03386mol/litro*bar entonces:

[CO₂(aq)] = 0.03386mol/litro

2.- Para la reacción



La constante de hidratación está dada por:

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

despejando [H₂CO₃], se tiene

$$[H_2CO_3] = K_{Hid} [CO_2] [H_2O] \quad I-2$$

$$[H_2CO_3] = K_{Hid} [K_{dis}] \quad I-3$$

como: [H₂O] = 1

K_{hid} = 0.00258

[CO₂] = K_{dis} = 0.03386mol/litro*bar

entonces:

[H₂CO₃] = 8.73588 x 10⁻⁵ mol/litro

3.- Para la reacción



La constante para la disociación del ácido carbónico está dada por

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

despejando $[HCO_3^-]$, se tiene:

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

como $K_1 = 1.74 \times 10^{-4}$ y
 $[H_2CO_3] = 8.73588 \times 10^{-5}$ mol/litro entonces:

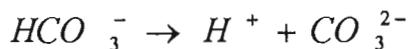
$$K_1 [H_2CO_3] = [H^+][HCO_3^-] \quad I-5$$

Por otro lado el: $pH = -\log [H^+]$
 $\text{antlog} (-pH) = [H^+]$
 por lo que la ecuación 1-5 queda así:

$$[HCO_3^-] = \frac{1.52 \times 10^{-8}}{\text{ant log} (-pH)} \quad I-6$$

La concentración de HCO_3^- es función del pH de acuerdo a la ecuación I-6.

4.- Para la reacción



La constante para la segunda disociación del ácido carbónico esta dada por:

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

despejando $[CO_3]^{2-}$, se tiene:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]} \quad I-7$$

como $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$ entonces:
 $[HCO_3^-]$ es la ecuación I-6
 por lo que la ecuación I-7 queda como:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4.7 \times 10^{-11} [1.52 \times 10^{-8}]}{[H^+]^2} = \frac{7.14 \times 10^{-19}}{[H^+]^2} \quad I-8$$

La concentración de CO_3^{2-} es función del pH de acuerdo a la ecuación I-8.

Los valores de las constantes utilizadas para el algoritmo de cálculo anterior, se pueden obtener de datos reportados²¹ ó a partir de las constantes de velocidad de reacción.

Estos valores de las constantes de equilibrio y de velocidad de reacción, varían con la temperatura¹¹⁸⁻¹²³.

II CORRIENTE LÍMITE

La corriente límite teórica se obtuvo en base en los trabajos presentados por Shmidt y Rothman⁷⁹, en los que muestra que la corriente límite está definida por un componente dependiente del flujo y otro independiente del flujo.

Para calcular la i_{lim} del componente independiente del flujo se utilizó la ecuación:

$$i_{lim\ reacci\o{n}(H_2CO_3)} = FC_{H_2CO_3}^{ss} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_3}$$

Donde:

$$F = 96500 \text{ C/eq}$$

$$C_{H_2CO_3}^{ss} = 0.08735 \text{ mol/m}^3$$

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

$$k_3 = 1.5 \times 10^1 \text{ l/s}$$

$$i_{lim\ reacci\o{n}, H_2CO_3} = 1.46 \text{ A/m}^2$$

Las ecuaciones utilizadas para calcular la i_{lim} de difusión (dependiente del flujo), tanto para el H^+ como para el H_2CO_3 son:

$$i_{lim, H_2CO_3} = nFC_{H_2CO_3}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H_2CO_3}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

$$i_{lim, H^+} = nFC_{H^+}^{ss} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

Datos para $i_{lim} H_2CO_3$

$$n = 1 \text{ eq/mol}$$

$$F = 96500 \text{ C/eq}$$

$$C_{H^+}^{ss} = 0.08735 \text{ mol/m}^3$$

$$d_{ECR} = 0.012 \text{ m}$$

$$v = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

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

$$u = \text{m/s}$$

Datos para $i_{lim} H^+$

$$n = 1 \text{ eq/mol}$$

$$F = 96500 \text{ C/eq}$$

$$C_{H^+}^{ss} = 0.125 \text{ mol/m}^3$$

$$d_{ECR} = 0.012 \text{ m}^2/\text{s}$$

$$v = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$u = \text{m/s}$$

La corriente límite total del sistema está dada por la expresión:

$$i_{lim} = i_{lim dif} + i_{lim \text{ reacción } H_2CO_3}$$

Por lo que realizando los cálculos se tiene lo siguiente:

$u^{0.7}$ (m/s)	$i_{lim} H^+$ (A/m ²)	$I_{lim} H_2CO_3$ (A/m ²)	I_{lim} difusión (A/m ²)	I_{lim} reacción (A/m ²)	I_{lim} Total (A/m ²)
0	0	0	0	1.46	1.46
0.1440	0.408	0.106	0.514	1.46	1.974
0.7220	2.04	0.529	2.572	1.46	4.032
1.1733	3.32	0.859	4.18	1.46	5.64
1.5580	4.41	1.142	5.55	1.46	7.010
2.2280	6.30	1.633	7.94	1.46	9.398

Tabla II-1 Resultados de los valores de corriente límite teórica.

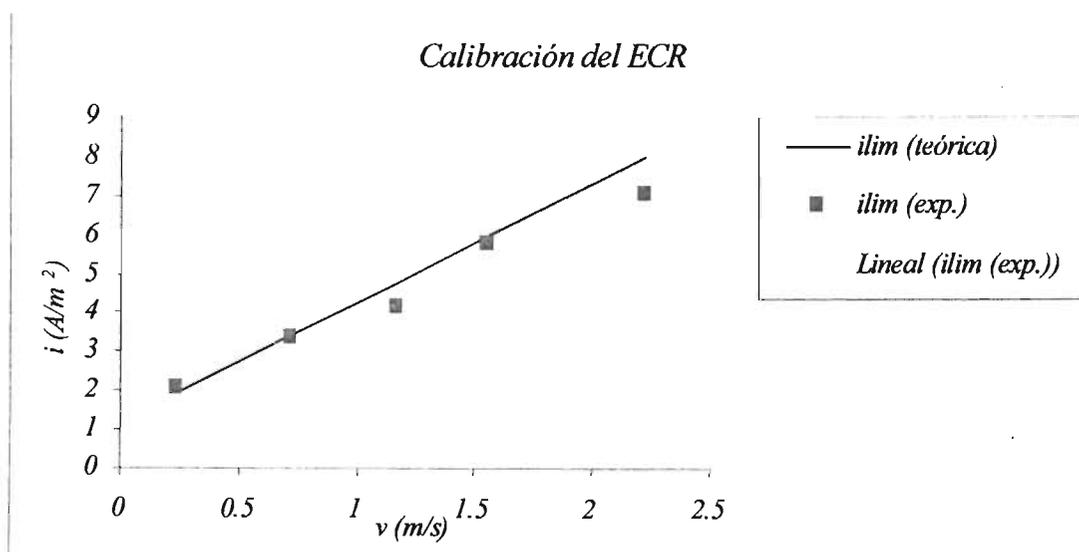
III CALIBRACIÓN DEL ECR

Para llevar a cabo la calibración del electrodo de cilindro rotatorio, se utilizó una muestra de acero grado API X52, se realizaron curvas de polarización de éste sumergido en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a un pH de 3.4, a las velocidades de agitación de 100, 1000, 2000, 3000 y 5000, que son las que se manejaron en el desarrollo experimental. De las curvas obtenidas se encontró el valor de la corriente límite generada a un valor de potencial de -0.860 V y las cuales se compararon con la corriente límite teórica esperada para cada velocidad de rotación, con esto se verifico que ECR estaba calibrado, es decir, que las velocidades de agitación a las que trabaja son correctas.

A continuación se muestra la tabla III-1 con los resultados obtenidos y la grafica III-1, en la que se observa que no hay una variación significativa entre la corriente límite teórica y la experimental.

Vel Rot (RPM)	Vel Rot (m/s)	i_{lim} (teórica) A/m ²	I_{lim} (exp.) A/m ²
100	0.233	1.95	2.0603
1000	0.71876	3.4	3.348
2000	1.1733	4.8	4.174
3000	1.558	5.95	5.8
5000	2.228	8	7.06

Tabla III-1. Comparación de la corriente límite teórica y experimental para la calibración del ECR.



Gráfica III-1 Comparación de la corriente límite teórica y experimental para el acero API X52 en NaCl 3% en peso saturada con CO₂

IV ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Para determinar el valor de la resistencia del electrolito empleado en el sistema (NaCl al 3% en peso saturado con CO₂) se realizaron algunas pruebas de EIS en los aceros estudiados. La resistencia se obtiene directamente leyendo este valor del diagrama de Nyquist que es una representación gráfica de los valores de impedancia en el plano real (Z') e impedancia en el plano complejo (Z'') para cada una de las frecuencias aplicadas a un circuito eléctrico. La impedancia representa la capacidad de un circuito a impedir el paso de corriente y se expresa de la siguiente forma:

$$Z = \frac{V_{\sigma}}{I_{\sigma}}$$

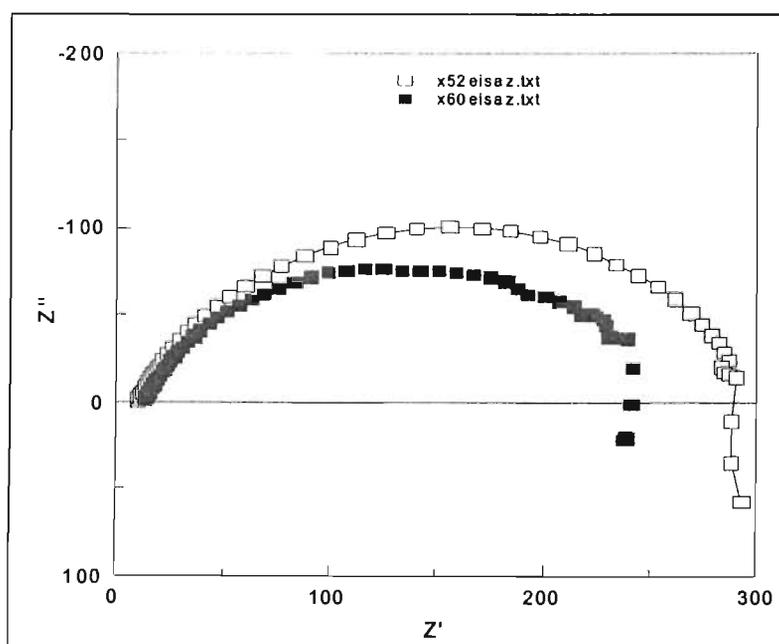
Donde:

V_σ es el fasor de voltaje

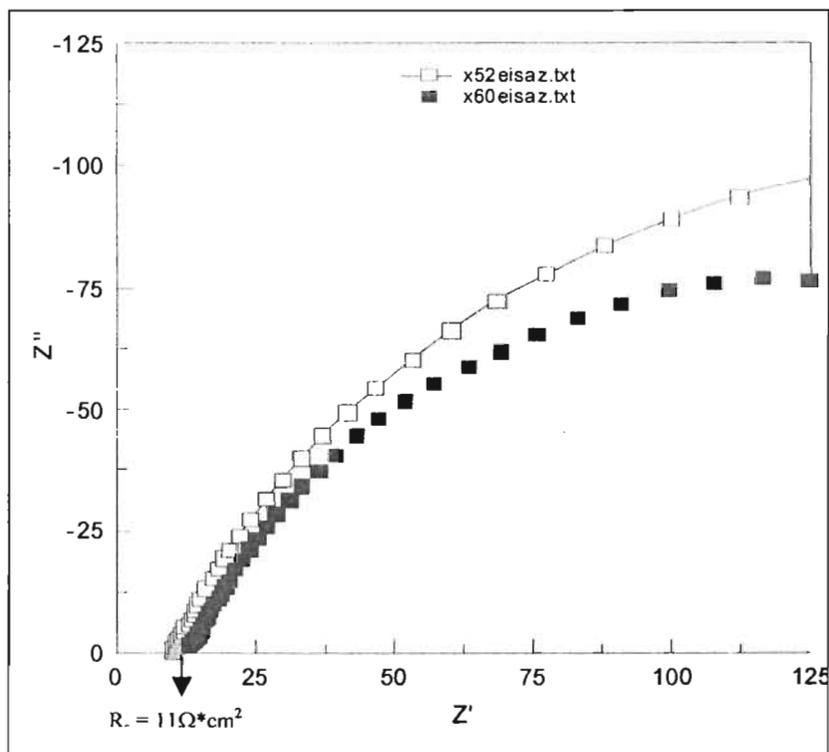
I_σ es el fasor de corriente

Los fasores se utilizan para representar las funciones con respecto al tiempo, que se emplean para reducir el análisis trigonométrico de las funciones matemáticas de este tipo. Cuando se aplica una frecuencia se obtiene un valor de impedancia, y por consiguiente se afecta a las demás propiedades del circuito. Al realizar un barrido de frecuencia se producirá un espectro conocido como Respuesta de Frecuencia. Este barrido de impedancias se representa por los diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de fase^{124,125}.

En las gráficas IV-1 y IV-2 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para los aceros grado API X52 y X60 en solución de cloruro de sodio al 3% en peso saturado con CO₂, bajo condiciones estacionarias, es decir, sin rotación.



Gráfica IV-1. Diagrama de Nyquist para los aceros API X52 y X60.



Gráfica IV-2. Diagrama de Nyquist con un acercamiento.

En las gráficas anteriores se puede ver que el semicírculo formado está desfasado del origen aproximadamente en un valor de 11, este desfase representa el valor de la resistencia que ofrece el medio (en este caso es el cloruro de sodio al 3% en peso saturado con CO_2), este valor tiene unidades de $\Omega \cdot \text{cm}^2$ y en este trabajo de tesis se utilizó para hacer una corrección por caída óhmica, el valor que se consideró es de $11\Omega \cdot \text{cm}^2$.