



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA EN DUCTOS DE ACERO API
5L X-52 EN CONDICIONES DE TEMPERATURA VARIABLE”.

TESIS

Que para obtener el título de:

ING. MECÁNICO

Presenta:

JESÚS ASUNCIÓN BRITO PÉREZ

Director de Tesis

Dr. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS



MÉXICO, D. F. CIUDAD UNIVERSITARIA 2011.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos:

A mis padres, María Florina Pérez Ramírez y Juan Carlos Brito Orozco por el apoyo incondicional que me dieron a lo largo de la carrera.

A la UNAM, por la formación recibida en tan Grande Institución.

Al Doctor Miguel Ángel Hernández Gallegos por su asesoría, conocimiento compartido y dirección en el trabajo de investigación.

A mis amigos, que por medio de las discusiones y preguntas, me hacen crecer en conocimiento.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

Índice

I. Resumen.....	1
II. Objetivos.....	1
III. Hipótesis.....	2
IV. Planteamiento del problema [1].....	2
CAPÍTULO I. "Antecedentes".....	3
1.1 Instalaciones confiables [2].....	3
1.2 Departamento de Transporte de Estados Unidos [2].....	3
1.3 Impactos ambientales por fugas y derrames [2].....	4
1.4 Marco Teórico.....	5
1.4.1 Corrosión [3], [4].....	5
1.4.2 Situación de Equilibrio [3], [4].....	5
1.4.3 Ecuación de Nernst [5].....	6
1.4.4 Serie electroquímica [3], [4].....	7
1.4.5 Diagramas de Pourbaix [3], [4].....	8
1.4.6 Corrosión electroquímica [3], [4].....	9
1.4.7 Teoría del potencial mixto [3].....	10
1.4.8 Series galvánicas [3], [4].....	11
1.4.9 Polarización [3], [4].....	11
1.4.10 Morfología de la corrosión [5].....	11
1.4.11 Consideraciones cinéticas [5].....	12
1.4.12 Velocidad de corrosión [5], [6].....	12
1.4.13 Recubrimiento Anticorrosivos [4].....	12
1.4.14 Protección catódica por corriente impuesta [5], [6].....	13
1.5 "Técnicas electroquímicas de caracterización" [3], [8].....	13
1.5.1 Técnica de Ruido Electroquímico [3], [5], [6].....	13
1.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión [5,6].....	16
1.5.3 Resistencia a la polarización [5], [6].....	19
CAPÍTULO 2 "Desarrollo experimental".....	21
2.1 Condiciones experimentales.....	21
2.1.1 Celda electroquímica.....	21
2.2 Equipo y aspectos técnicos.....	24
2.3 Desarrollo experimental.....	24

2.4 Matriz de actividades:	28
CAPITULO 3 "Resultados y análisis de resultados"	30
3.1 Composición química y Microestructura del electrodo de trabajo	30
3.2 Resistividad	32
3.3 Resistencia a la polarización	33
3.4 Ruido Electroquímico	35
3.5 Impedancia electroquímica	46
3.6 Protección Catódica	53
CAPITULO 4. "Conclusiones"	62
CAPÍTULO 5 "Bibliografía"	64

I. Resumen.

La evaluación electroquímica en ductos de acero enterrados en servicio representa uno de los mayores retos como parte integral de los sistemas de protección catódica de una estructura. Sin lugar a duda los problemas que presentan las estructuras enterradas durante el servicio provienen de los factores ambientales que rodean al sistema, así como los componentes que transporta el material. Adicionalmente, variables como temperatura del medio y un mal diseño de protección catódica, origina en ductos recubiertos una aceleración en la degradación de las estructuras recubiertas registrándose un aumento considerable en la velocidad de corrosión de los ductos. Ante ello, surgen propuestas e innovaciones de monitoreo y análisis para estructuras recubiertas en servicio sometidas a protección catódica.

Muchos de los métodos existentes muestran limitaciones en su análisis, ya que al usar sistemas de medición de potencial en corriente directa (DC), el rango de frecuencia de medición es muy estrecho. Sin embargo, técnica como la de impedancia electroquímica (EIS) ofrece grandes ventajas al ser una técnica no destructiva con capacidad variable en amplitud de señal y un amplio rango de frecuencias de medición. Así mismo, la técnica de ruido electroquímico (EN) que es otra vía alterna de evaluación, si bien ha sido aplicada al estudio y análisis de metales recubiertos antes y después de la falla, la técnica no ha sido ampliamente explorada en la detección de defectos en tuberías enterradas en función de la distancia, con lo cual se ofrece un terreno fértil de exploración. Una de las desventajas ofrecidas por esta técnica consiste en la evaluación de recubiertos de alta resistencia eléctrica ya que dificulta la caracterización del sistema en servicio.

Con base en lo anterior resurge el tema de estudio de ambas técnicas en la caracterización y análisis de falla de un ducto desnudo enterrado. El presente proyecto se enfocará al estudio, evaluación y análisis con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Ruido Electroquímico (R_n) y Resistencia a la polarización (R_p) de ductos desnudos y recubiertos en medio salino.

II. Objetivos

Objetivo General

Este proyecto tiene como objetivo principal, la detección de los mecanismos de corrosión en ductos de acero sometidos a condiciones de potencial de circuito abierto y de protección catódica mediante técnicas electroquímicas de corriente directa. Lo anterior con la finalidad de establecer alcances y limitaciones de las técnicas en la evaluación de estructuras enterradas.

Objetivos Particulares

Para identificar, caracterizar y analizar distintas respuestas obtenidas por EIS, R_n y R_p se tomará en consideración los siguientes parámetros:

1. El efecto de la resistividad del medio en donde se encuentra enterrada la estructura de acero.
2. El efecto de la temperatura del ducto.
3. El efecto de polarización catódica a valores de protección de acuerdo a las condiciones obtenidas por los puntos 1 y 2.

III. Hipótesis

Se espera que al incrementar la temperatura disminuya la resistividad del electrolito, y con ello se modifique el tipo de ataque de corrosión en el ducto de acero, es decir a mayor temperatura, mayor transferencia de carga y mayor ataque de corrosión general.

IV. Planteamiento del problema [1].

El acero API 5L X-52 es uno de los aceros utilizados para la construcción de tuberías por la industria del petróleo (PEMEX), generalmente para el transporte de hidrocarburos. La corrosión asociada a la presencia de este compuesto en los ductos de PEMEX que transportan hidrocarburos son considerados un grave problema causando diversos accidentes y fallas. La corrosión de oleoductos es un fenómeno de gran importancia para muchas industrias. PEMEX no está exento de este tipo de problemas, puesto que en los últimos años se ha reportado gran parte de las fallas en los ductos debido a la corrosión. Por lo tanto, se ha propuesto estudiar el comportamiento electroquímico de tubería enterrada, caracterizando y analizando el deterioro de ducto desnudo y ducto recubierto mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Ruido Electroquímico (R_n) y Resistencia a la Polarización (R_p).

CAPÍTULO I “Antecedentes”.

1.1 Instalaciones confiables [2].

La confiabilidad de los activos constituye la base, junto con la seguridad de las operaciones, en la que descansa la rentabilidad del negocio y su sustentabilidad.

Respecto al tema de la administración de la confiabilidad por medio del Sistema de PEMEX Confiabilidad y el Programa de Administración Integral de Ductos, en el año 2008 se lograron avances significativos en la contención y reducción de paros no programados de las plantas de proceso. Para PEMEX Gas y Petroquímica Básica se redujo de 1.4 a 1.3%, en PEMEX Refinación fue de 4.1 a 2.7% y en Pemex Petroquímica paso de 2.6 a 2.5%; PEMEX Exploración y Producción, que se mide a nivel equipo, mejoró de 9.0 a 7.1%. La incidencia de fugas y derrames en ductos se redujo en 24%. Estos logros se ven reflejados gracias a nueva infraestructura para distribución de productos/hidrocarburos que se han generado en los años 2008 y 2009 como se muestran en la tabla 1.1

Infraestructura para el abasto de productos		
Tipo de Transporte	Longitud (Km)	
Ductos	2008	2009
Ductos de producción	23,419	21,161
Oleoductos	9,750	12,295
Gasoductos	16,945	17,000
Poliductos de Petrolíferos	9,533	8,381
Petroquímicos básicos y secundarios	1,822	3,886
Otros	2,568	1,905
Total	64,037	64,628

Tabla 1.1 Infraestructura para la distribución de productos/hidrocarburos [2].

1.2 Departamento de Transporte de Estados Unidos [2].

El Departamento de Transporte de Estados Unidos (DOT) estableció una serie de criterios para comparar el desempeño de las empresas petroleras en materia de fugas en ductos de transporte de hidrocarburos, sin considerar las tomas clandestinas. Utilizando estos por cada mil kilómetros, es decir PEMEX tiene un índice de 0.21. Aun cuando criterios, PEMEX se encuentra por debajo de la media internacional equivalente a una fuga anual la tendencia de fugas atribuibles a PEMEX ha venido decreciendo, la principal causa de las fugas es la corrosión.

Debido a esto en 2009 se llevó a cabo un proyecto relacionado con la mejora en la eficacia de los programas de mantenimiento y operación de ductos, obteniéndose entre otros resultados, la determinación de 151 tareas críticas y el diseño de una estrategia para implementar un sistema de administración de competencias.

La tendencia de fugas en ductos de transporte en el periodo 1989-2009 ha mostrado una tendencia favorable a disminuir.

En tal sentido, se diseñó el “Plan de Administración de Integridad de Ductos” (PAID) que consiste en la integración de información, bases de datos referentes a ductos, así como de almacenamiento, para poder segmentar, clasificar el impacto y definir así las zonas de alta consecuencia (ZAC) socio ambiental, para posteriormente poder evaluar el riesgo, la confiabilidad y cuestionar si se valoraron todas las amenazas mediante una planeación logística en donde valúa la integridad en cuanto a la eliminación de defectos, clasificación y servicio. Todo esto con el objetivo de elaborar planes y programas de mantenimiento y mitigación de riesgo. Acorde con lo que indica el PAID, se han identificado causas, ejecutado programas de mantenimiento y mitigación, asimismo se ha dado capacitación y entrenamiento al personal, como proceso complementario.

En enero de 2010, el Subcomité de Exploración y Explotación de Hidrocarburos de la SENER estuvo en condiciones de aprobar la NOM-027-SESH-2010 para la Administración de Integridad de Ductos de Recolección y Transporte de Hidrocarburos.

En el periodo 2006–2009 PEMEX invirtió cerca de \$25,000 MM para la mitigación de las causas que han originado las fugas y que de alguna forma han contribuido en el control de la corrosión y para 2010 se programó un monto estimado del orden de 7,636 MM\$. (Ver Tabla 1.2).

PROYECTO	INVERSIÓN 2006-2009 MM\$	INVERSIÓN 2010 MM\$
Inspección y rehabilitación de ductos	11,079	1,292
Mantenimiento interior a ductos	5,314	473
Mantenimiento a estaciones/Medición y control	3,117	1,614
Redes contraincendios, servicios auxiliares y SSPA	2,395	867
Incremento en la capacidad	1,422	2,351
Construcción de libramientos	454	231
Mantenimiento de integridad Sistemas 3 y 4	973	447
Mantenimiento de integridad Sistema 1	247	361
Total Petróleos Mexicanos	25,001	7,636

Tabla 1.2 Montos de Inversión de Pemex en los años 2006-2009 y 2010 [2].

1.3 Impactos ambientales por fugas y derrames [2].

Durante 2009, PEMEX experimentó un decremento del 34% de su tendencia estadística de accidentes del 2008 al 2009.

Petróleos Mexicanos sufrió dos incidentes graves durante el 2009, uno ocurrió en instalaciones de PEP y otro en instalaciones de PREF. El primero tuvo lugar en el oleoducto de 16” de diámetro, localizado en el municipio de Cunduacán en el estado de Tabasco, debido a la ruptura del ducto que resultó en el derrame de 15 Mil barriles de crudo.

El segundo incidente, tuvo lugar en el ducto perteneciente a las instalaciones de distribución de PREF localizado en el municipio de Guaymas en el estado de Sonora, cuyo impacto fue el derrame de 6,272 barriles de destilados.

Las fugas y derrames con mayor impacto durante 2009 se muestran a continuación en la tabla 1.3:

DERRAMES ACCIDENTALES MAS RELEVANTES DURANTE 2009					
	PEF	PREF	PGPB	PPQ	TOTAL
DERRAMES (LÍQUIDOS)					
Número registrado	104	46	1	-	151
Volumen derramado estimado (b)	16,282	36,814	-	-	52,096
Cantidad derramada estimada (t)	2,288	4,722	-	-	7,010
FUGAS (GASES)					
Número registrado	46	-	19	-	66
Cantidad fugada estimada (t)	8	-	15	-	23
TOTALES (DERRAMES+FUGAS)					
Número registrado	150	46	20	-	216
Cantidad liberada estimada (t)	2,296	4,722	15	-	7,033
Cantidad recuperada estimada (t)	67	0	-	-	67

Tabla 1.3 Derrames accidentales más relevantes en el 2009 [2].

Por todo lo anterior es necesario realizar estudios para prevenir accidentes provocados por corrosión en estructuras enterradas.

1.4 Marco Teórico

1.4.1 Corrosión [3], [4].

La corrosión, es un fenómeno natural, por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable y puede definirse de varias maneras:

- Destrucción o deterioración de un metal a causa de su reacción con el medio ambiente.
- Proceso espontáneo de destrucción de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que incluye un electrolito.
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los metales tienden a volver a su estado más estable como se encuentran en la naturaleza.

1.4.2 Situación de Equilibrio [3], [4].

Toda transformación química real que experimente un sistema nos dice la literatura, deberá ser irreversible y, de acuerdo con los principios de la termodinámica, a presión y temperatura constantes, condiciones usuales en los procesos de corrosión, la energía libre o potencial termodinámico del sistema disminuye, de forma que existe equilibrio cuando sea mínima su energía libre.

$$G_1 > G_2 \dots\dots\dots (1.1)$$

En el equilibrio:

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)\dots (1.2)$$

Donde H representa la entalpía del sistema, S la entropía y T la temperatura absoluta.

La fuerza impulsora hacia el equilibrio es, la disminución de la energía libre, que representa la afinidad o tendencia natural de la reacción producirse.

Según esto, toda reacción que implique una disminución de la energía libre no debe cesar, una vez comenzada, hasta que dicho parámetro haya alcanzado un valor mínimo en el sistema. Es el caso de la corrosión (oxidación) de los metales que con la excepción de los metales nobles.

Sin embargo, el cambio en energía libre, no sirve para predecir la velocidad de la reacción, solo refleja su tendencia a producirse y su dirección.

Para tener lugar, las reacciones necesitan romper una barrera de energía, denominada energía de activación. Es precisamente la energía de activación y no el cambio de energía libre el parámetro que regula la velocidad de las reacciones químicas.

1.4.3 Ecuación de Nernst [5].

Los procesos de corrosión, salvo excepciones, tiene lugar en solución, en presencia de una fase líquida y a través de la formación de iones metálicos (oxidación), que deben vencer una diferencia de potencial (voltaje) existente entre un estado previo, en la red metálica y el final, en el seno de la solución.

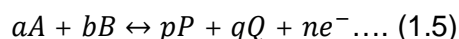
El cambio de la energía libre que acompaña a la reacción puede expresarse en función del potencial y de la constante de la ley de acción de masas por las ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots (1.3)$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \dots (1.4)$$

Donde ΔG es el cambio de la energía libre; n es el número de electrones implicados en la reacción; F el Faraday (96,493 C), cantidad de electricidad necesaria para el depósito o corrosión de un equivalente gramo; E es el potencial al que tiene lugar el proceso; ΔG_0 el cambio de energía libre en condiciones normales y K la constante de la ley de acción de masas.

Considere un sistema redox cualquiera:



Tomando en cuenta $\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K$ se llegaría a la expresión:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{(P)^p(Q)^q}{(A)^a(B)^b} \dots \dots (1.6)$$

Y considerando la equivalencia $\Delta G = -nFE$:

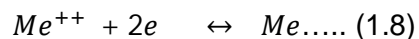
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P)^p(Q)^q}{(A)^a(B)^b} \dots \dots \dots (1.7)$$

Expresión muy útil, el potencial E es un parámetro de acceso experimental sencillo. El valor E en cada momento nos permitiría, por comparación con el correspondiente a condiciones normales, E_0 , conocer en qué sentido se desplazara una reacción redox cualesquiera. Aplicado a las reacciones de corrosión servirá para conocer en qué condiciones tiene lugar y en cuales no existe tal riesgo.

1.4.4 Serie electroquímica [3], [4].

Se entiende como un metal a un conjunto de átomos individuales unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en una solución acuosa, algunos de los átomos con mayor energía, la suficiente para ionizarse, pasan a la solución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos.

Por tratarse de partículas cargadas se crea una diferencia de potencial en la interfase metal-solución, que al ir aumentando se opone cada vez con más fuerza al paso de nuevos iones, hasta que para un valor de dicha diferencia de potencial, característico de cada combinación metal-solución, se alcanza un equilibrio de forma que el continuo intercambio de partículas entre metal y solución se realiza con igual velocidad en ambos sentidos



Aplicando la ecuación $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P)^p(Q)^q}{(A)^a(B)^b}$ a la reacción anterior se obtiene la ecuación:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Me^{++} \dots (1.9)$$

Dado que la activación de las sustancias puras (Me) es la unidad. Esta ecuación describe la variación del potencial de los electrodos en función de la actividad de sus iones en solución, aproximadamente, en función de sus concentraciones, mucho más fáciles de conocer.

En el equilibrio, la variación de energía libre es 0 y de las ecuaciones anteriores resulta:

$$E_0 = -\frac{RT}{nF} \ln Me^{++} \dots (1.10)$$

La situación puede expresarse en una escala de potenciales de electrodo, que al igual que la temperatura refleja, de una forma sencilla, una situación energética complicada. Por encima del valor de potencial correspondiente al equilibrio y la forma estable es la iónica, favoreciéndose la corrosión. Por debajo es estable la forma metálica.

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución es experimentalmente impracticable. Cada electrodo sensible constituye lo que se llama un semielemento y combinando 2 semielementos se forma una pila, en la cual se puede medir la diferencia de potencial entre ambos electrodos.

Como en los fenómenos de corrosión intervienen los iones procedentes de la descomposición del agua, se fijó como base de comparación el potencial al cual comienza

a descomponerse el agua desprendiendo oxígeno. El electrodo normal de hidrógeno es el que resulta de hacer burbujear este gas, a la presión de una atmósfera por una solución ácida de actividad unitaria, en la que se encuentra un trozo de platino. Por convenio, a este electrodo se le asigna el valor cero de potencial, a cualquier temperatura. Así el potencial de los demás electrodos está dado por la pila que forman con el electrodo de hidrógeno.

Los valores de potencial determinados en condiciones normales de temperatura, presión y concentración, se conocen como potenciales estándar de electrodo.

Los electrodos de hidrógeno son frágiles y muy sensibles a la contaminación, por cuya razón las medidas suelen realizarse con respecto a otros patrones o electrodos de referencia, el más utilizado en el laboratorio es el de calomelanos, que consiste en mercurio líquido en contacto con cloruro de mercurio, en una solución de cloruro de potasio, que sirve de puente o unión eléctrica entre el electrodo de referencia y la solución con el electrodo que se desea estudiar. El potencial real depende de la concentración de cloruro de potasio, utilizándose usualmente una solución saturada que facilita la comprobación de la correcta utilización del electrodo por la presencia del exceso de cloruro en forma de cristales, este tipo de electrodos se denomina calomelanos saturados, y adopta un potencial de 0.24 V con respecto al electrodo de hidrógeno.

En los trabajos de campo se utiliza mucho el electrodo de cobre-sulfato de cobre, en protección catódica de estructuras enteradas, en la detección de corrientes vagabundas, etc. El electrodo de plata-cloruro de plata es particularmente apropiado en agua de mar.

1.4.5 Diagramas de Pourbaix [3], [4].

Las reacciones de corrosión son importantes, pues en las condiciones en las que se forman productos solubles, es de esperar corrosión, mientras que la formación de productos insolubles pueden entorpecerla, llegando incluso a proteger el metal por pasivación. Esta información puede reducirse en forma gráfica en diagramas potencial-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, tales diagramas se pueden construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en los productos de solubilidad de diversos compuestos metálicos. En un diagrama de Pourbaix como el que se muestra en la figura 1.1, se distinguen tres tipos fundamentales de líneas, con significados diferentes: las horizontales, las verticales y las oblicuas.

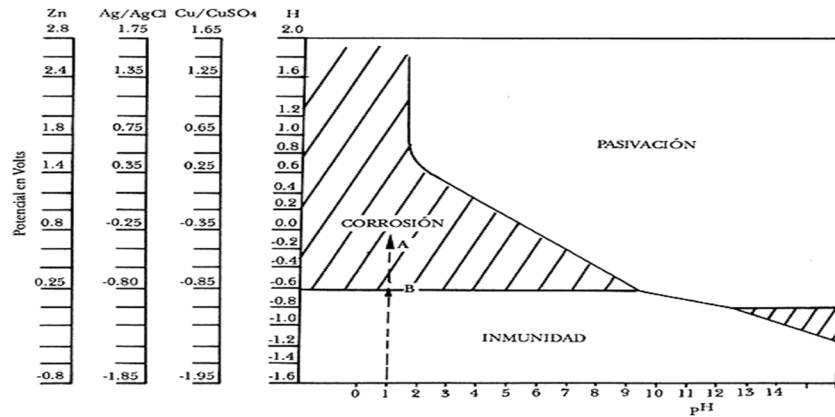


Figura 1.1 Diagrama de Potencial- pH para el hierro a 25°C [10].

Las horizontales, representan reacciones con intercambio de electrones, pero independientes del pH.

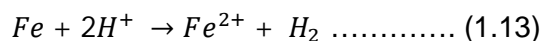
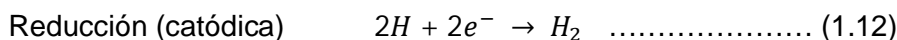
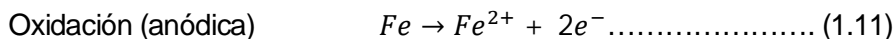
Las líneas verticales representan reacciones dependientes del pH pero no del potencial, porque no se trata de procesos redox, con transferencia de cargas.

Finalmente, aquellas reacciones que depende a la vez del pH y del potencial, y pueden presentar diversas pendientes resultando rectas que quedaran definidas si se conocen los potenciales estándar correspondientes a las reacciones.

Los diagramas de Pourbaix solo ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/solución, sin permitir la predicción de las velocidades de reacción, estos diagramas son muy útiles para conocer la dirección espontánea de las reacciones, estimar la naturaleza de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión a temperatura ambiente (25°C).

1.4.6 Corrosión electroquímica [3], [4].

En la corrosión electroquímica la superficie metálica es sede de dos reacciones, que ocurren en lugares diferentes, ánodos y cátodos locales, y que, considerados conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión. Por ejemplo la corrosión del hierro en soluciones ácidas en ausencia de oxígeno se expresa:



El proceso de corrosión, se puede describir como dos reacciones separadas que ocurren en dos distintos sitios sobre la misma superficie, como se puede ver en la figura 1.2.

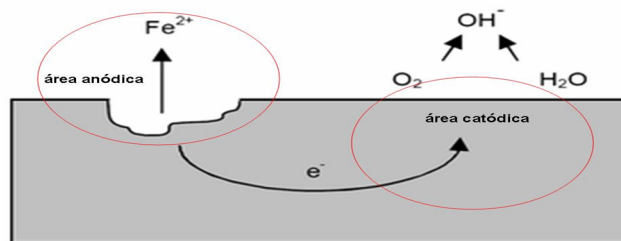


Figura 1.2. Corrosión electroquímica [11].

Estos dos sitios son conocidos como el ánodo, o sitio de la disolución del metal, y el cátodo, como el sitio de acompañamiento de la reacción de reducción. La corrosión de un metal es equivalente a un pequeño circuito que produce energía, en la celda la energía se dispara durante el consumo del reactivo catódico y la formación de productos de corrosión. Para mantener un balance de masa, la cantidad de reactivo catódico consumido debe de ser igual, en términos químicos y electroquímicos, a la cantidad del producto de corrosión formado, porque son liberados los electrones por la reacción anódica y consumidos por la reacción catódica; por lo tanto, la corrosión se puede expresar en términos de corriente electroquímica.

La corrosión electroquímica es un proceso complicado que puede ocurrir en varias formas y es afectado por variables químicas, electroquímicas y metalúrgicas como:

- La composición y propiedades metalúrgicas del metal o aleación.
- Las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del ambiente.
- La presencia o ausencia de películas superficiales.
- Las propiedades de las películas superficiales, tal como resistividad, espesor, defectos de naturaleza y adherencia.

1.4.7 Teoría del potencial mixto [3].

Para que haya una transformación electroquímica neta (para producir una reacción), se necesita combinar dos semielementos, para formar una pila. Cada uno de ellos será sede de una reacción parcial (semirreacción) y la intensidad de la pila, una medida de la magnitud de la transformación. Por otra parte, la materia es eléctricamente neutra (no produce espontáneamente acumulación de cargas durante una transformación electroquímica). Estos conceptos constituyen el punto de partida de la teoría del potencial mixto, que se podría resumir en:

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

Un material metálico es, aunque sea monofásico, un conglomerado de unidades estructurales o granos metálicos con retículos cristalinos con diferentes orientaciones y parámetros dimensionales y superficies de contacto entre ellos (límites o bordes de grano), de características especiales, esta situación fuerza una distribución de energías heterogéneas, que se traduce en diferentes potenciales electroquímicos entre las unidades estructurales y de estas con relación a los bordes de grano.

Cualquier tipo de polarización supone un aumento de potencial al que se verifica la semirreacción anódica y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico, de tal forma que el proceso global de corrosión se verifica a un potencial intermedio entre E y E_0 . Tal potencial recibe los nombres de potencial mixto, de reposo, en circuito abierto y de corrosión (E_{corr}).

1.4.8 Series galvánicas [3], [4].

Salvo en el caso de los metales nobles, con potenciales estándar más positivos que los correspondientes a la reducción del oxígeno o de los protones, la superficie metálica se convierte en sede de dos o más reacciones de electrodo, que se desarrollan a un potencial de corrosión (E_{corr}). Cuando se someten diferentes metales a las mismas condiciones adoptan valores específicos de E_{corr} , que pueden ordenarse en series, llamadas series galvánicas. En estas series reaccionan los potenciales del proceso global, de la pila completa de corrosión y son estos E_{corr} los que se miden directamente por la comparación con los electrodos de referencia, e informan del peligro real de los pares galvánicos formados por acoplamientos de materiales metálicos diferentes. Sin embargo los potenciales de corrosión dependen del medio, lo que limita leer el valor de las series galvánicas, ya que no se incluyen en ellas valores de los E_{corr} reales.

1.4.9 Polarización [3], [4].

Por el simple hecho de interferir en una reacción, se la fuerza a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada. Se dice que se polariza en esa dirección. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo con el equilibrio que se da en el E_{corr} entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. El desplazamiento del potencial es función del grado del desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización.

1.4.10 Morfología de la corrosión [5].

La localización de de las zonas catódicas y anódicas sobre la superficie de un metal puede ser muy variada, dando lugar, por tanto, a que el material se corroa de formas muy diversas. Cuando el ataque interesa a toda la superficie por igual se dice que la corrosión es generalizada (homogénea o heterogénea). En cambio, cuando el ataque se concentra en unas áreas determinadas, se le llama corrosión localizada, que puede ser por picaduras, o puede ser simplemente localizada, porque afecta a determinadas áreas de la superficie.

En general la morfología de la corrosión guarda relación con las heterogeneidades de la superficie metálica o del medio. Estas heterogeneidades son el asiento primero de unas diferencias de potencial, que provocan la formación de una pila de corrosión.

1.4.11 Consideraciones cinéticas [5].

Debido a la formación de productos de corrosión y a los cambios químicos a las cercanías de ánodos y de cátodos, el proceso total evoluciona con el tiempo y la velocidad de corrosión varía, hasta llegar a un valor constante en los casos en que se alcanza un equilibrio en el proceso total. La velocidad de corrosión depende de la fuerza impulsora de la reacción, de la resistencia óhmica del circuito y de evolución que sufran con el tiempo los procesos anódicos y catódicos.

1.4.12 Velocidad de corrosión [5], [6].

Partiendo de:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_a b_c}{2.3 I_{corr} (b_a + b_c)} \dots (1.14)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódicas y catódicas de la ley de Tafel. El término $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ es conocido como resistencia de polarización R_p , el valor del incremento de potencial debe ser menor a 10 o 20 mV, para que la ecuación anterior pueda ser aplicable y se asegure una variación cuasi lineal entre I y E . la ecuación anterior es también conocida de la forma:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots (1.15)$$

Donde B es una constante que Stern comprobó que variaba entre 0.013 y 0.052 V para la casi totalidad de los procesos de corrosión conocidos, esta circunstancia hace que tomando un valor intermedio de 0.026 V, el margen de error atribuible a un desconocimiento de un valor exacto de B , sea solo de 100 por 100, lo cual es muy pequeño en comparación con las diferencias en los valores de intensidad de corrosión de varios órdenes de magnitud, que se dan en los procesos reales.

Al ser tan pequeñas las variaciones de potencial que es necesario aplicar para conocer la I_{corr} a través de este método, el electrodo de trabajo prácticamente no se altera, por lo que resulta una técnica no destructiva, que permite múltiples medidas sobre la misma muestra.

1.4.13 Recubrimiento Anticorrosivos [4].

Es un método para la protección anticorrosiva de metales y aleaciones, consiste en la aplicación de diversos recubrimientos protectores metálicos o no metálicos. Antes de la aplicación de cualquier recubrimiento es importante la preparación previa de la superficie metálica, teniendo como objetivo eliminar óxidos, grasas y otro tipo de contaminantes, así como defectos mecánicos. Esta preparación se realiza por medio de tratamientos mecánicos, químicos y electroquímicos.

Tratamiento mecánico; se tiene como finalidad eliminar la rugosidad, arañazos y otros defectos de tipo mecánico, estas metas se cumplen por medio de diferentes tipos de pulido o bien tratamientos en flujo o en chorro.

Tratamiento químico y electroquímico; incluye el desengrase, decapado y en algunos casos, el pulido electroquímico del metal.

1.4.14 Protección catódica por corriente impuesta [5], [6].

La protección catódica se basa en la existencia de un potencial de inmunidad, al cual es suficiente llevar el metal a proteger para detener el proceso de la corrosión. En el caso de la protección catódica por corriente impuesta la estructura a proteger se pone en contacto eléctrico con el borne negativo de una fuente exterior de corriente continua que pueda provenir de una corriente alterna rectificada o de una corriente continua pura, para llevar su potencial de corrosión o un potencial de inmunidad.

Los ánodos auxiliares (electrodos dispersores de corriente) más comúnmente utilizados son la chatarra de hierro, ferro silicio, grafito, aleaciones de plomo-plata, titanio, tantalio o niobio platinado o titanio oxido de rutenio.

1.5 “TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CARACTERIZACIÓN” [3], [8].

Dado que la mayoría de de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, han sido propuestas y aplicadas diferentes técnicas electroquímicas a fin de analizar y evaluar el proceso corrosivo de distintos sistemas.

Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, y se diferencian por sus características operacionales, con el fin de obtener una información específica.

A continuación se explicará la Técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la corrosión como también la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión y la Técnica de Resistencia de Polarización utilizadas en este proyecto.

1.5.1 Técnica de Ruido Electroquímico [3], [5], [6].

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información.

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática.

Medición del Ruido Electroquímico [3], [5], [6].

La medición de ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente idéntico. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo control potencioestático.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante el análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica), o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

Características del Ruido Electroquímico [3], [5], [6].

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria, la mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar de un orden de micro volt a mili volt para el ruido electroquímico en potencial, y de nano amperes y micro amperes para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento.

Considere un sistema de dos electrodos de acero inmersos en una solución de cloruro de sodio. Se mide el ruido en potencial entre un electrodo de acero y un electrodo de referencia de calomel. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiendo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos de acero que utilizamos para medir la corriente efectiva, con un solo electrodo del doble del área de uno de ellos.

Técnicas de Registro [5].

La técnica analógica de registro continuo más sencilla es simplemente utilizar un graficador, aunque este enfoque es limitado ya que no es posible el análisis de la señal. Otro enfoque es el de la adquisición discreta de datos muestreados, con la utilización de técnicas digitales.

Método de Análisis [5].

Series de tiempo; el método más simple de análisis y más discreto, es el examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura.

Métodos estadísticos; los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores. La media o promedio es el más común de sus parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos periodos de tiempo están directamente relacionadas a cambios en procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

Las aplicaciones del ruido electroquímico [5].

La técnica ruido electroquímico puede ser aplicada en el análisis de una gran variedad de procesos de corrosión, como los siguientes:

- Corrosión uniforme y generalizada.
- Corrosión localizada.
- Recubrimientos metálicos.
- Corrosión en películas delgadas.
- Soluciones de baja conductividad.
- Estudios mecanicistas.

La resistencia del ruido es equivalente a la R_p , y la impedancia del ruido mide la impedancia de la interface, sujeto a las siguientes condiciones: linealidad, estacionalidad, para electrodos similares. La técnica detecta el tipo de corrosión, pero no existe una técnica general para su análisis. Por ello, se aplica esta técnica al estudio de la corrosión de ductos enterrados, para investigar el tipo de mecanismo desarrollado en función de la temperatura.

Índice de localización [9].

Los procesos de corrosión localizada tienen en particular respuestas para la técnica de ruido electroquímico. Muchos procesos corrosivos se desarrollan a través de eventos transitorios independientes, los cuales pueden ser estudiados. A partir de las series de tiempo se obtiene el índice de localización:

$$IL = \frac{\sigma_1}{\sqrt{I^2 + \sigma_1}} \dots \text{ecu. 1.16}$$

Donde IL es el índice de localización, σ_1 es la desviación estándar, I^2 es el promedio de la corriente al cuadrado. La tabla 1.4 muestra los rangos del índice de localización para el tipo de corrosión que ocurre:

Tipo de Corrosión	I L
Localizada	1-0.1
Mixta	0.1-0.01
Generalizada o Pasiva	0.1-0.001

Tabla 1.4. Índice de localización [9].

1.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión [5,6].

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utiliza las técnicas de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los aspectos de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

Presentación de datos [5].

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

1. Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (f).
2. Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

Gráfico de Nyquist [5].

Este tipo de gráfico también conocido como gráfico en plano complejo, muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor, como se puede ver en la figura 1.3 que se muestra a continuación.

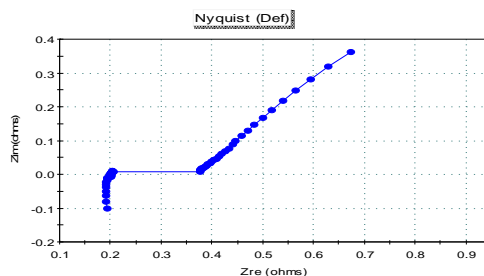


Figura 1.3 Gráfico de Nyquist [19].

Gráfico de Bode [5].

Los gráficos de bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

1. Logaritmo de base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
2. Ángulo de fase (θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Otras representaciones de bode muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema, Z' y Z'' respectivamente, en función de la frecuencia (f), como a continuación se muestra en la figura 1.4.

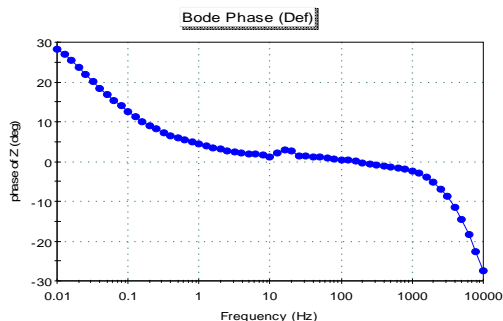


Figura 1.4 Diagrama de Bode [19].

Análisis de resultados [5].

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

1. Gráfico.
2. Ajuste de datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con los cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario, como es el caso de este proyecto.

Instrumentación [5].

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés "frequency response analyser"), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, a un amplio rango de frecuencias a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad. El potencióstato aplica la señal de sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica, la respuesta del electrodo mediada por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones digital el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada.

La tecnología actual permite realizar estudios de EIS en sistemas electroquímicos con relativa sencillez. Los programas de cómputo disponibles simplifican considerablemente la operación de los equipos electrónicos, y en general, requieren únicamente de la definición de unos cuantos parámetros por parte del usuario, lo anterior ha hecho que la obtención experimental de aspectos de impedancia sea relativamente sencilla.

Consideraciones para la medición de EIS [5].

Rango de frecuencia.

Es recomendable que el rango de frecuencia usado sea el más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas, si se utiliza herramientas matemáticas como el análisis de Kramers-Kroning (KK). No obstante muchos sistemas de corrosión no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.

Linealidad.

La teoría que fundamenta la técnica EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son estrictamente no lineales: lo anterior implica que, para que la teoría que soporta la técnica EIS pueda ser utilizada en el estudio de los procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe de mantenerse lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10 mV.

Señales espurias.

La técnica de EIS es particularmente sensible a la presencia de señales espurias por lo que puede alterar las mediciones. Por lo anterior, se debe presentar particular atención a las conexiones eléctricas, a un adecuado sistema de tierras y a un buen diseño de la celda experimental (celda electroquímica). Un correcto diseño de la celda electroquímica puede aliviar problemas con señales espurias. El factor más importante en las mediciones de EIS es, obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Número de datos.

Entre mayor es el número de frecuencias en un espectro de impedancia, tanto mayor es la exactitud de cualquier análisis de datos. No obstante el tiempo total requerido para la obtención de los datos se incrementa. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.

Promedio de la señal.

Este parámetro comúnmente no es considerado por el usuario, y existen diferentes opciones para promediar la señal del sistema. Este procedimiento suele denominarse “tiempo de integración” debido a que el cálculo de la impedancia involucra la integración de la respuesta de corriente en cierto número de ciclos. Entre mayor es el número de ciclos alternos que son promediados para la obtención de un punto, menor el ruido que se obtenga. No obstante, a mayor número de ciclos mayor es el tiempo necesario para obtener el espectro de impedancia del sistema.

1.5.3 Resistencia a la polarización [5], [6].

Aplica una pequeña diferencia de potencial al metal en estudio, midiendo así los cambios producidos en la corriente. Los puntos generados por el potencial y la corriente al ser graficados tienden a formar una línea recta, en un intervalo de 10 a 20 mV alrededor del potencial de corrosión. La pendiente de esta línea en términos de siguiente ecuación es conocida como resistencia a la polarización.

$$R_p = V/i_{corr} \dots\dots\dots (1.17)$$

$$i_{corr} = B (i_{net} \Delta E) = \frac{B}{R_p} \dots \dots (1.18)$$

En donde i_{net} y ΔE son el cambio de la densidad de corriente del metal y el del cambio del potencial respectivamente, B es la constante del sistema de Stern – Geary. Esta constante está relacionada con las constantes de Tafel por la siguiente relación:

$$B = \frac{(babc)}{2.303 (ba+bc)} \dots \dots \dots (1.19)$$

La ecuación 1.18 establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización.

La constante B en la ecuación 1.19 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

Las pendientes de Tafel oscilan entre los valores de 60 y 120 mV/década por lo que al no poder realizar la extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica se opta por hacer una extrapolación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor, así se obtiene un B = 26 mV que puede emplearse con reserva ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de la velocidad de corrosión serán comparables y estos serían al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Ventajas de la Rp.

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada, pues solamente se necesita un potencióstato, y en consecuencia, es una técnica económica.

Limitaciones de la Rp.

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.

No linealidad.

La linealidad entre el potencial y la corriente en realidad no existe, sin embargo, es una aproximación bastante correcta nos lo dice la literatura revisada.

CAPÍTULO 2 “Desarrollo experimental”.

2.1 Condiciones experimentales.

2.1.1 Celda electroquímica.

- Se utilizó una pecera de 30*30*50 cm, la cual se armó de cristal templado de 10 mm de espesor, sellada con silicón de alta temperatura y reforzada con ángulo de aluminio de 1 in sobre todo su perímetro como se ilustra en la figura 2.1.



Figura 2.1. Pecera.

- 1 electrodo de referencia de la marca JENWAY de los llamados calomelanos, saturado con KCl, como se presenta en la figura 2.2.



Figura 2.2. Electrodo de referencia saturado de calomel (SCE o ECS).

- Un contra electrodo para cerrar el sistema, de barras de hierro ilustrado en la figura 2.3.



Figura 2.3. Chatarra de hierro.

- Dos electrodos de trabajo, uno desnudo (A) y otro con recubrimiento (B) como se ilustra a continuación en la figura 2.4.

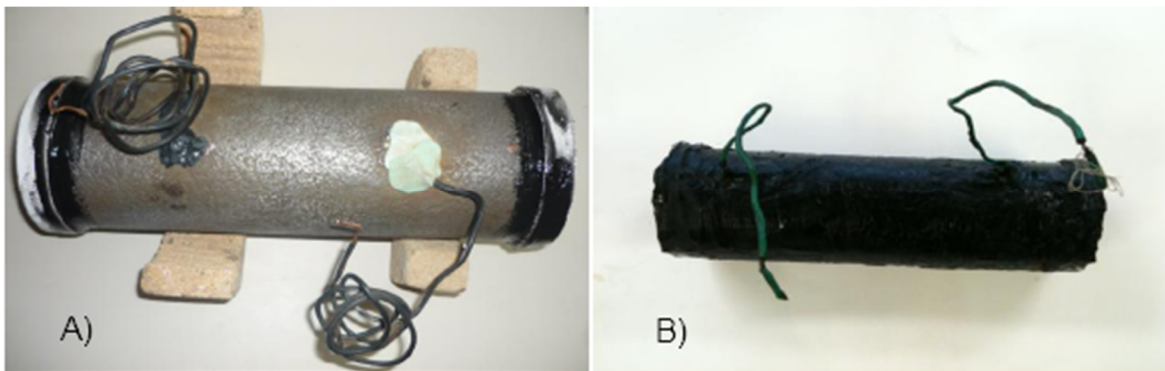


Figura 2.4. Ducto de acero API 5L X-52.

Son 2 ductos de acero API 5L X-52 acabado superficial granallado de 23 cm de longitud, 10.5 cm de diámetro, como se muestra en la figura 2.4, se trabajo con un ducto desnudo A) y con un ducto recubierto con RAM 100 (recubrimiento mecánico anticorrosivo) B).

- Electrolito externo de trabajo.

A 35 litros de agua se le agregó 1 kg de cloruro de sodio (NaCl) para obtener una solución con una concentración de 0.55 M aproximadamente. Posteriormente se depositó la disolución en la pecera para sumergir el electrodo de trabajo en ella 24 horas al menos por 20 días, como se puede ver en la figura 2.5.

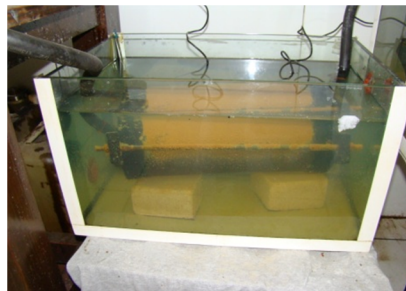


Figura 2.5. Pecera con electrolito externo y electrodo de trabajo.

- Electrolito interno de trabajo [12].

Se trabajó con crudo extraído y donado al grupo de trabajo CENISA de la batería de Cunduacán, contando con las siguientes propiedades físicas y rendimiento del crudo:

RENDIMIENTO DE CRUDO %	
GASOLINA	30.00%
NAFTA	12.00%
KEROSINA	15.00%
GASOLEO L	16.00%
GASOLEO P	17.00%
TOTAL	90%

Tabla 2.1. Rendimiento de crudo [12].

PROPIEDADES FÍSICAS	CANTIDADES	
PESO ESPECÍFICO (60/60°F)	ASTM -D- 1298	0.871
PESO ESPECÍFICO (20/4°C)	ASTM -D- 1298	0.868
GRAVEDAD API (60/60°F)	ASTM -D- 287	31
VISCOSIDAD S.S.U. (21.1°C) 69.9°F	ASTM -D- 88	68
VISCOSIDAD S.S.U. (37.8°C) 100°F	ASTM -D- 445-53T	46.9
VISCOSIDAD CINEMÁTICA (37.8°C CTS)	ASTM -D- 445-43T	6.33
VISCOSIDAD DINÁMICA (37.8°C CP.)	ASTM-D-445-43T	5.41
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN (°C)	ASTM -D- 92	-5
AGUA & (CENTRIFUGACIÓN)	ASTM -D-4007	10
SALINIDAD (LMBS.)	U.O.P.- 22	2903
AZUFRE TOTAL (\$PESO)	ASTM -D- 4294	1.618
PARAFINA TOTAL (%PESO)	U.O.P. - 46	3.77
PUNTO DE ANILINA (°F)	ASTM -D- 611	160
FACTOR DE CARACTERIZACIÓN	U.O.P.- 375	11.6
PODER CALORÍFICO BRUTO	ASTM - D 240	19380

Tabla 2.2. Propiedades físicas del crudo [12].

Teniendo un caudal en el sistema de 537 [L / hr].

2.2 Equipo y aspectos técnicos.

- Potenciostato / Galvanostato de la marca VOLTALAB™ modelo PGP201, que consta de 8 entradas de las cuales solo se ocuparon 3, la del electrodo auxiliar, electrodo de trabajo y electrodo de referencia, con una entrada con su respectivo cable que se conecta a la toma corriente y un cable con adaptador para conectarse a la computadora, Ver figura 2.6.
- VoltaMaster 4, programa con el cual funcionan las técnicas electroquímicas del potenciostato / galvanostato.
- Computadora de escritorio.
- Multimetro STEREN modelo MUL-600, ver figura 2.6.
- MUL-600 2.0 programa con el cual se comunica el multimetro con la computadora.
- Electrodo de referencia de la marca JENWAY de los llamados calomelanos (saturado con KCl), ver figura 2.2.
- Rectificador, ver figura 2.6.



Figura 2.6. A) Potenciostato / Galvanostato, B) Multimetro y C) Rectificador.

2.3 Desarrollo experimental.

El desarrollo de esta investigación se realizó en 2 etapas, como a continuación se describe:

Etapas 1 (OCP):

1. Se le adaptaron a los 2 electrodos de trabajo (ductos de acero API 5L X-52) tapas de yeso en sus extremos con un barreno de $\frac{1}{2}$ in al centro, hechas con un molde casero y sellado al tubo con silicón de alta temperatura. Se dejó curar el silicón 48 hrs. para lograr un buen sello.
2. A las tapas se les adecuó una manguera automotriz para realizar el flujo del crudo por todo el sistema, ver figura 2.8.
3. Se colocó el electrodo de trabajo desnudo (tubo de acero API X-52) dentro de la pecera con la disolución de NaCl.
4. Se colocó el electrodo de trabajo recubierto dentro de otra pecera con la misma disolución. Cabe señalar que la secuencia de pintado por el recubrimiento RAM 100 se hizo de la siguiente manera: la presentación del recubrimiento RAM 100

viene en 2 cubetas (Base/Catalizador), se mezclaron ambos componentes en una proporción de 50-50 para aplicar varias capas de la mezcla al ducto con una espátula hasta llegar a un espesor promedio nominal de 1000 micras aproximadamente. Las medidas de espesor se realizaron mediante el equipo de ultrasonido portátil (Elcometer) dejando curar el recubrimiento por 1 semana.

5. Se analizó el monitoreo de distintos parámetros, entre ellos, la velocidad de corrosión con las técnicas EN, Rp y EIS.
6. Se mantuvo el flujo del crudo recirculando en el sistema (ver figura 2.8) durante 30 min aproximadamente para después apagar la bomba ya que este flujo originaba distorsión en la adquisición de datos en el equipo.
7. *Técnica de EN:* Se realizó con el Multímetro (Figura 2.6) y su respectivo programa MUL-600 2.0. Se midió simultáneamente las series de tiempo en corriente y potencial cada 0.5 segundos en 1000 puntos a condiciones de potencial de circuito abierto, OCP. Después de la toma de datos, se apagó el multímetro y se procedió a realizar las mediciones con la técnica de resistencia a la polarización (Rp).
8. *Técnica Rp.* Se realizó con el Potenciostato / Galvanostato de la marca VOLTALAB™ modelo PGP201 (Figura 2.6) y su respectivo programa VoltaMaster 4. Estos fueron los pasos realizados: Se hicieron las conexiones necesarias para cerrar el circuito (ahora con el potenciostato), se encendió el potenciostato y se fijaron las condiciones de la técnica que fueron polarizaciones de ± 20 mV vs. OCP. Se corrió el programa VoltaMaster 4 para tomar las lecturas, se guardaron los datos y se apagó el potenciostato. Posteriormente se realizaron las medidas de impedancia electroquímica (EIS).
9. *Técnica de EIS:* Se realizó con el potenciostato EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 203 A con su respectivo programa PowerSuite. Estos fueron los pasos consecuentes: Se hicieron las conexiones necesarias para cerrar el circuito, se encendió el potenciostato y se fijaron las condiciones de la técnica que fueron, un rango de frecuencia de 10 KHz a 10 mHz y una amplitud de 10 mV; finalmente se corrió el programa PowerSuite para tomar las lecturas procediendo a guardar los datos y apagar el potenciostato.

Etapas 2 (potencial de protección catódica):

Se repitieron los primeros 5 pasos de la etapa 1 del desarrollo, a continuación se enumeran los pasos consecuentes:

- 6 Se realizó la conexión del rectificador con los electrodos de trabajo, según el manual del equipo.
- 7 Se analizó el monitoreo del potencial y corriente del electrodo de trabajo con la técnica EN para corroborar la variación de los parámetros estudiados.
- 8 *Técnica de EN:* Se realizó con el Multímetro (Figura 11) y su respectivo programa MUL-600 2.0. Se midieron simultáneamente las series de tiempo en corriente y potencial cada 0.5 segundos en 2000 puntos a condiciones de potencial de protección catódica.

Cabe señalar que:

- El control de la temperatura de 10°C se realizó colocando botellas de agua congelada en las peceras para bajar la temperatura del electrolito externo. Para llegar a la temperatura de 50°C se colocaron resistencias sumergibles en las peceras. Esto se realizó antes y después de hacer el monitoreo.
- La temperatura no se mantuvo constante durante todas las horas que duró el monitoreo, pero se trató de mantenerla lo más cercana a la temperatura de análisis.
- Al finalizar el monitoreo por 20 días se procedió a dar una limpieza de los residuos de corrosión al ducto desnudo para poder someterlo al análisis de la siguiente temperatura. Esta limpieza se realizó mediante la inmersión del ducto de acero en un recipiente con solución decapante (ácido sulfúrico, H_2SO_4) como se muestra en la figura 2.7B. Para el caso del tubo con recubrimiento RAM 100 se procedió a hacer un cambio del electrodo de trabajo para poder remover el recubrimiento totalmente.
- La circulación del electrolito interno por el sistema se realizó con una bomba Rotatoria Serie SE para fluidos de alta viscosidad con partículas sólidas de la marca SENTINEL (figura 2.8).
- En cada cambio de temperatura se midió la resistividad del electrolito con el equipo Soil box como se explica a continuación: Se realizó la conexión de la caja de soilbox con el resistómetro; se vertió el electrolito externo de trabajo en la caja de soilbox para medir la resistividad de dicha solución como se muestra a continuación en la figura 2.7A.
- El monitoreo de los electrodos de trabajo en la etapa 1 fue durante 20 días mientras que en la etapa 2 fueron únicamente 5 días.

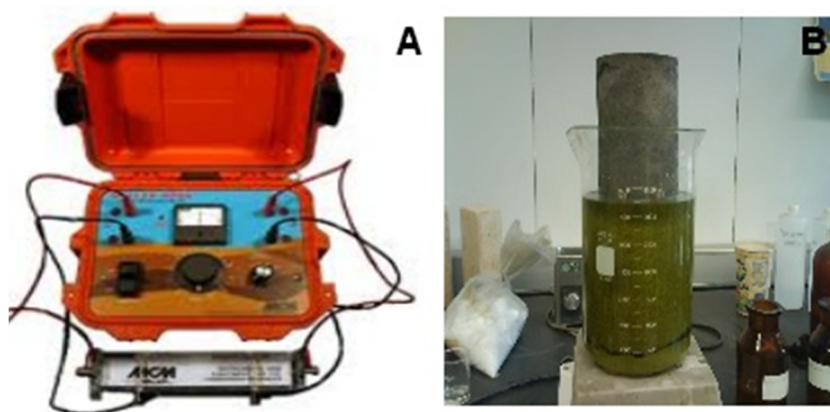


Figura 2.7. A) Resistometro, B) Decapante.

En la figura 2.8 se presenta la forma en la cual se realizó la conexión del sistema de celdas electroquímicas.

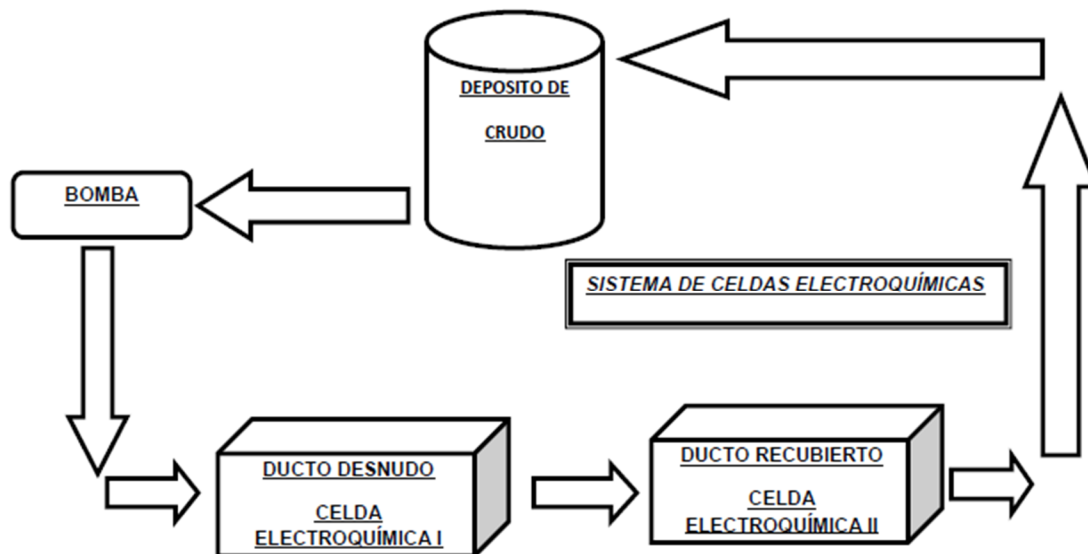


Figura 2.8 Sistema de celdas electroquímicas

Terminando las 2 etapas de análisis, circuito de potencial abierto y potencial de protección catódica, se realizó la metalografía correspondiente para cada caso con los siguientes pasos:

1. Corte de las muestras, 3 piezas (blanco, tubo desnudo y tubo con recubrimiento).
2. Montaje, se utilizó resina sensible a la presión y a la temperatura (MOUNTING, RESIN-6 marca STRUERS).
3. Desbaste en el plato rotatorio mediante el uso de lijas con número de malla en el rango de 80, 120, 180, 220, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 y 1200.
4. Pulimiento final con suspensión de alúmina (alúmina 99.98%) utilizando el plato rotatorio.
5. Ataque químico sumergiendo la muestra en una solución de NITAL (96 mL de etanol y 4 mL ácido nítrico, PH= 1.11) durante 13 segundos.
6. Análisis en microscopio de la marca EPIVERT, con su software Imager Inst. para la captura de imágenes.

2.4 Matriz de actividades:*Etapa 1*

TEMPERATURA 10 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>Colocación de botellas con agua congelada</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 minutos de FLUJO</i>	<i>30 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>25 minutos</i>	<i>25 minutos</i>
Encendido de la bomba	<i>5 minutos de FLUJO</i>	<i>5 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rp	<i>5 minutos</i>	<i>5 minutos</i>
Técnica EIS	<i>no se realizó</i>	<i>no se realizó</i>
<i>Nota: Colocación de botellas con agua congelada cada 4 hrs. Tiempo total de experimentos = 20 días.</i>		
<i>Preparación de los tubos para la segunda temperatura: Limpieza del tubo desnudo con solución decapante (ácido sulfúrico, H₂SO₄) y cambio de tubo recubierto. Tapas y conexiones nuevas.</i>		
TEMPERATURA 25 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>temperatura ambiente</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 minutos de FLUJO</i>	<i>30 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>25 minutos</i>	<i>25 minutos</i>
Encendido de la bomba	<i>5 minutos de FLUJO</i>	<i>5 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rp	<i>5 minutos</i>	<i>5 minutos</i>
Encendido de la bomba	<i>5 minutos de FLUJO</i>	<i>5 minutos de FLUJO</i>
Técnica EIS	<i>40 minutos</i>	<i>no se realizó</i>
FIN DE LOS 20 DIAS DE ANALISIS		
<i>Preparación de los tubos para la tercera temperatura: Limpieza del tubo desnudo con solución decapante (ácido sulfúrico, H₂SO₄) y cambio de tubo recubierto. Tapas y conexiones nuevas.</i>		
TEMPERATURA 50 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>Conexión de resistencias sumergibles en ambos sistemas</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 minutos de FLUJO</i>	<i>30 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>25 minutos</i>	<i>25 minutos</i>
Encendido de la bomba	<i>5 minutos de FLUJO</i>	<i>5 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rp	<i>5 minutos</i>	<i>5 minutos</i>
Técnica EIS	<i>no se realizó</i>	<i>no se realizó</i>
<i>Nota: conexión de resistencias sumergibles cada 4 hrs.</i>		
FIN DE LOS 20 DIAS DE ANALISIS		

Etapa 2

CONEXIÓN DEL RECTIFICADOR		
TEMPERATURA 10 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>Colocación de la celda electroquímica en el refrigerador.</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 minutos de FLUJO</i>	<i>30 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>45 minutos</i>	<i>45 minutos</i>
<i>Nota: Celda electroquímica en el refrigerador durante 5 días de monitoreo.</i>		
TEMPERATURA 25 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>temperatura ambiente</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 minutos de FLUJO</i>	<i>30 minutos de FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>45 minutos</i>	<i>45 minutos</i>
<i>temperatura ambiente</i>		
TEMPERATURA 50 °C		
	Tubo desnudo	Tubo recubierto
<i>conexión de resistencias sumergibles</i>		
Encendido de la bomba	<i>30 min. De FLUJO</i>	<i>30 min. De FLUJO</i>
Técnica Rn	<i>45 min.</i>	<i>45 min.</i>
<i>Nota: conexión de resistencias sumergibles cada 4 hrs.</i>		
Fin del monitoreo de los electrodos de trabajo y Realización de la metalografía a los 3 tubos.		

CAPÍTULO 3 “Resultados y análisis de resultados”.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la composición química obtenida para los electrodos de trabajo empleados (desnudo, recubierto y blanco) además se muestran las fotografías de la microestructura de dichos electrodos de trabajo y el análisis de resistividad del suelo.

3.1 Composición química y Microestructura del electrodo de trabajo.

La tabla 3.1 muestra la composición química de los electrodos de trabajo, obtenida por, espectroscopia de emisión atómica por chispa.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.2556	0.0937	0.597	0.0265	0.009	0.0309	0.0321	0.0235
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0	0.0021	0	0.0051	0.0086	0.0084	0.0323	98.9
<i>Blanco</i>							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.2506	0.3019	0.883	0.0193	0.0065	0.0678	0.0751	0.0584
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0	0.0034	0.0014	0.0054	0.0194	0.0078	0.1372	98.2
<i>Ducto desnudo</i>							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.2553	0.0958	0.606	0.0283	0.0092	0.0302	0.0324	0.0238
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0	0.0021	0	0.0055	0.0075	0.0088	0.0336	98.9
<i>Ducto recubierto</i>							

Tabla 3.1. Análisis químico de ductos (%wt.): a) Muestra testigo (blanco), b) ducto desnudo y c) ducto recubierto.

Comparando la composición química mostrada en la tabla 3.1, con la revisada en la literatura [17], se encontró que, el acero en estudio es un API 5L X-56 sin costura y no un API 5L X-52 sin costura, pero de igual forma cumple con los requerimientos establecidos por PEMEX en su documento normativo CID-NOR-N-SI-0001.

A continuación se muestran las microfotografías obtenidas con microscopio óptico de los 3 ductos después de la experimentación (21 días).

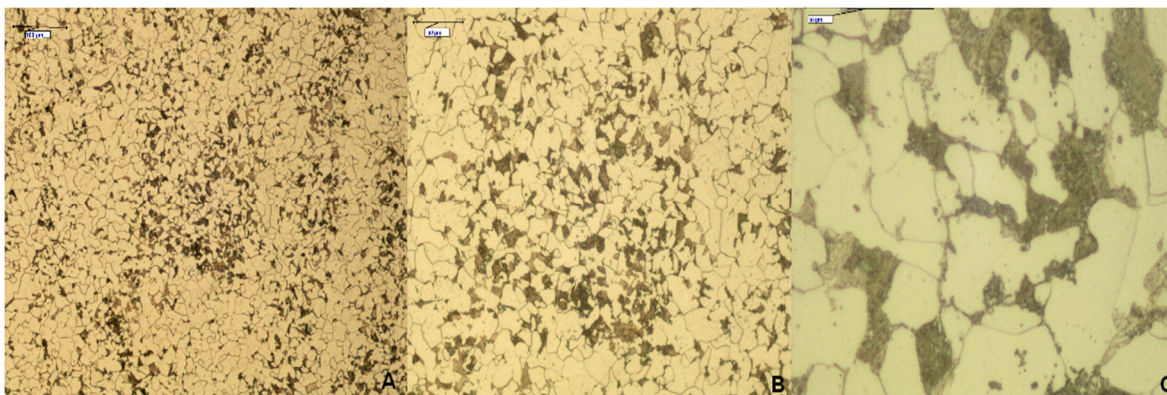


Figura 3.1. Fotografías de la microestructura de la muestra testigo (blanco). A 100x, B 200x y C 1000x.

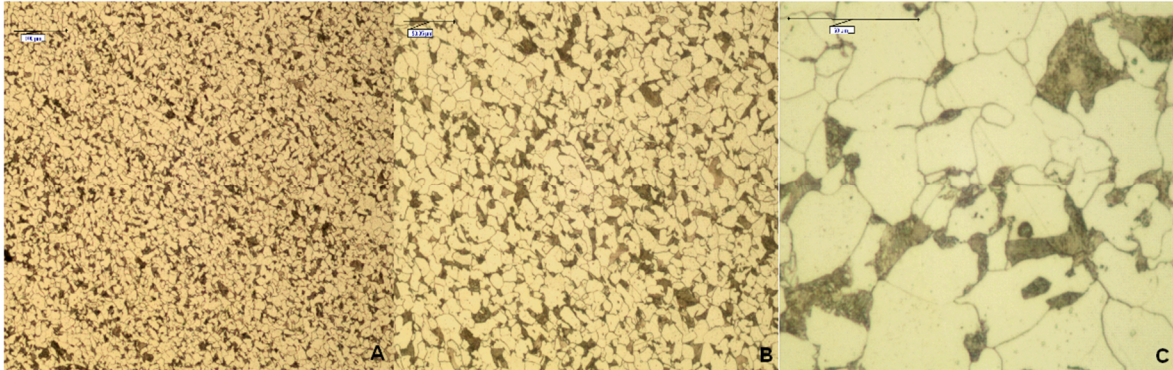


Figura 3.2. Fotografías de la microestructura del ducto desnudo. A 100x, B 200x y C 1000x.

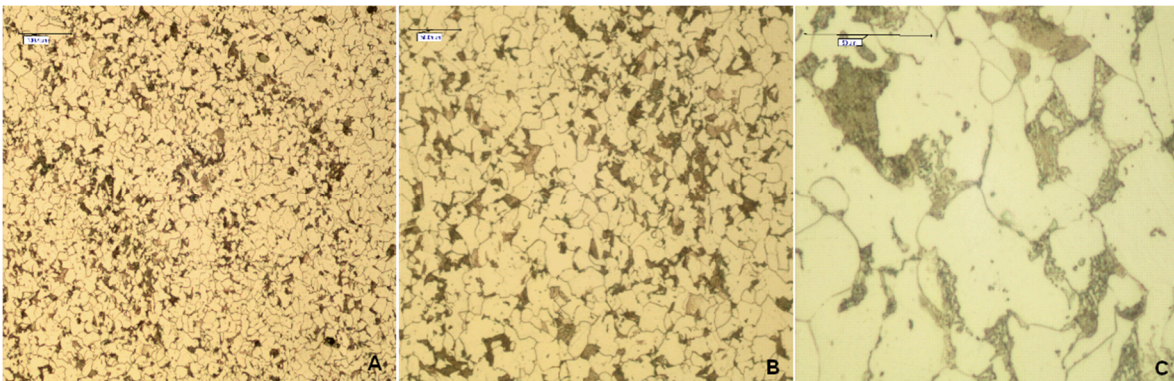


Figura 3.3. Fotografías de la microestructura del ducto recubierto. A 100x, B 200x y C 1000x.

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 que muestran las micrografías obtenidas con microscopio óptico a ampliaciones de 100x, 200x y 1000x respectivamente, se observan tamaños de grano promedio aproximado de 20 μm , lo que representa un tamaño mayor que el reportado en la literatura que es alrededor de 18.6 μm . Con estas dimensiones de grano la tendencia a corroerse podría ser menor ya que se tienen menos zonas anódicas y catódicas [7].

También se observa en los 3 diferentes ductos una microestructura similar por lo que se deduce que el aumento en la temperatura así como la aplicación de la corriente directa y corriente alterna a la que se sometió el ducto con las diferentes técnicas electroquímicas no afectó su microestructura.

En las microestructuras están presentes una fase sólida y una morfología bifásica: una zona bandeada de granos de ferrita proeutectoide (fase α) en color claro y bandas de perlita en color oscuro. La perlita se genera microestructuralmente debido a la baja solubilidad del C en la fase α y al lento enfriamiento del acero original, proceso en el cual parte de esta austenita (γ) se transforma en ferrita proeutectoide (fase α) y el remanente se transforma en capas alternadas lamelares de ferrita perlítica y cementita (Fe_3C) [7].

3.2 Resistividad

En tabla 3.2 que se muestra a continuación se pueden ver las resistividades a las que se trabajó el electrolito externo (NaCl 0.5 M) en las 3 diferentes temperaturas:

Temperatura	Resistividad	Nivel de corrosión
10°C	41 Ω -cm	Muy corrosivo
25°C	27 Ω -cm	Muy corrosivo
50°C	17 Ω -cm	Muy corrosivo

Tabla 3.2 Resistividades del electrolito externo a diferentes temperaturas.

Para trabajar con una solución de 0.5 M se disolvió 1000 g de NaCl en 35 lts de H₂O.

El criterio que se sigue para relacionar la resistividad del medio con sus características corrosivas es el de Waters, se muestra a continuación en la tabla 3.3 [6].

Resistividad	Características corrosivas del suelo
< 900 Ω cm	Muy corrosivo
900-2,300 Ω cm	Bastante corrosivo
2,300-5000 Ω cm	Moderadamente corrosivo
5,000-10000 Ω cm	Ligeramente corrosivo
>10000 Ω cm	Muy ligeramente corrosivo

Tabla 3.3 Resistividad del suelo.

De los valores de resistividad medidos, se puede observar en la tabla 3.2 la resistividad del electrolito externo está considerada en la bibliografía como MUY CORROSIVA, esto, porque el electrolito que se ocupó en este proyecto fue una solución de cloruro de sodio (NaCl) con agua (H₂O) formando una concentración de 0.5 M, lo que es un medio de trabajo sumamente agresivo. El electrolito actúa como medio conductor entre las especies agresivas con el tubo, es decir, fue el sustituto del suelo.

Sin embargo, a pesar de que la resistividad en las 3 diferentes temperaturas es considerada como muy corrosiva, se observa una variación de esta en los 3 casos. A mayor temperatura menor la resistividad del electrolito, por lo que se establece que la resistividad es inversamente proporcional a la temperatura [13]. Si la temperatura del electrolito llegara a la de ebullición, esto ocasionaría una resistencia óhmica mayor y por lo tanto una resistividad de medio (suelo) muy alta, lo que dificultaría que el proceso de corrosión se lleve a cabo.

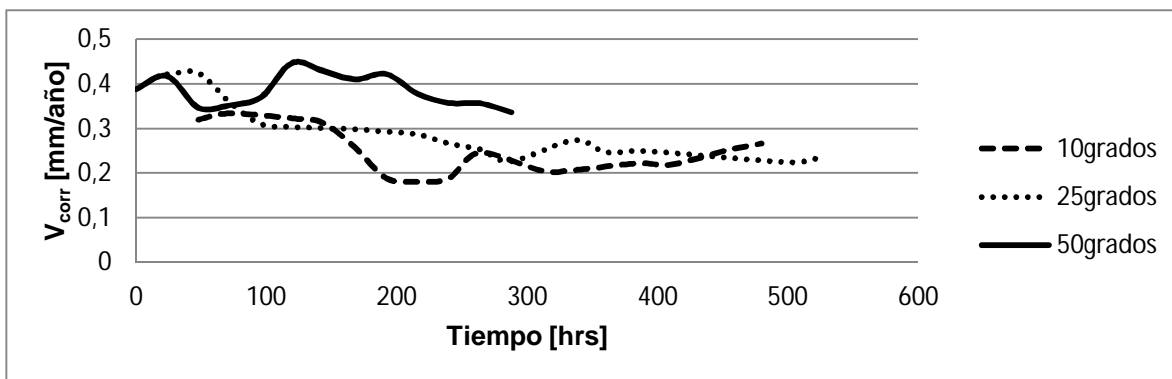
Los valores de resistividad obtenidos son consistentes con lo reportado en la literatura [15] en función de la temperatura. De acuerdo a la cantidad de NaCl disuelto en agua, los valores reportados son: 30 Ω -cm, 22 Ω -cm y 13 Ω -cm para 10°C, 25°C y 50°C, respectivamente, lo que coincide con presentado en la tabla 3.2 Adicionalmente, los valores obtenidos de manera experimental siguen la relación de que en soluciones acuosas en el intervalo de 0 a 100 °C los cambios de conductividades tienen un promedio (incremento/decremento) aproximado de 2% por cada grado centígrado [15].

Con base en los valores de resistividad obtenidos, se espera que las técnicas electroquímicas utilizadas sean sensibles en medir los cambios ocasionados por la variación de la temperatura y resistividad, y por consiguiente en las valoraciones de la velocidad de corrosión del ducto de acero.

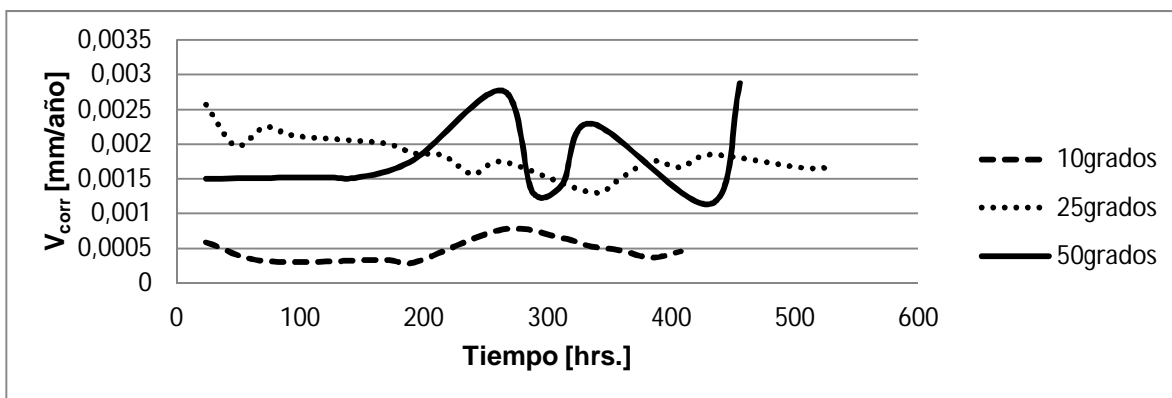
En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos para cada una de las pruebas electroquímicas realizadas (R_p , R_n y EIS) así como un análisis de los comportamientos y variaciones de los valores obtenidos.

3.3 Resistencia a la polarización

La gráficas 3.1 y 3.2 muestran la velocidad de corrosión (V_{corr}) del acero desnudo y recubierto, obtenidas con la técnica electroquímica R_p :



Gráfica 3.1 Velocidad de corrosión Vs Tiempo. Ducto desnudo.



Gráfica 3.2 Velocidad de corrosión Vs Tiempo. Ducto recubierto.

Los cálculos de la velocidad de corrosión con la técnica de Resistencia a la Polarización se realizaron de la siguiente manera:

$$\text{Corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{A}{B}$$

Donde:

$$A = 10 \frac{\text{mm}}{\text{cm}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} * 24 \frac{\text{horas}}{\text{día}} * 3600 \frac{\text{segundos}}{\text{hora}} * I_{\text{corr}} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} * \text{Masa Atómica Fe}$$

$$B = \text{Valencia} * \text{Densidad Fe} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 96497.8 \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$\text{Donde: } I_{\text{corr}} = \frac{0.026}{R_p}$$

Datos: Valencia = 2; densidad del hierro = 7.85 g / cm³; Masa Atómica del hierro = 55.847 g/mol

Se puede observar tanto en la gráfica 3.1 y 3.2 el comportamiento en las velocidades de corrosión de los electrodos de trabajo. En estas gráficas se nota la variación de la velocidad de corrosión en función de la temperatura y de la condición del ducto, en la que se evidencia que la mayor V_{corr} corresponde a la temperatura de 50° C, mientras que la menor V_{corr} corresponde a la temperatura de 10° C. La temperatura a 25°C exhibe, como era esperado, una V_{corr} intermedia.

El aumento de la V_{corr} con respecto de la temperatura se puede explicar por el cambio de su energía interna que sufre el sistema como se relaciona en la dependencia de la temperatura del potencial de celda [14], en la que se muestra que una de las variables que afecta directamente al potencial de corrosión de una reacción redox es la temperatura [14], como también por la disminución de la resistividad del electrolito externo, que facilita la reacción del proceso de oxidación. Este análisis se retomará en la sección de ruido electroquímico.

Cabe señalar que existe una gran diferencia entre las velocidades de corrosión de los electrodos de trabajo (desnudo y recubierto); se observa que en el electrodo de trabajo desnudo se corroe 100 veces más rápido que el recubierto en las temperaturas de 25° y 50° C y 1000 veces más rápido a los 10° C. Con lo que podemos verificar que el recubrimiento está funcionando como una barrera protectora y aislante entre el electrodo de trabajo y el electrolito externo. Por lo anterior, la V_{corr} se ve afectada (disminuida) haciendo más lento el proceso de corrosión ya que dificulta el acceso de la disolución al metal.

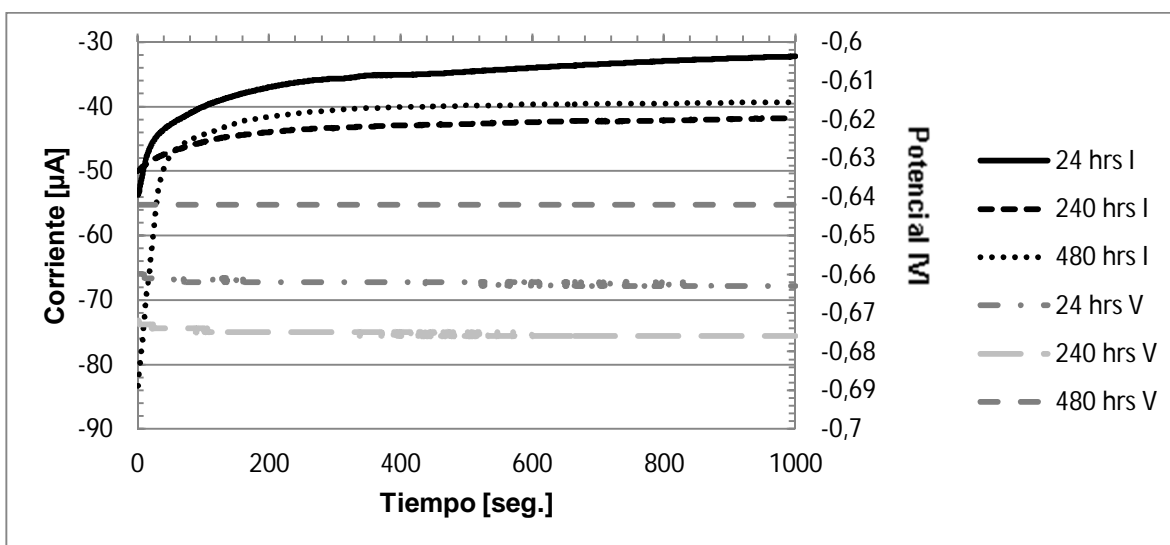
De la gráfica 3.1 se puede observar que las temperaturas de 25° C y 50° C muestran una tendencia a bajar la velocidad de corrosión. Este comportamiento se podría atribuir a los productos de corrosión del hierro formados sobre el ducto. A lo largo de la

experimentación se pudo verificar que el ducto se recubrió de una capa muy fina de óxido de hierro que pudo afectar la cinética de corrosión del metal. Esta delgada capa pudo haber actuado o intervenido como una delgada barrera que ofrecía cierto tipo de resistencia a la reacción de transferencia de carga, por ello la tendencia fue disminuir los valores de V_{corr} en el tiempo. De acuerdo a los resultados reportados en la literatura [15], se ha establecido que cuando el hierro (y/o acero) está expuesto en condiciones salinas como las marinas, el producto de corrosión identificado es la llamada akaganeíta (óxido férrico hidratado). Si bien la lepidocrocita y la goetita incluyen el cloruro como parte de sus composiciones químicas, éstos no se forman con tanta concentración de Cl^- ni a largos tiempos de exposición como lo hace la akaganeíta. Por otro lado, la temperatura de $25^{\circ}C$ exhibió una tendencia oscilatoria la cual indicaría un proceso controlado por activación y pseudo-pasivación, tal vez, por la protección que le confirió la capa de akaganeíta que al no estar adherida a la superficie del ducto únicamente brindaba un protección intermitente.

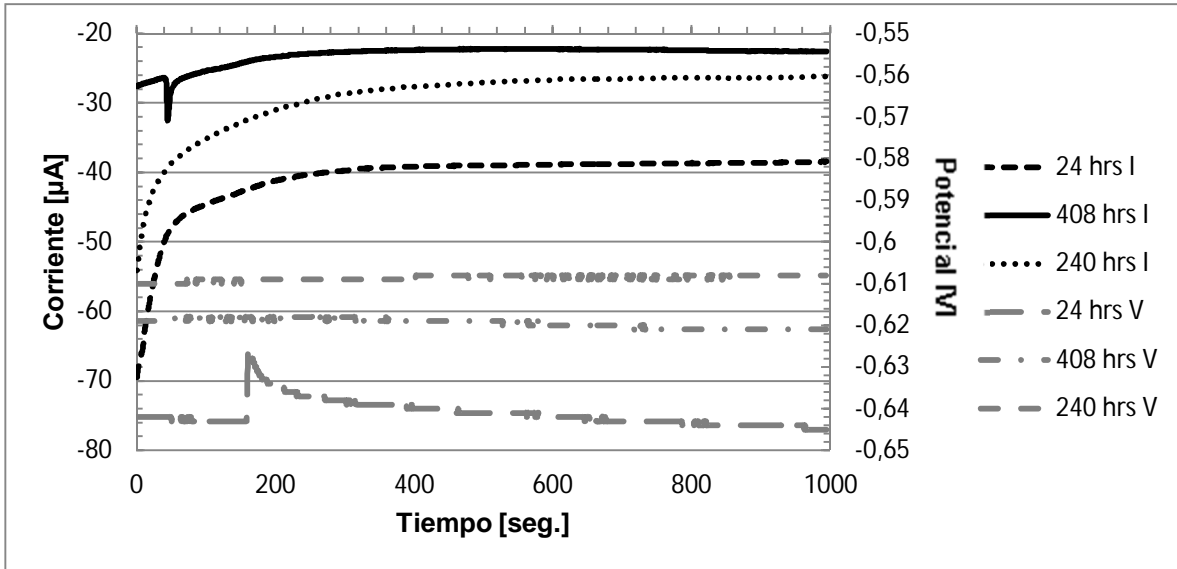
Por otro lado, la gráfica 3.2 muestra saltos muy marcados a la temperatura de $50^{\circ}C$ con lo que se puede pensar que a temperaturas más altas el recubrimiento presentó alteraciones o bien degradación prematura que afectó el grado de protección. Las temperaturas de 10° y $25^{\circ}C$ se comportaron de manera estable a lo largo del tiempo evidenciando una buena protección con el recubrimiento aplicado.

3.4 Ruido Electroquímico

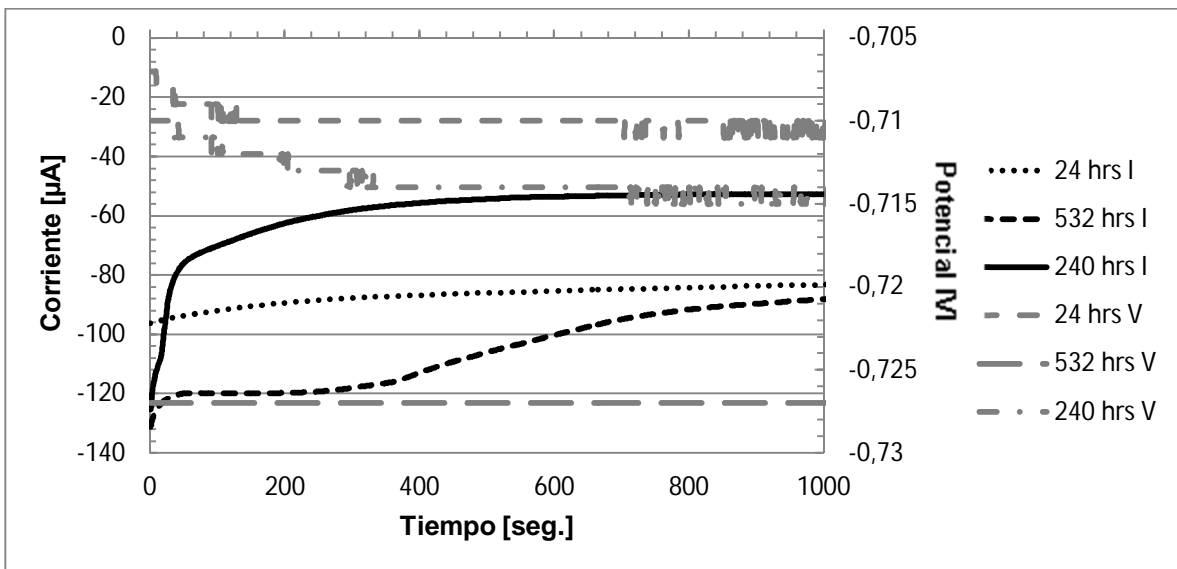
Los siguientes resultados muestran los datos obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico de ambos ductos. A continuación se muestran series de tiempo (corriente y potencial) en las que se puede apreciar el comportamiento del sistema a distintas horas de ensayo.



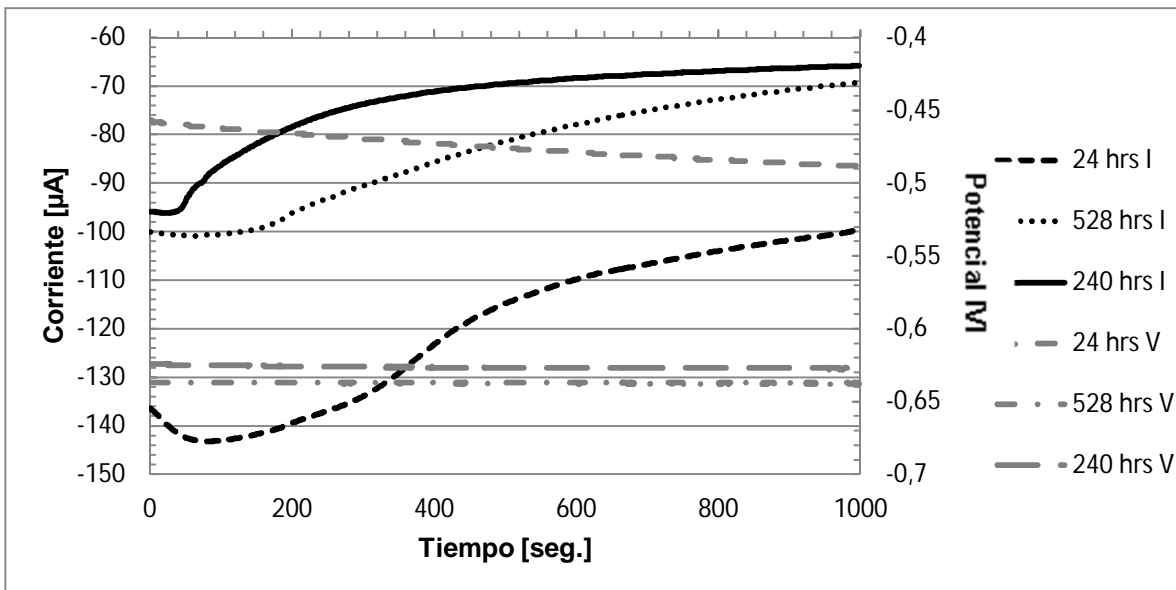
Gráfica 3.3 Serie de tiempo corriente, potencial. Ducto desnudo a $10^{\circ}C$.



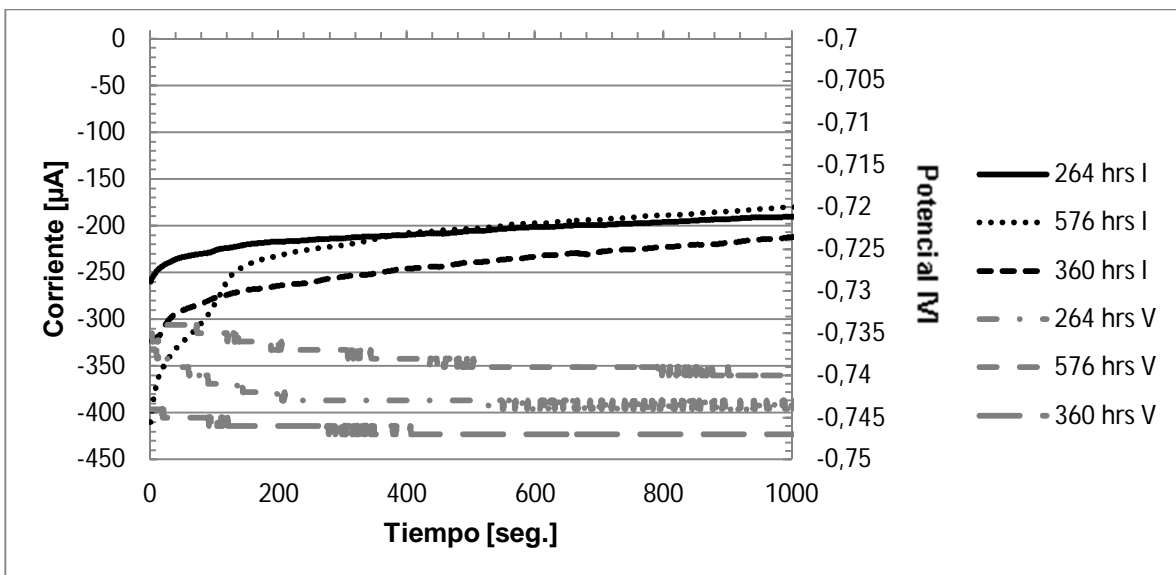
Gráfica 3.4 Serie de tiempo corriente, potencial. Ducto recubierto 10°C.



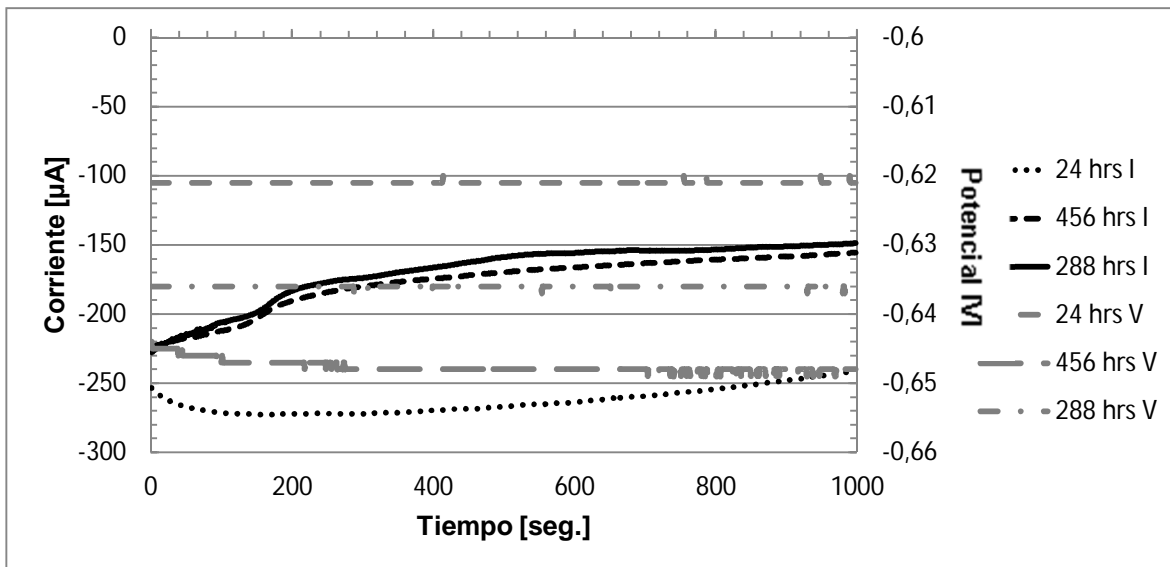
Gráfica 3.5 Serie de tiempo corriente, potencial. Ducto desnudo 25°C.



Gráfica 3.6 Serie de tiempo corriente, potencial. Ducto recubierto 25°C.



Gráfica 3.7 Serie de tiempo corriente, potencial. Ducto desnudo 50°C.



Gráfica 3.8 serie de tiempo corriente, potencial. Ducto recubierto 50°C.

De la gráfica 3.3 y 3.4 se puede observar una baja transferencia de carga en las reacciones electroquímicas en el sistema, en ambos ductos, por la poca corriente registrada tanto en el ducto desnudo como en el recubierto, de tal manera que se puede esperar una baja velocidad de corrosión durante este tiempo. Conforme va incrementando la temperatura también aumenta el valor de la corriente como se observa en las gráficas 3.7 y 3.8 en las que a 50° C está la mayor reacción electroquímica mientras que a 25° C se tiene un comportamiento intermedio (gráficas 3.5 y 3.6). En cada una de las temperaturas se observa una diferencia de valores entre los tubos desnudos y recubiertos evidenciando la protección del recubrimiento utilizado. La corriente del ducto recubierto así como su potencial se encuentran por debajo de los valores de corriente y del potencial del ducto desnudo para las 3 temperaturas, con lo que verificamos que sin importar la temperatura, el tubo desnudo siempre tendrá una velocidad de corrosión mayor a la del ducto recubierto, es decir, el comportamiento del ducto desnudo fue más anódico que el del ducto recubierto, que fue más catódico. Este comportamiento catódico, potenciales menores a -0.6 V (ECS), corresponde a un sistema parcialmente protegido de la corrosión, ya que como se verá más adelante, un sistema de hierro y/o acero, deberá presentar un potencial de corrosión más negativo que -0.85 V para considerarse totalmente protegido. Por lo anterior, el recubrimiento protege el tubo pero no lo suficiente del medio salino como para no presentar velocidades de corrosión considerables.

Se puede observar en las gráficas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 la pendiente que presenta la serie de valores de la corriente, es de notar que conforme aumenta la temperatura también lo hace esta pendiente, era de esperarse ya que a mayor temperatura se tiene una energía interna más grande, con lo cual le cuesta al sistema más tiempo estabilizarse.

En la siguiente tabla se pueden observar los potenciales teóricos de corrosión a diferentes temperaturas:

Temp. [Celsius]	Potencial [V]
10	-0.732
25	-0.735
50	-0.740

Tabla 3.4. Potenciales teóricos de corrosión.

Estos potenciales se calcularon de la siguiente manera:

$$E = E_{25^{\circ}\text{C}} + \frac{\Delta S}{nF} (t + 25)$$

Donde E: potencial de corrosión; $\frac{\Delta S}{nF}$: coeficiente de temperatura del potencial de celda; t: temperatura [K].

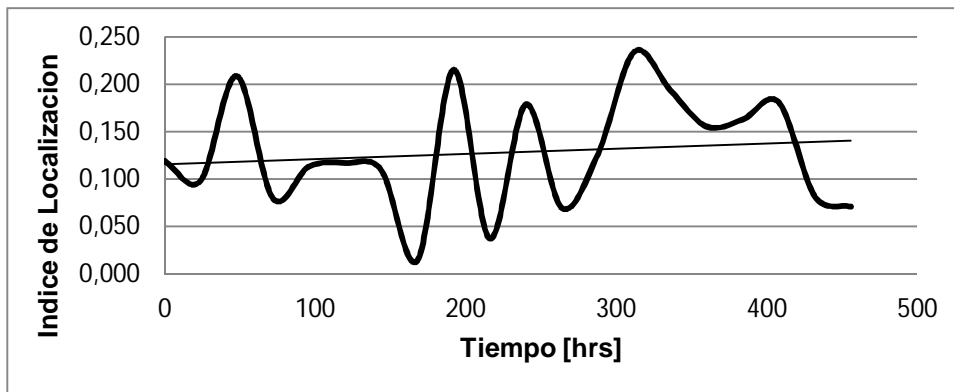
Al observar los potenciales teóricos de la tabla 3.4 y comparándolos con los potenciales experimentales que se muestran en las gráficas de serie de tiempo de potencial obtenidas por la técnica de ruido electroquímico, se puede verificar que a las temperaturas de 25°C y 50°C dichos potenciales son similares, por lo que las medidas experimentales son consistentes con la predicción termodinámica. Sin embargo, la temperatura de 10°C se nota un desfase en el potencial teórico con respecto del experimental, lo cual podría deberse al hecho de que la temperatura en el ducto no se mantuvo constante las 24 hrs; adicionalmente, esta temperatura aumentó la viscosidad del fluido por lo que no se pudo realizar el flujo del crudo por el sistema, por lo que la temperatura del interior del acero no podría asegurarse que alcanzó los 10 grados centígrados. En cambio a 50°C sí se pudo calentar tanto externa como internamente el sistema asegurando temperatura homogénea.

A continuación se muestra el índice de localización que indica el tipo de mecanismo de corrosión presentado. Para evaluar este parámetro cinético (I.L) se utilizó la siguiente relación.

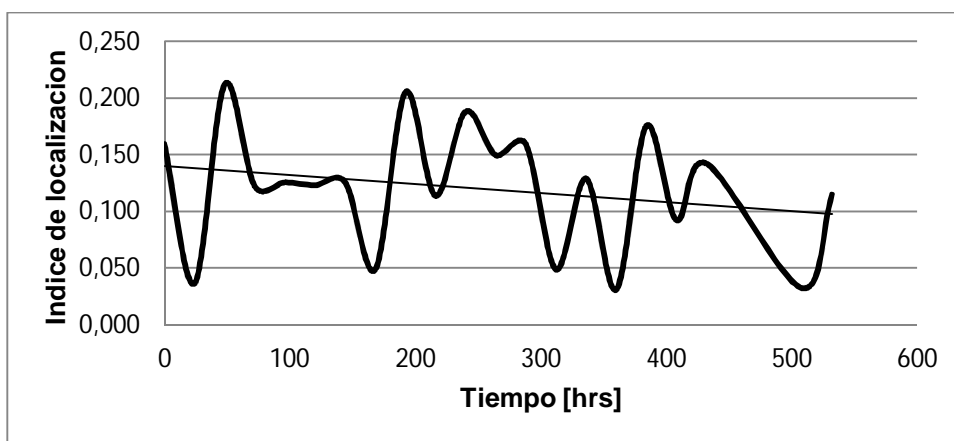
$$I.L. = \frac{\sigma_1}{\sqrt{Med^2 + \sigma_1^2}}$$

Donde I.L.= índice de localización; σ_1 = desviación estándar de la corriente; Med^2 = mediana de la corriente al cuadrado.

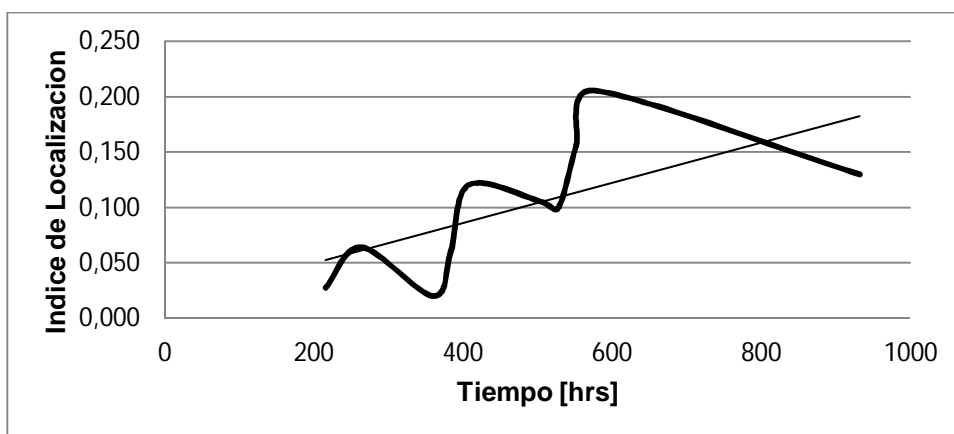
Para ubicar el tipo de índice de localización se puede revisar la tabla 1.4 (índice de localización [9]) del capítulo 1. A continuación se muestran los índices de localización de los ductos correspondientes a cada temperatura:



Gráfica 3.9. Índice de Localización para ducto desnudo a 10°C.



Gráfica 3.10. Índice de Localización para ducto desnudo a 25°C.



Gráfica 3.11. Índice de Localización para ducto desnudo a 50°C.

Se puede observar de las gráficas anteriores que el índice de localización, tal y como se menciona en la literatura, para el electrodo de trabajo desnudo se encuentra entre corrosión localizada y corrosión mixta predominando el tipo de corrosión localizada [14].

De la gráfica 3.9 (a 10°C) se puede identificar una tendencia ligeramente ascendente en el comportamiento del índice de localización lo que indica un tipo de mecanismo de corrosión localizada por picadura en el electrodo de trabajo desnudo. Se tiene reportado en la literatura que el medio corrosivo de cloruros comúnmente genera corrosión localizada, y los resultados que se encuentran con el I. L. corresponden a corrosión localiza y mixta como a continuación se muestra en la figura 3.4:



Figura 3.4, Fotografía del tubo desnudo a 10°C al finalizar el monitoreo.

De la gráfica 3.10 (25°C) se identifica una tendencia descendente en el comportamiento del índice de localización lo que indica un tipo de corrosión localizada; sin embargo, al disminuir el ataque localizado se promovió un ataque mixto (generalizado-localizado) como a continuación se muestra en la figura 3.5. Al contrario de la tendencia ascendente que presentó el tubo expuesto a 10° C, este comportamiento a 25°C se podría explicar por el tipo de producto de corrosión producido en cada caso, ya que a esta temperatura la herrumbre creó una película homogénea que pudo, como ya se explicó, ofrecer un cierto grado de protección del tubo, es decir, menos intensidad en el tipo de ataque.



Figura 3.5. Fotografía del tubo desnudo a 25°C al finalizar el monitoreo.

De la gráfica 3.11 (50 °C) se identifica una tendencia ascendente con mayor pendiente que a 10° C en el comportamiento del índice de localización, lo que indica un tipo de corrosión por picadura. Estas picaduras bien pueden presentar mayor profundidad de penetración o bien más densidad a lo largo del tubo que a 10° C en el electrodo de trabajo desnudo como a continuación se muestra en la figura 3.6.

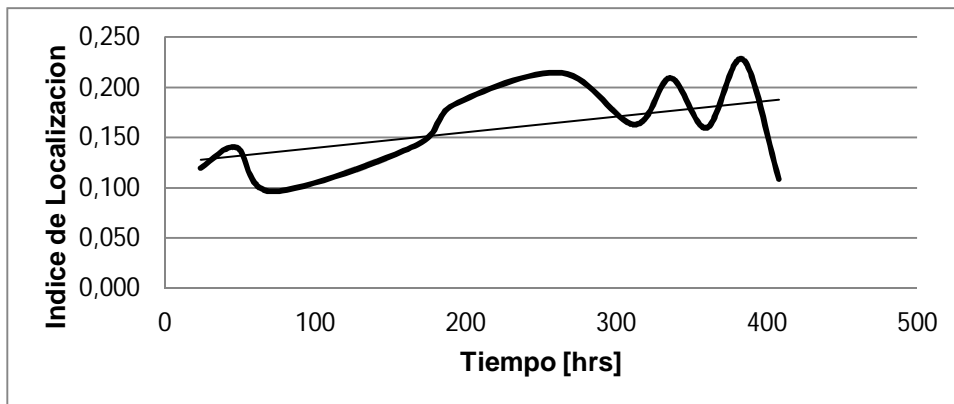


Figura 3.6, Fotografía del tubo desnudo a 50°C al finalizar el monitoreo.

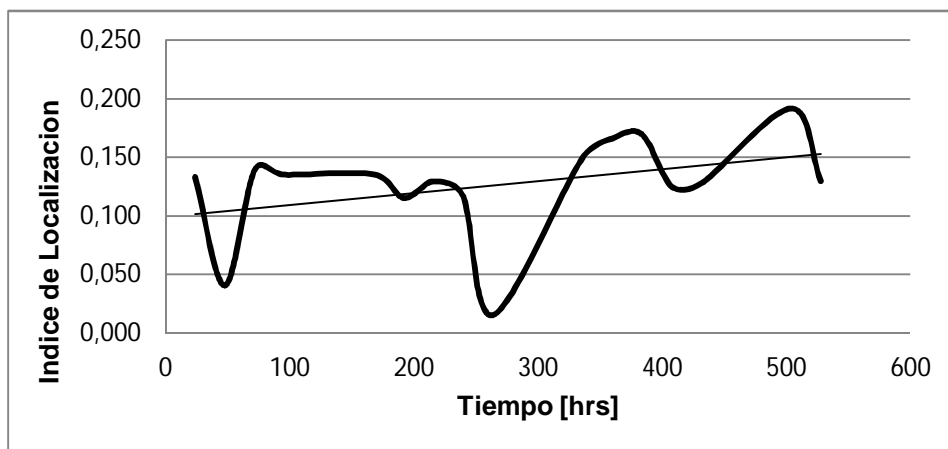
Se observa de las figuras anteriores, que a pesar de que el tipo de corrosión es similar (corrosión localizada) en los 3 diferentes casos el grado de ataque se ve afectado por la temperatura del medio, mostrando más daños cuando el ducto fue sometido a condiciones de trabajo con mayor temperatura.

El comportamiento de los productos de corrosión también fue diferente en cada condición. A 10° C estos productos formaron parte del electrodo de trabajo en las áreas de corrosión (picaduras) observadas. La herrumbre a 25° C mostró una tendencia de a formar una película homogénea alrededor del tubo y a 50° C los productos de corrosión fueron más voluminosos abarcado caso la totalidad del electrodo de trabajo. El hecho de que a 10°C y a 50°C exhibiera un ataque localizado y no a 25°C podría deberse a la movilidad iónica, es decir, a bajas temperaturas las especies en disolución tienen poca movilidad por lo que atacan constantemente ciertas regiones del tubo, por otro lado a 50°C, al tener una mayor energía de activación (ecuación de Nernst), los iones cloruro atacan más sitios del acero simultáneamente.

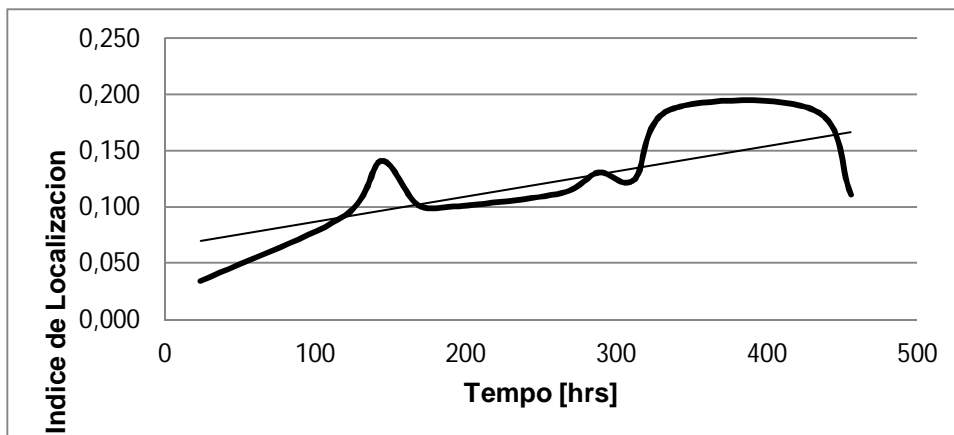
En las gráficas que se muestra a continuación se observan los resultados de la Técnica Ruido Electroquímico para visualizar el Índice de Localización del *electrodo de trabajo recubierto*:



Gráfica 3.12. Índice de Localización para ducto recubierto a 10°C.



Gráfica 3.13. Índice de Localización para ducto recubierto a 25°C.



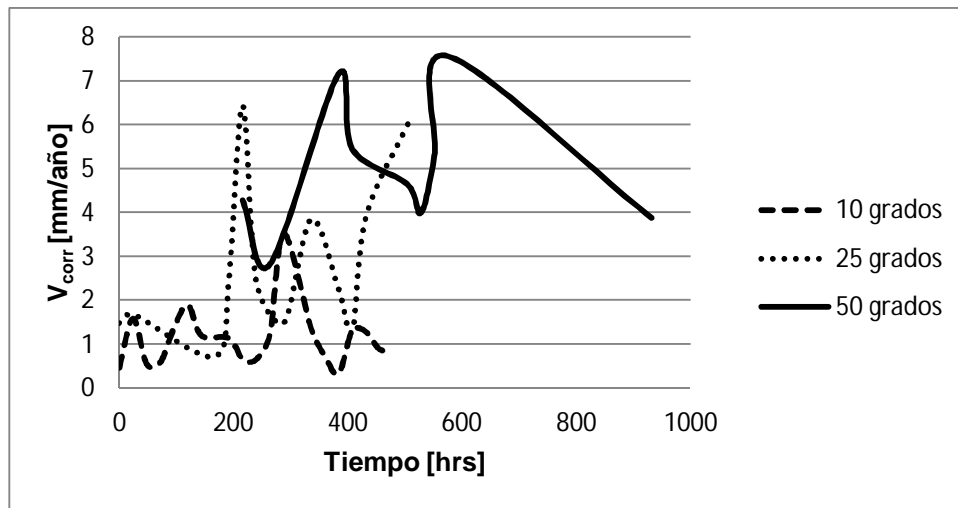
Gráfica 3.14. Índice de Localización para ducto recubierto a 50°C.

En las gráficas 3.12 y 3.14 se puede observar que predomina el tipo de corrosión localizada como lo fue en el ducto desnudo, lo que indica que la tendencia a corroerse afecta manera similar al electrodo de trabajo aunque tenga recubrimiento. De la gráfica

3.13 que corresponde a temperatura ambiente, el I.L. muestra una tendencia ascendente lo que sugiere que el recubrimiento a medida que desarrolla defectos induce corrosión localizada, lo que es consistente con la forma de fallo de los recubrimientos orgánicos.

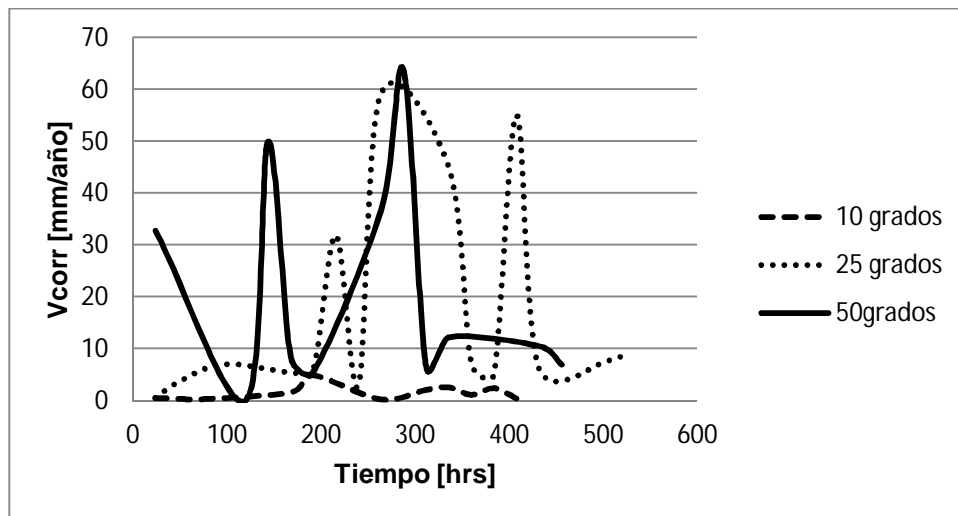
De igual forma se observa una tendencia ascendente en el comportamiento del índice de localización en las gráficas 3.12 y 3.14 lo que representa que el recubrimiento es permeado por el electrolito externo mostrando la misma tendencia al tipo de corrosión que con el ducto desnudo.

La gráfica 3.15 muestra la velocidad de corrosión (V_{corr}) del acero desnudo obtenida con la técnica de Ruido Electroquímico.



Gráfica 3.15. V_{corr} Vs Tiempo. Ducto desnudo

La gráfica 3.16 muestra la velocidad de corrosión (V_{corr}) del acero recubierto obtenida con la técnica de Ruido Electroquímico.



Gráfica 3.16. V_{corr} Vs Tiempo. Ducto recubierto.

Los cálculos de la velocidad de corrosión con la técnica de Ruido Electroquímico se realizaron de la siguiente manera:

$$\text{Corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{A}{B}$$

Donde:

$$A = 10 \frac{\text{mm}}{\text{cm}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} * 24 \frac{\text{horas}}{\text{día}} * 3600 \frac{\text{segundos}}{\text{hora}} * I_{\text{corr}} \frac{A}{\text{cm}^2} * \text{Masa Atómica Fe}$$

$$B = \text{Valencia} * \text{Densidad Fe} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 96497.8 A \cdot s$$

$$\text{Donde: } I_{\text{corr}} = \frac{0.026}{R_n}$$

$$Y R_n = \frac{\sigma_V [\text{volt}]}{\sigma_I [\text{amper}]} = \frac{\text{desviación estándar del Potencial}}{\text{desviación estándar de la Corriente}}$$

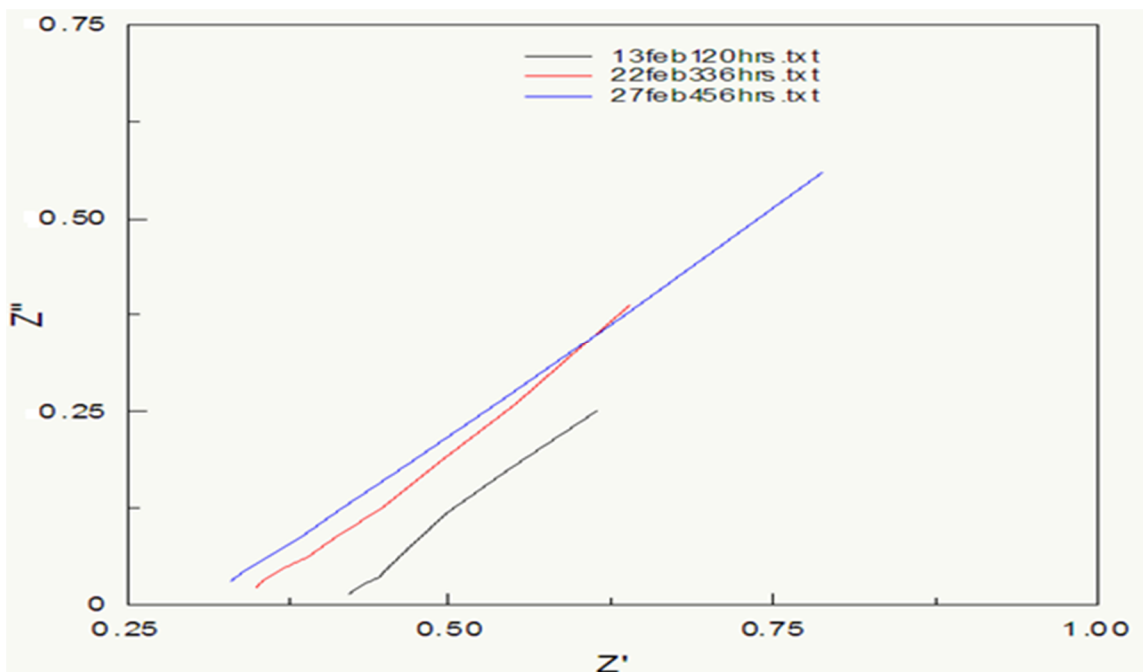
Datos: Valencia = 2; densidad del hierro = 7.85 g / cm³; Masa Atómica del hierro = 55.847 g/mol

Se puede observar en la gráfica 3.15 el comportamiento en las velocidades de corrosión del electrodo de trabajo desnudo. A pesar de la variación de la V_{corr} mostrada en la serie de tiempo en esta gráfica se nota la variación de la V_{corr} en función de la temperatura y de la condición del tubo, en la que se evidencia que la mayor V_{corr} corresponde a la temperatura de 50° C, mientras que la menor V_{corr} corresponde a la temperatura de 10° C. La temperatura a 25°C exhibe, como era esperado, una V_{corr} intermedia. Sin embargo, se puede apreciar que la magnitud de la V_{corr} del tubo recubierto es un orden mayor que la obtenida por el tubo desnudo lo que induce a pensar que las lecturas de ruido electroquímico no representan el grado de protección de un sistema con recubrimiento, ya que se hubiera esperado que la V_{corr} fuera mucho menor que para el acero. Por lo tanto se tendrá que realizar nuevamente esta parte de experimentación para corroborar si la técnica de ruido electroquímico no es capaz de proporcionar resultados confiables a espesores de 1000 micras o simplemente la experimentación no se realizó de forma adecuada. Como se vio con anterioridad en los resultados de Rp si se aprecia el efecto del recubrimiento en la protección del acero ya que la V_{corr} del acero recubierto es 100 veces menor que la del tubo desnudo.

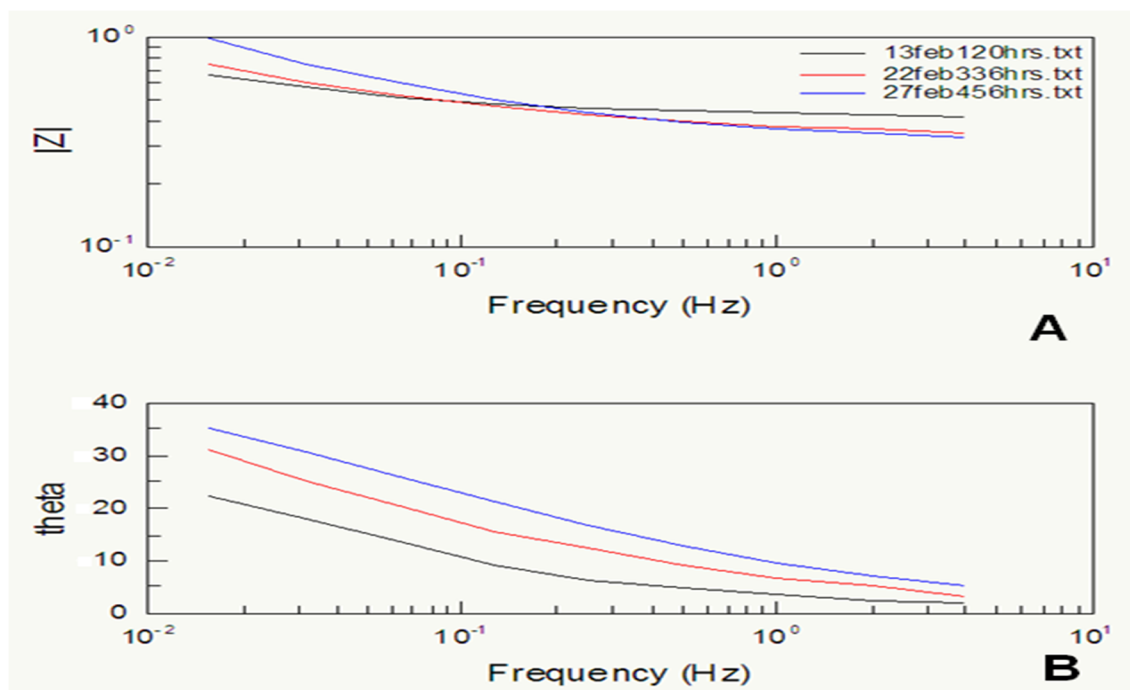
De la gráfica 3.16 que corresponde al acero recubierto, las oscilaciones son aun más pronunciadas que las que se presentaron con el acero desnudo, esto tal vez por la falta de sensibilidad de técnica de ruido en presencia del recubrimiento.

3.5 Impedancia electroquímica.

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist, Bode y Fase que se obtuvieron a 25°C con la técnica de EIS y el ducto desnudo:



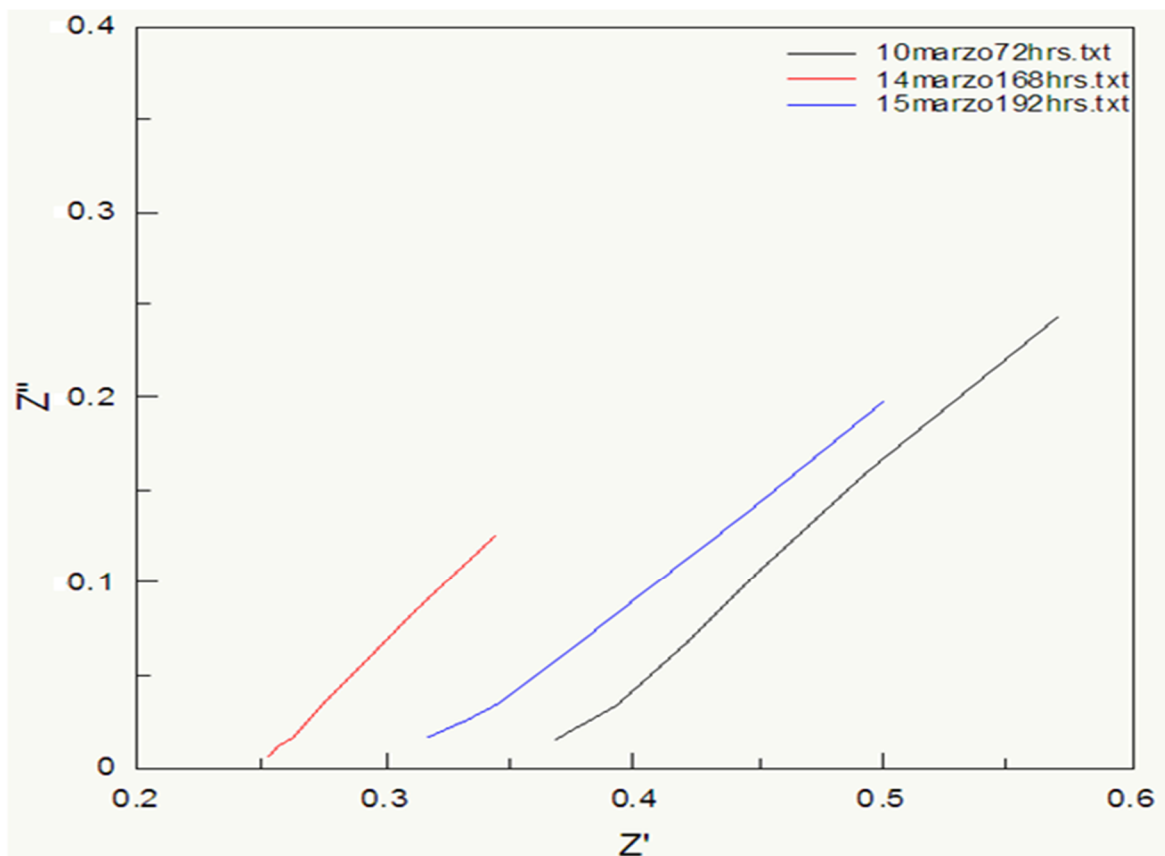
Gráfica 3.17, Diagrama de Nyquist a 25° C con ducto desnudo. Unidades ambos ejes [ohm-cm²].



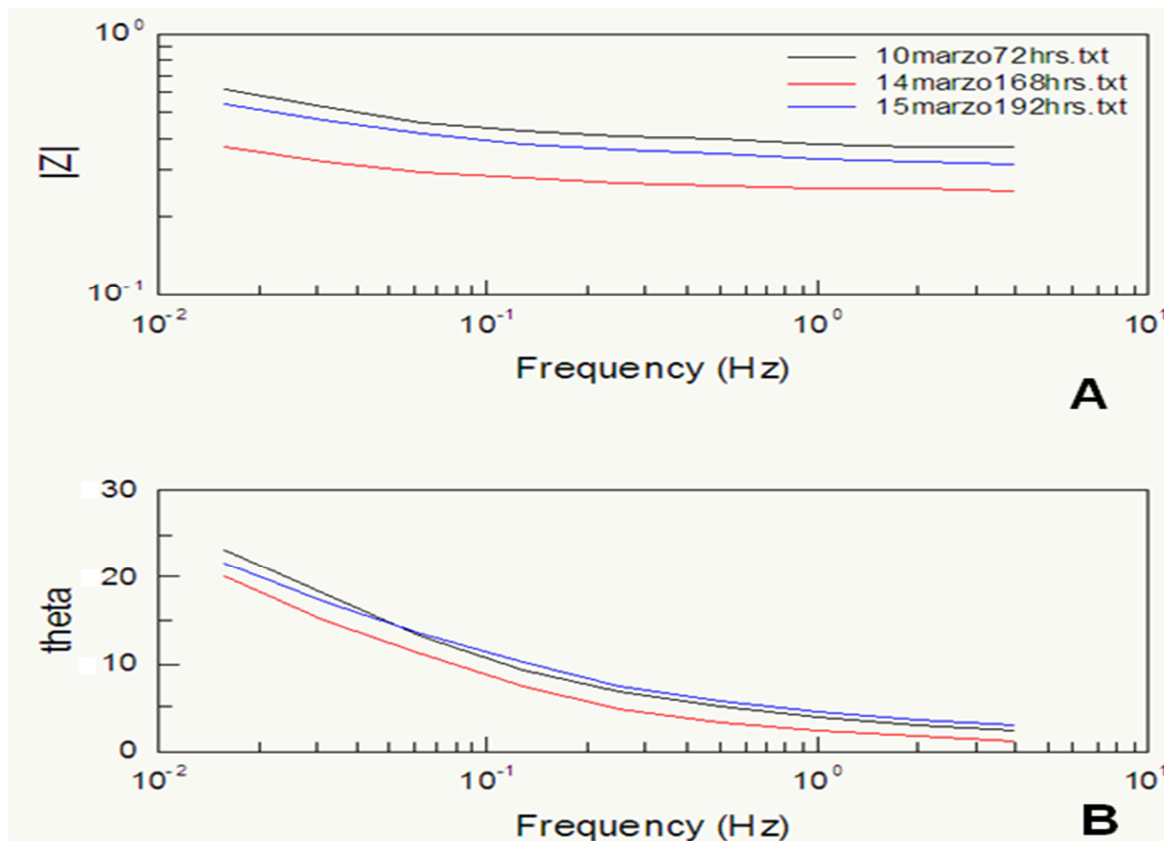
Gráfica 3.18, Diagrama a 25° C con ducto desnudo. A: bode, B: fase. Unidades |Z| [ohm-cm²]

Como se puede apreciar en la gráfica 3.17 la resistencia del sistema se hizo más grande a mayores tiempos de exposición lo que significa que debido al mecanismo de corrosión anteriormente expuso, la transferencia de carga del ducto disminuye. Esto puede verse de igual forma en la gráfica 3.18 A, en la que se aprecia que la resistencia total del sistema para los diferentes tiempos es: aprox. 0.6 ohm-cm^2 para 120 hrs, $\approx 0.7 \text{ ohm-cm}^2$ para 336 hrs. Y $\approx 1 \text{ ohm-cm}^2$ para 456 hrs. Por otro lado cabe destacar, como se puede apreciar en la gráfica 3.18 que estos resultados empiezan a partir de \approx de 4 [Hz] y no de 10 [KHz] porque a altas frecuencias el sistema presentó mucha dispersión con valores negativos de resistencias lo que indica que esas respuestas no correspondían al metal desnudo si no posiblemente a un artefacto de diseño de celda como se reporta en la literatura [16]. Por lo anterior no se tuvo información del acero a altas frecuencias sino únicamente a bajas frecuencias como lo muestran las gráficas anteriores a partir de éstas se observa que solo se puede identificar una sola constante de tiempo (RC) que se atribuye al comportamiento del metal desnudo. Este tipo de diagramas corresponden a un comportamiento llamado resistivo [16] quizás con un comportamiento incipiente de difusión no lineal a muy bajas frecuencias.

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist y Bode que se obtuvieron a 50°C con la técnica de EIS y el ducto desnudo:



Gráfica 3.19, Diagrama de Nyquist a 50°C con ducto desnudo. Unidades ambos ejes [ohm-cm^2].



Gráfica 3.20, Diagrama a 50° C con ducto desnudo. A: bode, B: fase. Unidades IZI [ohm-cm2]

Como se observa en la gráfica 3.19 el comportamiento electroquímico del ducto a 50°C es más inestable que a 25°C, ya que la resistencia final ($|Z|$) aumenta y disminuye a lo largo del tiempo. Este comportamiento tal y como también se ha descrito con anterioridad es producto de la transferencia de carga variable que se presenta a 50°C ya que es preciso indicar que la temperatura no se mantuvo constante durante todo el día sino únicamente por un intervalo de horas necesario para realizar las pruebas electroquímicas. Desgraciadamente debido a cuestiones técnicas el equipo de operación sufrió una avería y no se pudo continuar con las pruebas electroquímicas; sin embargo es muy posible que el comportamiento o la tendencia fuera de menor resistencia en función del tiempo. Esta hipótesis se plantea con base en los resultados discutidos con anterioridad.

A si mismo se puede observar que el efecto de la temperatura es notable, ya que la resistencias finales a 50°C son menores que las obtenidas a 25°C lo que representa una mayor transferencia de carga y por lo tanto un incremento en la velocidad de corrosión. De igual forma que en el caso anterior se eliminaron los puntos correspondientes a baja frecuencia ya que mostraban la misma dispersión, por lo que también a 50°C se observa una sola constante de tiempo (RC) con un posible segundo mecanismo a bajas frecuencias.

A continuación se presentan los resultados de ajuste utilizando un circuito eléctrico equivalente para metal desnudo. Este circuito es el reportado en la literatura [16] para simular los datos de impedancia de metales desnudos. Como no es claro el segundo mecanismo identificado a bajas frecuencias se introdujo en el circuito un elemento de fase constante (CPE), figura 3.1, para identificar el posible mecanismo.

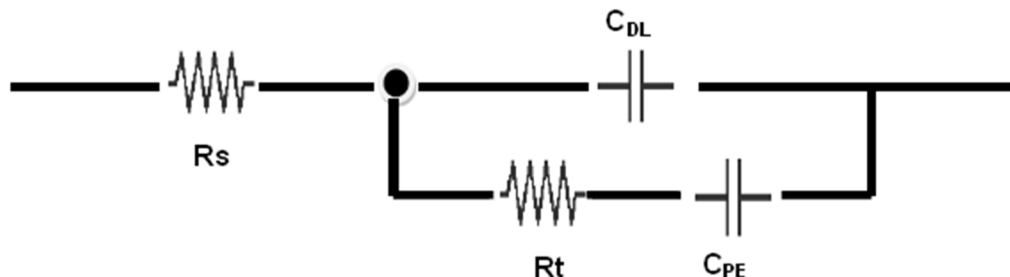
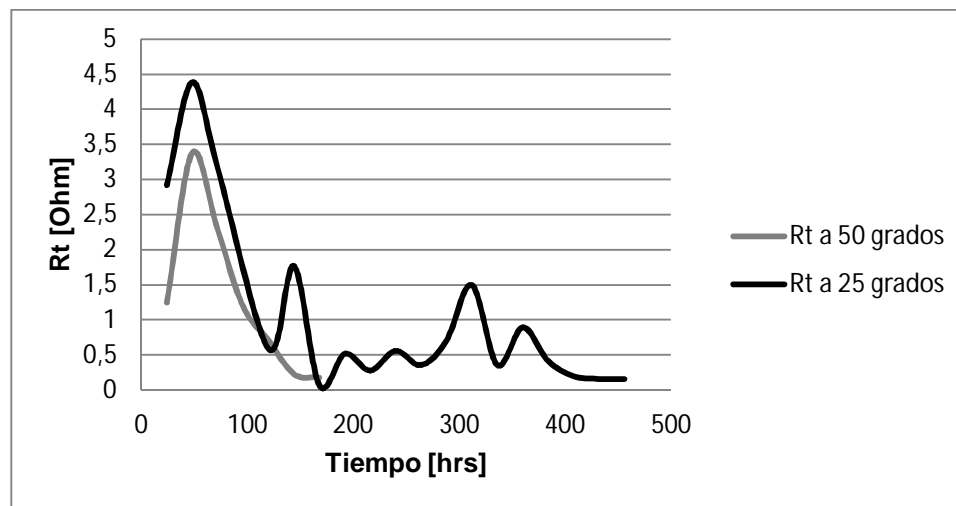


Figura 3.1. Circuito equivalente de ducto desnudo (circuito de Randles).

Donde: R_s : Resistencia de la solución; C_{DL} : Capacitancia de doble capa; R_t : Resistencia a la transferencia de carga; C_{PE} : Comodín.

A continuación se presenta la gráfica 3.21 de resistencia a la transferencia de carga obtenida a 25°C y 50°C con el ducto desnudo.

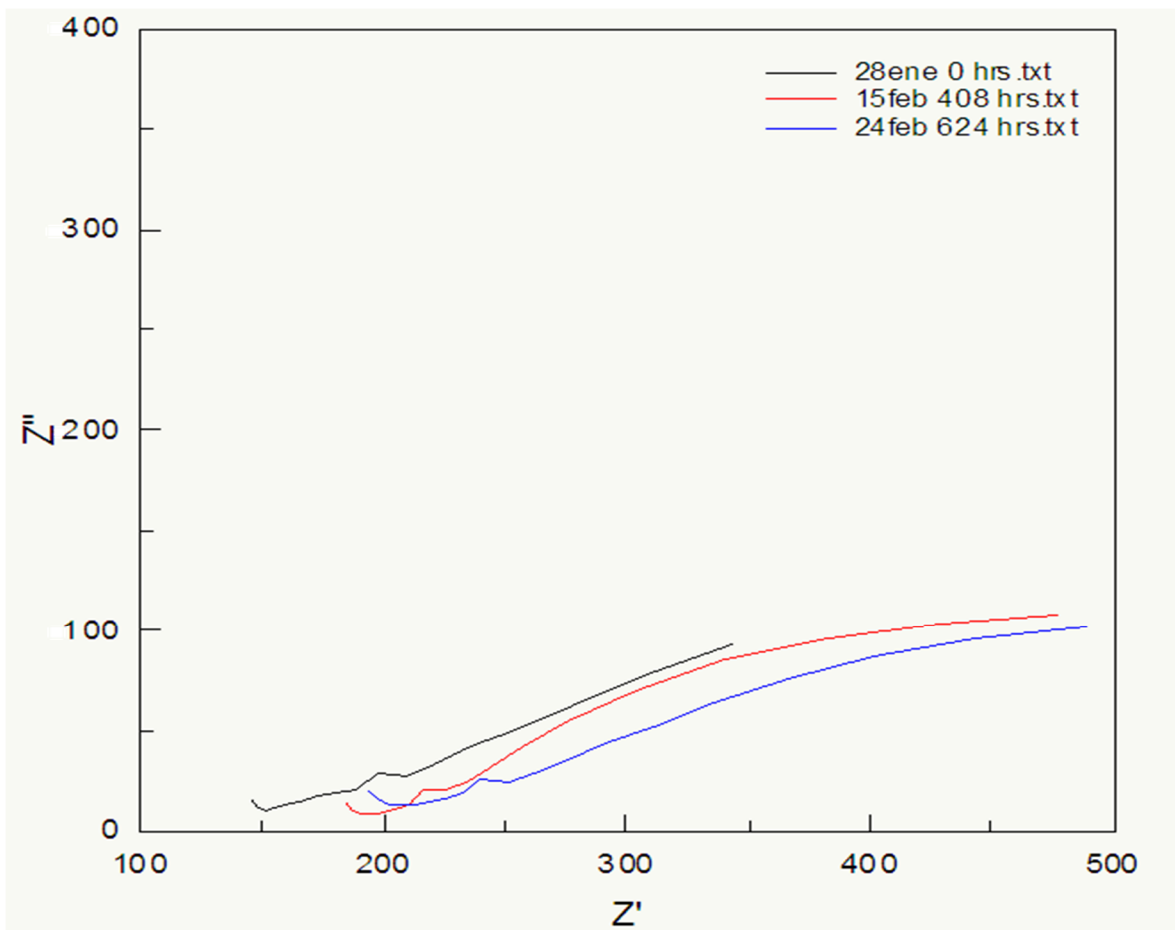


Gráfica 3.21. Resistencia a la transferencia de carga Vs Tiempo a 25°C y 50°C con Ducto desnudo.

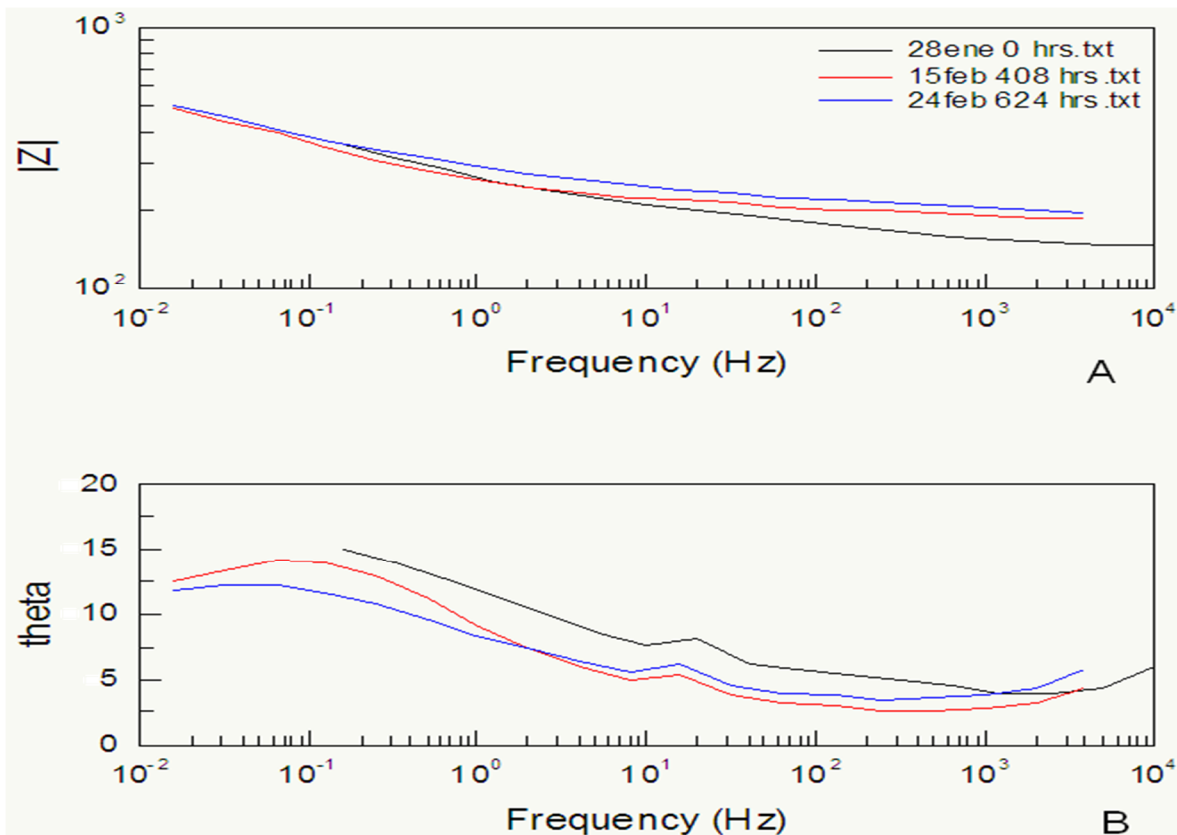
Como se puede apreciar en la gráfica 3.21 la resistencia de transferencia de carga es menor a 50°C que para 25°C lo que significa que el ajuste de los datos con el circuito propuesto es consistente. En el ajuste el elemento de fase constante dio un valor mayor a 0.5 por lo que el sistema a bajas frecuencias (metal + óxidos) tienden a comportarse como un capacitor, lo que posiblemente explique esa línea recta a muy bajas frecuencias en la que predomina comportamiento capacitivo.

Resumiendo: con este tipo de resultados se evidencia que la técnica de impedancia es sensible al detectar la respuesta del tubo desnudo en función de la temperatura por lo que los resultados obtenidos indican el tipo de mecanismo presentado en los ductos. Con lo anterior la técnica de impedancia detecta el grado de deterioro del acero en función de la temperatura.

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist, Bode y Fase que se obtuvieron a 25°C con la técnica de EIS y el ducto recubierto:



Gráfica 3.22. Diagrama de Nyquist del ducto recubierto a 25°C. Unidades ambos ejes [ohm-cm²].



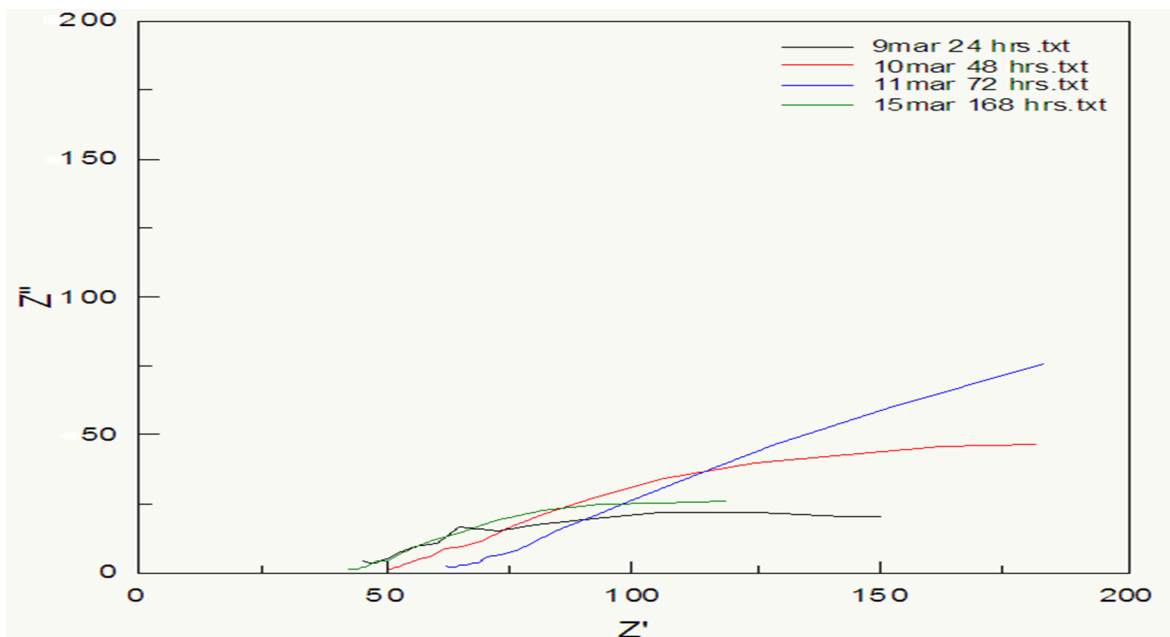
Gráfica 3.23 A Diagrama de Bode. B Diagrama de Fase. Ducto a 25°C. Unidades $|Z|$ [ohm-cm²]

Se puede observar de la gráfica 3.22 que la resistencia que presentó el ducto recubierto fue 1000 veces mayor al obtenido por el ducto desnudo, por lo que el recubrimiento está protegiendo el tubo. También se observa una resistencia final (módulo de impedancia, $|Z|$) constante alrededor de 250 [ohm] por lo que se puede decir que el sistema se protege de forma estable a lo largo del tiempo. Se observa que a medida que transcurre el tiempo de inmersión la resistencia del sistema se incrementa ligeramente, posiblemente atribuida a que los defectos del recubrimiento pudieron haberse sellado con los productos de corrosión del hierro.

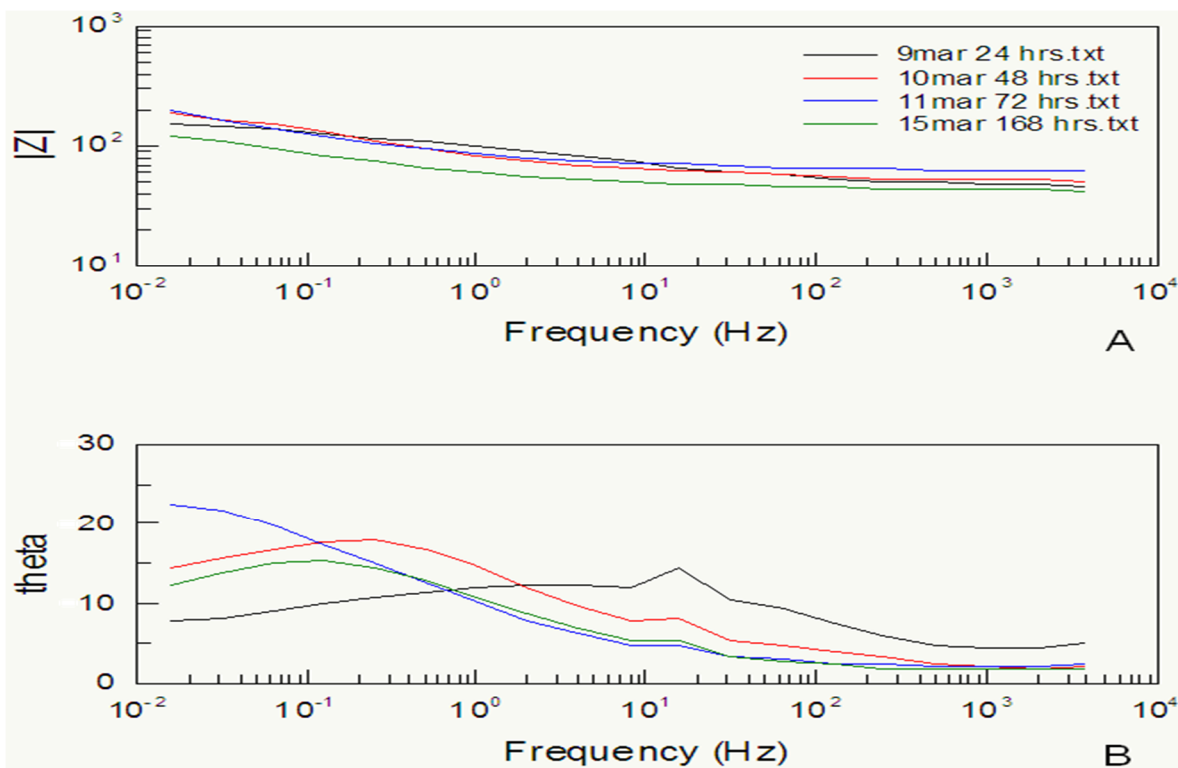
Tanto en el diagrama de Nyquist como en el diagrama 3.23B que corresponde al de Fase, se puede observar que la técnica de EIS es sensible a reconocer al ducto así como a su recubrimiento ya que se visualiza que a frecuencias alrededor de 10000-100 [Hz] se identifica el desempeño del recubrimiento.

Como se observa en la gráfica 3.24 el comportamiento electroquímico del ducto recubierto a 50°C es menos protector que a 25°C, ya que como se puede apreciar la resistencia final ($|Z|$) aumenta y disminuye a lo largo del tiempo. Este comportamiento es producto de la transferencia de carga variable que se presenta a 50°C ya que es preciso indicar que la temperatura no se mantuvo constante durante todo el día sino únicamente por un intervalo de horas necesario para realizar las pruebas electroquímicas. Cabe destacar que no se pudo realizar más pruebas de impedancia a esta temperatura por la avería ya

mencionada del potenciostato. Sin embargo, la última prueba que corresponde a 168 horas, presenta una resistencia muy por debajo que la obtenida a temperatura ambiente lo que sugiere una degradación rápida del sistema RAM-100.



Gráfica 3.24 Diagrama de Nyquist del ducto recubierto a 50°C.



Gráfica 3.25. A) Diagrama de Bode. B) Diagrama de Fase.

A continuación se presentan los resultados de ajuste utilizando un circuito eléctrico equivalente para metal recubierto [16]. Este circuito es el reportado en la literatura para simular los datos de impedancia de metales con recubrimiento.

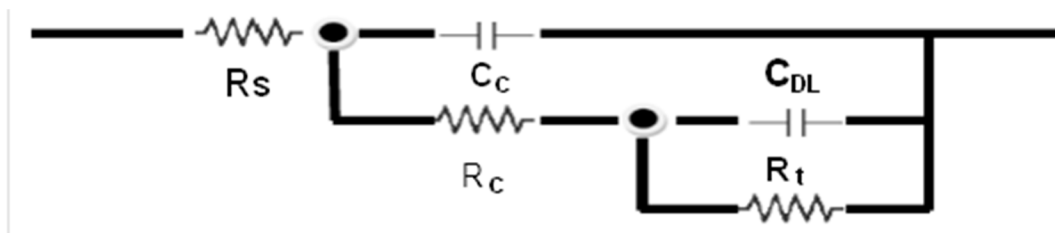
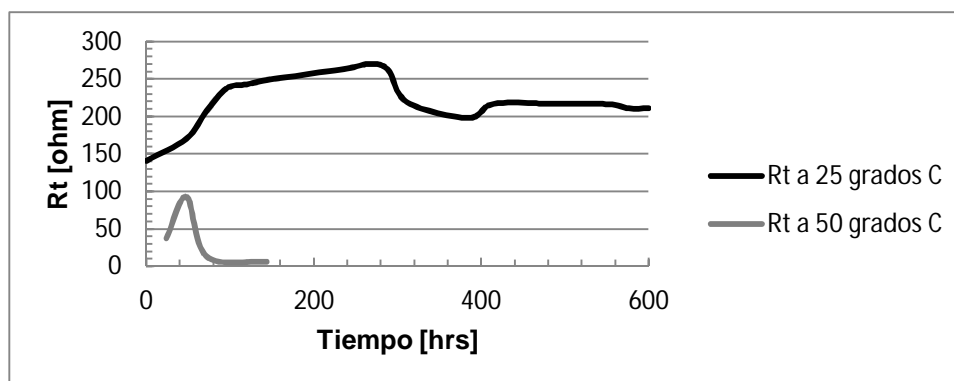


Figura 3.2. Circuito equivalente del ducto recubierto (circuito de Randles).

Donde: R_s : resistencia del electrolito; C_c : Capacitancia del recubrimiento; R_c : Resistencia del recubrimiento; C_{DL} : Capacitancia de la doble capa; R_t : Resistencia a la transferencia de carga.



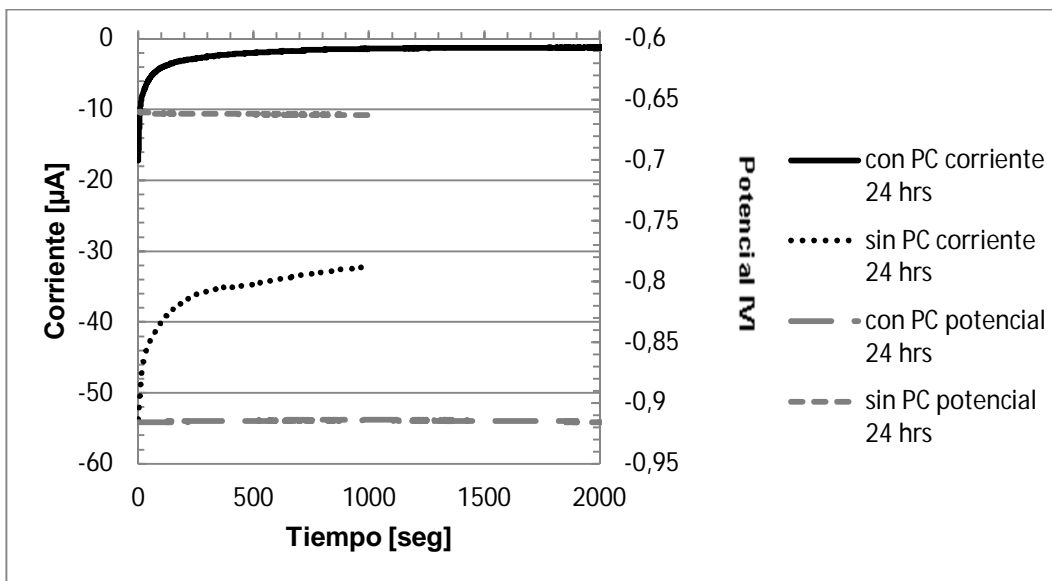
Gráfica 3.26. Resistencia a la transferencia de carga Vs Tiempo a 25°C y 50°C con Ducto recubierto.

Como se puede apreciar en la gráfica 3.26 la resistencia de transferencia de carga es menor a 50°C que para 25°C pero con una resistencia alrededor de 100 veces mayor que con el ducto desnudo, por lo que el ajuste de los datos con el circuito propuesto es correcto, lo que establece que el recubrimiento deja de ser efectivo a altas temperaturas.

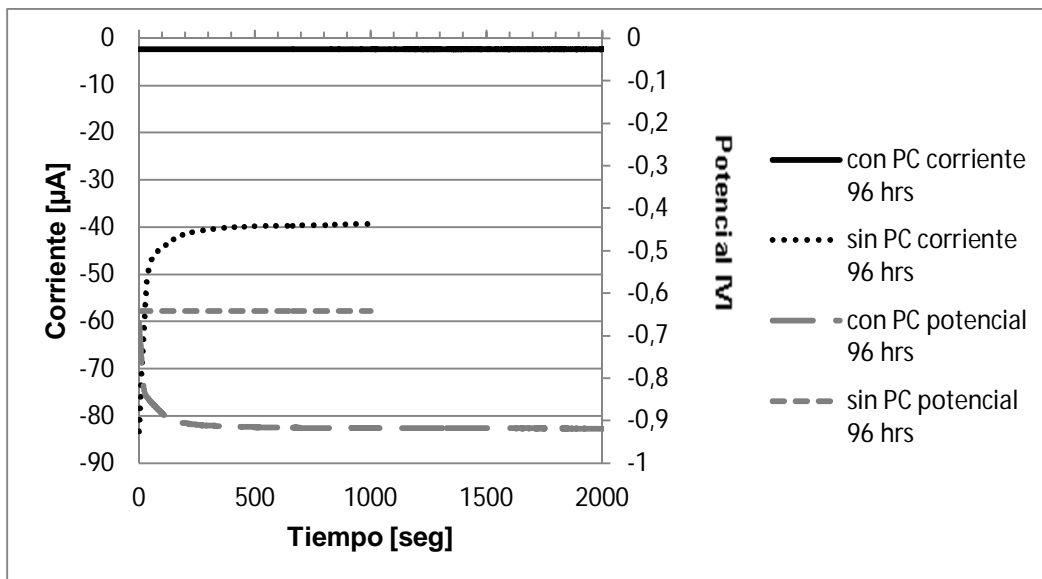
3.6 Protección Catódica.

Con base en los resultados obtenidos por otra investigación del grupo de trabajo de CENISSA se ha determinado que el potencial de protección catódica del acero API 5L X52, basándose en criterios cinéticos experimentales, fue de -0.728 [V] para el ducto a 10°C, -0.891 [V] para el ducto a 25°C y -1.04 [V] para el ducto a 50°C [18]. Con estos datos se procedió a corroborar que dicho criterio reflejara una condición mínima de transferencia de carga, para lo cual se realizaron nuevamente mediciones de ruido electroquímico en los ductos desnudos y recubiertos. A continuación se presentan los datos obtenidos en la ETAPA 2 (potencial de protección catódica), *con el ducto desnudo*. En esta etapa, como ya se mencionó, únicamente se utilizó la Técnica de Ruido

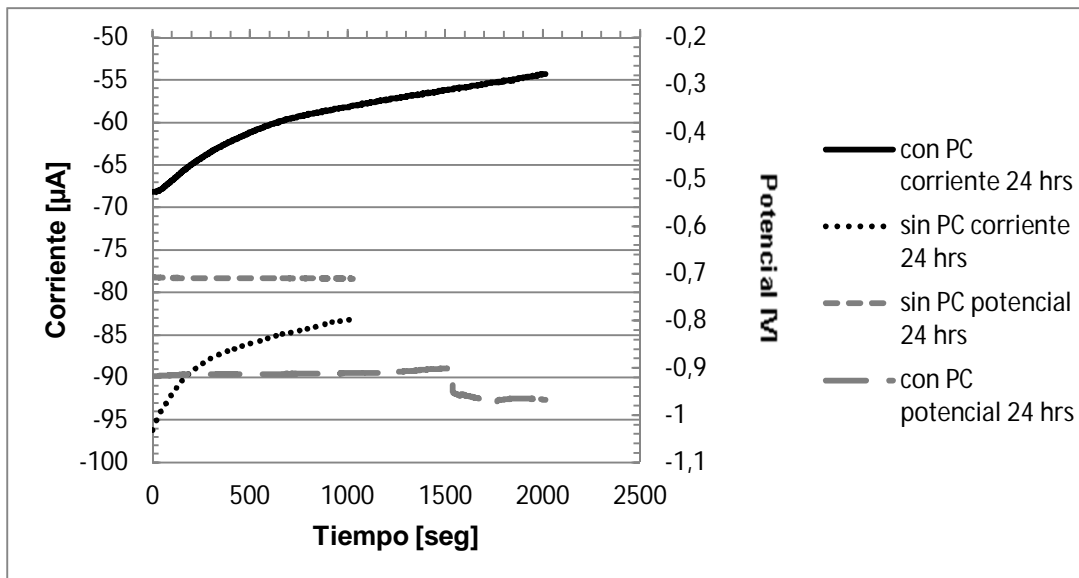
Electroquímico para monitorear los electrodos de trabajo. Estos resultados se presentan en las siguientes gráficas:



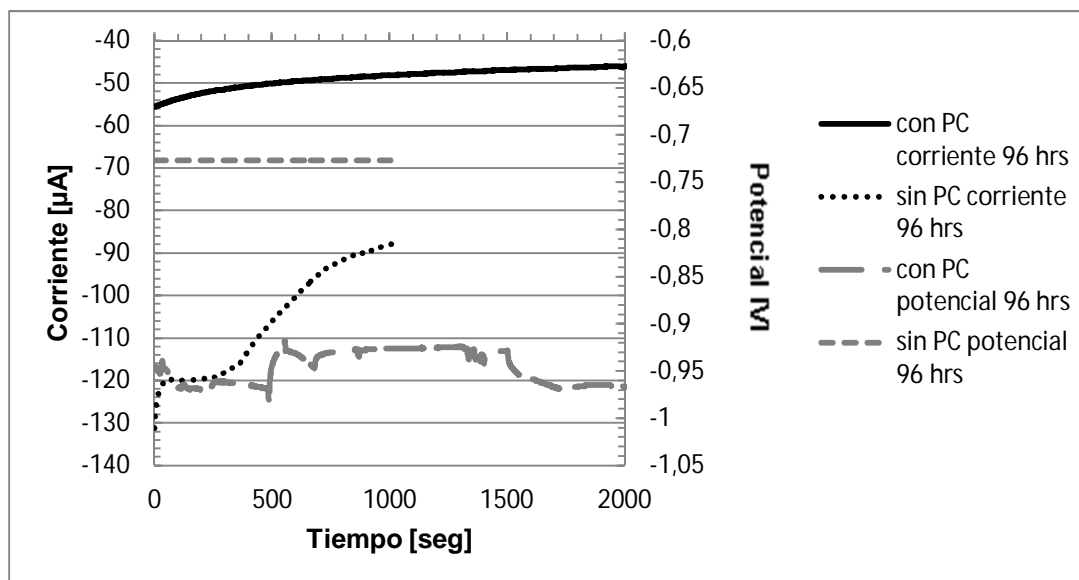
Gráfica 3.26. Serie de tiempo con (PC) y sin protección catódica Primer día de pruebas. 10°C



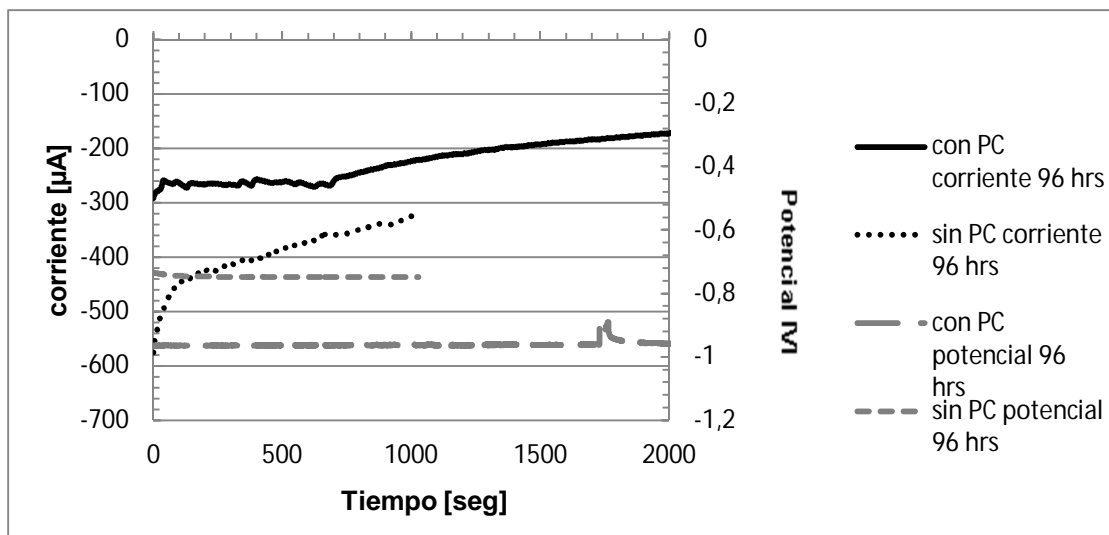
Gráfica 3.27. Serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 10°C



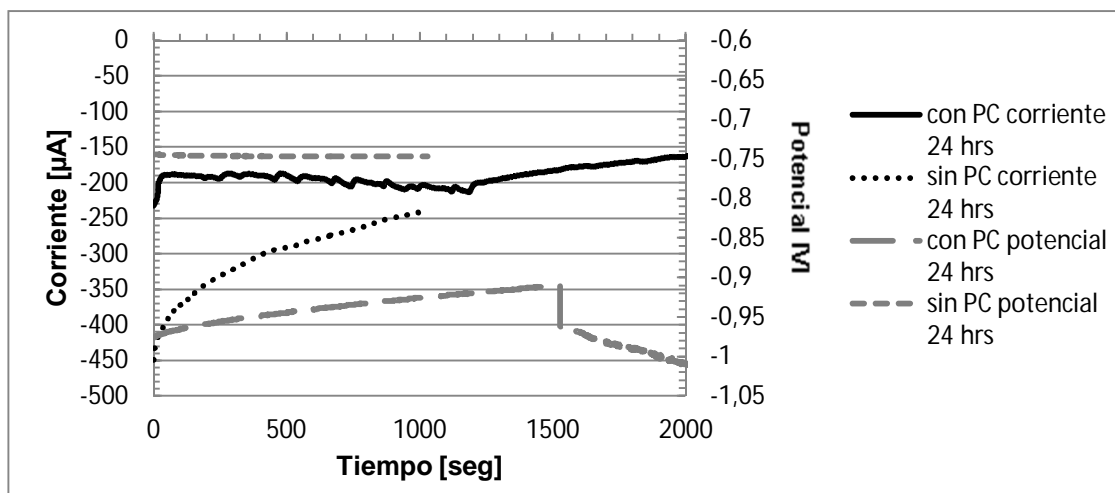
Gráfica 3.28. Serie de tiempo con y sin protección catódica. Primer día de pruebas. 25°C.



Gráfica 3.29. Serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 25°C.



Gráfica 3.30. Serie de tiempo con y sin protección catódica. Primer día de pruebas. 50°C.



Gráfica 3.31. Serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 50°C.

Cabe señalar que para poder realizar la comparación entre OCP y protección catódica se graficaron únicamente el primer y el último día de de análisis.

También es importante mencionar que se tuvieron problemas técnicos con el rectificador, por lo que no se logró estabilizar el potencial de protección que se había calculado manejar. El potencial en el rectificador oscilaba en el rango de -0.900 y -1.00 V, realizando posiblemente una ligera sobreprotección a lo calculado en el trabajo de investigación del grupo de CENISA que es de -0.728 [V] para el ducto a 10°C, -0.89 [V] para el ducto a 25°C y -1.04 [V] para el ducto a 50°C [18], pero de igual manera con buenos resultados. Este potencial de protección corresponde al reportado por la literatura, tabla 3.5 [11], como una condición de ligera sobreprotección. Sin embargo, cabe señalar que esta tabla corresponde a condiciones de temperatura ambiente y no representa necesariamente el

efecto de la temperatura, por lo que posiblemente el potencial aplicado no sea o no represente una condición de sobreprotección.

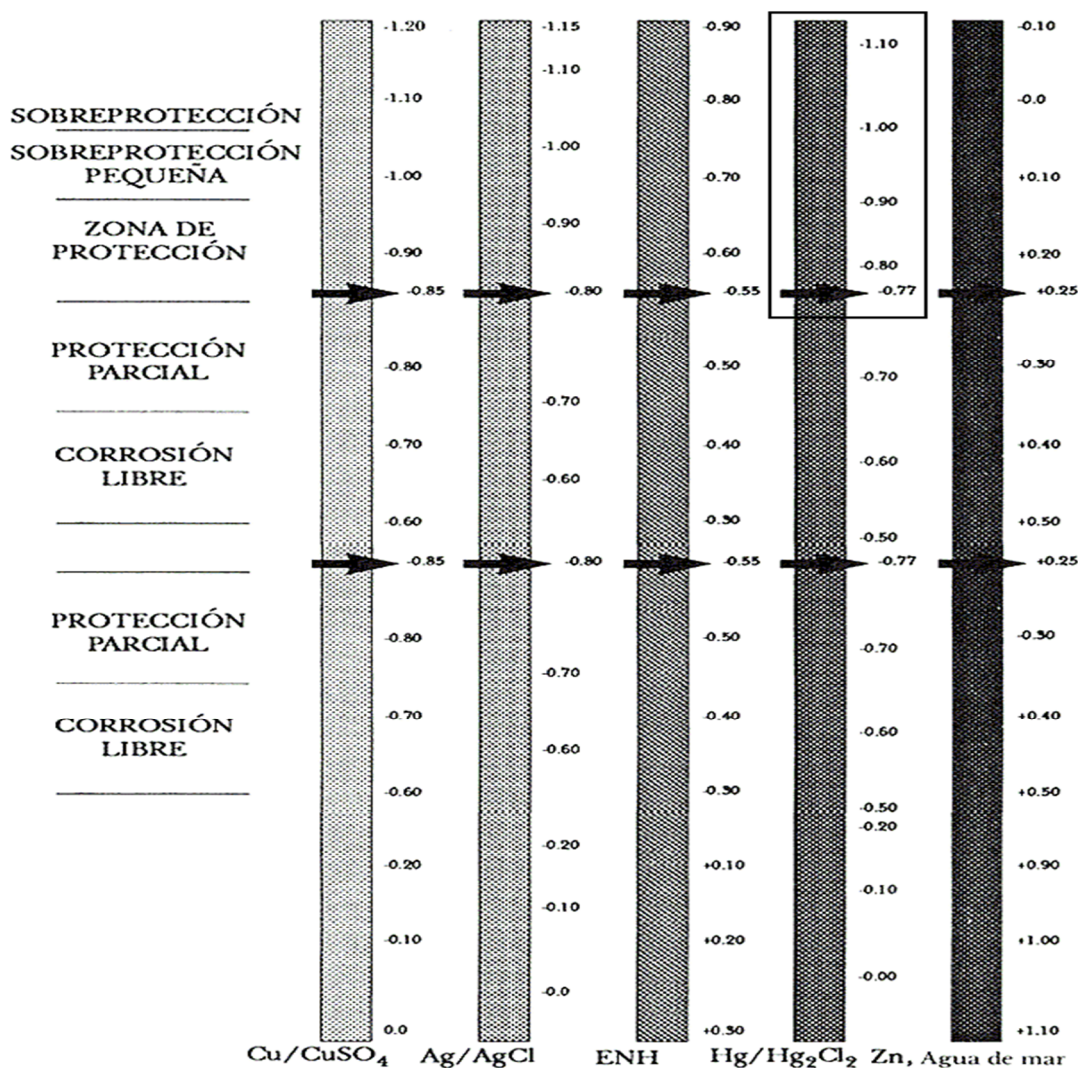
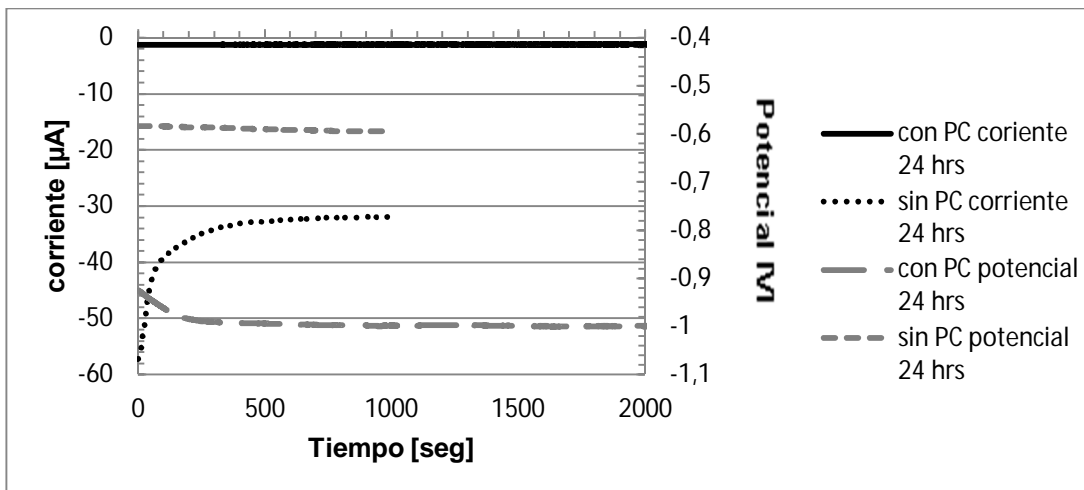


Tabla 3.5. Equivalencia aproximada entre las escalas de protección relativa a los electrodos de referencia utilizados en protección catódica, con indicación en los intervalos de corrosión, protección y sobreprotección para acero al carbono [11].

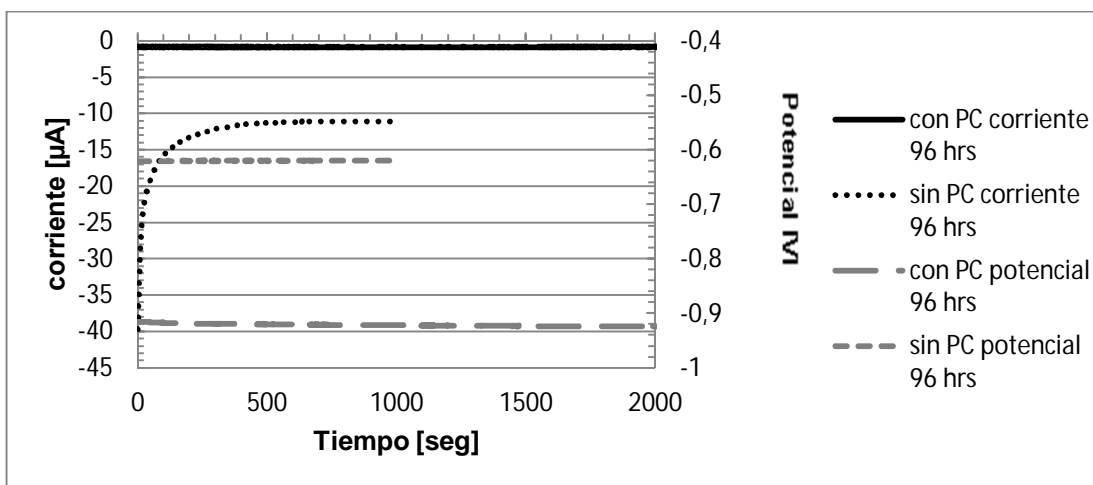
De la gráfica 3.26 a la 3.31 es evidente que la protección catódica en el electrodo de trabajo se realizó satisfactoriamente, ya que se puede observar un posicionamiento en los potenciales del ducto en zonas más catódicas alrededor de -0.9 y -1 volt, con lo que aseguramos que la protección catódica está funcionando ya que se encuentra por encima de los potenciales de protección ya mencionados. De igual manera el ducto sometido a protección catódica muestra una menor reacción electroquímica a las 3 diferentes temperaturas de análisis comparado con el ducto conectado en OCP, evidenciando con esto una menor V_{corr} al estar sometido a protección catódica con corriente impresa. Por

otro lado la transferencia de carga que fue muy cercana a 0, de igual manera, indica una baja velocidad de corrosión.

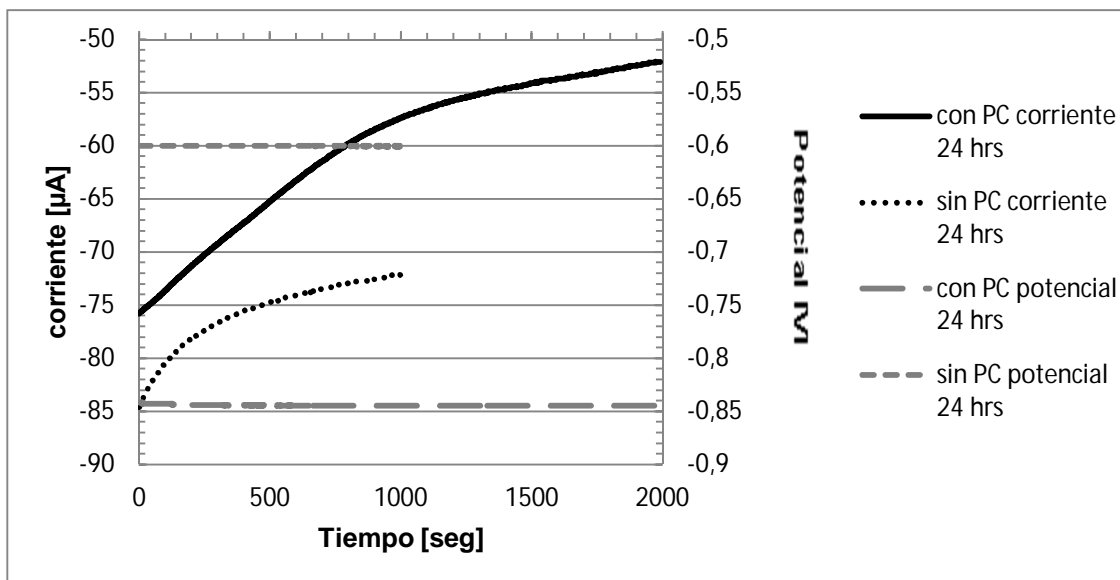
A continuación se presentan los datos obtenidos en la ETAPA 2 (potencial de protección catódica), *con el ducto recubierto*, que de igual manera únicamente se utilizó la Técnica de Ruido Electroquímico para monitorear el electrodo de trabajo. Estos resultados se presentan en las siguientes gráficas:



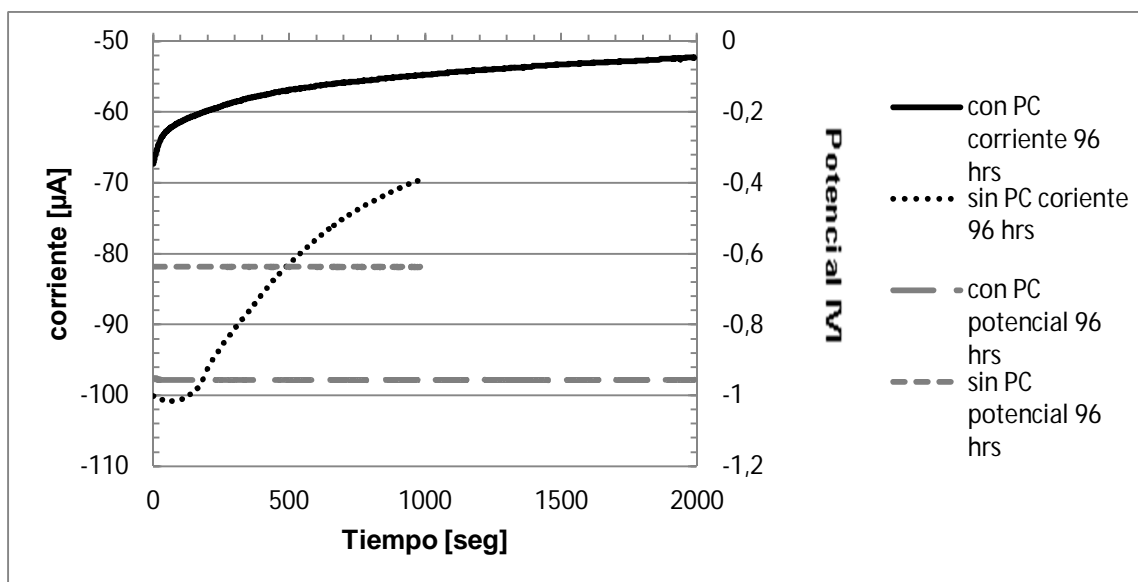
Gráfica 3.32, serie de tiempo con y sin protección catódica. Primer día de pruebas. 10°C.



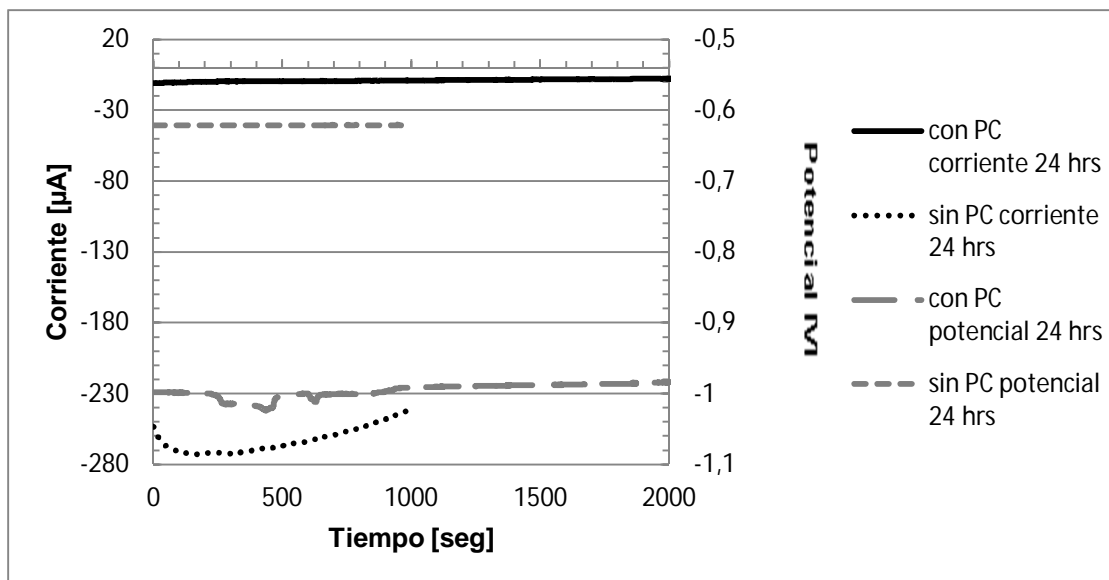
Gráfica 3.33, serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 10°C.



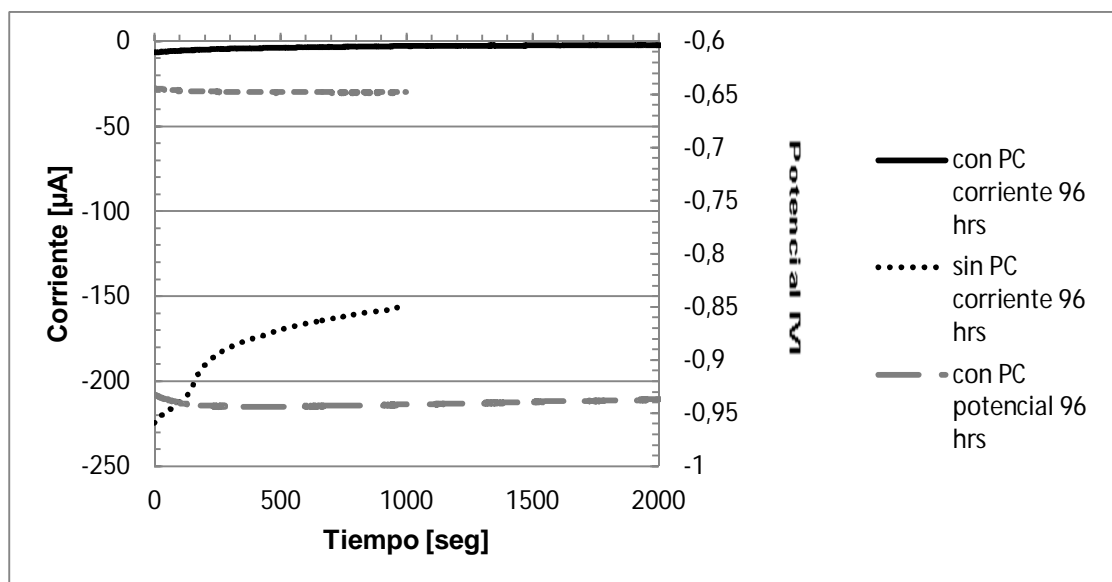
Gráfica 3.34, serie de tiempo con y sin protección catódica. Primer día de pruebas. 25°C



Gráfica 3.35, serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 25°C.



Gráfica 3.36, serie de tiempo con y sin protección catódica. Primer día de pruebas. 50°C



Gráfica 3.37, serie de tiempo con y sin protección catódica. Último día de pruebas. 50°C.

Se puede observar de las gráficas 3.32 a la 3.37 en la serie de valores de corriente del ducto sometido a protección catódica por corriente impresa una reacción electroquímica muy cercana a 0 A, lo que indica una velocidad de corrosión despreciable. Este comportamiento era el esperado ya que el potencial de protección catódica observado en las mismas gráficas estuvo alrededor de -1 volt con lo que se realizó una buena protección junto con la protección que realizó el recubrimiento. Por la tanto las velocidades de corrosión esperadas con el ducto recubierto sometido a protección catódica son menores en comparación del ducto desnudo únicamente protegido por protección catódica por corriente impresa.

Para visualizar de mejor manera la protección catódica a continuación se muestran fotografías tomadas al finalizar el monitoreo de la etapa 2 (Potencial de Protección Catódica):



Figura 3.7 Electrodo de trabajo.

En la figura 3.7A se puede ver el electrodo de trabajo antes de someterlo al análisis durante 5 días, mientras que en la figura 3.7B se observa el mismo electrodo de trabajo pero ahora después de estar sometido al medio corrosivo durante 15 días. Este monitoreo de 2 semanas comprendió las tres diferentes temperaturas, cada una por un espacio de 5 días sin realizar cambio de tubo, es decir, el electrodo de trabajo estuvo sometido a una buena protección catódica durante todo este tiempo. Por otro lado y a manera de comparación, la figura 3.7C muestra el tubo sometido a tiempos similares pero sin protección catódica, en el que se puede observar que el volumen de la herrumbre es significativo.

CAPÍTULO 4 “CONCLUSIONES”.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que:

1. Con el análisis químico que se le realizó al electrodo de trabajo, se encontró que corresponde a un acero API 5L X-56 y no un acero API 5L X-52 como se había planteado en un principio de la investigación, que es el tipo de acero que se le está suministrando al activo de mantenimiento en Reforma, Chiapas de Petróleos Mexicanos.
2. Se verificó que la resistividad del suelo es afectada por el cambio en la temperatura y que ésta afecta directamente la velocidad de corrosión del ducto desnudo, es decir, a mayor temperatura menor resistividad de suelo que se traduce en altas transferencias de cargas con potenciales de corrosión más catódicos. De forma similar, el ducto recubierto al someterlo a elevadas temperaturas de trabajo reacciona con mayores transferencias de carga, lo que indica una gran diferencia en la energía interna (ΔG), lo que causa de mayores velocidades de corrosión.
3. Con base en los resultados presentados se ha demostrado que el efecto del incremento de la temperatura repercute directamente en los niveles de protección catódica requeridos ya que a mayor temperatura de operación mayor la demanda de corriente aplicada y por ende mayor el potencial de protección. Esta información evidencia que el criterio de protección estándar a temperatura ambiente, que es de $-0.85V$ ($CuSO_4$) no es aplicable a elevadas temperaturas ya que éste tiende a ser más catódico (negativo) a medida que se eleva la temperatura de trabajo.
4. Se evidencia que la técnica de Resistencia a la Polarización (R_p) muestra confiabilidad en las lecturas realizadas ya que se registraron cambios sensibles en función de la temperatura y resistividad de trabajo, por consiguiente, se obtuvieron valoraciones consistentes en las determinaciones de la velocidad de corrosión tanto del ducto desnudo como del ducto recubierto.
5. Con la técnica de Ruido Electroquímico (EN) se pudo diferenciar los diferentes tipos de mecanismos de corrosión así como el comportamiento y tendencia de los mismos en función del tiempo. Las series de tiempo en potencial verifican las predicciones teóricas de la ecuación de Nernst, obteniendo un valor promedio de potencial de corrosión a circuito abierto de: $-0.732 V$ a $10^\circ C$, $-0.735 V$ a $25^\circ C$ y $-0.74 V$ a $10^\circ C$. Así mismo, estas mediciones muestran la estabilidad del potencial de protección a lo largo de toda la experimentación. Por otro lado, las series de tiempo en corriente demuestran el efecto de las condiciones de protección catódica al obtener valores cercanos a cero lo que refleja condiciones mínimas de

transferencia de carga. Sin embargo, los resultados obtenidos para el ducto recubierto no son consistentes con lo obtenido por la técnica de resistencia a la polarización, por lo que la técnica de ruido parece no registrar adecuadamente los cambios electroquímicos al emplear un recubrimiento grueso como el utilizado (1300 micras), por lo que se debe tomar con reserva dichas mediciones.

6. Finalmente la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) mostró buena sensibilidad al proceso de corrosión tanto en el ducto desnudo como en el recubierto a temperatura ambiente, evidenciando en el primero el deterioro variable y la tenue protección parcial de los productos de corrosión, mientras que en el segundo caso se registró la degradación progresiva del recubrimiento RAM-100. Con base en lo anterior, la técnica de EIS junto con las técnicas de R_p y EN muestran correlación en las mediciones realizadas diferenciando los distintos mecanismos de corrosión en función de la temperatura. Sin embargo, debido a problemas técnicos con el potencióstato no se pudo seguir con el análisis a diferentes temperaturas, por lo que el estudio con impedancia es trabajo futuro del grupo de investigación.
7. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación aportan información relevante acerca de los límites y alcances de las técnicas electroquímicas en la caracterización de la corrosión al emplear condiciones similares a las reales en el transporte de crudo de petróleos mexicanos.

CAPÍTULO 5 “Bibliografía”.

1. X Congreso Nacional de Microscopia Morelia, Caracterización por MEB de la corrosión en ductos de acero, 2010.
2. Informe 2009 responsabilidad social PEMEX
3. José A. Gonzales Fernández. Control de la Corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. Consejo superior de investigaciones científicas, centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Grafipren.
4. Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez. Corrosión de Metales y Degradación de Materiales. CIENVESTAV. 2009.
5. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Carmen Andrade, Sebastián Feliu, Corrosión y protección metálica, Vol. 1.
6. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Carmen Andrade, Sebastián Feliu, Corrosión y protección metálica, Vol. 2.
7. G. E. Zambrano-Rengel, D. R. Acosta. Microstructure and characterization of API 5L X-52 pipeline steel samples. *Acta Microscopica* 19, 1 (2010) 60-68.
8. Editor, Juan Genescá Llongueras. Técnicas Electroquímicas para el Estudio de la Corrosión. D. R. Facultad de Química, UNAM. Primera edición. 2002.
9. W. Sánchez-Ortiz, H. Puebla, M. Palomar-Pardave, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu Chavarin. Análisis de las series de tiempo obtenidas por la técnica de ruido electroquímico en un sistema de corrosión en aceros sensitizados. Sociedad mexicana de electroquímica. XXV congreso de la sociedad mexicana de electroquímica.
10. Javier Ávila, Juan Genescá. Más allá de la herrumbre I. Fondo de Cultura Económica.
11. Javier Ávila, Juan Genescá. Más allá de la herrumbre II. Fondo de Cultura Económica
12. Activo integral Samaria-Luna. Coordinación de OPN de pozos e instalaciones de explotación. Laboratorio químico Samaria III.
13. J.J. Santana, F.J. Santana, J.E. González, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2425.
14. Ref: Gilbert W. Castellan. Fisicoquímica, segunda edición Edit. Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
15. E. García., M. Hernández., F. J. Rodríguez., J. Genescá., F. J. Boerio. Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel. *Corrosion* 59, 1 (2003) 50.
16. Robert Cottis, Stephen Turgoose. B. C. Syrett, Series Editor. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International.
17. ASM HANDBOOK. Vol. I Properties and Selection: Irons Steels and Hig Performance Alloys. ASM INTERNATIONAL.
18. Martínez Diego Rodolfo. Tesis de Licenciatura. “Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable”. UNAM FI.
19. Brito Pérez Jesús Asunción. Tesis de Licenciatura. “Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable” UNAM FI.