

00550

12

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



"CINÉTICA CATÓDICA Y DE CORROSIÓN DE ACERO AL
CARBÓN EN MEDIOS AMARGOS".

TESIS DE MAESTRIA
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
M E T A L U R G I A

P R E S E N T A :

QUÍM. IND. JOSÉ LUIS REYES BARRAGÁN



México, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Miguel Saloma Terrazas (Fac. de Quím.)
Vocal: Dr. Juan Mendoza Flores (I.M.P.)
Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (Fac. de Quím.)
1er. Suplente: M. en C. Rubén César Vázquez Medrano (Univ. Ib. Amcana)
2do. Suplente: Dr. Rubén Durán Romero (I.M.P.)

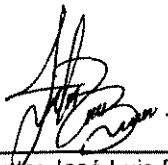
Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto Mexicano del Petróleo.
Gerencia Ingeniería de Producción
Línea de Investigación: Manejo y Tratamiento de
Hidrocarburos Edificio 27 José López Portillo y
Weber, Mixto ala "A" Departamento de Corrosión"
planta baja, México D.F.

Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química.
Edificio "D".
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio Corrosión y Protección , México D.F.

Asesor: Dr. Juan Mendoza Flores
Instituto Mexicano del Petróleo.

Asesor: Dr. Juan Genesca Llongueras.
UNAM- Facultad de Química.



Sustentante: José Luis Reyes Barragán.

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a mi familia por el apoyo que me ha brindado y de manera muy personal a ti Mónica Guzmán Cortes que siempre estarás a mi lado T.un.Ch.

Mientras hay vida, hay esperanza.

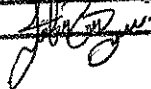
Proverbio Chino.

autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: DEYES BARRAGAN

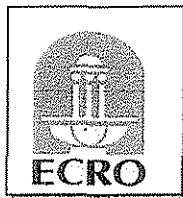
JOSE LUIS

FECHA: 27-AGOSTO-2002

SIGNA: 

A G R A D E C I M I E N T O S

A LAS SIGUIENTES INSTITUCIONES POR BRINDARME SU APOYO PARA REALIZAR Y CONCLUIR MI TESIS.



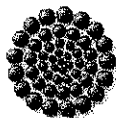
ESCUELA DE CONSERVACION Y RESTAURACION DE OCCIDENTE



INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO



FUNDACIÓN TELMEX



CONACYT

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De manera muy especial:

Al Dr. Juan Genesca, Ing. Ernesto Ibarra. Dr. Juan Mendoza Flores, Dr. Rubén Duran Romero, al M en C. Pedro Hernández. por la confianza, paciencia y el apoyo para la elaboración de esta tesis.

A la Escuela de Conservación y Restauración de Occidente:
Director General Arq. Alejandro Canales D., Coordinadora Académica. Lic. en Rest. Adriana Cruz Lara Silva S. Director Administrativo. Lic. Roberto Avalos M.

A mi cuate Jaime Hernández M. y amigos de la U.N.A.M., I.M.P. y E.C.R.O que no aparece su nombre y tuvieron que ver con sus sugerencias y comentarios para la finalización de mi tesis.

COMO UN RECUERDO A TI: _____

Í N D I C E

RESUMEN.

INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO I.- ANTECEDENTES.	3
CAPITULO II.- ASPECTOS TEÓRICOS.	6
II.1 Definición de corrosión y Tipos de corrosión.	7
II.2 El Fenómeno de la Corrosión Metálica en Soluciones Acuosas.	11
II.3 Termodinámica de Fenómenos de Corrosión.	14
II.3.1 Sistema redox	16
II.3.2 Serie de fuerza electromotriz.	19
II.3.3 Serie galvánica	20
II.3.4 Diagramas de Pourbaix	21
II.4 Cinética Electroquímica de Los Fenómenos de Corrosión.	21
II.4.1 Cinética electroquímica de un sistema M^0/M^{n+} .	21
II.4.2 Cinética electroquímica de un sistema de corrosión.	22
II.4.3 Teoría de potencial mixto.	25
II.4.4 Efecto de la corriente sobre los potenciales de celda.	27
II.4.4.1 Efecto de la transferencia de masa en los fenómenos de corrosión.	28
II.5 Métodos para Determinar la Velocidad de Corrosión.	35
II.5.1 Gravimétrico.	35
II.5.2 Resistencia a la polarización lineal.	35
II.5.3 Extrapolación de Tafel	36

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

II.6	Corrosión del Acero por Ácido Sulfhídrico (H₂S).	39
II.6.1	El H ₂ S y el fenómeno de corrosión.	41
II.6.2	Química del H ₂ S en soluciones acuosas.	42
II.6.3	Mecanismos de corrosión de acero al carbón en medios que contienen H ₂ S disuelto.	44
II.7	Aspectos de Flujo de Fluidos.	46
II.7.1	Flujo turbulento.	46
II.7.2	Aproximaciones empíricas para la transferencia de masa en el flujo turbulento.	49
II.7.3.	Electrodo de cilindro rotatorio.	51
II.7.4.	Expresiones para la transferencia de masa en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).	53
CAPITULO III.- TÉCNICA EXPERIEMENTAL		56
III.1	Instrumentación Experimental.	57
III.1.1	Montaje experimental.	57
III.1.2	Montaje de la celda.	59
III.1.3	Montaje de ECR.	60
III.1.4	Montaje del sistema de captura y neutralización del H ₂ S _{gas} .	62
III.2	Características de la Muestra.	63
III.3	Preparación de Soluciones	64
III.4	Procedimiento experimental.	65
III.4.1	Procedimiento para la Obtención de las Curvas de Polarización Catódica.	68
III.4.2	Procedimiento para la Obtención de las Mediciones por Polarización Lineal	70
CAPITULO IV.- RESULTADOS EXP. Y DISCUSIÓN		71
IV.1	Solución al 3% en peso de NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂.	73
IV.1.1	Discusión.	73
IV.2	Solución al 3% en peso de NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración de 99.5% mol H₂S	76
IV.2.1	Discusión.	76

IV.3 Obtención de las Curvas de Polarización Catódica, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂.	78
IV.3.1 Discusión.	78
IV.4 Obtención de las Curvas de Polarización Catódica, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración 99.5% H₂S.	90
IV.4.1 Discusión.	90
IV.5 Determinación de las Velocidades de Corrosión por Polarización Lineal, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂.	99
IV.5.1 Discusión.	100
IV.6 Determinación de las Velocidades de Corrosión por Polarización Lineal, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración 99.5% H₂S.	102
IV.6.1 Discusión.	103
CAPITULO V.- CONCLUSIONES	105
RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	108
APÉNDICE.	109
BIBLIOGRAFÍA.	116

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

R E S U M E N

En el presente trabajo se han estudiado los parámetros de flujo que pueden ser controlados en el laboratorio con un Electrodo Cilíndrico Rotatorio (E.C.R.), el cual permite hacer estudios bajo condiciones de flujo turbulento y que con la ayuda de las técnicas electroquímicas como: las curvas de polarización en sentido catódico y la resistencia a la polarización lineal (RP), permiten determinar los mecanismos de la cinética de corrosión de una muestra cilíndrica de acero al carbón 1010 AISI libre de óxidos superficialmente.

Los experimentos se realizaron en una solución al 3% de NaCl en presencia de H₂S, el cual se duró durante el tiempo que dura el evento experimental. Para realizar los experimentos electroquímicos se emplearon dos concentraciones de H₂S: al 10% y al 99.5% mol.

Con el fin de establecer y controlar las condiciones de flujo turbulento en el E.C.R., se manejó un intervalo de velocidades de rotación comprendido entre 0 y 9000 rpm, con incrementos de 1000 en 1000, en condiciones de flujo (régimen) turbulento.

Para realizar este estudio, se monitoreó en la solución de NaCl cuando se disuelve el H₂S el pH, Concentración de H₂S y Oxígeno disuelto. El estudio cinético se siguió con parámetros y técnicas electroquímicas tales como:

El análisis de la variación del "*potencial de corrosión*", E_{corr} , en función de la velocidad de rotación demostró que a medida que las velocidades de rotación se incrementaban, el E_{corr} tendía a valores menos negativos; esto se manifestó en los experimentos con concentraciones de H₂S al 10% y al 99.5% mol, respectivamente, realizados en forma independiente.

Empleando la técnica electroquímica de las "*curvas de polarización*" realizadas en sentido catódico se pudo observar cómo efectivamente la densidad de corriente límite catódica, i_{lim} ,

es afectada por las diferentes velocidades de rotación que se emplearon con el ECR; esto se presentó para el caso cuando se realizó el experimento con concentración de H₂S al 10% y al 99.5% mol. Los experimentos se realizaron de manera independiente.

Otra técnica electroquímica que se empleó fue la "*resistencia a la polarización*". R_p , con la cual se pudo determinar la velocidad de corrosión de la muestra cilíndrica de acero 1010. El resultado que se obtuvo fue que se mostró una independencia de la velocidad de corrosión: para las velocidades de rotación de 000, 1000 y 2000 para el caso de una solución NaCl - 3% + H₂S al 10% mol. En lo que se refiere al resultado que se obtuvo para una solución al NaCl-3% + H₂S al 99.5% mol se mostró una independencia de la velocidad de corrosión para las velocidades de rotación de 000, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000.

La relevancia de este trabajo radica en el hecho de generar conocimiento científico sobre la corrosión bajo condiciones hidrodinámicas controladas, utilizando el E.C.R., en un medio líquido que contiene H₂S disuelto en contacto con una superficie metálica (acero al carbón). En México, este tipo de estudios aún no habían sido realizadas anteriormente.

INTRODUCCIÓN

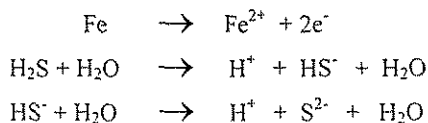
INTRODUCCIÓN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En la industria petroquímica se utilizan estructuras y tuberías de acero, y es ahí donde se presentan con mayor frecuencia los fenómenos de corrosión, debido en gran parte a los diferentes ambientes al que se encuentra expuesto el material metálico. Dentro de las condiciones ambientales que revisten mayor importancia se tiene al transporte de hidrocarburos los cuales llevan mezclados una variedad de gases, por ejemplo el H₂S (ácido sulfhídrico) entre otros.^[1]

Con el apoyo de técnicas electroquímicas tales como Curvas de Polarización y Polarización Lineal serán utilizadas para estudiar los problemas de corrosión asociados al flujo turbulento en presencia del sulfuro de hidrógeno (H₂S_{gas}) disuelto en una solución de NaCl al 3% en peso. Los parámetros de flujo serán controlados en el laboratorio con un sistema de electrodo cilíndrico rotatorio (ECR), el cual permite hacer correlaciones con flujos turbulentos en tuberías.

El sulfuro de hidrógeno (H₂S_{gas}) disuelto en una fase acuosa pasa a ser una solución ácida y en contacto con el acero al carbón puede ocasionar la corrosión del acero; el proceso de corrosión generalmente es acompañado por la formación de varias fases de sulfuros. La corrosión en medios ácidos se da por el siguiente proceso:^[1]



En la práctica, los productos de corrosión debidos a los sulfuros pueden tomar varias formas moleculares, como FeS₂, Fe₇S₈ o Fe₉S₈ que dependen del pH, presión parcial del H₂S y el potencial de oxidación del ambiente.^[2]

CAPÍTULO I

A N T E C E D E N T E S

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Los estudios de corrosión en condiciones hidrodinámicas representan un campo de gran interés en los últimos años para la comunidad científica mundial ^[3]. Por ejemplo, las técnicas experimentales hidrodinámicas de que se dispone son sistemas basados en un electrodo que se mueve con respecto a la solución (Electrodos rotatorio: de disco EDR y de cilindro ECR.), o bien, aquel donde el flujo de una solución pasa a través de un electrodo estacionario (sistema de recirculación de fluido ó “LOOPS”) ^[4].

La mayoría de los problemas de corrosión bajo condiciones hidrodinámicas controladas están relacionadas en mayor o menor grado con algún movimiento en la interfase metal / medio. El fenómeno es complejo debido a que está en función de factores metalúrgicos, condición del medio e hidrodinámica. Los parámetros hidrodinámicos son: velocidad de flujo, viscosidad del fluido, intensidad de turbulencia y transporte de masa, que pueden relacionarse entre sí con números adimensionales (No. De Reynolds, Sherwood, etc.), los cuales permiten correlacionar flujos turbulentos en tuberías con sistemas de “LOOPS”, y ECR ^[5,6].

Actualmente, los métodos hidrodinámicos (electrodos rotatorios, etc.) se aplican para entender y comprobar fenómenos de corrosión, por ejemplo con inhibidores, electrodeposición, gases disueltos en ambientes líquidos etc., apoyado por técnicas electroquímicas que puedan proporcionar información del fenómeno de corrosión.

Los fenómenos de corrosión pueden ser analizados mediante parámetros como el potencial electroquímico, el cual está asociado a una energía libre y una corriente que indica la velocidad de reacción o cinética del proceso. Esta corriente de corrosión puede convertirse en velocidad de corrosión empleando las leyes de Faraday.

Los estudios de corrosión realizados en medios de H_2S están relacionados principalmente con la presencia de esfuerzos de tensión-compresión y sólo bajo condiciones estáticas. La mayoría de los estudios relacionados con gases disueltos en ambientes líquidos y en condiciones hidrodinámicas controladas, sólo hacen referencia a ambientes como el CO_2 , pero en este ámbito no han sido concluyentes y menos cuando los fluidos contienen además H_2S ¹⁷¹.

Debido a la necesidad de generar información referente al fenómeno de corrosión en condiciones hidrodinámicas controladas surge el interés de efectuar estudios bajo régimen dinámico en ambientes ácidos de H_2S .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO II

A S P E C T O S T E Ó R I C O S

CAPITULO II

ASPECTOS TEÓRICOS.

II.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN Y TIPOS DE CORROSIÓN.

Definición de corrosión

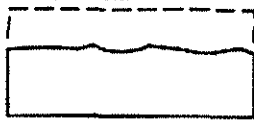
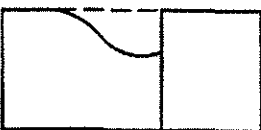

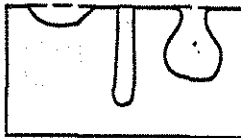
La corrosión se puede definir como la reacción de un metal o aleación metálica con el medio ambiente, dando un producto con propiedades generalmente menos útiles que las del material de partida. El resultado final del fenómeno de la corrosión suele ser la destrucción del metal o aleación metálica.

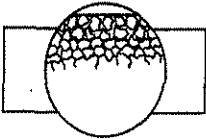



Algunos autores como Fontana, Jones, West,^[8,17,20] consideran el término corrosión como el desgaste total o parcial de un metal o aleación por reacción química o electroquímica con el medio ambiente.

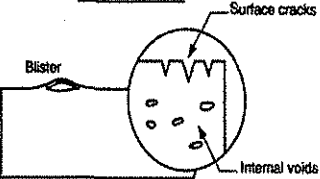
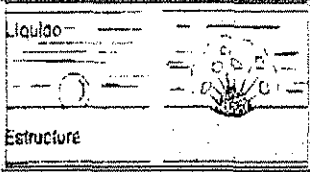
Tipos de corrosión.

Existe una extensa clasificación de los tipos de corrosión, la cual afecta al metal o aleación en diversas formas. En la tabla 1 se presenta un resumen de los tipos de corrosión.

Tabla 1. Algunos tipos de corrosión, características y ejemplos^[9,20,21].

TIPO DE CORROSIÓN	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLO (S)
<p style="text-align: center;">Uniforme</p> 	<p>Todas las áreas del metal son corroídas en forma homogénea.</p>	<p>Corrosión atmosférica de acero al carbón, un acero inmerso en una solución ácida, pulido electroquímico, etc.</p>
<p style="text-align: center;">Galvánica</p>  <p style="text-align: center;">activa noble</p>	<p>Son dos aleaciones distintas acopladas entre sí, en presencia de un medio acuoso (electrolito) ocasionando una diferencia de potencial. Una de estas aleaciones se corroe, mientras que la otra está protegida de la corrosión. Este tipo de corrosión está influenciada por la relación entre áreas catódicas y anódicas.</p>	<p>La soldadura de un acero al carbón y un acero inoxidable, una aleación de cobre que contiene precipitados de aluminio ocasionando la corrosión por picado, una aleación de acero al carbón y una aleación de cobre (la corrosión puede ocurrir preferencialmente en la aleación de acero).</p>
<p style="text-align: center;">Hendiduras</p> 	<p>Este tipo de ataque se presenta en la zona de unión entre dos metales que retienen soluciones. El ataque puede ocurrir debido a una diferencia en la concentración de oxígeno.</p>	<p>Este tipo de corrosión se ilustra por coples de cobre-acero después de su inmersión en agua de mar.</p>
<p style="text-align: center;">Picado</p> 	<p>Es el resultado de inhomogeneidades (inclusiones, composición variable de cristales de la pieza fundida) en la superficie del metal. Una superficie que no es resistente al ataque puede sufrir la corrosión localizadamente o por picaduras en toda la superficie metálica o aleación.</p>	<p>Una aleación de acero inoxidable, puede ser susceptible a este tipo de corrosión, ya que depende que se forme una película protectora para tener resistencia a la corrosión.</p>

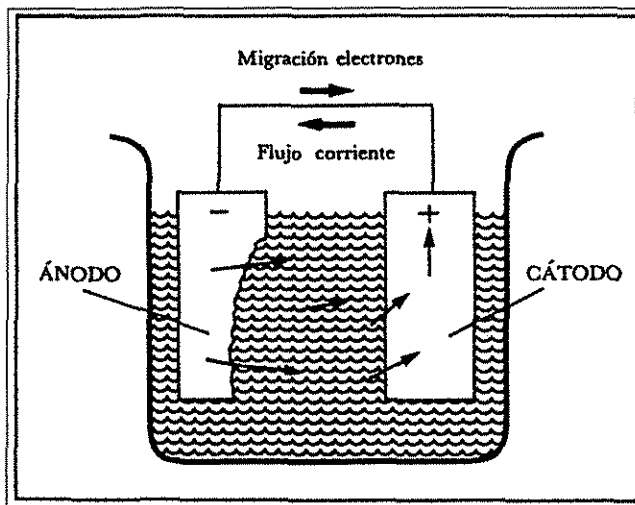
TIPO DE CORROSIÓN	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLO (S)
<p style="text-align: center;">Intergranular</p> 	<p>Ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre las fronteras de grano y el resto de la aleación. Este tipo de corrosión comienza a ocurrir a partir de la precipitación de una fase desde una solución sólida. Como la precipitación suele ocurrir más rápido en las fronteras de grano, el material en la vecindad de las fronteras de grano pierde cantidades del elemento disuelto, lo cual genera una diferencia de potencial y la frontera de grano se disolverá preferentemente [12].</p>	<p>Sensitización de aceros inoxidable.</p>
<p style="text-align: center;">Agrietamiento inducido por el medioambiente</p> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <p style="font-size: small; margin-right: 5px;">Corrosión bajo esfuerzo</p>  </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <p style="font-size: small; margin-right: 5px;">Corrosión-fatiga</p>  </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <p style="font-size: small; margin-right: 5px;">Corrosión inducida por Hidrógeno</p>  </div> </div>	<p>Ocurre cuando un metal ó aleación se somete a esfuerzos debido a trabajos en frío o en caliente, la fractura depende del medio ambiente corrosivo.</p> <p>La fractura se clasifica en frágil ó dúctil. La fractura frágil ocurre sobre los planos cristalográficos y comprende la rápida propagación de una grieta. La fractura dúctil ocurre después de una deformación plástica previa a la falla.</p>	<p>Existen tres relaciones que distinguen a este tipo de fallas:</p> <ul style="list-style-type: none"> Corrosión bajo esfuerzo (tensión), Corrosión-fatiga, Fractura inducida por Hidrógeno.

TIPO DE CORROSIÓN	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLO (S)
<p style="text-align: center;">Daño por Hidrógeno</p> 	<p>Ocurre a través de la reacción de hidrógeno: cuando el hidrógeno atómico migra y se interna en los defectos e inclusiones del metal, formándose el gas de hidrógeno molecular, generando una diferencia de presión interna que provoca la deformación y ruptura del metal localizadamente (blister).</p>	<p>En la industria petroquímica en los ductos que transportan hidrocarburos en donde ocurren reacciones por hidrógeno provocando ampollamiento en el tubo de acero.</p>
 <p style="text-align: center;">Corrosión por cavitación</p>	<p>Se produce por el choque de burbujas dentro del líquido, estos choques producen impactos de alto esfuerzo forman puntos donde la presión local es inferior a la presión de vapor del líquido, formando de manera eventual profundos agujeros sobre la superficie.</p>	<p>Hierros fundidos, piezas fundidas de bronce y acero inmerso en un ambiente líquido.</p>

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

II.2 EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN METÁLICA EN SOLUCIONES ACUOSAS.

Cuando dos metales diferentes, que tienen reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora (electrolito) y están conectados eléctricamente entre sí externamente, se genera un flujo de electrones del metal más activo ó anódico hacia el metal más noble ó catódico estableciéndose una diferencia de potencial (ΔE)¹ que es la fuerza electromotriz de una pila. Esto trae como consecuencia que el metal más activo se disuelva, es decir, se corra ^[10, 22].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión^[12].

A este sistema se le denomina pila de corrosión (Figura 2), la cual está caracterizada por tener cinco componentes:

¹ También llamada tensión eléctrica, es el trabajo necesario para desplazar una carga positiva unidad de un punto a otro en el interior de un campo eléctrico; en realidad se habla de diferencia de potencial entre ambos puntos ($V_A - V_B$). La unidad de diferencia de potencial es el voltio (V).

- I) Ánodo (produce electrones)
- II) Cátodo (consume electrones)
- III) Conductor iónico (electrolito)
- IV) Conductor electrónico (metal)
- V) Diferencia de potencial (ΔE)

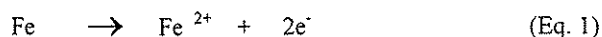
Si uno de estos componentes falta, la corrosión no tendrá lugar.

Por lo tanto, la corrosión ocurre como una reacción electroquímica (porque hay flujo de electrones) y también transformaciones químicas [8,27].

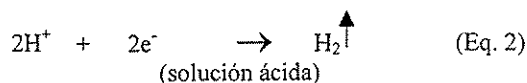
El ánodo. El ánodo es una porción de la superficie metálica donde el metal se disuelve.

Cuando el metal se disuelve, el átomo del metal pierde electrones y entra en la solución como un ión. Sucede la oxidación.

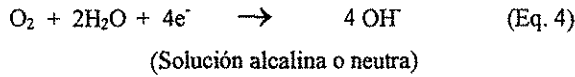
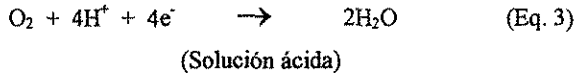
La pérdida de un electrón deja un exceso de carga positiva, y el resultado es un ión cargado positivamente. Ejemplo: la reacción de oxidación de hierro:



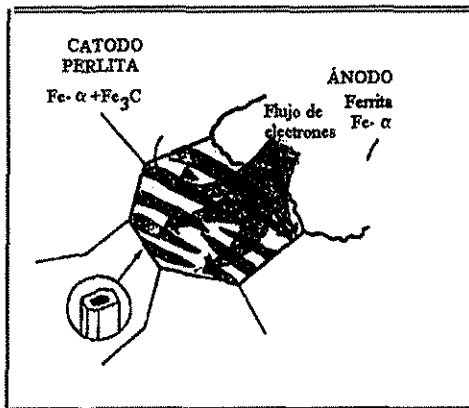
Cátodo. El cátodo es una porción de superficie metálica que no se disuelve, y donde suceden las reacciones de reducción (consumo de electrones). Los electrones que se producen en una reacción electroquímica anódica se combinan con iones presentes en el electrolito. Ejemplo: La reacción de reducción de H^{+} [9].



o, si el oxígeno está presente, dos reacciones pueden ser posibles ^[11]:



En una muestra de acero observada a escala microscópica, Fig.3, se observan dos fases, una rica en hierro, llamada ferrita, Fe- α , (fase que actúa como ánodo) y otra fase eutéctica rica en carburos de hierro en una matriz de ferrita, Fe- α +Fe₃C (fase que actúa como cátodo). Como estas fases son conductoras se puede establecer un par galvánico con la presencia de un electrolito, de esta forma queda constituida una pila de corrosión en la misma pieza metálica.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3. Esquema de una sección de acero, la cual muestra fases ricas en hierro - Fe (ferrita) y carburo de hierro - Fe₃C (cementita). Figura tomada del libro Mas Alla del Herrumbre ^[12].

II.3 TERMODINÁMICA DE FENÓMENOS DE CORROSIÓN.

La termodinámica es la ciencia que estudia los cambios de energía involucrados en las reacciones ^[13].

Las reacciones químicas no sólo dependen de las especies involucradas sino también de las actividades de los reactivos y productos. La energía libre (ΔG) es una propiedad termodinámica que expresa el resultado de la entalpía de una sustancia y su probabilidad (ΔH). A temperatura constante, la energía libre puede expresarse como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 5})$$

donde: ΔG es el cambio de energía libre (energía libre de Gibbs),
 ΔH es el cambio de entalpía,
 T es la temperatura absoluta, y
 ΔS es el cambio de entropía.

El signo del cambio de energía de libre da una medida exacta de la espontaneidad:

- ✓ Si $\Delta G < 0$, la reacción o proceso es espontáneo.
- ✓ Si $\Delta G > 0$, la reacción o proceso es no espontáneo; la reacción inversa, es espontánea.
- ✓ Si $\Delta G = 0$, la reacción o proceso está en equilibrio.

Cuando una reacción está en equilibrio y no tiene una tendencia clara a proceder hacia delante o atrás (reacción reversible), se muestra en la Eq. 6 ^[14]:



a, b, ..., son los coeficientes estequiométricos y A, B, ..., son las especies químicas.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (\text{Eq. 6})$$

donde:

ΔG° es el cambio de energía libre en condiciones especiales cuando los reactivos y productos están en un estado estándar,
 R es la constante de los gases, y
 K_{eq} es la constante de equilibrio.

La energía libre estándar de formación para un número extenso de compuestos es función de la temperatura; esto permite predecir constantes de equilibrio para un intervalo de

condiciones. Solo es necesario determinar el cambio de energía libre estándar para la reacción (ΔG° , Eq. 6).

$$\Delta G^\circ = \sum(\Delta G^\circ, \text{productos}) - \sum(\Delta G^\circ, \text{reactivos})$$

El diseño de una celda electroquímica que funciona en condiciones termodinámicas reversibles, es medido por un potencial estándar y el único trabajo que se realiza en una celda galvánica (o voltaica) es el trabajo eléctrico.

Las leyes de Faraday relacionan la cantidad de carga involucrada en una reacción electroquímica con el número de moles de la especie que está reaccionando y el número de electrones requeridos para dicha reacción. De manera general se puede expresar de la siguiente forma:

$$Q = z m F \quad (\text{Eq. 7})$$

Donde: z = número de electrones, m = número de moles, F = Constante de Faraday = 96500 coulomb/mol.

Adicionalmente a los procesos faradaicos que obedecen las leyes de Faraday, también pueden ocurrir procesos no faradaicos; un ejemplo típico de estos es el fenómeno de adsorción, el cual no involucra una completa transferencia de carga de la solución al metal [15].

El cambio total de la energía libre estándar ΔG° está dado por:

$$|\Delta G^\circ| = \text{paso de carga} * \text{diferencia de potencial}$$

ó

$$|\Delta G^\circ| = -nF * |E^\circ| \quad (\text{Eq. 8})$$

donde:

- n es el número de electrones por átomo de la especie involucrada en la reacción,
- F es la carga de 1 mol de electrones (constante de Faraday), y
- E° es el potencial estándar de la celda.

La energía libre tiene un signo que denota la dirección de la reacción, debe seleccionarse.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE^\circ && (\text{reacción catódica}) \\ \Delta G &= nFE^\circ && (\text{reacción anódica}) \end{aligned}$$

ΔG° esta dada por

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K \quad (\text{Eq. 9})$$

Igualando la Eq.7 y Eq.8 y despejando E° se tiene^[13,14].

$$E^{\circ} = \frac{2.303 RT \log K}{nF} \quad (\text{Eq. 10})$$

donde R es la constante de los gases $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T es la temperatura en grados Kelvin, K es la constante de equilibrio para la reacción.

Para $T= 298 \text{ K}$, la Eq.10 se reduce a:

$$E^{\circ} = \frac{0.0592}{n} \log K \quad (\text{Eq. 11})$$

II.3.1 SISTEMA REDOX

Las reacciones redox se describen en cuanto a ganancia o pérdida de electrones. En la celda electroquímica de la figura 4, V representa un potenciómetro, es decir, un dispositivo que mide el potencial eléctrico, pero a través del cual no fluye corriente o en todo caso únicamente la cantidad de corriente más pequeña posible. Se divide la celda en dos partes; la celda izquierda y celda derecha. La celda derecha es la media celda Cu-CuSO₄. La celda izquierda es la media celda Zn-ZnSO₄.^[16]

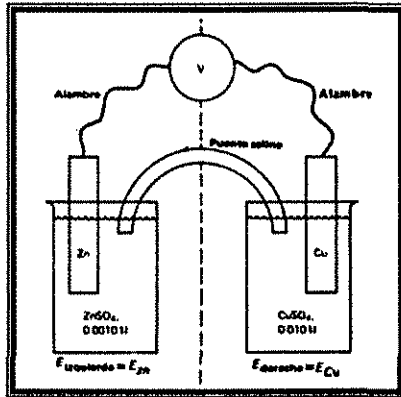


Figura 4. Celda electroquímica.

$$E_{\text{celda}} = \text{Potencial de celda}$$

Por definición

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}}$$

$$E_{\text{Cátodo}} = E_{\text{Cu}} = \text{Potencial de media celda Cu-CuSO}_4$$

$$E_{\text{Ánodo}} = E_{\text{Zn}} = \text{Potencial de media celda Zn-ZnSO}_4$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

El potencial de celda, E_{celda} , puede ser positivo o negativo. Para encontrar el E_{celda} , son necesarios los valores de E_{Cu} y E_{Zn} . Estos pueden determinarse a partir de los potenciales de reducción estándar (E°) para medias celdas y de la ecuación de Nernst. (tabla 3, sección II.3.2).

Los valores de E° son aquellos valores de potencial que se observan en condiciones estándar. Estas condiciones estándar, por lo general vienen a ser una concentración conocida (actividad de cada sustancia), y, en el caso limitado de una dilución extrema, se pueden tomar por igual las actividades o las concentraciones molares. En condiciones no estándares, los potenciales de media celda se calculan por medio de la ecuación de Nernst.

La ecuación de Nernst establece que el potencial, E , de cualquier media celda cuya media reacción está dada por:



donde a moles de Ox, una sustancia oxidada, adquiere n electrones para formar b moles de Red, una sustancia que se reduce, es decir;

$$E = E^\circ + \left(\frac{2.303 RT}{nF} \right) \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (\text{Eq.12})$$

donde:

E° = es el potencial de electrodo estándar o potencial individual estándar en la escala de electrodo normal de hidrógeno (EEH), R es la constante de los gases $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T es la temperatura en grados Kelvin, n es el número de moles de electrones transferidos, F es la constante de Faraday $9.65 \times 10^4 \text{ JV}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Para celdas que operan a 298 °K, la ecuación Eq.12 se reduce a

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (\text{Eq. 13})$$

La concentración de las sustancias disueltas se expresa en moles por litro. Las presiones parciales de los gases se expresan en atmósferas. Se considera que los sólidos tienen actividades unitarias.

II.3.2 SERIE DE FUERZA ELECTROMOTRIZ.

Al sumergir un metal en una solución acuosa se inicia un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y la fase acuosa, el intercambio de estos iones creará una diferencia de potencial en la interfase metal-solución.

Un electrodo cuyo potencial es fácilmente reproducible y se le toma como patrón, es el electrodo normal de hidrógeno, que consiste en una lámina de platino platinada, sumergida en una solución ácida conocida, de actividad de H^+ igual a 1.0 M (molar) ($pH = 0$), y sobre la cual se hace burbujear hidrógeno a la presión de 1 atmósfera. Por convención se asigna a este electrodo, a cualquier temperatura, el potencial cero ^[15,24].

En la tabla 3 se muestra una lista de potenciales de media celda llamada Serie de Fuerza Electromotriz (F.E.M.) la cual proporciona los cambios de reacción reversible de la media celda ^[19,20].

Media celda	E° (V vs ENH)
$Au^{3+} + 3e^{-} = Au$	+1.498
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$	+1.229
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} = 4OH^{-}$	+0.401
$2H + 2e^{-} = H_2$	0.000
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	-0.440
$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$	-1.662
$Na^{+} + e^{-} = Na$	-2.714

Tabla 3 Serie de Potenciales estándar (fem) electrodo normal de hidrogeno vs volts, 25 °C

II.3.3 SERIE GALVANICA

La Serie Galvánica es una relación de metales y aleaciones en agua de mar ordenados con forme a la lista de potenciales de corrosión (E_{CORR})^{1*}, véase tabla 4, pudiendo identificar un segmento de la parte activa y noble ^[20, 22].

¹ *El E_{CORR} (1) Es el potencial que adquiere un metal espontáneamente en un electrolito, con respecto a un electrodo de referencia. A veces llamado potencial a circuito abierto ó potencial libre de corrosión. (2) Sucede cuando la corriente anódica es igual a la catódica ^[26].

Extremo noble	oro
	acero inoxidable (pasivo)
	níquel (pasivo)
	cobre
	bronce al aluminio
	níquel (activo)
	latón naval
	estaño
	acero inoxidable (activo)
	hierro forjado
	aluminio
Extremo base	cinc
	magnesio

Tabla 4 Serie galvánica para agua de mar.. Los metales se irían ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse

II.3.4 DIAGRAMAS DE POURBAIX

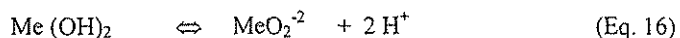
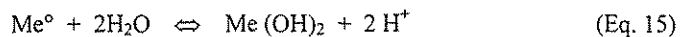
Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas de equilibrios de reacciones en función del potencial E (Volts) y el pH en agua, además, condensan información termodinámica que reúnen en un solo diagrama.

Se sabe, por ejemplo, que un metal se disuelve o no a un potencial dado, afectado o no por el pH del medio ^[18].

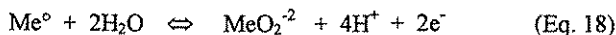
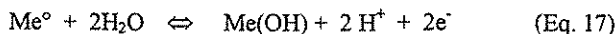
En la Fig. 5 para el diagrama de hierro, figuran líneas horizontales que corresponden a reacciones en que hay cambios de electrones, independientes del pH. Por ejemplo:



Las líneas verticales corresponden a las reacciones dependientes del pH, pero independientes del potencial, por ejemplo:



Aquellas reacciones que dependen a la vez del potencial y del pH pueden presentar diversas pendientes, por ejemplo:



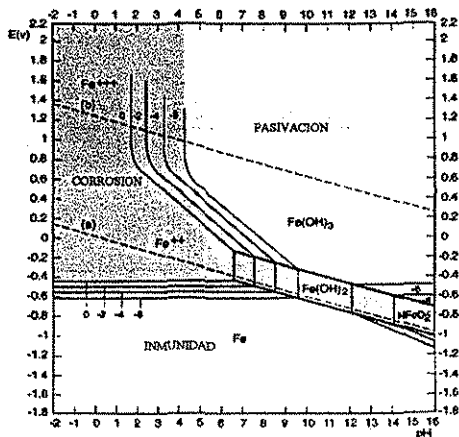
Desde un punto de vista de corrosión en los diagramas de Pourbaix se pueden distinguir 3 zonas de estabilidad termodinámica figura 6.

Zonas de inmunidad. En esta zona la especie metálica (Me) es termodinámicamente estable, por lo tanto el metal no será atacado, y si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{2+}) estos tenderán a depositarse.

Zonas de corrosión. En estas zonas del diagrama las especies termodinámicamente estables son iones o complejos en solución. El metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies.

Zonas de pasividad. Estas condiciones de pH – E (Volts) lleva a la formación de productos sólidos que pueden provocar el entorpecimiento del proceso de corrosión, solo si los productos sólidos forman capas adherentes uniformes.

De este modo, los diagramas de Pourbaix permiten una descripción termodinámica sobre el comportamiento que se espera de un metal puro en diferentes condiciones de potencial y pH en agua, indicando el estado final al que tiende el sistema, pero no menciona la velocidad con que se llega a tal estado ^[20].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5 Representación del diagrama de Pourbaix para el hierro en cuanto a su resistencia a la corrosión.

II.4 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN.

La cinética electroquímica es de una gran importancia, ya que proporciona información sobre la rapidez con que ocurren las reacciones de corrosión.

En el proceso de corrosión ocurren reacciones de reducción y oxidación simultáneamente en la superficie de un metal. Estas reacciones proporcionan un mayor conocimiento de la cinética electroquímica de corrosión.

II.4.1 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DEL METAL M^0/M^{n+}

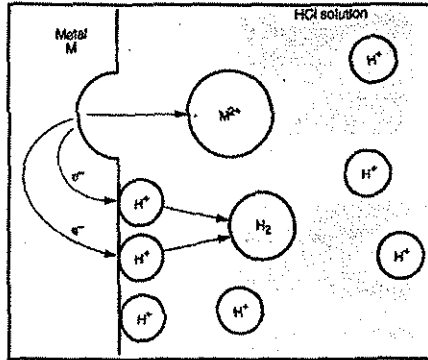
Una reacción de corrosión se expresa parcialmente por la ionización del metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión. Así de forma general la Eq. 1 se presenta del siguiente modo:



M un metal de valencia n, M^{n+} su forma iónica y e^- el número de electrones cedidos (Fig. 7).

Por otro lado ocurre una reacción de desprendimiento de gas hidrógeno (reacción catódica) en medio ácido. Inicialmente el protón solvatado migra y difunde hacia el electrodo metálico, sufriendo la transferencia de un electrón para convertirse en un átomo de hidrógeno, esperando a que se repita el proceso, así el par de átomos se une y forma una molécula de gas (Eq. 2). El potencial tiende a ser negativo, este cambio de potencial es llamado *polarización catódica* [20,24,25]





TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.7 Esquema de un metal M en disolución, liberando en la solución iones metálicos M^{2+} . Los electrones, e^- , en el metal son consumidos por la reacción de reducción H^+ a H_2

II.4.2 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE UN SISTEMA DE CORROSIÓN.

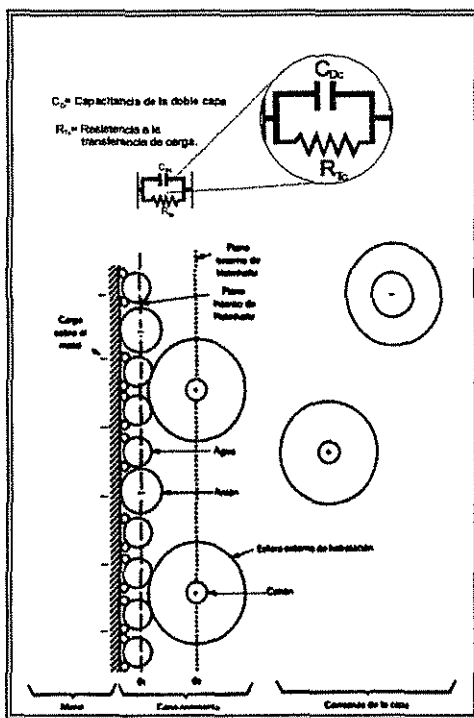
La corrosión acuosa es un proceso complicado, afectado por reacciones químicas y electroquímicas, y variables metalúrgicas, que incluyen, composición y propiedades del metal o aleación, etc.

La tendencia para que las especies cargadas sean atraídas o repelidas de la interfase metal-solución, provoca una separación de cargas, y la película de solución que se forma en la superficie metálica con composición diferente a la del seno de la solución, se conoce como *la doble capa electroquímica* [25].

El modelo de *la doble capa electroquímica* propuesto por Stern en 1924 [25], supone que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas, Q_m , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas en la solución (Fig.8). Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, se define como el plano de la "mayor aproximación", que pasa por los centros de dichos iones, llamado *plano interior de Helmholtz*, IHP.

La siguiente capa es definida como *plano exterior de Helmholtz*, OHP. Este es el plano donde se encuentra la mayoría de los cationes solvatados y algunos aniones. Finalmente, una capa difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución. El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta de cargas.

La región IHP contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el OHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas, y dentro del campo del electrodo [25].



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 8 La doble capa eléctrica en las soluciones acuosas. Se supone que los espacios entre los iones están ocupados por moléculas de agua. La configuración de las cargas varía con el potencial del electrodo.

Retomando lo documentado anteriormente, en un electrodo metálico inmerso en una solución electrolítica acuosa, ocurren reacciones reversibles en la interfase metal-solución, puede escribirse de la siguiente forma general.



Donde las especies pueden ser reducidas, Red, (átomos metálicos en la superficie del electrodo) ó oxidadas, Ox, (iones en solución) en el electrodo metálico, la transferencia de carga tiene lugar en forma de iones metálicos ^[13].

En la cinética de corrosión, las especies reactivas hacia y desde el electrodo en el transporte son muy importantes junto con el proceso de transferencia de carga para poder expresar la velocidades de reacción o densidad de corriente, y, por consiguiente, la velocidad de pérdida de peso del metal se relaciona por la ley de Faraday:

En un sistema que se esta corroyendo, se establecen equilibrios dinámicos que representan a las reacciones que ahí se efectúan. Cada uno de ellos comprende un proceso anódico y catódico, cuyas respectivas velocidades de reacción se pueden expresar mediante densidades parciales de corriente anódica ($i_{+} > 0$) y corriente catódica ($i_{-} < 0$), de modo que la velocidad de reacción neta de cada proceso total sea la suma algebraica de las densidades de corriente parciales. El potencial de equilibrio que resulta en el electrodo se muestra de la siguiente forma, Fig. 9:

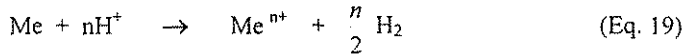
$$| i_{+} | = | i_{-} | = | i_{\text{CORR}} | = 0.$$

El transporte de corriente está asociado con un desplazamiento del potencial, con respecto a un electrodo metálico de su valor equilibrio. Este desplazamiento se le conoce como *polarización del electrodo*, La diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio se denomina *sobre potencial* ^[26].

II.4.3 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

El comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones, usa el concepto de la teoría del potencial mixto propuesto primeramente por Wagner y Traud en 1938^[26], la cual postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos ó más reacciones electroquímicas parciales o de media celda, las cuales son en principio independientes entre sí.

Para el caso de la corrosión de un metal en medio ácido, la reacción neta puede escribirse así:



Lo cual es el resultado de una reacción de oxidación, (Eq. 14), y una reacción de reducción, (Eq. 20),



Esta teoría asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

Los dos sistemas electroquímicos (Eq. 14 y Eq. 20) presentes en equilibrio M/M^+ y el otro equilibrio H^+/H_2 respectivamente, buscan mantener un equilibrio sobre la superficie metálica, sin embargo, la corrosión que ocurre lo impide.

Retomando lo que sucede en una reacción electroquímica, que al haber corrosión hay un flujo de corriente que se origina desde el cátodo al ánodo y, por tanto, ninguno de los sistemas electroquímicos esta en equilibrio. De ahí se desprende que ambos sistemas se desvían de sus potenciales de equilibrio (*se polarizan*) alcanzando un potencial común de electrodo donde sucede que la corriente anódica definido como $i_{O,M}$ es igual a la corriente catódica definido como la $i_{R,Z}$. El potencial uniforme al que se llega sobre la superficie metálica *es el potencial de corrosión* E_{CORR} (Fig. 9) ^[27]. El E_{CORR} es la suma de la corriente anódica y catódica (Eq. 21).

$$i_{\text{CORR}} = \sum i_a = - \sum i_c \quad (\text{Eq. 21})$$

La i_{corr} esta asociada a la velocidad de corrosión del metal, la cual está relacionada ha la pérdida de peso del metal, por medio de la Ley de Faraday.

$$i_{\text{corr}} t = \frac{nFw}{M} \quad (\text{Eq.22})$$

donde i_{corr} , se expresa en amps; t es el tiempo (en segundos) para cuando la corriente ha fluido; nF es el número de coulombs (C) que se requieren para convertir 1 mol de metal a productos de corrosión, donde n es el número de electrones involucrados en la reacción de disolución de metal, y F es la constante Faraday (96 480 C/mol); M es el peso molecular (en gramos); y w es la masa del metal corroído (en gramos) ^[10].

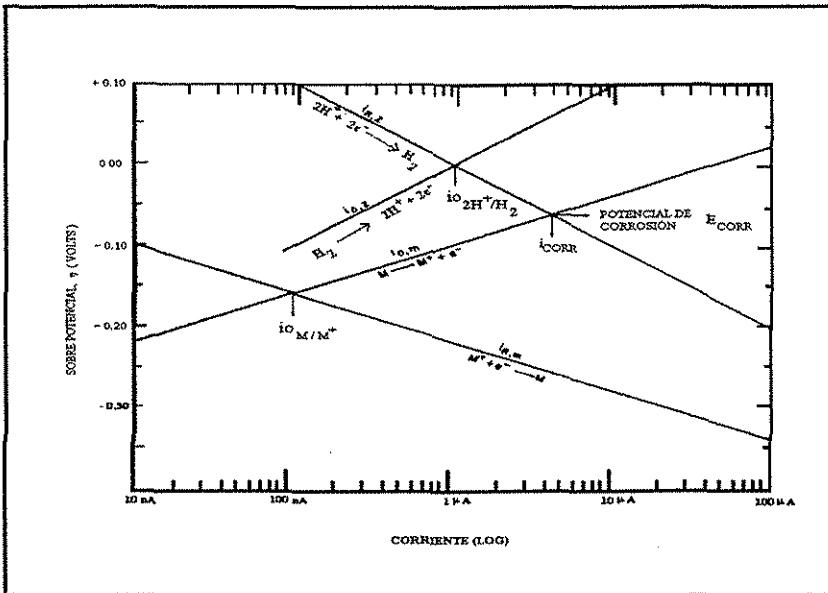


Figura 9 Relación de Corriente - potencial para una mezcla de sistema de electrodos, consistiendo en dos reacciones electroquímicas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

II.4.4 EFECTO DE LA CORRIENTE SOBRE LOS POTENCIALES DE CELDA

Se propone que los cambios de potencial, los cuales surgen como resultado de la corriente que esta fluyendo a través de la interfase metal-electrolito, es producto de tres procesos:

Polarización por activación. Este es el cambio de potencial requerido para hacer que la reacción suceda más rápido. Este fenómeno se puede analizar en función de la berrera energética entre los reactivos y productos, y de esta manera se genera una relación entre la corriente y el potencial de la forma:

$$E = a + b \log i \quad (\text{Eq. 23})$$

Conocida como Ecuación de Tafel, cuya deducción es obtenida a partir de la ecuación fundamental de Buttler-Volmer mediante una aproximación de alto campo. Donde las reacciones son controladas por activación, en la cual domina la polarizada por activación.

Polarización por concentración. Muchas reacciones electroquímicas producen o consumen especies en solución. La velocidad de una reacción dependerá de la concentración de las especies disueltas, las cuales participan como reactivos en el paso determinante de la velocidad (rds por su denominación en inglés: Rate-determining step). Conforme las especies son consumidas por la reacción, se requerirá un cambio grande en potencial para mantener la corriente, y esto se conoce como polarización por concentración. Una reacción para la cual este tipo de polarización domina se dice que esta controlada por transporte de masa o difusión .

Polarización por resistencia. Una solución electrolítica generalmente tiene una pobre conductividad comparada con la de un metal, particularmente cuando una solución es diluida. Como se mencionó en la teoría de potencial mixto, la corrosión consiste de dos o más reacciones que ocurren independientemente, y es común que estas reacciones ocurran en diferentes sitios sobre de una superficie metálica. Si una solución tiene alta resistencia eléctrica, se incrementara la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos, este cambio es conocido como polarización por resistencia y si domina este tipo de reacción se dice que está controlada por la resistencia o caída IR (este término surge de la Ley de Ohm: $V = IR$)^[15].

El efecto neto de la caída IR es el aumento del potencial necesario para hacer funcionar una celda electrolítica y la disminución de potencial medido en una celda galvánica. Por lo tanto, la caída IR siempre se resta del potencial de celda teórica. Es decir ^[24]:

$$E_{\text{celda}} \approx E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - IR$$

II.4.4.1 EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA SOBRE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN

La velocidad de una reacción electroquímica en condiciones de no-equilibrio puede ser gobernada por el transporte de las especies reaccionantes. Este transporte desde y hacia el electrodo a través de la solución está afectado por ^[30]:

- 1) Migración, tiene un gradiente de potencial como fuerza directora.
- 2) Difusión, tiene un gradiente de concentración como fuerza directora.
- 3) Convección, tiene un gradiente de velocidad como fuerza directora.

La migración iónica puede ser reducido por la adición de una concentración suficientemente alta de electrolito soporte (iones que no reaccionan) en la solución ^[23].

Los procesos de difusión y convección pueden o no estar gobernados por reacciones REDOX o ser afectados por procesos eléctricos. Todos estos procesos originan alteraciones en la doble capa eléctrica ya sea por control de activación o por control de transporte que afectan el rendimiento de la reacción total.

Control de activación. Una reacción que es controlada por activación comienza a partir de la rapidez con que se lleve a cabo la reacción, y puede ser controlada por la velocidad del proceso a partir de la transferencia de carga. Por lo tanto, la cinética de un proceso controlado por activación es descrita por la ecuación de Butler y Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{Eq.24})$$

donde: i_0 = densidad de corriente de intercambio, η = Sobrepotencial = $E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$, n = número de electrones, α_a = Coeficiente de transferencia anódico, α_c = Coeficiente de transferencia catódico, R es la constante de los gases, T es la temperatura ^[25].

Observe la grafica (figura 10) en relación η (Volts) vs i (Ampers / área), muestra como en una interfase metal electrolito la reacción no puede ir más rápido, debido a que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de abastecer aceptores de electrones a la interfase a una velocidad más rápida, a esta región en el área del grafico es llamado *control por activación*.

Mientras que la ecuación de Buttlar y Volmer, Eq. 24, es válida para un amplio intervalo de potencial, se pueden obtener soluciones aproximadas más simples sobre intervalos de potencial más restringidos, es decir^[15,27]:

Grandes sobrepotenciales: También llamada aproximación de Alto Campo, a partir de la cual se obtienen las ecuaciones de Tafel (únicamente aplicable a reacciones irreversibles) ^[18]:

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha_a n F}{2.303 RT} \eta \quad (\eta > 50mV)$$

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha_c n F}{2.303 RT} \eta \quad (\eta > -50mV)$$

de una forma general, como se muestra en la Eq. 23.

Pequeños sobrepotenciales: También llamada aproximación de Bajo Campo. Asumiendo $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$, tenemos:

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta$$

de aquí:

$$R_{ic} = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0}$$

donde R_{ic} = Resistencia a la transferencia de carga; o en términos de pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c :

$$i_0 = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_{ic}} \quad \Lambda \quad (Stern - Geary) \quad (Eq.25)$$

Control por transporte de masa. Esto implica que la cinética es muy rápida, de aquí que la reacción superficial sea reversible y el potencial es dado por la ecuación de Nernst aplicada a las concentraciones superficiales:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O,S}}{C_{R,S}} \quad (Eq.30)$$

donde: $C_{O,S}$ = Concentración en la superficie de la especie oxidada, $C_{R,O}$ = Concentración en la superficie de la especie reducida.

En la gráfica sobrepotencial vs corriente de la Fig. 10, muestra cómo en una interfase metal electrolito una reacción que es gobernada por la concentración en el seno de la solución de la especie reactiva y por el espesor de la capa de difusión, esto ultimo significa que la corriente límite es independiente del sobrepotencial, y solo será afectada por la velocidad de flujo del medio.

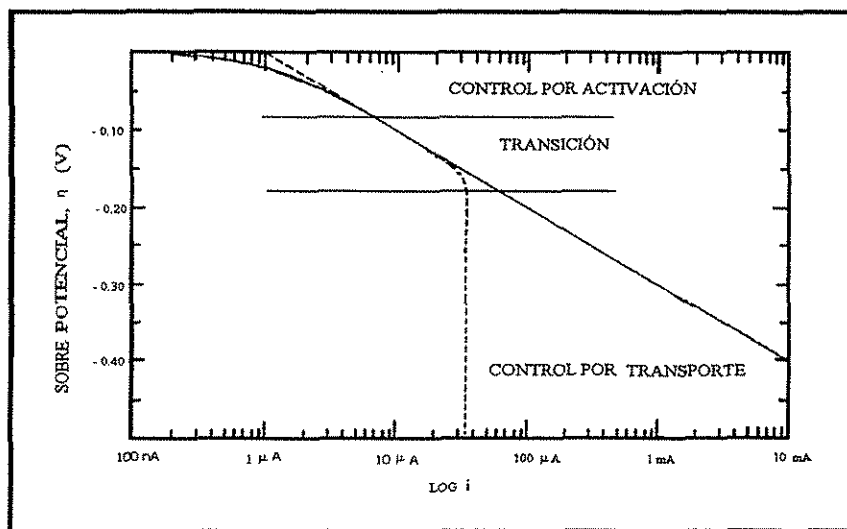


Figura 10. muestra la relación de una gráfica de η vs i , si una reacción es controlada por transferencia de carga o controlada por transporte, esto es el cambio de un control por transferencia de carga a un control por difusión.

La velocidad de corrosión puede ser determinada en parte por la velocidad de transporte (el flux) de reactivo, este flux necesita ser calculado. Esto puede cumplirse usando el tratamiento de la capa de difusión de Nernst, y el tratamiento de la ley de difusión de Fick's. El modelo se ilustra en la figura 11.

Consideramos a un electrodo, en el cual ocurre una reacción de reducción de oxígeno, Eq.4, el modelo se ilustra en la figura 11, la concentración de oxígeno en el seno de la solución será constante (C_{O_2}) originado por gradientes de temperatura o densidad. Por que la concentración de la reacción O es mas baja en la superficie metálica que en el seno de la solución, debido al movimiento del flujo convectivo la concentración de oxígeno es transportada por un gradiente químico a una velocidad (el flux J) proporcional al gradiente del perfil de la distancia de concentraciones ^[10,15,23].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta es una expresión de la primera ley de Fick's, aplicable para condiciones de estado estable, es decir, la concentración en la superficie y gradientes de concentración constantes con el tiempo.

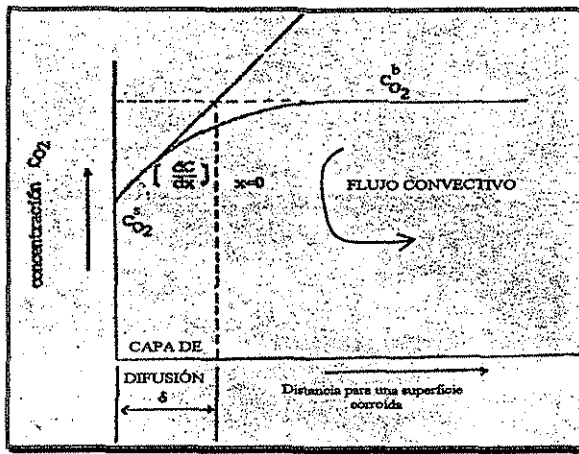
$$J = -D \left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{Eq. 31})$$

donde J es el "flux" de transporte en moles $\text{seg}^{-1}/\text{cm}^2$, D es una constante de proporcionalidad conocida como el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, $\left(\frac{dC_o}{dx} \right)$ es la variación de la concentración con respecto a la distancia en un punto X .

La línea sólida en la Fig. 11 representa un perfil de concentraciones calculado para el tratamiento por Fick's. [23].

El análisis más simple se realiza linearizando el perfil de la distancia - concentración conforme al tratamiento de la capa de difusión de Nernst, representado por la línea punteada golpeada en la Fig. 11. El espesor de la capa de difusión δ está determinado por la intersección de la tangente

$\left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0}$ con la línea de concentración constante.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 11. Perfil de distancia - concentraciones para una reacción catódica O. La línea sólida muestra un tratamiento por Fick's, y la línea punteada una aproximación conocida como el tratamiento de la capa de difusión de Nernst

La resistencia al transporte de masa dentro y fuera de la capa de difusión es tal que:

Para $x > \delta$, la concentración en el seno de la solución se mantiene en un proceso convectivo. En contraste, para $x \leq \delta$, la reacción O es transportada a la superficie metálica solamente por difusión. Esta capa de la solución se llama “capa de difusión” y su espesor es determinado por la velocidad de la solución.

La Eq. 31 se puede escribir de la siguiente forma:

$$J = \frac{-D(C_o^s - C_o^h)}{\delta} \quad (\text{Eq. 32})$$

Donde C_o^s es la reacción de concentración en la superficie corroída ($X=0$), y C_o^h es la concentración para $X \geq \delta$.

Para que el estado estable se mantenga, todo el reactivo transportado a lo largo del gradiente debe reaccionar electroquímicamente:

$$\frac{i_c}{nF} = \frac{-D_o(C_o^s - C_o^h)}{\delta} \quad (\text{Eq. 33})$$

el término nF toma valores de acuerdo a la ley de Faraday. Bajo condiciones límites $C_o^s \rightarrow 0$, una corriente límite se obtiene:

$$(i_{\text{CORR}})_{\text{lim}} = \frac{nFD_oC_o^h}{\delta} \quad (\text{Eq. 34})$$

La velocidad de corrosión en el límite aumenta o disminuye variando la concentración del seno de la solución de la reacción, C_o^s , o el espesor de la capa de difusión, δ . El espesor δ depende de las condiciones convectivas y puede variar de 10^{-5} m en convección forzada, hasta 5×10^4 en la convección natural [13,24]. El “coeficiente de transferencia de masa” para un ión Z^+ (k_z^+) se define como:

$$k_{z^+} = \frac{D_{z^+}}{\delta} \quad (\text{Eq. 35})$$

La Eq. 35 puede expresarse como:

$$i_{\text{lim}, z^+} = nFk_{z^+} C_{0, z^+} \quad (\text{Eq. 36})$$

La Eq. 36 indica la densidad de corriente limite (i_{lim, z^+}) que asocia la difusión de un ión del seno de la solución a la superficie del electrodo.

II.5 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Antes de descubrir el mecanismo por el que ocurre la corrosión, el hombre solo pudo medir las consecuencias de este proceso, surgiendo los métodos gravimétricos y analíticos que permiten evaluar el grado de deterioro de los materiales metálicos. Midiendo las variaciones de pérdida de material metálico, ocasionado por la corrosión, o determinando la cantidad de material que pasaba en forma iónica a la solución.

Actualmente los métodos electroquímicos operan a través de señales eléctricas (potenciostato-galvanostato), lo cual proporciona grandes ventajas en virtud de poder entender y proponer mecanismos de corrosión en ambientes líquidos a nivel laboratorio en un corto tiempo.

II.5.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

La medición de la pérdida de peso de un material en contacto con una solución corrosiva, fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión.

Después, se relacionó la cantidad de material disuelto por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y área del material en cuestión para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo ^[10,26].

II.5.2 MÉTODO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Desde la década de los cincuenta, varios autores reportan haber encontrado cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ (Potencial / Corriente) de una curva de polarización, en la cercanía del potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

En 1951, Bonhoeffer y Jena ^[10] definieron esta pendiente como “resistencia a la polarización”. Pero no fue sino hasta 1957 cuando Stern y Geary basados en las ecuaciones

de la cinética electroquímica y la teoría del potencial mixto derivaron ecuaciones que relacionan cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización, demostrando que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión.

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{E_{CORR}} \quad (\text{Eq. 37})$$

La técnica de resistencia a la polarización es también llamada " polarización lineal ". Experimentalmente, para medir la resistencia a la polarización, se realiza fijando un intervalo de potencial muy cerca del potencial de corrosión, E_{CORR} , Figura 13. El intervalo de potencial generalmente es ± 25 mV por abajo y arriba del E_{CORR} .

La corriente resultante se gráfica contra el potencial, como se muestra en la figura 12, las ecuaciones que llevan a relacionar la R_p con la i_{CORR} ^[15,20]:

$$i_{CORR} = \frac{b_A \times b_C}{2.3 (b_A + b_C)} \times \frac{1}{R_p} \quad (\text{Eq. 38})$$

donde

- R_p = Es la Resistencia de Polarización (la pendiente tiene unidades de resistencia).
- $b_A b_C$ = Son las constantes de Tafel anódica y catódica. Estas constantes tienen unidades de volts/década de corriente.
- i_{CORR} = La corriente de corrosión, μA .

II.5.3 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

En 1905 Tafel ^[13] descubrió una relación empírica entre el potencial y la corriente para la reacción de desprendimiento de H_2 , pero no fue sino hasta 1938 cuando Wagner y Traud ^[8], sentaron las bases de la teoría del potencial mixto, la cual postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o mas reacciones electroquímicas de media celda que ocurren simultáneamente en la superficie metálica, usando las relaciones entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y el sobre-potencial (fuerza electromotriz).

Esta relación puede ser escrita utilizando la ecuación de Buttlar-Volmer de la cinética electroquímica:

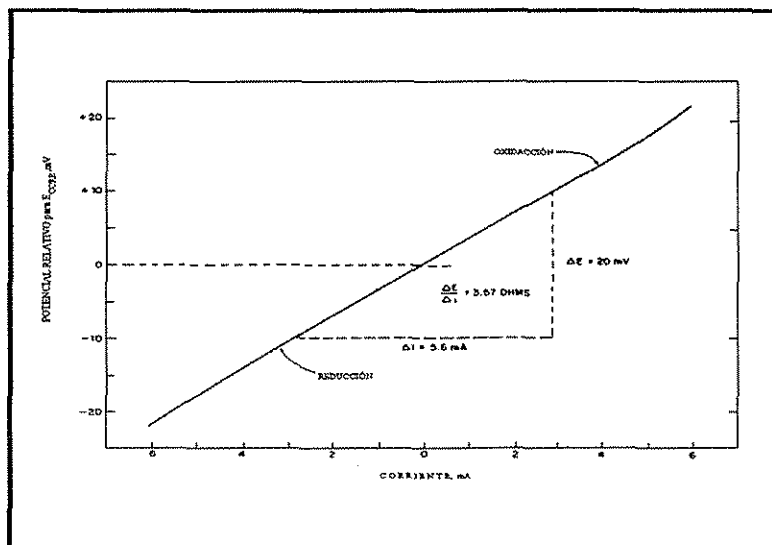


Figura 12 Medición experimental de la Resistencia a la Polarización.

$$i_{\text{TOTAL}} = i_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right)} - e^{\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right)} \right] \quad (\text{Eq. 39})$$

donde:

i_{TOTAL} = Densidad de corriente total (la que se puede medir experimentalmente)

i_0 = Corriente de equilibrio, η = Sobre potencial, R = Constante de los gases

α = Coeficiente de simetría, F = Constante de Faraday, T = Temperatura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La ecuación 40 es la velocidad de corrosión a través de la curva de polarización, llamada "Extrapolación de Tafel".

$$\eta = a + b \log(i) \quad (\text{Eq. 40})$$

Esta ecuación tiene la forma $y = mx + b$, y se gráfica en términos de η vs $\log i$, b es la pendiente, i = Densidad de corriente $\mu\text{A} / \text{área}$. Las unidades de la constante de Tafel son en mV/década o V/década . Una década de corriente es un orden de magnitud.

La Eq. 40 representa los procesos de corrosión de cada reacción electroquímica con pendientes anódicas y catódicas. La velocidad de corrosión esta dada por, i_{CORR} , la cual puede ser convertida en pérdida de peso usando las Leyes de Faraday.

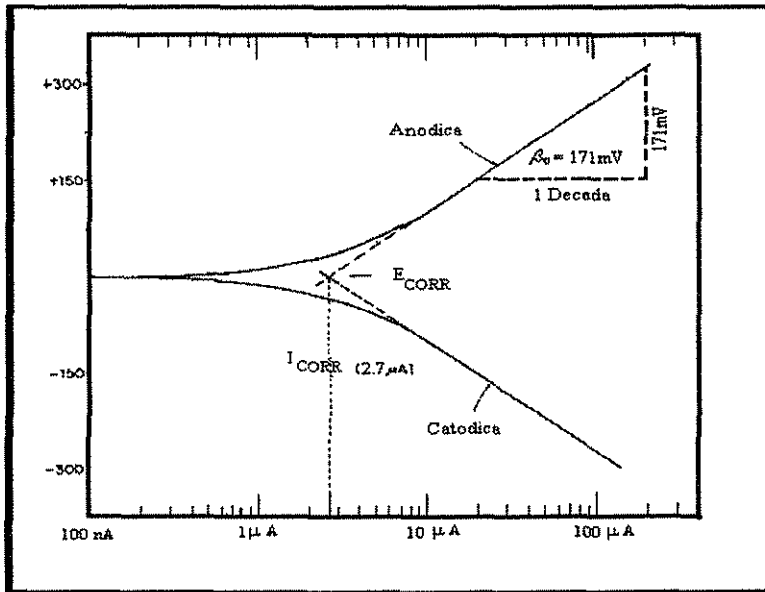


Figura 13 Curva de Tafel medida experimentalmente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.6 CORROSIÓN DEL ACERO POR ÁCIDO SULFÚDRICO (H₂S)

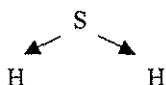
En la industria petroquímica, los gases disueltos en ambientes líquidos, son la causa primaria de la mayoría de los problemas de corrosión.

Se ha encontrado que los gases disueltos en ambientes líquidos, como el oxígeno, dióxido de carbono y ácido sulfúdrico, aumentan drásticamente la corrosión.

Es, pues, de interés abordar este tema, como es la química del H₂S cuando es disuelto en una solución de salmuera al 3%, mencionando sus propiedades y características que originan la corrosión en una superficie metálica o aleación.

Propiedades Físico Químicas del H₂S y NaCl.

Su fórmula química es H₂S, peso molecular = 34.08. Este es un gas incoloro, mal olor, inflamable y muy soluble en H₂O, compuesto de azufre e hidrógeno. Se origina durante la putrefacción, por descomposición de las albúminas; por ello su olor se asocia al de los huevos podridos. Entra en la composición de las aguas minerales sulfurosas^[28].



Estructura química del H₂S

En la Fig. 14a se muestra la influencia del pH y como afecta a la velocidad de corrosión del hierro en agua aereada a temperatura ambiente, la cual varia con los cambios que ocurren en la reacción de reducción catódica, ver Eq. 1. En un intervalo intermedio de valores de pH 4 a 10, la velocidad de corrosión es independiente del pH, y sólo depende de la rapidez con que el oxígeno difunde a la superficie del metal, por tanto, la corrosión se mantiene constante, formándose sobre la superficie del metal o aleación depósitos de óxido, ver Eq. 4.

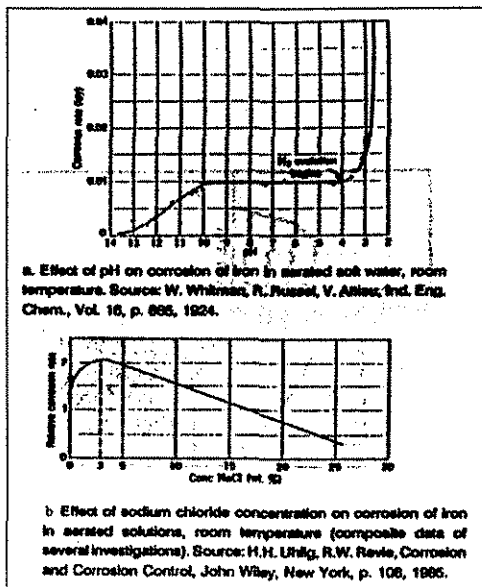
En la región ácida, a pH<4, la película del óxido ferroso se disuelve, entonces el hierro entra en contacto directo con el ambiente acuoso. El aumento de la velocidad de corrosión

en la región ácida provoca la evolución del hidrógeno y la despolarización de la reacción de reducción del oxígeno, ver Eq. 2. Para valores de pH >10, el hierro comienza a pasivarse en presencia de soluciones alcalinas y oxígeno disuelto, por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye.

El efecto de la temperatura es complejo y puede resumirse como sigue:

- (a) El efecto global de la corrosión es más rápido a temperaturas altas.
- (b) Los cambios de temperatura pueden afectar la solubilidad de los productos de corrosión y cambiar el equilibrio.
- (c) Puede modificar los valores de pH. Este último inciso afecta la forma y distribución de los productos de corrosión.

En la Fig. 14 b se observa gráficamente la influencia de las diferentes concentraciones de cloruro de sodio, NaCl, disuelto en agua a temperatura ambiente, sobre una muestra de acero al carbono. La velocidad de corrosión aumenta hasta un valor máximo correspondiente a un 3% de NaCl y después disminuye, a causa de la cantidad de oxígeno disuelto que disminuye al aumentar la concentración de NaCl^[31].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 14 (a) Efectos del pH y (b) concentración de la sal. Corrosión de hierro en agua a temperatura ambiente.

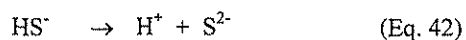
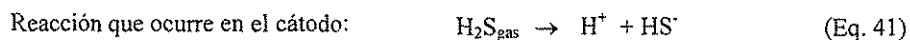
II.6.1 EL H₂S Y EL FENÓMENO DE CORROSIÓN.

El Sulfuro de Hidrógeno ó Ácido Sulfhídrico (H₂S) ha sido asociado al deterioro que causa la corrosión y da origen al agrietamiento bajo esfuerzos por sulfuros (Sulfide Stress Cracking, SCC), agrietamiento bajo esfuerzos por hidrógeno (Hydrogen Induced Cracking, HIC) y ampollamiento, entre otros fenómenos de corrosión en los aceros usados en la industria petroquímica^[32].

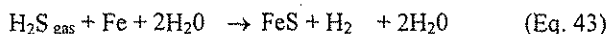
El ácido sulfhídrico, H₂S, es muy soluble en agua y cuando se disuelve se comporta como un ácido débil. El ataque corrosivo a una metal ó aleación es debido a la presencia del gas disuelto H₂S en solución. El H₂S es llamado “gas ácido”.

La reacción de corrosión general para el Hierro + H₂S en una solución acuosa puede estar dada, como sigue:

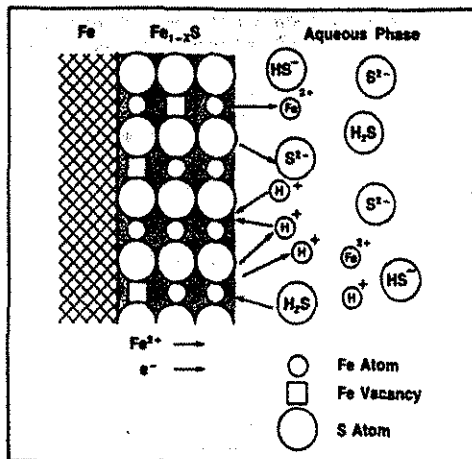
Reacción que ocurre en el ánodo (véase Eq 1)



Combinando la Eq. 1, 41 y 42 se obtiene la reacción neta:



El sulfuro de hierro (FeS) producido en esta reacción se adhiere a las superficies del acero como un polvo negro. La adherencia del polvo negro tiende a causar una aceleración local de la corrosión porque el sulfuro de hierro es catódico al acero, como resultado del tipo de corrosión (picado profundo), Figura 15. Los protones (H⁺) generados en las Eq. 41 y Eq. 42 dan el carácter ácido a la solución resultante ^[33,34].



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

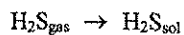
Figura 15 Esquema de un proceso de corrosión, de un acero al carbono en una solución acuosa de H₂S.

II.6.2 QUÍMICA DEL H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS

Los últimos estudios realizados sobre el H₂S_{gas} disuelto en una solución acuosa han sido muy discutidas, respecto a sus efectos de pH y su solubilidad. Con el fin de comprender los procesos de corrosión que suceden cuando el acero entra en contacto con una solución acuosa que contienen H₂S, a continuación se indican los equilibrios químicos que presenta el ácido sulfhídrico en agua, a una temperatura de 25°C.

Cuando el H₂S en fase gaseosa (H₂S_{gas}) entra en contacto con agua, este involucra una serie de reacciones químicas [28,35].

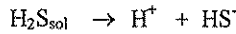
A) El H₂S_{ga} se disuelve y permanece en solución (H₂S_{solución}) de acuerdo a:



La constante de solubilidad (K_S) asociada a esta reacción es:

$$K_S = \frac{|\text{H}_2\text{S}_{\text{sol}}|}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{Eq. 44})$$

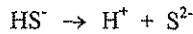
B) El H₂S en solución sufre una primera disociación formando el ión bisulfuro de acuerdo a:



Con una constante de acidez K_{a1}:

$$K_{a1} = \frac{|\text{H}^+| |\text{HS}^-|}{|\text{H}_2\text{S}_{\text{sol}}|} = 1.15 \times 10^{-7} \quad (\text{Eq. 45})$$

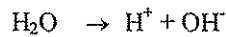
C) La subsecuente disociación de bisulfuro (HS⁻) al ión sulfuro es:



Con una constante de acidez K_{a2}:

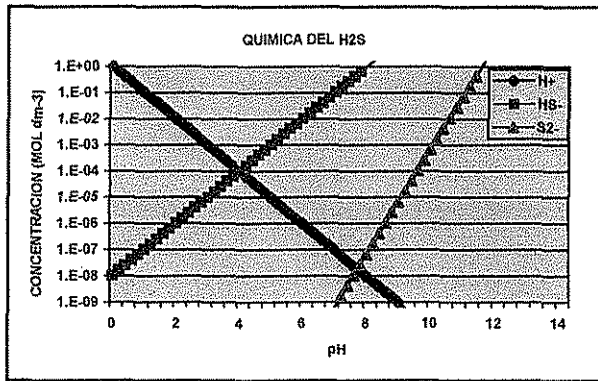
$$K_{a2} = \frac{|\text{H}^+| |\text{S}^{2-}|}{|\text{HS}^-|} = 10^{-15} \quad (\text{Eq. 46})$$

D) La disociación del H₂O pasa a ser como:



$$K_w = \frac{|\text{H}^+| |\text{OH}^-|}{|\text{H}_2\text{O}|} = 1.019 \times 10^{-14} \quad (\text{Eq. 47})$$

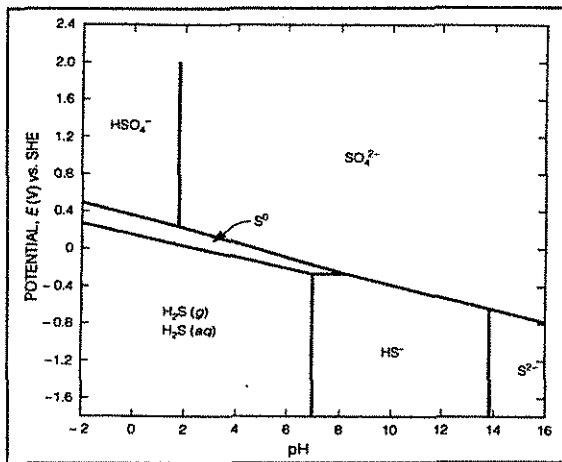
Los equilibrios indicados (Eq. 44 a Eq. 47) permiten calcular las concentraciones esperadas para cada una de las especies. De esta manera es posible obtener gráficos como el que se muestra en la figura 16.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 16. Concentración de cada una de las especies presentes en solución, al entrar en contacto el H₂S con H₂O en función del pH. 25°C, 1 bar.

La química del H₂S en soluciones acuosas es muy compleja, dada la estabilidad de las diferentes especies que involucra y que varían con el pH y el potencial redox de la solución. La mejor manera de describir el equilibrio del sistema H₂S - H₂O, es con un diagrama de Potencial vs pH, Fig.17 [37,44].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 17 Diagrama de equilibrio Potencial-pH para un sistema S-H₂O.

En este diagrama de Potencial vs pH se observan los diferentes sulfuros en su forma estable, los cuales se pueden relacionar de acuerdo al pH de la solución y su Potencial^[44].

II.6.3 MECANISMOS DE CORROSIÓN DE ACERO AL CARBÓN EN MEDIOS QUE CONTIENEN H₂S DISUELTOS.

Muchas veces los equilibrios de algunas reacciones, para el sistema Fe/H₂O, pueden ser calculados en términos de Potencial y pH, comúnmente llamados Diagramas de Pourbaix, en los cuales se describen las zonas de estabilidad y corrosión. En la Fig. 18 se presenta el diagrama del sistema Fe-S-CO₂-H₂O, en el que se involucran diferentes especies iónicas y productos sólidos de corrosión como: Fe(OH)₃, FeS₂, FeS y FeCO₃, a 25 °C.

La Fig. 19 muestra el correspondiente diagrama en agua de mar, en la que se encuentra disuelto el H₂S y que para cada intervalo de pH se encuentran formadas las especies iónicas H₂S, HS⁻, S²⁻, en el que se pueden formar diversos productos de corrosión, que forman películas sobre la superficie metálica, a 25 °C.

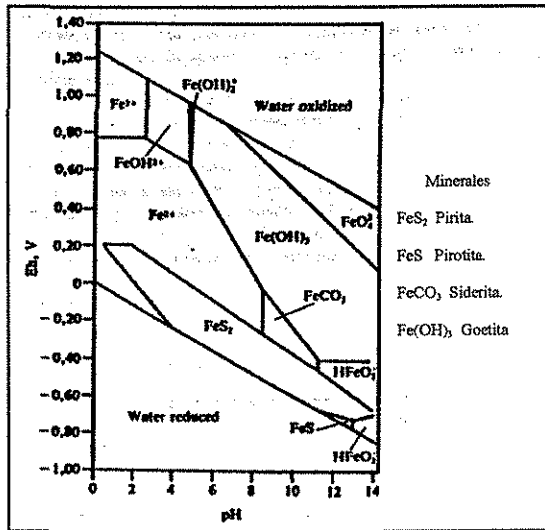


Fig. 18 Diagrama de estabilidad del sistema Fe-S-CO₂-H₂O, a 25 °C. [31]

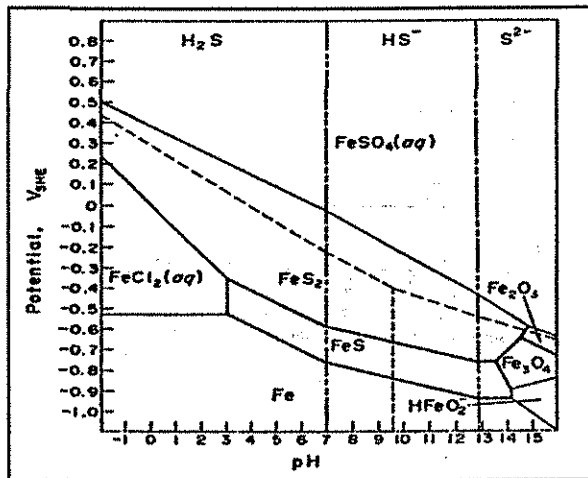


Fig. 19 Diagrama de Potencial vs pH para un sistema Fe-Cl-S-H₂O a 25 °C. [31]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.7 ASPECTOS DE FLUJO DE FLUIDOS.

En la industria petroquímica, el manejo de fluidos se ha manifestado en diferentes tipos de corrosión, tabla I (agrietamiento inducido por el medio ambiente), por lo que el proceso de corrosión puede estar influenciado por la velocidad del flujo. La velocidad de flujo sobre la superficie de la tubería (metal/electrolito) ocasiona gradientes de concentración, coeficiente de transferencia de masa, etc. Estos mecanismos pueden remover la película depositada sobre la superficie metálica, que al romperse puede generar el proceso de corrosión.

En contraparte, a nivel laboratorio, se pueden simular por diferentes métodos las condiciones hidrodinámicas de flujo controlado. Estos métodos pueden ser cuando el electrodo gira alrededor del líquido ó aquellos donde el fluido pasa a través de un electrodo estacionario. Así, con los Sistemas Hidrodinámicos (S.H.) de laboratorio usados en el estudio de flujo turbulento, se pueden obtener criterios que auxilien en la comprensión y predicción de situaciones reales ^[4].

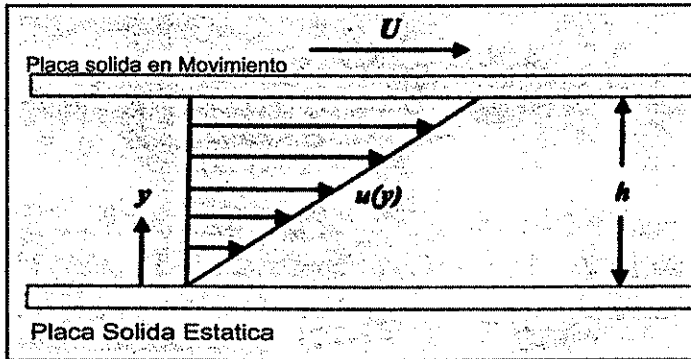
II.7.1 FLUJO TURBULENTO

Cuando el flujo de un fluido es estable y ocurre en forma de placas separadas sigue una secuencia ordenada y continua sin cruzarse entre sí, el fluido tiene una estabilidad y velocidad característica, se dice que el *flujo es laminar*. Por ejemplo, el flujo de agua a través de un tubo liso quizás sea laminar. Cuando el fluido involucra una inestabilidad y movimiento caótico, en el cual hay un flujo neto en una dirección particular, es llamado *flujo turbulento*. Este tipo de flujo resulta de una barrera (rugosidad del tubo) que obstruye la corriente de flujo ^[4].

Considérese un flujo de un fluido entre dos placas planas, una estática y otra en movimiento, como se muestra en la Figura 20, en la que se observa el resultado de los efectos de la viscosidad (μ) y la velocidad relativa del fluido. En la interfase placa estática / fluido la velocidad es igual a cero; esta velocidad aumenta progresivamente con la

distancia y se incrementa hasta un punto en que las fuerzas viscosas de corte son prácticamente insignificantes. A la región próxima a la placa sólida estática en donde se experimentan los efectos viscosos se le conoce como “*capa límite hidrodinámica*”. Inicialmente el desarrollo de la capa límite a lo largo de la placa es laminar.

Estas dos placas paralelas están separadas por una distancia h , el espesor queda especificada por la coordenada y , en donde la velocidad alcanza el 99 % de la velocidad de corriente libre U .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 20. Fluido con una viscosidad μ contenido entre dos placas paralelas separadas a una distancia h . El movimiento de la placa superior es a una velocidad constante U y la placa inferior permanece estática. y indica la distancia de la placa estática a lo largo de h y $u(y)$ indica la velocidad de distribución a lo largo del fluido en la dirección y . Condición laminar.

En estas condiciones, el fluido se adhiere a la placa estática y las moléculas del fluido se adhieren a la superficie de la placa en movimiento a una velocidad U . Por lo tanto, la velocidad del fluido es función de la posición a lo largo de la distancia h . La velocidad del fluido a una cierta posición entre las placas se indica por $u(y)$, en condición laminar. El perfil de velocidades es lineal de acuerdo a ^[43].

$$u(y) = \frac{y}{h}U \quad (\text{Eq. 48})$$

Para mantener el movimiento constante del fluido dentro de las placas es necesario aplicar una fuerza en la dirección del movimiento. Esta fuerza tiene que estar en equilibrio con la fuerza de fricción en el fluido. La fuerza de fricción por unidad de área o esfuerzo de corte

de fricción (τ_{xy}) se refiere al esfuerzo viscoso de corte que actúa sobre el sistema en la dirección del movimiento del fluido y en un plano perpendicular a la coordenada y .

El τ_{xy} relaciona un gradiente de velocidad $\frac{\partial u}{\partial y}$ y está dado por la ley de Newton de

fricción. Esta ley se expresa como:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{Eq. 49})$$

Donde μ es la viscosidad.

El esfuerzo de corte de fricción en la placa estática, cuando $y=0$, es ahora el "el esfuerzo de corte de pared" y se denota por τ_w .

Como se comentó anteriormente, el flujo dentro de la capa límite permanece laminar por una cierta distancia que depende de las propiedades y de la velocidad del fluido.

Sin embargo, el cociente de fuerzas viscosas a fuerzas inerciales disminuye a medida que el espesor de la capa límite aumenta y el campo de flujo se hace turbulento. Aún en estas condiciones persiste un movimiento cuasi laminar en la vecindad inmediata de la superficie, como se observa en la Figura 21. A esta porción de la capa límite turbulenta se le conoce como *subcapa laminar*^[4].

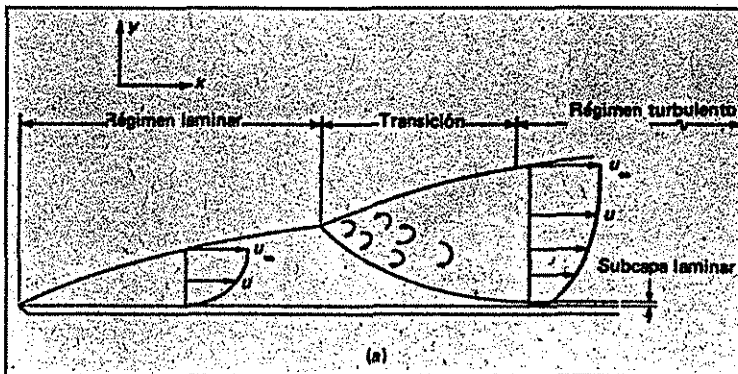


Fig. 21 Diferentes regímenes de flujo en la capa límite de una placa plana

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Cuando el movimiento de un fluido laminar se rompe y pasa a fluido turbulento, en la transición se forma una mezcla con movimiento de torbellino, “eddy”, para pasar después a la condición de turbulenta. El cual en condiciones de flujo turbulento, la velocidad y la presión son un punto fijo en el espacio el cual no permanece constante con tiempo.

La existencia de un flujo laminar, de transición y turbulento, es función de la geometría que se considere, las propiedades del fluido y la rugosidad de la superficie metálica. Los “eddys” que se forman en el fluido son de tamaño inconstante, se forman de una manera al azar, e incrementan los procesos de transferencia de calor, masa y momentum.

Debido a la naturaleza al azar del flujo turbulento, los métodos directos para calcular el perfil de velocidades no han sido validados. Las ecuaciones de continuidad y movimiento normalmente usadas en las condiciones de flujo laminar también aplican para el flujo turbulento. Sin embargo, la solución de estas ecuaciones en condiciones turbulentas es un proceso sumamente complejo. Además, una vez que la solución de la ecuación se ha encontrado, ésta será un resultado instantáneo y, en condiciones turbulentas, los valores cambian aleatoriamente con el tiempo^[43].

II.7.2 APROXIMACIONES EMPÍRICAS PARA LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL FLUJO TURBULENTO.

El análisis para describir los procesos que ocurren en la región del flujo turbulento está basado en datos experimentales. Comúnmente se hace uso de relaciones empíricas y números adimensionales para el estudio del flujo turbulento.

Los números adimensionales son un grupo de variables representativas que toman en consideración ciertas características de un fluido. Algunos de los números adimensionales más comúnmente usados en el estudio de la corrosión en ambientes líquidos son: el número de Reynolds (Re), el número de Schmidt (Sc), y el número de Sherwood (Sh).

El número de Reynolds define la velocidad relativa del fluido en función de una longitud característica “ l ” y puede ser usado para identificar el tipo de flujo que ocurre en un sistema (laminar o turbulento). La longitud característica “ l ” se define de acuerdo al sistema bajo estudio. El número de Reynolds se define como ^[4]:

$$\mathbf{Re} = \frac{ul}{\nu} \quad (\text{Eq. 50})$$

Donde u significa la velocidad del fluido y ν es la *viscosidad cinemática* del fluido. La viscosidad cinemática esta dada por la relación:

$$\mathbf{V} = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{Eq. 51})$$

Donde μ y ρ son la viscosidad y densidad del fluido, respectivamente.

El número de Schmidt (Sc_i) es un número adimensional asociado a las propiedades de la transferencia de masa del fluido y se define, para una especie “ i ”, como:

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{\nu}{D_i} \quad (\text{Eq. 52})$$

Donde D_i es el coeficiente difusión de la especie “ i ” en el fluido.

El numero de Sherwood (Sh) se asocia al coeficiente de transferencia de masa (k_i) de una especie “ i ” en el fluido y se expresa como:

$$Sh_i = \frac{k_i l}{D_i} \quad (\text{Eq. 53})$$

En términos generales, para un sistema electroquímico k_i se puede definir como la velocidad de transferencia de masa de una especie i que tiene lugar en un fluido dividido por la diferencia de concentración de i , entre el seno de la solución y la superficie del electrodo ^[43].

Anteriormente se había definido en la Eq. 36, el coeficiente de transferencia de masa una especie i , para un proceso electroquímico catódico controlado por la difusión, por lo que se puede correlacionar la densidad de corriente límite ($i_{L,lim,i}$) con la k_i de acuerdo a:

$$k_i = \frac{i_{Lim,i}}{nFC_{o,i}} \quad (\text{Eq. 54})$$

El número de Sherwood puede describirse en función de la densidad de corriente límite como:

$$Sh_i = \frac{i_{Lim,i}l}{nFD_iC_{o,i}} \quad (\text{Eq. 55})$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, y $C_{o,i}$ es la concentración de i en el seno de la solución.

Los análisis hidrodinámicos han mostrado que los números adimensionales Re , Sc_i y Sh_i pueden relacionarse con la siguiente expresión.

$$Sh_i = CRe^xSc_i^y \quad (\text{Eq. 56})$$

Donde C , x y y son constantes que se determinan experimentalmente y dependen de las condiciones hidrodinámicas del sistema.

II.7.3 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El uso del electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en pruebas de laboratorio ha estado ganando popularidad en los estudios de corrosión en los últimos años. Esta popularidad se debe por sus características de diseño permite trabajar en condiciones de flujo turbulento estudiar las propiedades de transferencia de masa.

Se ha encontrado que para un ECR, la transición entre el flujo laminar y turbulento ocurre a bajas velocidades de rotación. Esta transición se ha sugerido que ocurre a valores de número de Reynolds (Re) de aproximadamente 200. Para valores superiores 200 Re , este valor es aproximadamente equivalente a una velocidad periférica de 0.002 m s^{-1} ($\cong 38 \text{ rpm}$), para un cilindro de 0.01 m de diámetro sumergido en un fluido de $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (ej. Agua pura) ^[16, 41].

Cuando se sumerge el ECR en un fluido y rota a una velocidad muy lenta, el fluido se mueve en círculos concéntricos alrededor del cilindro (condición laminar). Cuando la

velocidad de rotación del cilindro aumenta, el modelo de flujo se rompe, formando vórtices de Taylor, desarrollándose la condición de turbulencia, Fig. 22. Estos vórtices refuerzan los fenómenos de transporte de masa, momentum y transferencia de calor en el electrodo de cilindro rotatorio [7, 41].

El ECR es una herramienta útil en los estudios de laboratorio de corrosión, ya que permite la comprensión del fenómeno de transferencia de masa, los efectos de formación de películas sobre la superficie del electrodo, fenómenos de inhibición, etc. y donde tomen participación las condiciones de flujo turbulento [29].

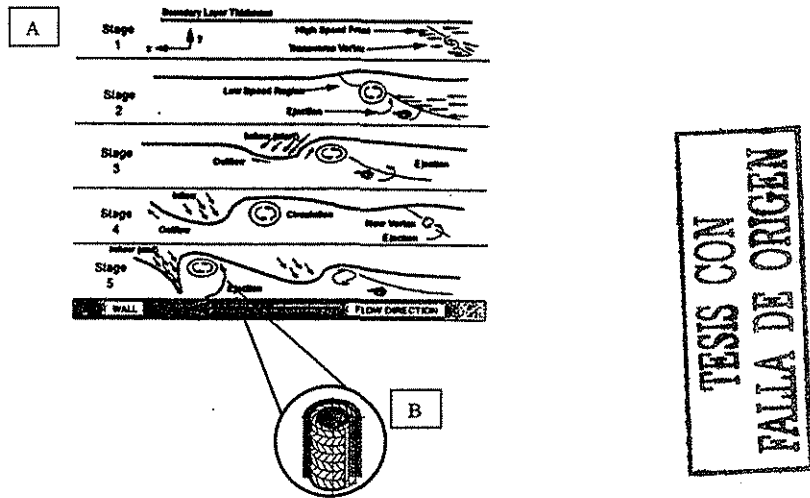


Fig. 22 (A) Progreso de un flujo que ilustra la formación de vórtices en la capa de la pared y la evolución de turbulencia. (B) Esquema de un vórtice de Taylor.

II.7.3.1 EXPRESIONES PARA LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

En 1954, Eisenberg, Tobias y Wilke ^[30] publicaron una teoría sobre el estudio básico de la transferencia de masa, caracterizado por el ECR, basados en el estudio electroquímico de las reacciones de óxido-reducción de los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. Eisenberg y colaboradores establecieron una relación entre la densidad de corriente límite medida de las especies electroactivas ($\dot{i}_{\text{lim},i}$) y la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico (U_{ECR}).

Para el E.C.R., en condiciones de flujo turbulento, la densidad de corriente límite para la difusión del H^+ , puede calcularse por la ecuación propuesta por Eisenberg. Esta relación se define a través de la Eq. 57:

$$\dot{i}_{\text{lim},i} = (0.0791) n F C_{b,i} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} U_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (\text{Eq. 57})$$

Donde, n es el número de electrones involucrados en una reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, $C_{b,i}$ es la concentración en la solución de las especies iónicas "i" involucrada en las reacciones electroquímicas, $d_{\text{ECR}}^{-0.3}$ es el diámetro del cilindro del electrodo, ν es la viscosidad cinemática del electrolito y D_i es el coeficiente de difusión de las especies "i", $U_{\text{RCE}}^{0.7}$, velocidad periférica del ECR.

La Eq. 57 predice, a una temperatura constante, una relación lineal entre la $\dot{i}_{\text{lim},i}$ medida y la velocidad de rotación del electrodo elevada a la 0.7 ^[39], Fig.23:

$$\dot{i}_{\text{lim},i} = A U_{\text{ECR}}^{0.7} \quad (\text{Eq. 58})$$

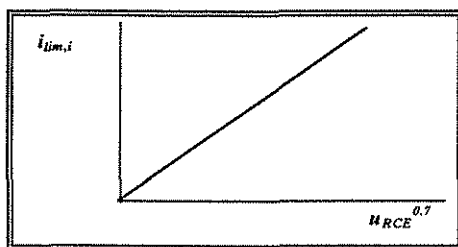


Fig. 23 Relación entre la densidad de corriente límite de una especie i vs. velocidad de rotación del electrodo.

Donde la constante A es igual a:

$$A = 0.0791 nFC_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_i^{0.644} \quad (\text{Eq. 59})$$

La velocidad periférica esta dada por la siguiente ecuación.

$$U_{RCE} = \frac{2\pi r_{ECR} V_{ECR}}{60} \quad (\text{Eq. 60})$$

Donde r_{ECR} es el radio del ECR, V_{ECR} velocidad periférica del ECR.

El coeficiente de difusión está dado por la siguiente ecuación en $(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ ^[39].

$$D_{H^+} = \lambda_{H^+} \frac{RT}{Z^2 F^2} \quad (\text{Eq. 61})$$

Donde R es la cte. de los gases ideales, T es la temperatura (°K), Z^2 Carga iónica de las especies involucradas en la reacción electroquímica, F es la cte. de Faraday, λ_{H^+} conductividad del protón H^+ en $(\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$

$$\lambda_{H^+} = \lambda_{H^+, 25^\circ\text{C}} + a(t-25) + b(t-25)^2 + c(t-25)^3 \quad (\text{Eq. 62})$$

Donde $\lambda_{H^+} = 349.85$, $a = 4.81595$, $b = -1.03125 \times 10^2$ y $c = -0.7670 \times 10^4$ son constantes, t tiene unidades en °C.

La viscosidad cinemática está dada por la ecuación 51, donde μ y ρ son la viscosidad y densidad del fluido, respectivamente y puede calcularse de la siguiente manera.

μ es la viscosidad de la solución .

$$\mu_T = \mu_{H_2O}^0 10^{\left(\frac{1.3272(20-t) - 0.001053(t-20)^2}{t+105}\right)} \quad (\text{Eq. 63})$$

Donde $\mu_{H_2O}^0 = 1.002 \times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

y ρ densidad del fluido.

$$\rho = 1152.3 - 0.5116 T \quad (\text{Eq. 64})$$

donde T tiene unidades de °K, y ρ en Kg m⁻³.

El estudio del análisis de flujo del ECR indica una longitud característica "l" usada en el cálculo de números adimensionales de Re y Sh, el cual es igual al diámetro del cilindro (d_{ECR})^[39]. La Eq. 57 puede expresarse en términos de los números adimensionales como:

$$Sh_{i,RCE} = 0.0791 Re_{RCE}^{0.7} Sc_i^{0.356} \quad (\text{Eq. 65})$$

CAPÍTULO III

TÉCNICA EXPERIMENTAL

III.1 INSTRUMENTACIÓN EXPERIMENTAL

Este capítulo presenta la metodología experimental del estudio cinético catódico, el cual se llevo en condiciones hidrodinámicas controladas por el electrodo de cilíndrico rotatorio, (véase figura 23) a efecto de provocar un flujo turbulento.

Por ello se describen los siguientes procedimientos:

III.1.1 Montaje experimental.

El montaje experimental consistió en: (véase figura 24)

- I) Una PC-Pentium a 75 MHz, a la cual se le instaló el software Corr-Ware, que realiza una variedad de experimentos electroquímicos, y que opera bajo Microsoft Windows 95.
 - II) Potenciostato /Galvanostato marca Solartron modelo 1280.
 - III) Una celda de vidrio de cuatro bocas con capacidad de un litro.
 - IV) Un electrodo de cilindro rotatorio marca EG&G PARC modelo 636.
 - V) Un Sistema de captura de gases.
 - VI) Un Fluómetro para la regulación del H_2S
 - VII) Para el estudio cinético catódico se emplearon dos cilindros de H_2S_{gas} a diferentes concentraciones, siendo:
 - 1) Concentración al 10% mol de H_2S + 90 % de N_2 .
 - 2) Concentración al 99.5% mol de H_2S .
- El equipo empleado en la determinación de la concentración de “oxígeno disuelto” en la solución NaCl al 3% cuando se disuelve el H_2S_{gas} , es el siguiente:
Medidor de oxígeno disuelto Y.S.I02001, modelo 58, rango de 0.0 a 19.99 mg/litro de O_2 , salida a registros, para uso en campo o laboratorio.
- El modelo empleado para medir la concentración de “pH” es:
pH-metro, marca Corning, modelo 58905-00, rango de pH 0.0 a 14, mV \pm 1999, Temp. °C 0 - 100.

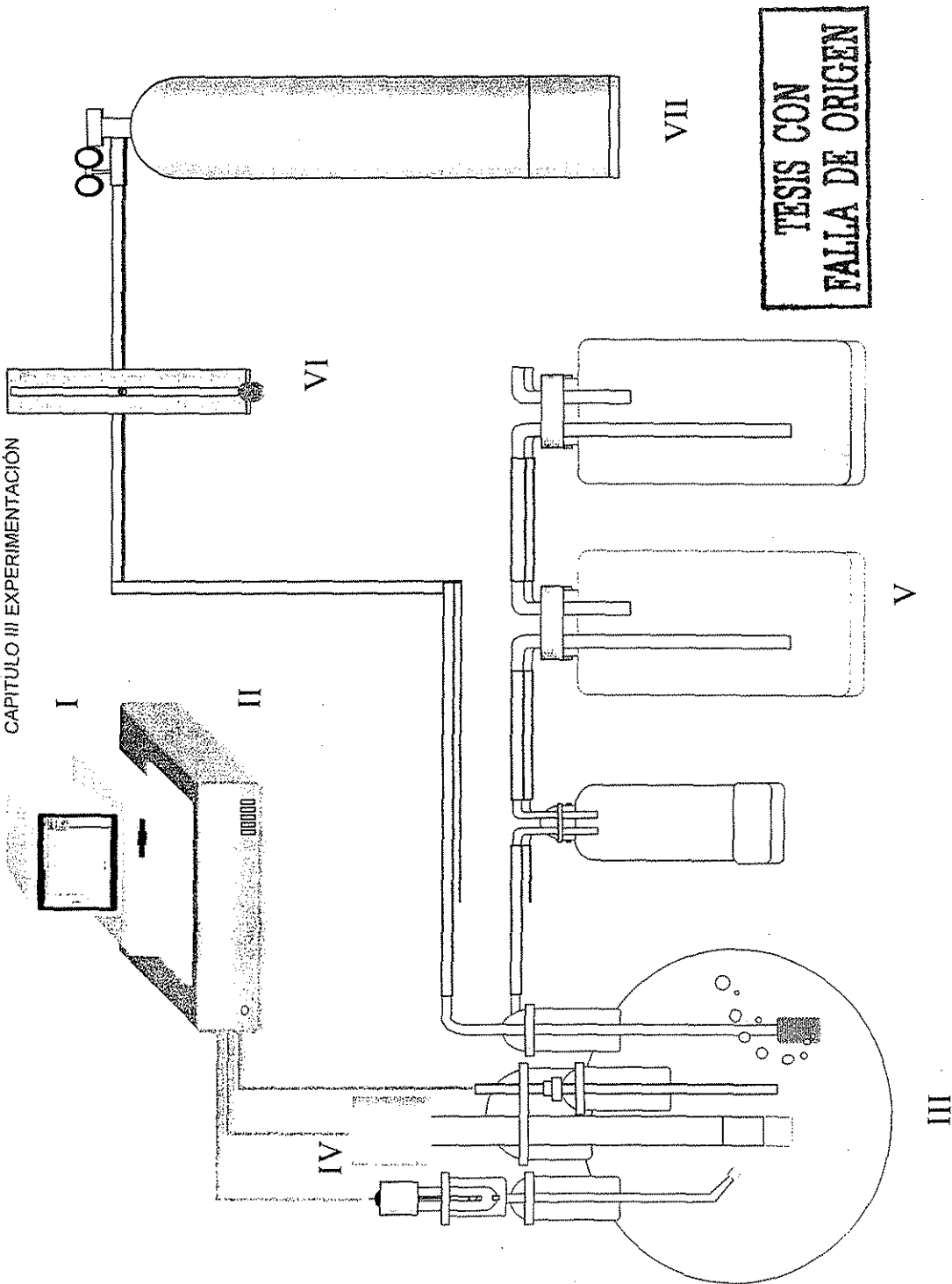


Figura 24. Esquema del montaje experimental.

III.1.2 Montaje de la celda electroquímica.

Las partes de la celda electroquímica se describen a continuación: (véase Figura 25)

- Electrodo de referencia de calomel ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}_{\text{sat}}$).
- Puente salino y punta de vico.
- Electrodo auxiliar de platino o grafito.
- Disipador de gases con tamaño de poro número 2
- Electrodo de trabajo cilíndrico rotatorio.

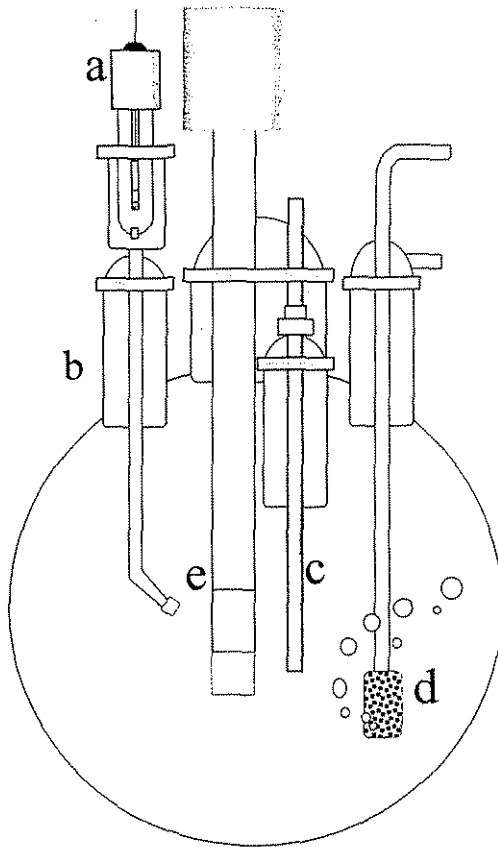


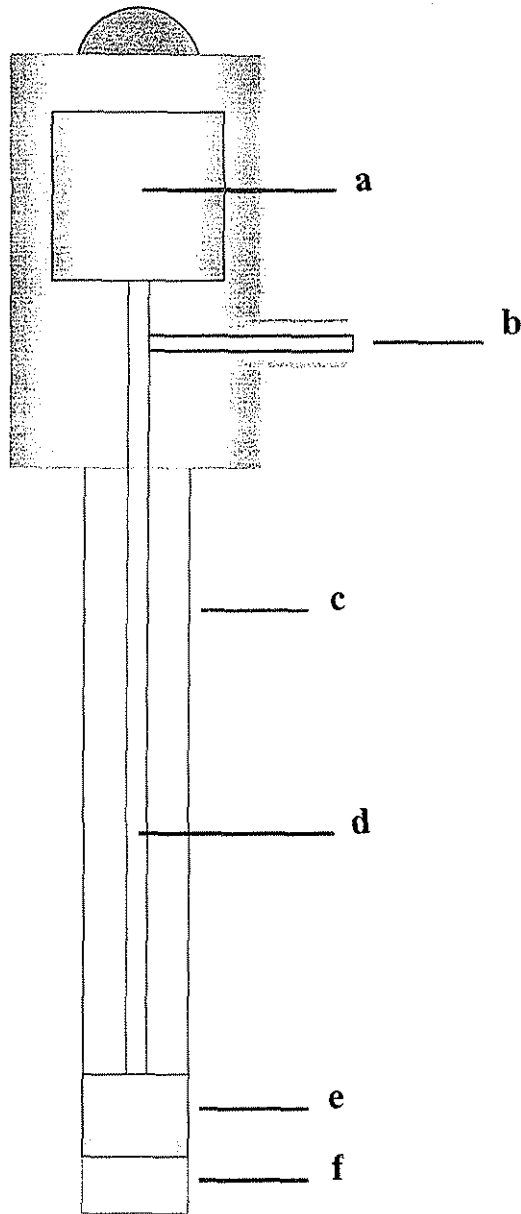
Figura 25. Esquema de la celda empleada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.1.3 Montaje del Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR).

El Electrodo de Cilindro Rotatorio está integrado por los siguientes componentes: (véase figura 26)

- a) Sistema de rotación.
- b) Terminal de electrodo de trabajo conectada al potenciostato.
- c) Cuerpo aislante de Teflón.
- d) Eje de rotación metálico.
- e) Muestra cilíndrica de metal (acero 1010) en el eje de rotación.
- f) Extremo de teflón.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 26. Esquema del electrodo de cilindro rotatorio.

III.1.4 Montaje del sistema de captura y neutralización del H_2S_{gas} .

Esquema diseñado para la captura y neutralización del H_2S_{gas} que no alcanzó a disolverse en la solución de NaCl al 3% contenida en la celda electroquímica: (véase figura 26)

Trampa de vacío A Tiene la función de mantener la salida del H_2S_{gas} a presión constante.

Contenedor B En su interior contiene una solución de NaOH al 10% en peso.

Contenedor C En el interior del contenedor tiene una solución de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, concentración uno Molar.

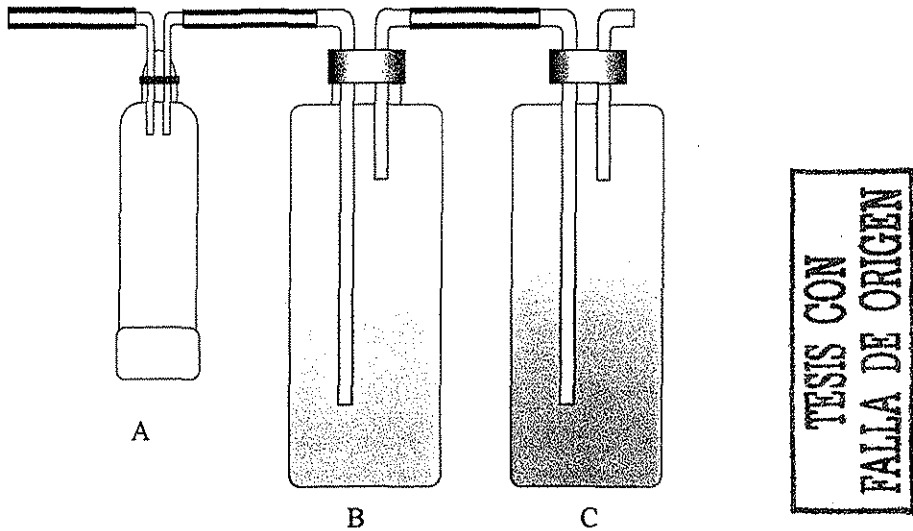
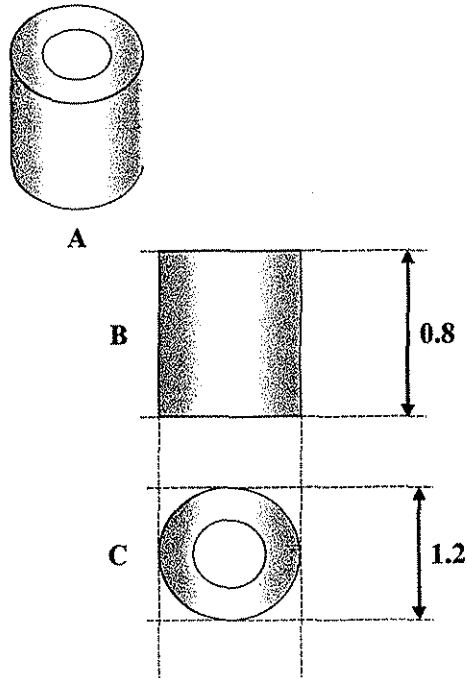


Figura 26. Esquema de contenedores para neutralizar el H_2S_{gas} .

III.2 CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA.

Esta sección presenta las características de la muestra cilíndrica de acero al carbón 1010, usada para el electrodo de cilindro rotatorio: (véase figura 27)

Las muestras fueron pulidas con lijas del número 400, 600, 800; después se desengrasaron con alcohol isopropílico y finalmente se almacenaron en un desecador con silica gel para ser empleadas en el ECR.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 27. A) Características de la muestra del Electrodo de Cilindro Rotatorio, B) Longitud de la muestra cilíndrica de 0.8 cm y C) Diámetro externo de la muestra cilíndrica 1.2 cm.

III.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

Las soluciones que se emplearon en todo el proceso experimental del estudio cinético catódico fueron:

1. *Solución de NaCl al 3%.*

Para un litro de solución se pesan 30 gr. de NaCl grado reactivo y 970 ml de agua destilada.

2. Cuando el H_2S_{gas} se disolvió en la solución de NaCl-3% se determinó la concentración en unidades de "partes por millón, ppm" empleando el:

Método Iodométrico API – "RECOMMENDED PRACTICE FOR ANALYSIS OF OIL-FIELD WATERS", 2 ed. November 1968, pg 30.

III.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental se efectuó en condiciones de flujo turbulento controlado, el cual fue realizado en el laboratorio:

Para una celda de vidrio la cual contiene a la solución de NaCl - 3% donde se burbujeo H_2S_{gas} durante una hora.^{II} En este tiempo se monitoreo el pH, oxígeno disuelto y la concentración de H_2S_{gas} disuelto en la solución. Después la muestra de acero cilíndrica se monto sobre el ECR para ser sumergido dentro de la solución, para provocar el flujo turbulento controlado.

Para provocar el flujo turbulento en este experimento, las velocidades de rotación que se emplearon fueron en un rango de 0 a 9000 revoluciones por minuto (r.p.m.), evaluándose cada 1000 rpm. (véase tabla 5).

Electrodo de Cilindro Rotatorio. (E.C.R.)	Velocidades de rotación empleadas en orden ascendente con incrementos de 1000 en 1000 para obtener un flujo turbulento en condiciones controladas en el laboratorio.									
	Revoluciones Por Minuto									
	000	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
	➔					➔				

Tabla 5. Muestra las velocidades de rotación que se emplearan en el experimento de la cinética catódica utilizando en electrodo de cilindro.

^{II} Es importante comentar que se siguió burbujeando H_2S_{gas} a la solución de NaCl - 3% durante todo el tiempo que tardó el experimento.

En toda la etapa experimental se utilizaron dos diferentes concentraciones de H_2S_{gas} , (véase tabla 3). En este sentido pues, la investigación esta planteada en dos "Etapas Experimentales".^{III}

Etapa del Experimento	Concentración de H_2S	Condición
1	10 % mol + 90% N_2	Burbujeo continuo de H_2S_{gas} durante todo el experimento a la solución de NaCl - 3%.
2	99.5 % mol	Burbujeo continuo de H_2S_{gas} durante todo el experimento a la solución de NaCl - 3%.

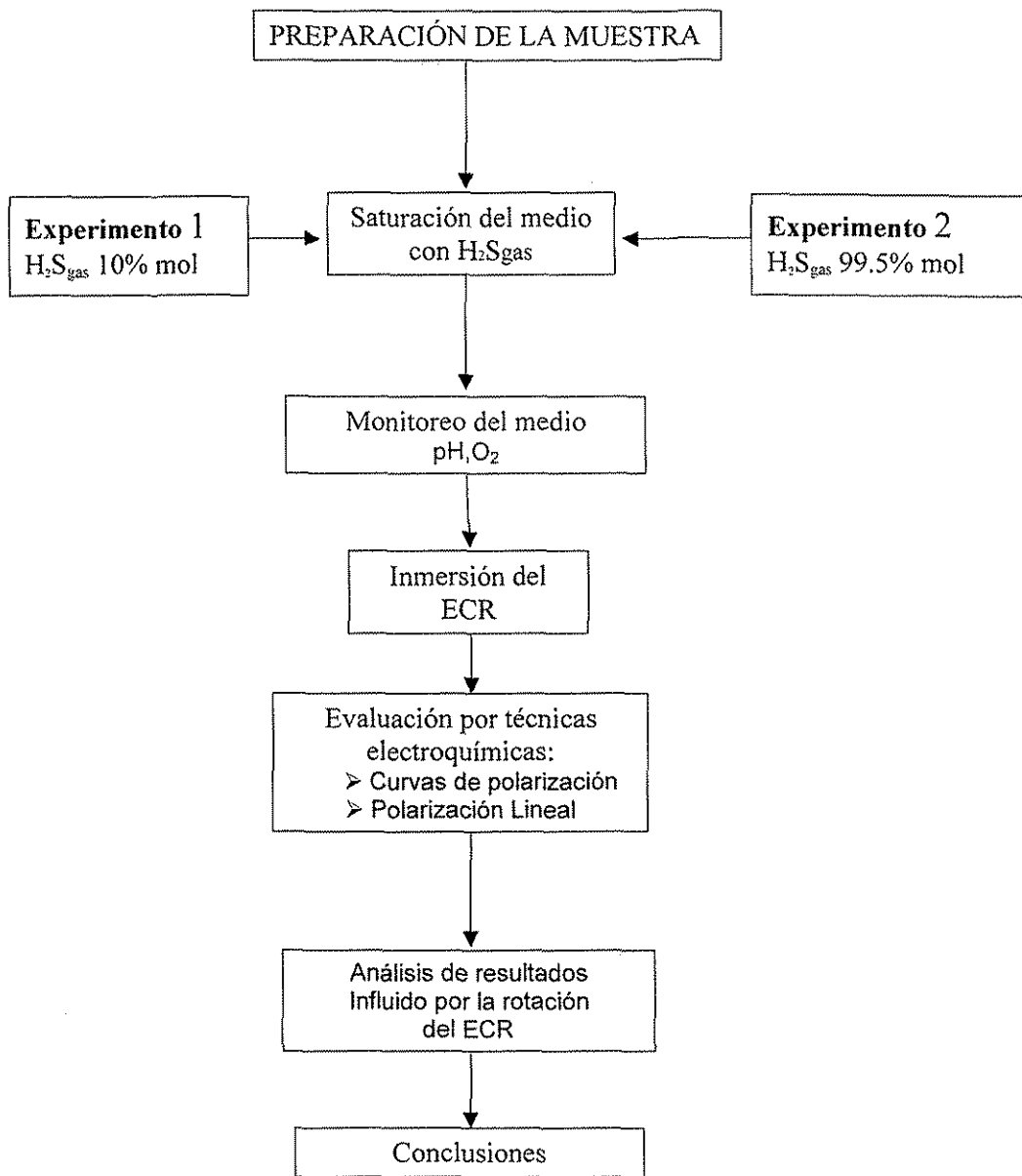
Tabla 3 Muestra un resumen de las etapas experimentales llevadas a cabo durante esta investigación utilizando el ECR en condiciones de flujo turbulento controlado, en una solución al 3% NaCl que contiene H_2S disuelto.

Para caracterizar los mecanismos de corrosión se pueden emplear diversas técnicas electroquímicas: Para esta investigación solo se utilizaran dos técnicas electroquímicas para monitorear los efectos de corrosión: 1) Curvas de Polarización (CP) y 2) Resistencia a la polarización (R_p).

En la tabla 4 se muestra el procedimiento experimental que se desarrollo para el estudio cinético catódico utilizando el E.C.R.

^{III} La investigación tiene como objetivo entender los mecanismos de corrosión en un proceso de flujo turbulento controlado. En este proceso el electrodo metálico de acero, ECR, debe estar en contacto con una solución de NaCl al 3% que contiene H_2S disuelto como medio agresivo.

Tabla 4. Estrategia que se siguió para el estudio cinético catódico en condiciones de flujo turbulento controlado utilizando el ECR.



III.4.1 Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización catódica.

El procedimiento experimental que se siguió para la obtención de las curvas de polarización catódica en condiciones de flujo turbulento controlado, apoyado en el método potenciodinámico^{IV} a presión y temperatura ambiente de la ciudad de México, Distrito Federal, fue el siguiente:

- 1.- Se monitoreo y registro el H_2S_{gas} disuelto en la solución (concentración en ppm), pH y oxígeno disuelto, antes de iniciar el experimento.
- 2.- Posteriormente se monto la muestra de acero cilíndrica limpia en el ECR, se midió la continuidad eléctrica con un volt-metro entre la muestra cilíndrica y la terminal del electrodo (véase figura 20). A continuación se siguió con el procedimiento del experimento visto en la sección III.4
- 3.- Se monitoreo y se registro el Potencial de Corrosión (E_{CORR}) de 0 a 9000 rpm.
- 4.- Se aplico un sobrepotencial (en sentido anódico catódico) de -0.6 V.
- 5.- El barrido se realizó a 1mV/seg.
- 6.- El potencial de la muestra y el flujo de corriente se registraron continuamente.
- 7.- Una vez concluido el experimento, la solución al 3% de NaCl + H_2S se neutralizo con NaOH, y puesta en un contenedor de residuos peligrosos para su desecho.

^{IV} Imponiendo a voluntad el potencial; este potencial se mantiene constante con el tiempo (técnicas potencioestáticas), o bien se hace variar con el tiempo, de acuerdo con un programa prefijado (técnicas potenciodinámicas). En ambos casos la variable que se mide como reacción del sistema es la intensidad de corriente que circula.

8.- Los resultados obtenidos se analizaron con el software "CorrView" para las diferentes velocidades de rotación. El software fue alimentado con datos como la densidad de Fe = 7.87 g/cm^3 , Peso equivalente = 27.9 g/eq , Área $\text{cm}^2 = 2.978$, para los cálculos correspondientes.

Este procedimiento se repitió hasta obtener un conjunto de curvas de polarización, para las dos diferentes concentraciones de $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$, al 10 y 99.5 % mol.

III.4.2 Procedimiento para la obtención de las mediciones por polarización lineal, R_p .

Esta sección muestra los procedimientos con que se obtuvieron las mediciones por polarización lineal, en condiciones de flujo turbulento controlado, a presión y temperatura ambiente de la ciudad de México, Distrito Federal, siendo los siguientes:

De acuerdo a los pasos 1, 2 y 3 del procedimiento de la sección III.4.1 que ya se vio anteriormente, se siguieron los siguientes factores:

- 1 El potencial de corrosión (E_{CORR}) de la muestra se registro por 30 seg., para cada revolución.
- 2 El barrido del potencial fue en sentido catódico aplicando -0.015 V y en sentido anódico 0.015 V.
- 3 Concluido el experimento, la solución al 3% de NaCl + H_2S se neutralizo con NaOH, y puesto en un contenedor de residuos peligrosos para su desecho.
- 4 Los resultados obtenidos se analizaron con el software "CorrView" para las diferentes velocidades de rotación. El software fue alimentado con datos como la densidad de Fe = 7.87 g/cm³, Peso equivalente = 27.9 g/eq, Área cm² = 2.978 , para los cálculos correspondientes.

Este procedimiento se repitió hasta obtener un conjunto de mediciones por polarización lineal, para las dos diferentes concentraciones de H_2S_{gas} , al 10 y al 99.5% mol. Es importante comentar que esta técnica electroquímica tiene por objeto relacionar las velocidades de corrosión en una superficie limpia de acero con el ECR.

C A P Í T U L O

I V

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados y comentarios en este capítulo son guiados por la estrategia que se presentó en la tabla 4 para el estudio cinético catódico realizado bajo condiciones de flujo turbulento controlado. Recuérdese que para realizar estos experimentos se utilizaron dos diferentes concentraciones de H_2S_{gas} al 10 y 99.5 % mol (véase tabla 3).

Se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas como: Curvas de Polarización y Resistencia a la Polarización Lineal, las cuales permiten obtener información sobre el mecanismo de corrosión del sistema estudiado, NaCl - 3% + H_2S_{gas} . Los datos obtenidos son una primera aportación al estudio cinético catódico en condiciones de flujo turbulento controlado.

El objetivo de este estudio fue llegar a mostrar el efecto que tiene la hidrodinámica sobre la cinética catódica bajo condiciones de flujo turbulento controlado, analizando el mecanismo de reacción y el transporte de masa por convección-difusión frente a los fenómenos de corrosión que tienen lugar sobre la superficie del metal para cada velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio.

IV.1 Solución al 3% en peso de NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H_2S_{gas} + 90 % mol de N_2 .

En esta sección se muestran los resultados del comportamiento de la solución de NaCl al 3% al burbujear el H_2S_{gas} -10% mol, para un litro de solución (véase tabla 4. "Experimento 1"). Las variables físico-químicas a medir fueron pH vs Tiempo, pH vs concentración y Oxígeno disuelto (O_{2-Dis}) vs tiempo.

IV.1 Discusión

En la Figura 28, gráfico correspondiente a la variación del pH vs tiempo, se muestra como se va saturando la solución de NaCl cuando se burbujea H_2S_{gas} - 10% mol. Se observa que el pH inicial es de 6.2; a medida que el tiempo transcurre, el H_2S_{gas} se disuelve en la solución. El pH es determinado cada 2 minutos. Después de ocho minutos el valor de pH registrado es de 4.7, alcanzándose la máxima saturación para un litro de solución.

La Figura 29 muestra la variación de pH en función de la concentración de H_2S disuelto que se mide en unidades partes por millón (ppm), donde la concentración máxima es de 238 ppm cuando se registró un valor de pH 4.67.

Es importante considerar la concentración de "oxígeno disuelto, O_2 "^{VI} presente en la solución. La Figura 30 presenta el gráfico de O_2 (mg/l) vs. tiempo (min.). Inicialmente, la cantidad de O_2 registrado tiene un valor de 5.9 mg/l, después se burbujeo el H_2S_{gas} alcanzando una concentración de 0.5 mg/l de O_2 . La cantidad de O_2 presente en la solución se monitoreo cada 15 minutos completando un total de 180 minutos y durante el tiempo que se burbujeo el H_2S_{gas} -10%.

^{VI} La concentración de oxígeno disuelto tiene unidades de miligramo por litro (mg/l).

Es importante mencionar que todas las lecturas de los parámetros físicos - químicos mencionados anteriormente, se hicieron directamente de la celda de vidrio, sin dejar de burbujear $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ -10% y sin introducir el ECR.

El equipo utilizado para medir la cantidad de O_2 está descrito en el capítulo III sección III.3.

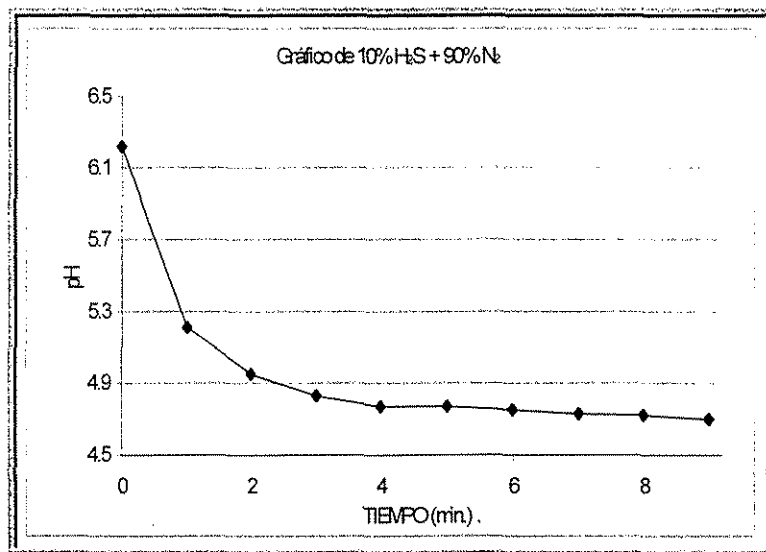


Figura 28, Variación del pH vs tiempo al burbujear la mezcla de gases 10 % H_2S + 90% N_2 en una solución acuosa al 3% de NaCl . 20 °C, 0.7 bar (P_{atm} , D.F.).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

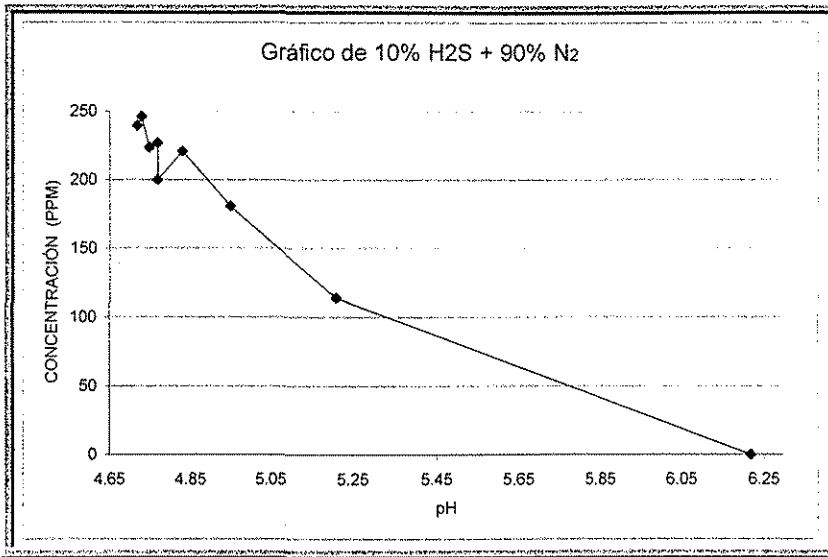
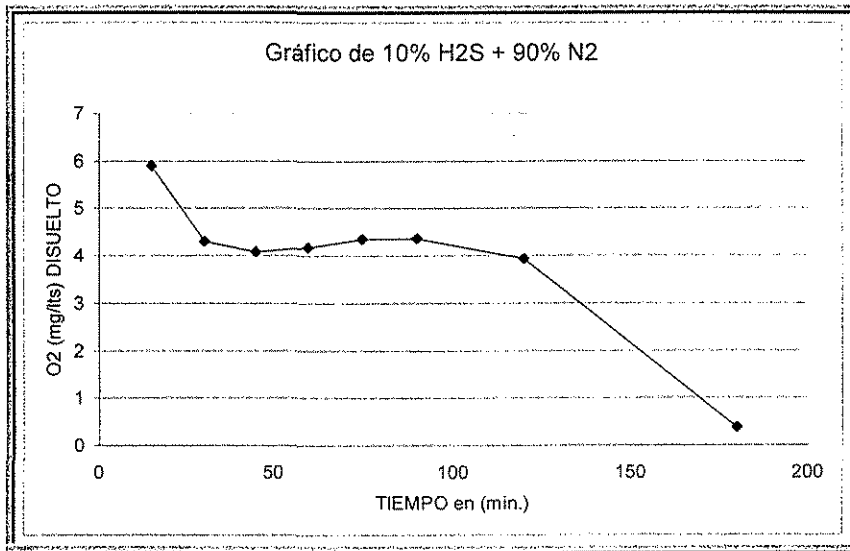


Figura 29, Variación de concentración vs pH al burbujear la mezcla de gases 10 % H₂S + 90% N₂ en una solución acuosa al 3% de NaCl. 20 °C, 0.7 bar (P_{atm},D.F.)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 30, Variación de O₂ disuelto vs tiempo al burbujear la mezcla de gases 10 % H₂S + 90% N₂ en una solución acuosa al 3% de NaCl. 20 °C. 0.7 bar (P_{atm},D.F.).

IV.2 Solución al 3% en peso de NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración 99.5% mol de H₂S.

En esta sección se muestran los resultados de como se comporta la solución de NaCl al burbujear el H₂S_{gas} - 99.5% mol, para un litro de solución (véase la tabla 4. Experimento 2). Las variables fisico-químicas a medir fueron pH vs tiempo y concentración de H₂S disuelto vs pH.

IV.2.1 Discusión

La Figura 31 presenta la relación tiempo vs pH para una solución de NaCl cuando se burbujear H₂S_{gas}- 99.5% mol. Inicialmente se midió el pH, registrando un valor de 6.2, después se burbujear el H₂S_{gas}- 99.5%. La solución alcanzó una saturación máxima a un pH de 4.0 a los 6 minutos de burbujear el H₂S.

Otra variable que se tomó en cuenta fue medir el pH en función de la concentración de H₂S_{gas} (véase Figura 32) disuelto en la solución, alcanzando una concentración máxima de 2,125 ppm cuando se registró un valor de pH 4.0, en promedio.

Cabe mencionar que los parámetro fisico-químicos mencionados fueron tomados directamente de la celda de vidrio, sin dejar de burbujear el H₂S_{gas} -99.5% y sin introducir el ECR.

En el capítulo III sección III.3, se mostraron las técnicas utilizadas para medir la concentración (ppm) y el pH.

Es importante comentar que en este experimento no se pudo medir la concentración de oxígeno disuelto (mg/l) [O₂], por el siguiente motivo: la alta concentración de H₂S_{gas} - 99.5% disuelto en la solución ocasionó que el equipo para medir el oxígeno^{VII} (oxímetro ó medidor de oxígeno), registro lecturas erróneas, a pesar que se calibró de acuerdo a las instrucciones de operación del equipo, no se tuvo éxito para cuantificar el oxígeno disuelto.

^{VII} El oxígeno disuelto en la solución de NaCl - 3%, se monitoreo con un oxímetro marca YSI modelo 58.

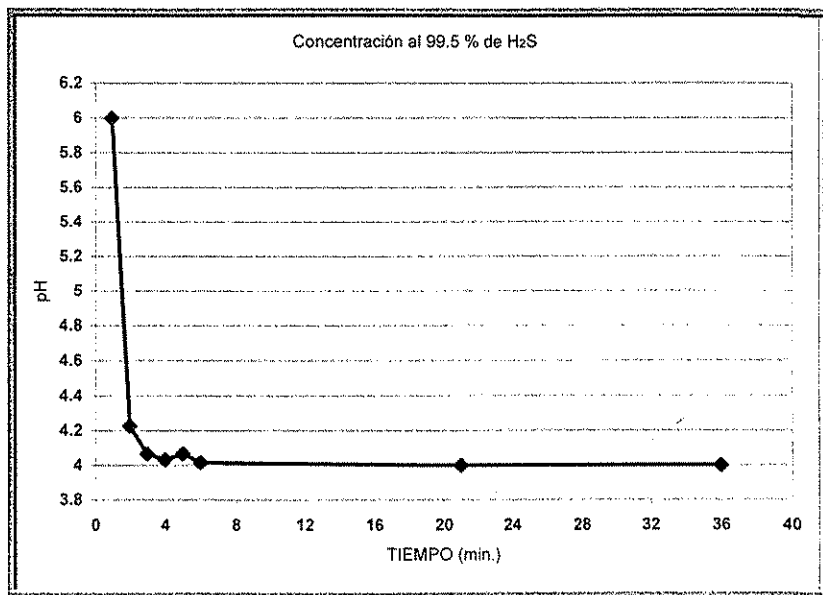


Figura 31, Variación del pH vs tiempo al burbujear un gas de concentración 99.5% H₂S en una solución acuosa al 3% de NaCl. 20 °C, 0.7 bar (P_{atm}, D.F.)

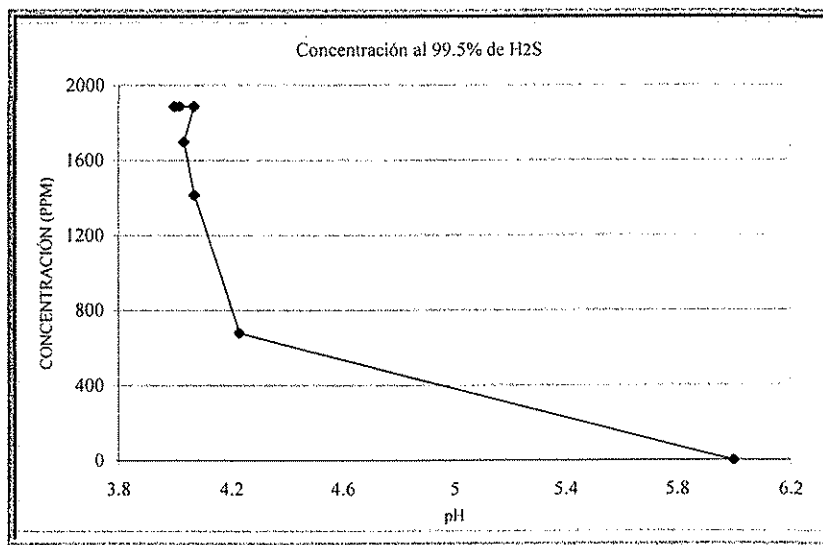


Figura 32, Variación del pH vs concentración al burbujear un gas de concentración 99.5% H₂S en una solución acuosa al 3% de NaCl. 20 °C, 0.7 bar (P_{atm}, D.F.)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

IV.3 Obtención de las Curvas de Polarización Catódica utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% de NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂.

En esta sección se muestran los resultados de las Curvas de Polarización Catódica en condiciones de flujo turbulento controlado, donde las variables que se obtuvieron fueron; potencial de corrosión y las curvas de polarización potenciodinámicas para cada velocidad de rotación en el ECR, de acuerdo a lo planteado en el capítulo III sección III.4 seguido de las apartados III.4.1.

Es importante recordar que los experimentos electroquímicos en condiciones de flujo turbulento controlado se iniciaron en el momento que se sumerge el ECR a la solución de NaCl-3% + H₂S_{gas}, , esto con el fin de trabajar con una superficie limpia de la muestra cilíndrica de acero, y no permitir que se forme una película pasivante (FeS). Además de que el H₂S se burbujeó durante el tiempo que duró el proceso experimental.

El propósito de estas pruebas es mostrar el efecto hidrodinámico en condiciones turbulentas controladas sobre la cinética catódica de las dos reacciones de reducción en coexistencia: reducción del oxígeno y el desprendimiento de hidrógeno.

IV.3.1 Discusión.

En la Figura 33 se muestra como varía el E_{corr} (V) vs tiempo (seg.) para diferentes velocidades de rotación en un intervalo de 000 a 9000 rpm, en un tiempo de 500 segundos en el que transcurren los experimentos, a un pH de saturación promedio de 4.6 (véase Figura 28). Es importante comentar que a medida que se incrementa la velocidad de rotación del ECR, con incrementos constantes de 1000 rpm, el E_{corr} adquirió valores menos negativos, véase Tabla 5. Además de que el sistema electroquímico se estabiliza para todas las velocidades de rotación en un tiempo aproximado de 200 seg.

Las curvas de polarización $I(A/m^2)$ vs $E(V)$ se realizaron en sentido catódico. Las Figuras 34 y 35 son dos experimentos independientes obtenidos en el ECR en condiciones turbulentas controladas, para diferentes velocidades de rotación de 000 a 9000, con incrementos de 1000 rpm.

Velocidades de rotación del E.C.R. R.P.M	E_{corr} al momento de sumergir el E.C.R. Volts (ECS)
000	-0.72936
2000	-0.70917
4000	-0.70051
5000	-0.69658
7000	-0.67528
8000	-0.65429
9000	-0.64913

Tabla 5. Velocidades de rotación correspondiente a cada E_{corr} al momento de sumergir el ECR, en una solución de NaCl al 3% + H_2S al 10%.

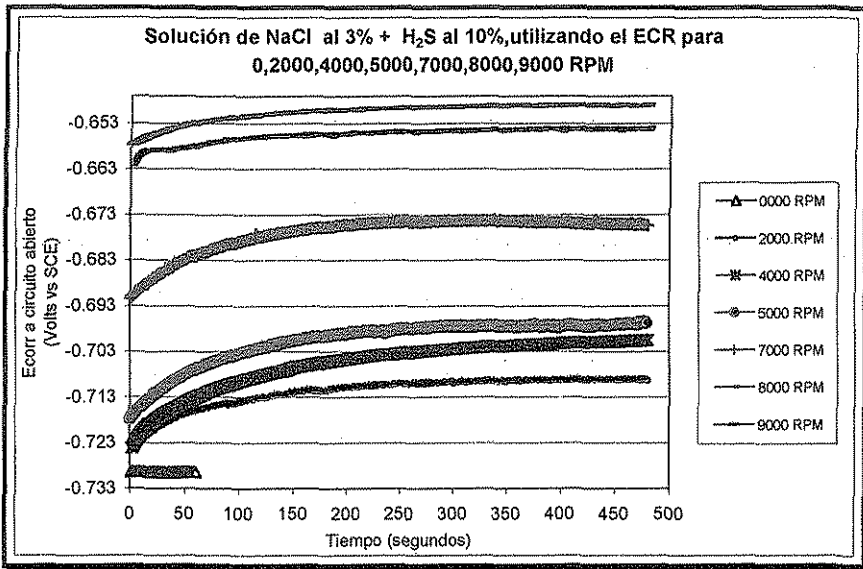


Figura 33 Curvas de potencial de un acero al carbón 1010 en una solución al 3% de NaCl + H_2S 10 % mol, en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR), velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm, pH de saturación, 25 °C, presión atmosférica.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En términos generales, las Figuras 34 y 35, corresponden a lo que se ha denominado experimento "A" (exp. "A") y experimento "B" (exp. "B") respectivamente. Se aprecia claramente como es que se define la densidad de corriente límite catódica (i_{lim}), y donde se observa claramente como la región de la i_{lim} está afectada por la velocidad de rotación del ECR, es decir, la i_{lim} aumenta para cada velocidad de rotación desde 0 a 9000, afectando la cinética catódica del proceso de corrosión del acero en el medio que contiene H_2S -10 % disuelto.

Cabe recordar que las curvas de polarización se comenzaron a medir al momento en que se sumergió el ECR, y que por lo tanto, nunca se dejó que alcanzan un estado estacionario, según lo que muestra la Figura 33, ya que era imprescindible trabajar experimentalmente con muestras con superficie limpia, es decir, antes de que se formara la película pasivante.

La Figura 36 muestra los resultados de los E_{corr} para los dos experimentos independientes, Figura 34 (EXPERIMENTO "A") y 35 (EXPERIMENTO "B"). El E_{corr} es el que se registró al momento de sumergir el electrodo en el instante de iniciar la rotación. Aquí se observó que los E_{corr} de los dos experimentos tienden a valores positivos a medida que se incrementa la velocidad de rotación del electrodo.

En esta misma Figura 36, se hace notar una diferencia de valores E_{corr} entre los dos experimentos "A y B" dado que son las mismas condiciones en velocidad periférica. Esta diferencia de valores E_{corr} pudiera ser debido a que no se dejó alcanzar un potencial estacionario en el sistema electroquímico, de acuerdo a lo que muestra la Figura 33, recordando que los experimentos electroquímicos se comenzaron a realizar al momento de sumergir el ECR en la solución, con el fin de tener superficies libres de película pasivantes.

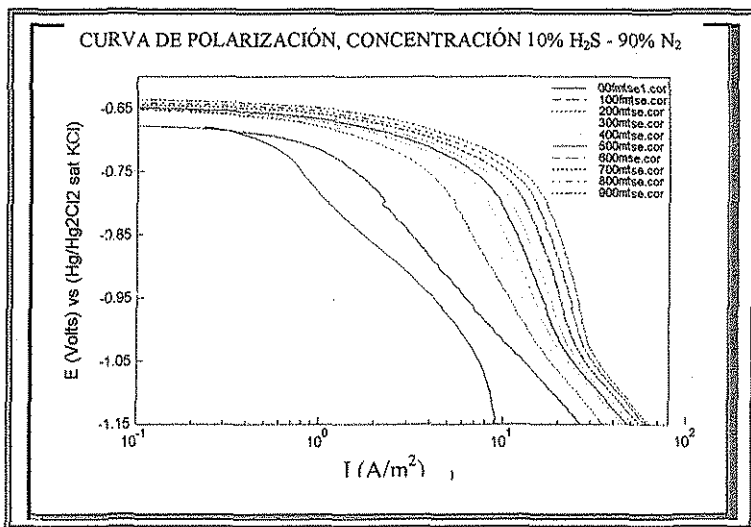


Figura 34. Experimento A. Curvas de Polarización Catódica en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, en una solución al 3% de NaCl + 10% mol de H₂S + 90 % de N₂ utilizando el electrodo de cilindro rotatorio, pH de saturación, 25°C, presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

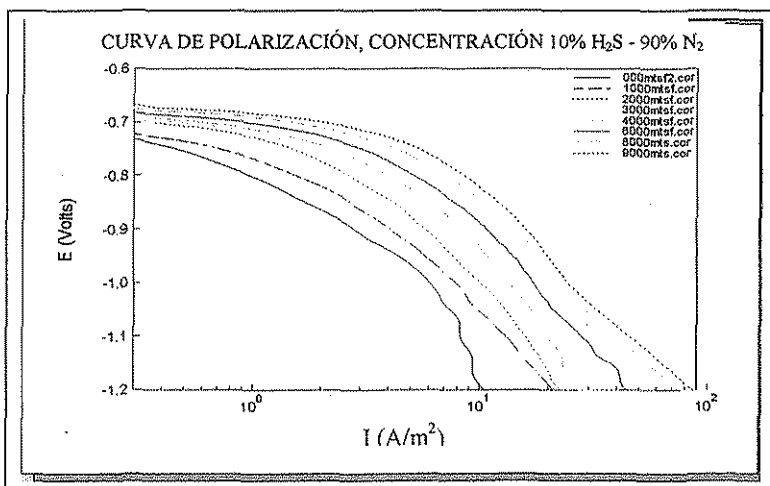


Figura 35. Experimento B. Curvas de Polarización Catódica en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, en una solución al 3% de NaCl + 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂ utilizando el electrodo de cilindro rotatorio, pH de saturación, 25 °C, presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

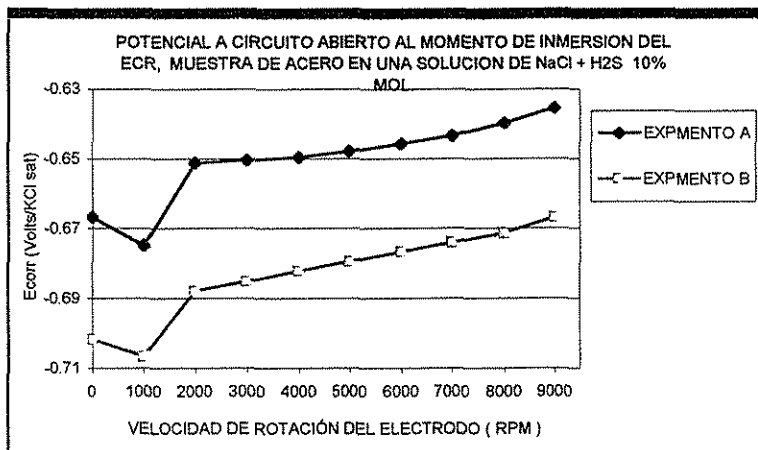


Figura 36. Curvas de E_{corr} para dos experimentos independientes A y B en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, en una solución al 3% de NaCl + H₂S 10 % mol, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

Siendo los resultados mostrados en las Figuras 34 y 35 los correspondientes a dos experimentos independientes, la influencia de la velocidad de rotación puede apreciarse de mejor manera si se toman los valores i_{lim} a un mismo potencial, mostrando cual es el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la cinética catódica de las dos reacciones de reducción de oxígeno y de desprendimiento de hidrógeno.

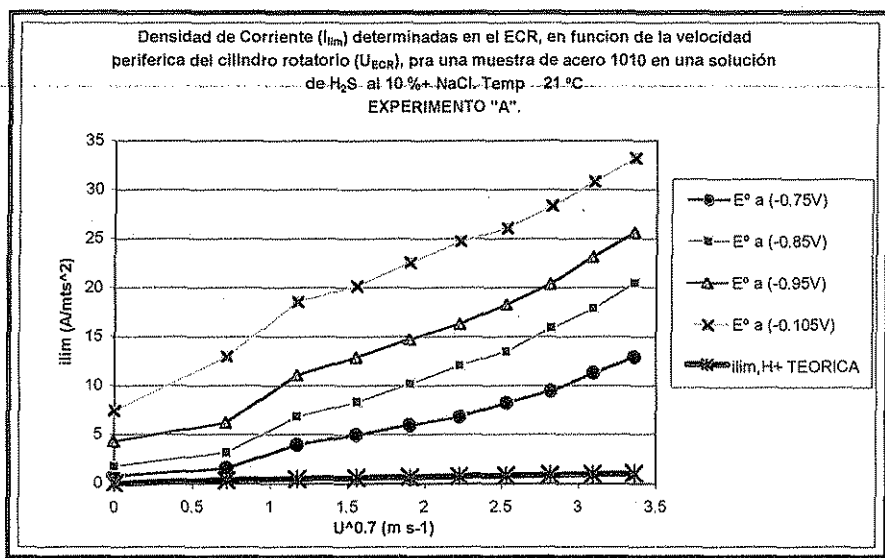
Así, de la Figura 34 se genera la Figura 37 y la Figura 35 genera la Figura 43, para diferentes potenciales a -0.75 , -0.85 , -0.95 y -1.05 V, en función de las diferentes velocidades de rotación.

La Figura 37 muestra la variación de la i_{lim} a medida que se incrementa la velocidad de rotación del electrodo. La influencia de la velocidad de rotación puede apreciarse de mejor manera si se toman los valores de densidad de corriente catódica a cada velocidad de rotación, a un valor de potencial constante. Los diferentes valores de potencial fueron a -0.75 , -0.85 , -0.95 y -1.05 V, en función de la velocidad del electrodo, U_{ECR} . El cálculo de U_{ECR} se realizó de acuerdo con la ecuación 60.

En esta misma Figura se muestra claramente como la i_{lim} catódica medida aumenta a medida que se incrementa la velocidad de rotación del electrodo y como podría ser afectada la difusión del H^+ . Este resultado proporciona un claro indicio de que el proceso general de corrosión puede ser afectado por la velocidad de flujo del electrólito.

Para corroborar el hecho que la i_{lim} es afectada por la difusión del protón H^+ , Figura 37, se calcula la i_{lim} TEÓRICA (i_{lim, H^+} TEÓRICA), línea negra incrustada con asteriscos rojos, donde se ve claramente que no se ajusta a ningún valor experimental de potencial, debido a que el proceso de difusión del protón es de muy pequeña magnitud, como se muestra en la Figura 38.

Para el cálculo de la i_{lim, H^+} TEÓRICA para la difusión del protón se parte de la ecuación 57. En el apéndice I se describen los parámetros que se emplearon para su cálculo.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 37. Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 Volts en función de la velocidad de rotación periférica del electrodo, donde se compara la i_{lim, H^+} TEÓRICA con los valores experimentales a diferentes potenciales.

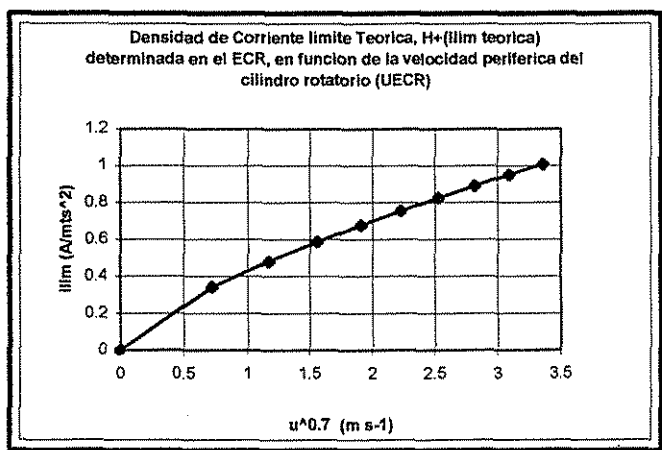


Figura 38. Densidad de corriente límite teórica para la difusión del H⁺ en función de la velocidad periférica del ECR (U_{ECR}), en una solución de H₂S al 10 % + NaCl al 3% en peso, Temp. 21 °C.

Además, se consideró como afecta el oxígeno presente en la solución a la i_{lim} experimental. Teóricamente se calculó la i_{lim} del oxígeno (i_{lim, O_2} TEÓRICA), para ver cual es el efecto de la difusión del oxígeno desde la solución a la superficie metálica, para cada velocidad de rotación del ECR. Este cálculo se realizó de acuerdo a los parámetros que se presentan en el apéndice II.

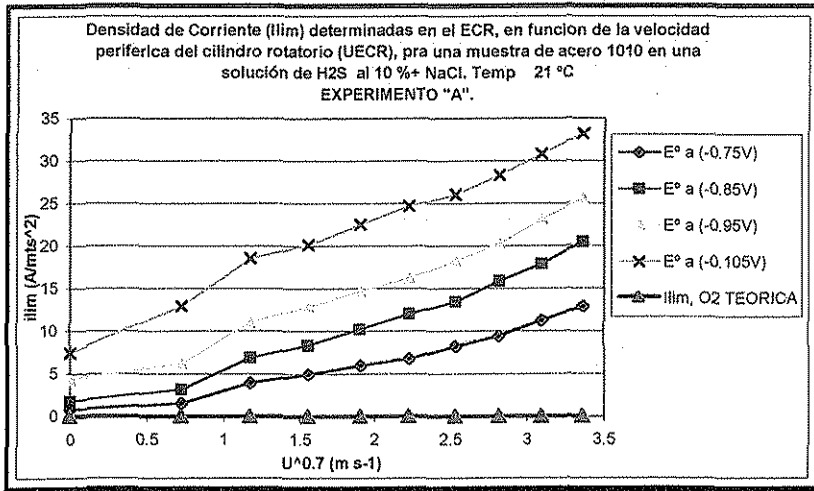
La Figura 39 muestra la i_{lim, O_2} TEÓRICA, la cual se compara con los valores experimentales obtenidos para los diferentes potenciales -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V, en función de la velocidad de rotación del electrodo. Como se puede observar, la i_{lim, O_2} TEÓRICA, línea negra incrustada con triángulos azules, no se ajusta a ningún valor experimental de i_{lim} estudiado.

Se puede comentar de la Figura 39 que las diferentes i_{lim} experimentales no parecen corresponder con la i_{lim, O_2} TEÓRICA, tal como se muestra en la Figura 40.

Para calcular la i_{lim, O_2} TEÓRICA se parte de la ecuación 57. El cálculo de U_{ECR} se realizó de acuerdo con la ecuación 60.

En el gráfico de la Figura 41 se comparan las i_{lim} experimentales en conjunto con $i_{lim, O_2} + i_{lim, H^+}$ teóricas, línea negra incrustada con asteriscos rojos; se puede observar que los valores teóricos son menores a los experimentales. Esto pudiera ser debido a la contribución de una reacción no dependiente de la difusión, pudiendo lo anterior explicar la no clara definición de una i_{lim} . Cabe señalar que un comportamiento lineal como el obtenido es característico de una reacción de transferencia de carga.

En la Figura 42 se muestra únicamente la comparación de la $i_{lim, O_2} + i_{lim, H^+}$ teóricas en función de la velocidad del ECR. Las condiciones del cálculo fueron para una solución de NaCl al 3% + H₂S al 10% y una temperatura de 21°C.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 39. Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 Volts en función de U_{ECR} , donde se compara la i_{lim, O_2} TEÓRICA con los valores experimentales a diferentes potenciales.

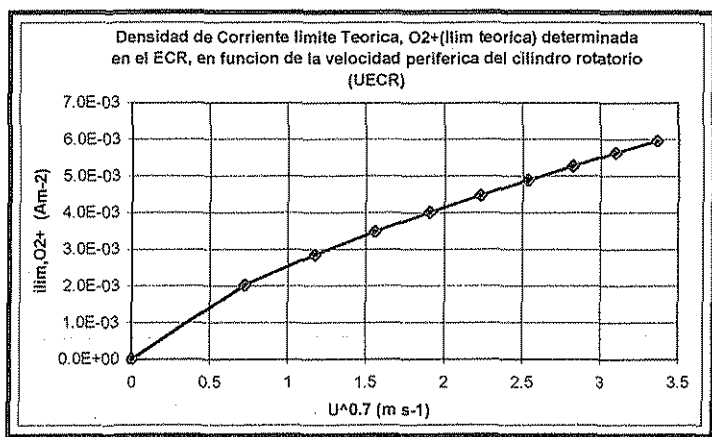


Figura 40. Densidad de corriente límite teórica para la difusión del oxígeno en función de la velocidad periférica del ECR (U_{ECR}), en una solución de H₂S al 10 % + NaCl al 3% en peso, Temp. 21 °C.

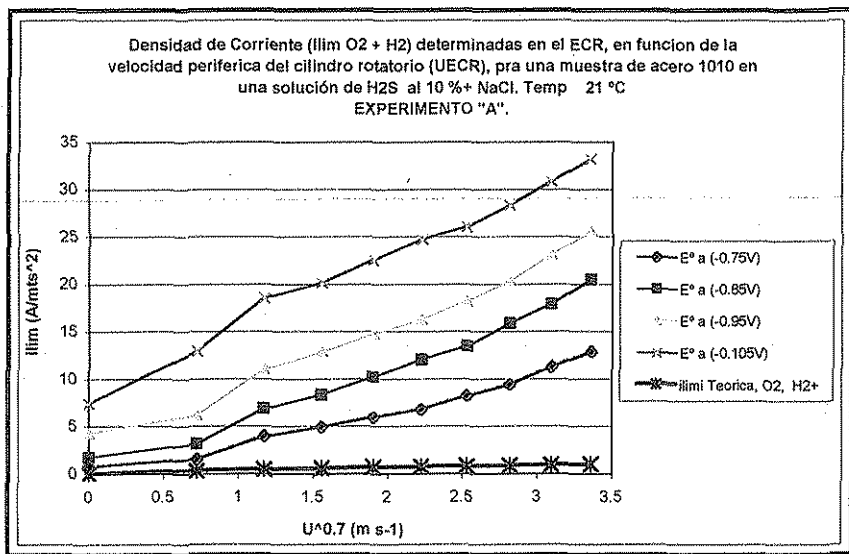


Figura 41. Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V en función de la velocidad de rotación periférica del electrodo, donde se compara la i_{lim} O₂, H⁺ Teórica con los valores experimentales.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

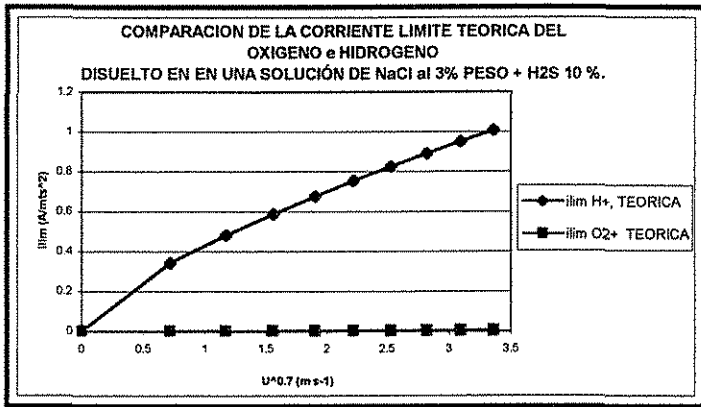


Figura 42. Comparación de la densidad de corriente límite catódica del Oxígeno y Hidrógeno TEORICA, en función de U_{ECR} , para una solución de NaCl al 3% + H₂S 10%, Temp. 21 °C.

Para corroborar los resultados experimentales obtenidos (experimento "A"), se realizó una segunda prueba (experimento "B"). Cabe mencionar que cotejando ambos resultados no existe una gran diferencia con lo que se muestra a continuación. Por tanto, sería redundante justificar lo ya mencionado, por lo que sólo se presentaran los resultados gráficos.

En la Figura 43 se muestra el resultado de la i_{lim} catódica experimental a la cual se ha superpuesto la corriente límite teórica calculada para el proceso de difusión del H⁺, línea negra incrustada con asteriscos rojos " i_{lim, H^+} TEORICA", para cada velocidad de rotación del ECR.

La Figura 44 presenta los valores de i_{lim} catódica experimental en comparación con la " $i_{lim, TEORICA, O_2}$ " para diferentes potenciales -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V.

En la Figura 45 se compara los valores de i_{lim} catódica experimental con la $i_{lim, O_2} + i_{lim, H^+}$ teóricas para diferentes potenciales -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V, en función de la velocidad del ECR.

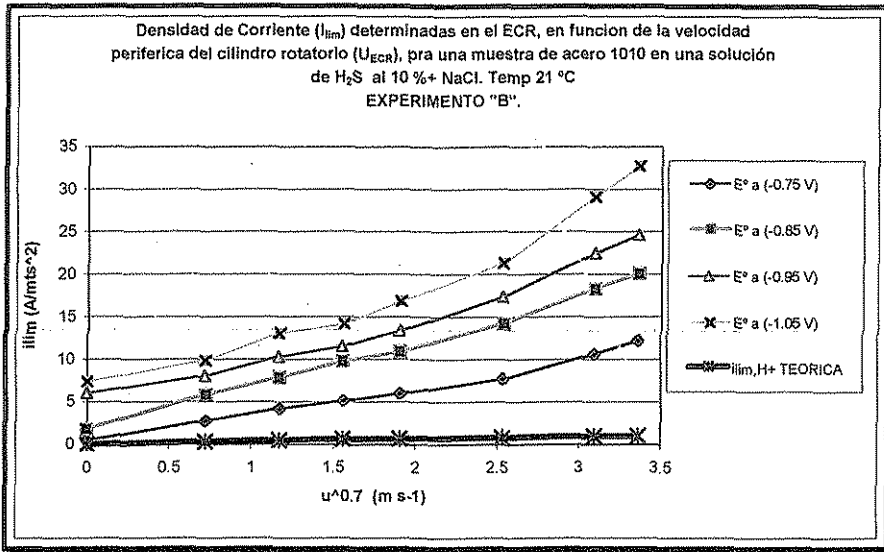


Figura 43. Experimento "B" Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V, en función U_{ECR} , donde se compara la i_{lim} experimental con la la $i_{lim} H^+$ TEÓRICA.

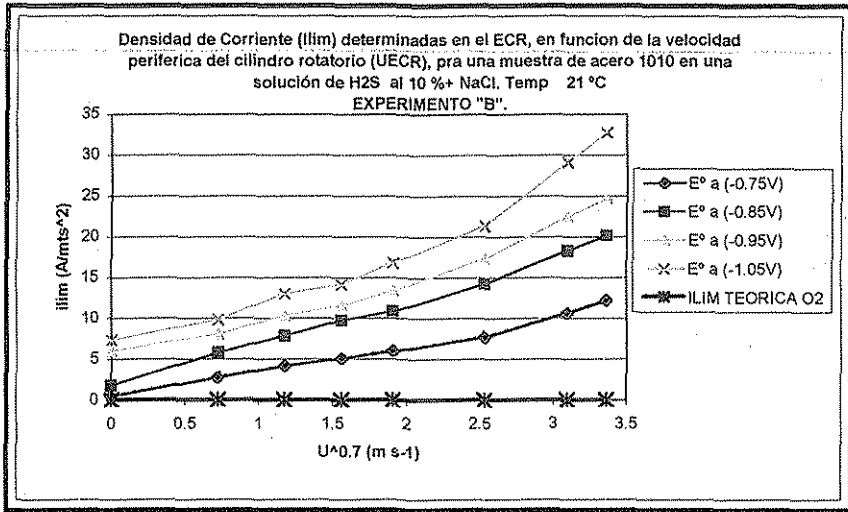


Figura 44. Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V en función de U_{ECR} , donde se compara la i_{lim} TEÓRICA O_2 con los valores experimentales a diferentes potenciales.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

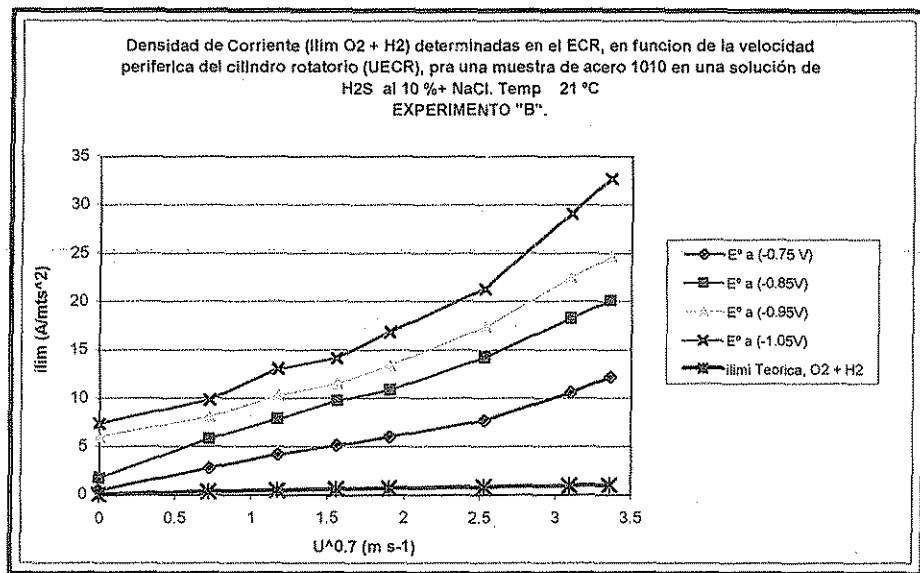


Figura 45. Experimento "B", Valores de densidad de corriente límite catódica a un valor de -0.75, -0.85, -0.95 y -1.05 V en función de la velocidad de rotación periférica del electrodo, donde se compara la $i_{lim} O_2, H_2$ Teórica con los valores experimentales.

En términos generales se puede observar que la corriente límite está influenciada posiblemente por un control mixto, de difusión - activación. Al respecto cabe señalar el trabajo de Anderko⁴⁵ el cual propone que cuando en una solución exista una determinada concentración de H_2S , la reacción catódica de reducción de esta especie puede estar controlada totalmente por activación y por tanto no estar limitada por la difusión del H_2S hacia la superficie.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.4 Obtención de las curvas de Polarización Catódica utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración 99.5% mol de H₂S.

Tomando como base los parámetros establecidos en la sección IV.3, que se refieren a la Obtención de las Curvas de Polarización Catódica, ahora se empleará el gas H₂S al 99.5% mol, el cual se burbujeó a la solución de NaCl para alcanzar un pH de saturación de 4.

Los experimentos se realizaron de acuerdo a lo planteado en la sección III.4.1 Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización catódica.

El principal objetivo de este trabajo experimental es mostrar el efecto hidrodinámico bajo condiciones turbulentas controladas sobre la cinética catódica, determinado la densidad de corriente límite catódica (I_{lim}) con el electrodo de cilindro rotatorio, ECR, para conocer el comportamiento de las dos reacciones de reducción que pueden formar parte del proceso de corrosión: reducción del oxígeno y el desprendimiento de hidrógeno.

IV.4.1 Discusión.

En la Figura 46, E_{corr} (V) vs tiempo (seg.) se muestran los resultados obtenidos al sumergir el ECR en una la solución NaCl + 99.5 % mol de H₂S para diferentes velocidades de rotación 1000, 3000, 5000, 7000, 9000 rpm, y en un tiempo de 1200 segundos en el que transcurren los experimentos. Es importante comentar que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de corrosión a circuito abierto, E_{corr} , se vuelve más positivo en todos los casos. Además, el E_{corr} no se alcanzó a estabilizar para las diferentes velocidades de rotación estudiadas.

La tabla 6 muestra un resumen de los E_{corr} al momento de sumergir el ECR para las distintas velocidades de rotación, donde se observa que a medida que la velocidad de rotación aumenta, el E_{corr} alcanza valores menos negativos.

Velocidades de rotación del E.C.R. R.P.M	E_{corr} al momento de sumergir el E.C.R. Volts (ECS)
1000	-0.717
3000	-0.709
5000	-0.707
7000	-0.705
9000	-0.696

Tabla 6. Velocidades de rotación correspondientes a cada E_{corr} al momento de sumergir el ECR e iniciado el experimento.

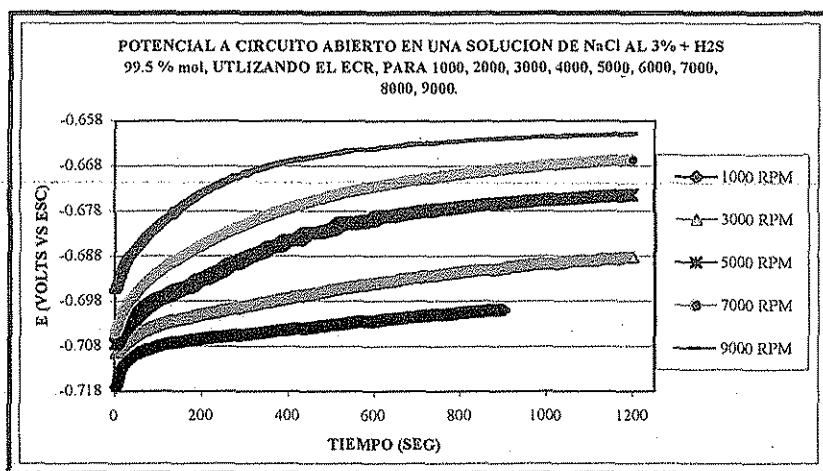


Figura 46 Curvas de potencial de un acero al carbón 1010 en una solución al 3% de NaCl + H₂S 99.5 % mol, en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR); pH de saturación, 25°C, presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las Figuras 47 identificada como Exp "A" y 48 identificada como Exp "B" son dos experimentos independientes, donde se muestran los resultados de las curvas de polarización en sentido catódico, que se obtuvieron cuando el ECR fue sumergido en una solución de NaCl burbujeando durante el tiempo que transcurre el experimento H₂S -99.5 % mol.

En la Figura 47, experimento "A", puede apreciarse que el experimento se realizó a las siguientes velocidades de rotación 000, 1000, 3000, 5000, 7000 y 9000 rpm, donde las corrientes límites catódica (i_{lim}) son afectadas claramente por la velocidad de rotación. En este experimento se puede apreciar que a medida que la velocidad de rotación aumenta, la i_{lim} catódica crece progresivamente, afectando la cinética catódica del proceso de corrosión.

La Figura 48, experimento "B", las velocidades de rotación fueron 000, 1000, 4000, 6000 y 9000. La gráfica muestra como la i_{lim} catódica también es afectada por la velocidad de rotación del ECR.

En los experimentos anteriores se muestra el efecto hidrodinámico sobre la cinética catódica de las dos posibles reacciones; reducción del oxígeno y desprendimiento de hidrógeno, obteniéndose información de que el proceso de corrosión está influenciado por la velocidad del flujo en estos medios que contienen H₂S.

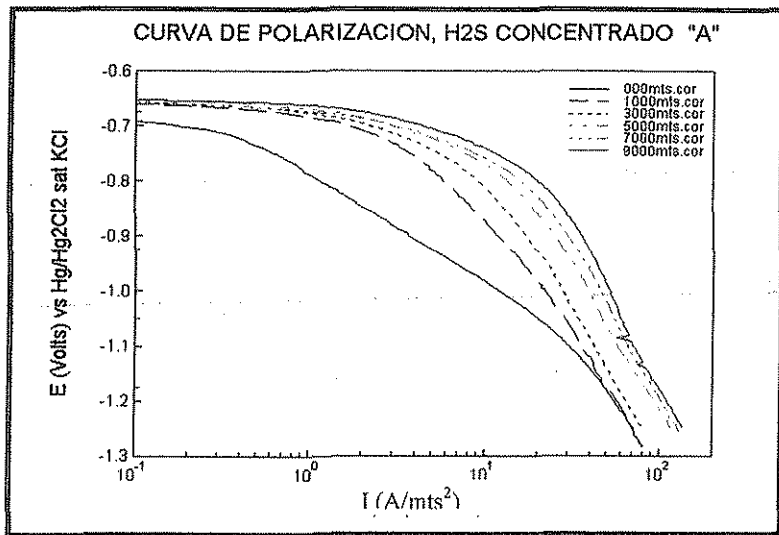


Figura 47. Experimento "A". Curvas de polarización catódica en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 3% NaCl + H₂S (99.5%), pH de saturación, 25 °C, presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

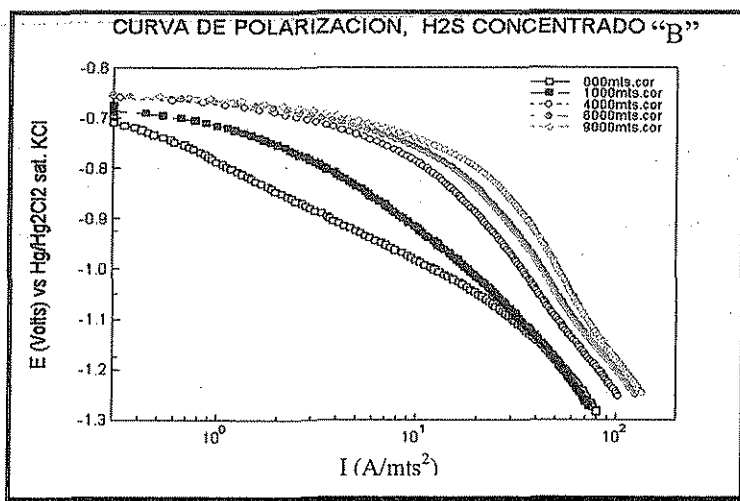


Figura 48. Experimento "B". Curvas de polarización catódica en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 3% NaCl + H₂S (99.5%), pH de saturación, 25 °C, presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La Figura 49 muestra el E_{corr} a circuito abierto para los dos experimentos independientes, Figuras 46 y 47, el cual se registró al momento de iniciar los experimentos. Estos resultados muestran una tendencia a potenciales menos negativos cuando se incrementa la velocidad de rotación en el ECR. Además, en ambos experimentos, para las velocidades en promedio de 5000 a 9000 rpm, el E_{corr} se hace independiente de la velocidad de rotación.

El desplazamiento de los valores de potencial que se observa entre cada experimento "A y B" puede ser debido a que en el sistema electroquímico no se dejó que se estabilizara el E_{corr} , véase Figura 46, ya que se quiso trabajar con una superficie limpia libre de películas pasivantes.

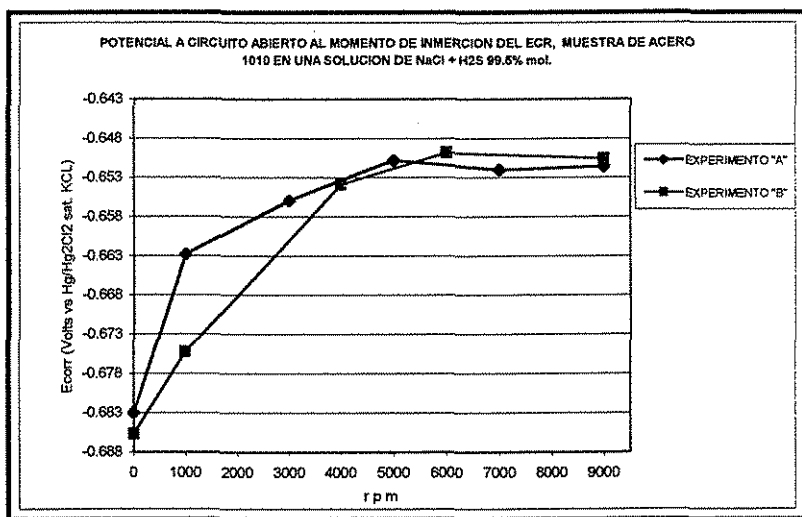


Figura 49. Curvas de E_{corr} para dos experimentos independientes A y B en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, en una solución al 3% de NaCl + H₂S 99.5 % mol, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm.

Los resultados anteriores dan un claro indicio de que el proceso general de corrosión puede ser afectado por la velocidad de flujo del electrolito.

La influencia de la velocidad de rotación sobre la corriente i_{limite} catódica puede apreciarse de mejor manera si se eligen valores de i_{limite} catódica correspondiente a diferentes valores de $E(V)$. Así pues, la Figura 47 generará la Figura 50 y la Figura 48 generará la Figura 51, que corresponden a dos experimentos independientes, realizados en las mismas condiciones de temperatura y presión de la ciudad de México.

La Figura 50 muestra como varía la i_{limite} catódica experimental, cuando se incrementa la velocidad de rotación a diferentes valores de potencial -0.75, -0.85, -0.95 y -0.105 V. Para corroborar el hecho que la i_{limite} es afectada por la difusión del protón H^+ se calculó la corriente límite teórica ($i_{\text{limite}, H^+ \text{ TEORICA}}$), línea negra incrustada con asteriscos rojos, y se comparó con las diferentes corrientes límites obtenidas, mostrando que $i_{\text{limite}, H^+ \text{ TEORICA}}$ es pequeña y no se ajusta a ningún valor experimental de potencial para cada velocidad de rotación.

Para corroborar el experimento mencionado anteriormente se realizó un segundo experimento, cuyos resultados se muestran en la Figura 51, no habiendo un cambio notorio en los resultados en comparación al experimento "A" estudiado con anterioridad.

La Figura 52 muestra la i_{limite} teórica catódica utilizando el ECR para diferentes velocidades de rotación, para una solución de NaCl al 3% + H_2S 99.5 % mol.

Para el calculo de la corriente límite teórica para la difusión del protón se parte de la ecuación 57 y la velocidad periférica del ECR, U_{ECR} , se calculó de acuerdo con la ecuación 60. En el apéndice III se describen los parámetros que se emplearon.

De manera general, se puede comentar de las Figuras 50 y 51, como la densidad de corriente catódica medida (i_{catodica}) aumenta a medida que se incrementa la velocidad de

rotación del electrodo. Se sugiere que la corriente límite podría estar influenciada por el proceso de difusión del H^+ y el de activación correspondiente a la reacción de reducción del H_2S_{aq} . Este resultado da un claro indicio de que el proceso general de corrosión puede ser afectado por la velocidad de flujo del electrolito.

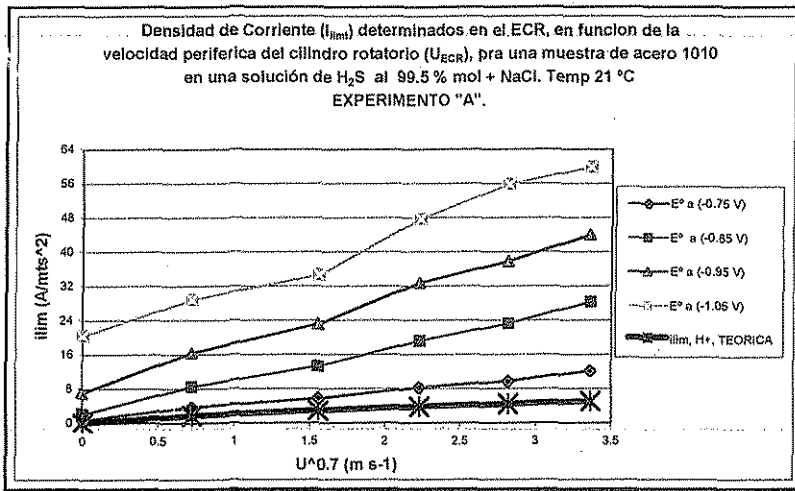


Figura 50. Valores de densidad de corriente catódica a un valor de -0.75, -0.85, y -0.105 V como función de la velocidad de rotación del electrodo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

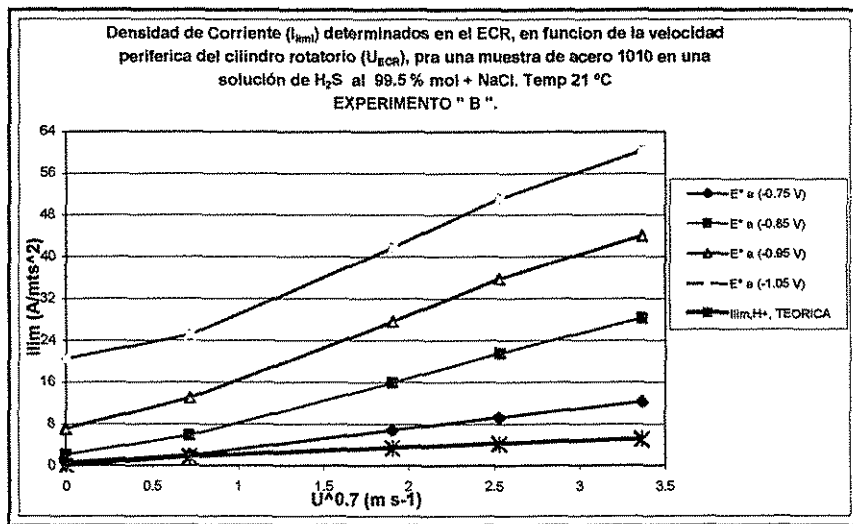


Figura 51. Valores de densidad de corriente catódica a un valor de -0.75, -0.85 y -1.05 V como función de la velocidad de rotación del electrodo.

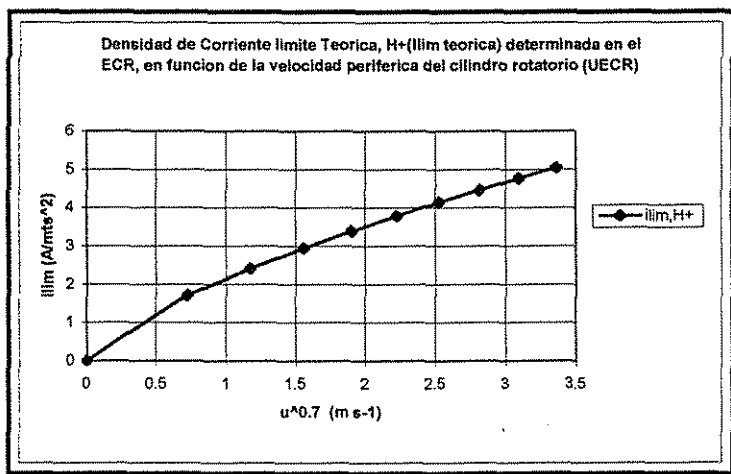


Figura 52. Densidad de corriente limite teórica para la difusión del hidrogeno en función de la velocidad periférica del ECR (U_{ECR}), en una solución de H_2S al 99.5 %mol + NaCl al 3% en peso, Temp. 21 °C.

Cabe mencionar que el oxígeno disuelto no se pudo cuantificar dentro de la solución cuando se burbujó el $H_2S_{\text{gas}} - 99.5$, debido a que el equipo registró lecturas erróneas, por lo que no se pudo calcular la i_{limite} teórica para el oxígeno y ver la influencia que puede tener sobre la i_{limite} experimental.

IV.5 Determinación de las Velocidades de Corrosión por Polarización Lineal, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% NaCl, a pH de saturación, con una mezcla de gases con la siguiente composición 10% mol de H₂S + 90 % mol de N₂.

En esta sección se muestran los resultados correspondientes a la velocidad de corrosión obtenidos por la técnica de polarización lineal. Los experimentos se realizaron de acuerdo a lo planteado en el capítulo III sección III.4 Procedimiento Experimental y III.4.2. Procedimiento para la obtención de mediciones por Resistencia a la Polarización Lineal.

Después de medir las variables físico-químicas de la solución, se dejó burbujear el H₂S_{gas} aproximadamente una hora para asegurar la saturación total. Inmediatamente se sumerge el Electro de Cilindro Rotatorio, ECR, esto con el fin de trabajar con una superficie limpia de la muestra cilíndrica de acero, y no permitir que se forme una película pasivante (FeS). Además de que el H₂S no se dejó de burbujear durante el proceso experimental.

El propósito de estas pruebas es mostrar la influencia del efecto hidrodinámico bajo condiciones turbulentas controladas en el proceso de difusión del protón (H⁺) y por tanto en la velocidad de corrosión.

IV.5.2 Discusión.

La Figura 53 muestra dos experimentos independientes señalados como EXPERIMENTO "A" y EXPERIMENTO "B" realizados en condiciones similares, donde se observa la variación del potencial de corrosión, E_{corr} , el cual presenta una tendencia hacia valores menos negativos para diferentes velocidades de rotación que van desde 0 a 9000 rpm, con incrementos de 1000 en 1000.

Los diferentes valores en los experimentos "A y B" en cuanto a la diferencia de E_{corr} obtenidos se deben a que no se dejó alcanzar el estado estacionario, ya que el experimento se inició al momento de sumergir el ECR con la finalidad de tener una superficie limpia de la muestra cilíndrica.

Para estos mismos experimentos "A y B", véase figura 54, se compara la variación de la "velocidad de corrosión"^{VIII}, V_{corr} para las diferentes velocidades de rotación en condiciones turbulentas controladas utilizando el ECR.

De forma general se puede notar que la velocidad de rotación, antes de 2000 rpm, afecta la corrosión del acero, pudiéndose presentar un proceso electroquímico de activación. Después, entre 3000 a 9000 rpm el sistema se vuelve independiente de la V_{corr} , donde puede empezar el proceso de difusión del H^+ .

^{VIII} La Velocidad de corrosión se midió en unidades de Miligramos por Año, M.P.Y.

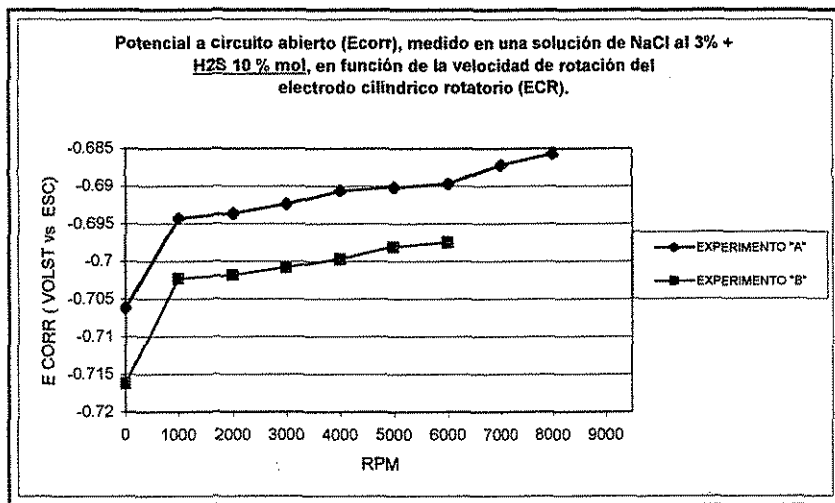


Figura 53. Curvas de E_{corr} para tres experimentos independientes A y B en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 25°C., en una solución al 3% de NaCl + H_2S 10 % mol a presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm., pH de saturación. Parámetros de cálculo: densidad Fe = 7.87 g cm⁻³, peso equivalente Fe = 27.9 g, área de espécimen = 2.98 cm², constante de Stern - Geary (B) = 26.00 mV.

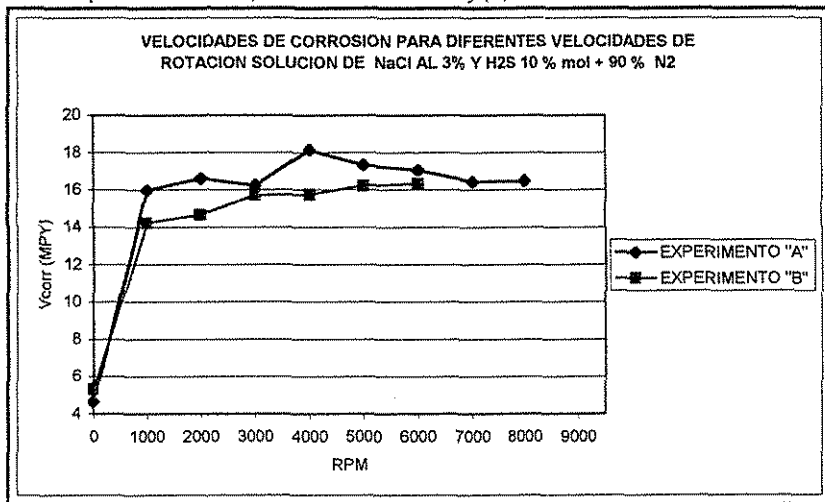


Figura 54. Curvas de Velocidad de Corrosión para tres experimentos independientes A y B en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 25 °C, en una solución al 3% de NaCl + H_2S 10 % mol a presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm., pH de saturación. Parámetros de cálculo: densidad Fe = 7.87 g cm⁻³, peso equivalente Fe = 27.9 g, área de espécimen = 2.98 cm², constante de Stern - Geary (B) = 26.00 mV.

IV.6 Determinación de las Velocidades de Corrosión por Polarización Lineal, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en una solución al 3% en peso de NaCl, a pH de saturación, con un gas de concentración 99.5% H₂S.

Los resultados que se muestran en esta sección para determinar la velocidad de corrosión utilizando la técnica electroquímica de Polarización Lineal se efectuaron de acuerdo a lo planteado en el capítulo III sección III.4 Procedimiento Experimental y III.4.2. Procedimiento para la obtención de mediciones por Resistencia a la Polarización Lineal.

Después de medir las variables fisico-químicas de la solución, se burbujeó el H₂S_{gas} a una concentración de 99.5% mol durante una hora para asegurar la saturación total y mantener un pH de 4.0. Seguidamente se sumerge el Electro de Cilindro Rotatorio, ECR, esto con el fin de trabajar con una superficie limpia de la muestra cilíndrica de acero, y no permitir que se forme una película pasivante (FeS). Además de que el H₂S no se dejó de burbujear durante el proceso experimental.

IV.6.1 Discusión.

La Figura 55 muestra los resultados correspondientes a la variación del Potencial de Corrosión, E_{corr} , respecto de la Velocidad de Rotación para tres experimentos llevados a cabo de forma independiente, marcados como: EXPER "A", EXPER "B" y EXPER "C". El rango promedio de velocidades empleadas fue de 0 a 9000 rpm, con incrementos de 1000 en 1000. De manera general, para los tres experimentos, cuando se incrementa la velocidad de rotación, el E_{corr} se desplaza hacia valores más positivos.

Para estos tres experimentos que se mencionaron anteriormente, se determinó la variación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) con respecto a la velocidad de rotación, véase Figura 56, con un rango de velocidades que van desde 0 a 9000 rpm. Los resultados muestran como las condiciones hidrodinámicas turbulentas controladas afectan la corrosión del acero.

De manera general se puede comentar que la velocidad de corrosión muestra una mayor dependencia con la velocidad de rotación hasta valores de 3000 rpm, intervalo en el que posiblemente predominaría el proceso de difusión del H^+ , hasta que comienza a tomar importancia la reacción de reducción del H_2S , proceso controlado por activación de acuerdo con Anderko⁴⁵. Después de 4000 rpm comienza a observarse una menor dependencia de la V_{corr} con la velocidad de rotación y esto pudiera ser debido a un mayor control de los procesos activacionales sobre los puramente difusionales.

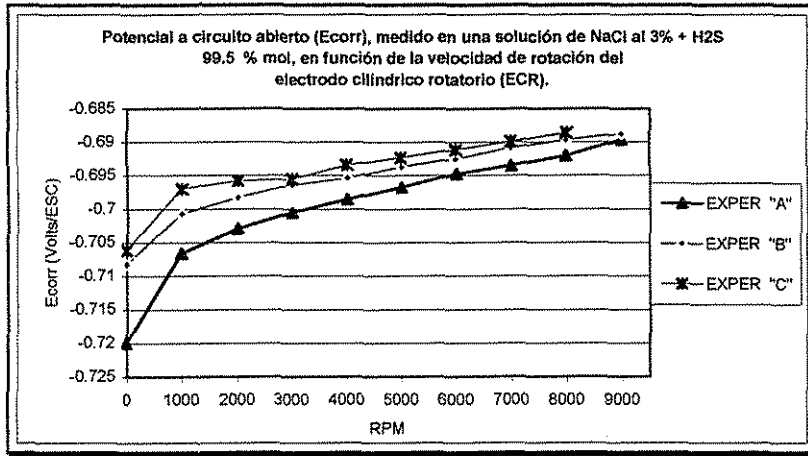


Figura 55. Curvas de E_{corr} para tres experimentos independientes A, B y C en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 25°C., en una solución al 3% de NaCl + H₂S 99.5% mol a presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm., pH de saturación. Parámetros de cálculo: densidad Fe = 7.87 g cm⁻³, peso equivalente Fe = 27.9 g, área de espécimen = 2.98 cm², constante de Stern - Geary (B) = 26.00 mV.

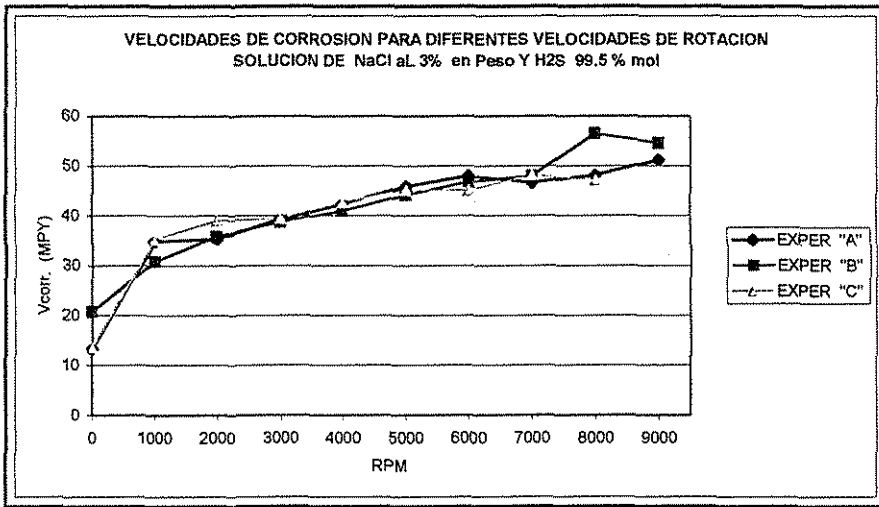


Figura 56. Curvas de Velocidad de Corrosión para tres experimentos independientes A, B y C en función de la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). Acero al carbón 1010, 25°C., en una solución al 3% de NaCl + H₂S 99.5 % mol a presión atmosférica, velocidades de rotación entre 0 y 9000 rpm., pH de saturación. Parámetros de cálculo: densidad Fe = 7.87 g cm⁻³, peso equivalente Fe = 27.9 g, área de espécimen = 2.98 cm², constante de Stern - Geary (B) = 26.00 mV.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

C A P I T U L O

V

C O N C L U S I O N E S

V.- CONCLUSIONES.

Las conclusiones para el proceso de corrosión en condiciones hidrodinámicas de flujo turbulento controlado en el laboratorio, a presión y temperatura ambiente de la Ciudad. de México, D.F., utilizando una muestra de acero 1010, donde la superficie está libre de películas pasivantes, son las siguientes:

De manera general, en una solución de NaCl cuando se disolvió el H_2S_{gas} (10% y 99.5% mol) para ambas concentraciones y de acuerdo con los equilibrios Eq. 45 y 46, el carácter ácido del medio se atribuye al protón.

☞ Para las Curvas de Polarización.

- 1.- Los experimentos para obtener las curvas de polarización fueron en sentido anódico – catódico. Además, experimentalmente se trató de obtener las curvas de polarización en sentido catódico – anódico, pero los resultados no eran fáciles de interpretar, con respecto a definir una clara corriente límite.
- 2.- Las curvas de polarización en sentido catódico, para ambas concentraciones de H_2S al 10 y 99.5% mol, exhiben una región de densidad de corriente límite (i_{lim}) en condiciones de flujo turbulento y a pH de saturación, donde se observa que la i_{lim} es función de la velocidad de rotación del ECR.
- 3.- Se ha podido comprobar que la cinética del proceso catódico está regida por la existencia de procesos de transferencia de masa.
- 4.- Para las posibles reacciones catódicas, el valor de la “ $i_{lim} teórica$ ” calculada es mucho menor que la “ $i_{lim} experimental$ ”. Esto pudiera ser debido a la contribución de una reacción no dependiente de la difusión, y permitiría explicar la no definición clara de una i_{lim} , pero también la ausencia de un comportamiento lineal característico de una

reacción de transferencia de carga. Este caso se presenta tanto en los experimentos realizados para la concentración de H₂S al 10 y 99.5% mol. Al respecto cabe señalar el trabajo de A. ANDERKO ⁴⁵, el cual propone que cuando en una solución existe una concentración determinada de H₂S, la “reacción catódica” está controlada por la reacción $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{HS}^-$, la cual es de naturaleza activacional y no está limitada por la difusión del H₂S. Por lo tanto, el control podría ser de naturaleza mixta (activacional y difusional).

☞ Con la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).

- 1.- Empleando la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) en condiciones de flujo turbulento controlado, se puede observar que a medida que se incrementa la velocidad de rotación del ECR, la velocidad de corrosión, V_{corr} , aumenta progresivamente, en el intervalo comprendido entre 0 y 2000 rpm, como se muestra en las Figuras 53 y 54.
- 2.- En este conjunto de experimentos llevados a cabo en salmuera en la que se disolvió el H₂S, con la técnica de RPL se demostró que efectivamente la velocidad de corrosión, está influenciada por el transporte de masa, lo cual se comprueba por la dependencia de la velocidad de corrosión con la velocidad de rotación del electrodo.
- 3.- La V_{corr} en las dos fases experimentales (al 10 % y 99.5% mol H₂S) estudiadas muestra un comportamiento independiente de la velocidad de rotación del ECR después de 2000 rpm, Figuras 53 y 54, donde puede empezar el proceso electroquímico de activación.
- 4.- Para las dos concentraciones estudiadas, al 10% y 99.5 % mol H₂S, la V_{corr} depende marcadamente de la concentración de H₂S disuelto en el medio de estudio a cada velocidad de rotación originada con el ECR.

RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS.

Al trabajar experimentalmente con este tipo de atmósferas de H_2S , la seguridad es fundamental. Es necesario comentar que arriba de 30 ppm el H_2S es tóxico a la salud y se sugiere utilizar una muy buena ventilación y máscaras de oxígeno con indicador para mayor seguridad del usuario, ya que los daños a la salud pueden ser irreversibles.

Se tiene que estar monitoreando el potencial de corrosión antes de iniciar un conjunto de experimentos ya que estos sistemas con H_2S disuelto en una salmuera, son muy inestables. Además debe observarse la superficie de la muestra de acero para comprobar que esté limpia y no se formen películas pasivantes, FeS .

Para asegurar que efectivamente se mantenga una superficie libre de óxidos se sugiere que la muestra de acero se mantenga dentro de la solución con H_2S disuelto en valores de potencial lo suficientemente negativos, del orden de -1.0 V vs. ECS.

No se cuenta hasta la fecha con información disponible publicada que haga referencia a la cinética catódica prevaleciente bajo las condiciones de flujo turbulento controlado en una solución de salmuera con H_2S disuelto, por lo que este trabajo puede considerarse como una primera aportación al proponer una cinética catódica en condiciones hidrodinámicas de flujo turbulento controlado.

A P É N D I C E

APÉNDICE I

Base de datos empleada para calcular la corriente límite teórica, para el H₂S:

☰ Para una composición del 10 % mol H₂S – 90 % de N₂.

CÁLCULOS DE "CORRIENTE LÍMITE TEÓRICA PARA LA DIFUSIÓN DEL H ⁺ "	
Base de datos para calcular corriente límite, a partir de la ecuación 57:	
d _{RCE} =	1.2cm DIÁMETRO DEL ECR
d _{RCE} =	0.012m
F =	96500C/eq CTE DE FARADAY
n = z =	1 ELECTRONES
R =	8.3144JJ K ⁻¹ mol ⁻¹ CTE UNIV. DE GASES
T (°C):	21 TEMP. DEL SISTEMA
pH:	4.7 CONCENTRACION
C _{h⁺} :	1.995E-05 mol dm ⁻³ CONC. EN LA SLN
C _{h⁺} :	0.019952623 mol m ⁻³

Base de datos para las propiedades de la solución:	
T (°K):	294 TEMP. DEL SISTEMA
T (°C):	21 TEMP. DEL SISTEMA
μ _{H2O} :	9.7797E-04 kg m ⁻¹ s ⁻¹ VISCOSIDAD DE LA SLN., CALCULADA POR LA Eq. 63
ρ _{H2O} :	1001.89 kg m ⁻³ DENSIDAD DE LA SLN., CALCULADA POR LA Eq. 64
v _{H2O} :	9.7613E-07 m ² s ⁻¹ VISCOSIDAD CINEMATICA, CALCULADA POR LA Eq. 51

Base de Datos de Coeficiente de difusión H ⁺ :	
T (°C) =	21
T (°K) =	294
λ H ⁺ = cm ² mol ⁻¹	330.4
D _{H⁺} (cm ² s ⁻¹) =	8.6736E-05
D _{H⁺} (m ² s ⁻¹) =	8.6736E-09

Base de Datos para la "Velocidad Periférica del ECR"	
ω (rpm)	u (m s ⁻¹)
0	0
1000	0.62832
2000	1.25664
3000	1.88496
4000	2.51327
5000	3.14159
6000	3.76991
7000	4.39823
8000	5.02655
9000	5.65487

ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO 0.006 Radio del ECR

APÉNDICE II

Para una composición del 10 % mol H_2S – 90 % de N_2 .

Base de datos para calcular corriente limite:		Datos Para La Conversión De mg/lt a mol/dm ³	
d_{RCE}	1.2 cm	0.38 mg/lt	Concentración de la solución de O_2 (oxígeno disuelto)
d_{RCE}	0.012 m	32000 mg	1 mol de Oxígeno tiene 32 g (O_2)
F =	96500 C	100 dm ³	Equivalente a 1000 cm ³ (lit)
n = z =	4		
R =	8.31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹		
T (°C):	21		
$C_{A0}+2$:	1.188E-07 mol dm ⁻³		
$C_{A0}+2$:	0.00011875 mol m ⁻³		

CALCULOS DE "CORRIENTE LÍMITE TEORICA PARA LA DIFUSION DEL OXIGENO DISUELTO"

Base de datos para las propiedades de la solución:	
T (°K):	294 TEMP. DEL SISTEMA
T (°C):	21 TEMP. DEL SISTEMA
μ_{H_2O} :	9.7797E-04 kg m ⁻¹ s ⁻¹ VISCOSIDAD DE LA SLN. CALCULADA POR LA Eq. 63
ρ_{H_2O} :	1001.89 kg m ⁻³ DENSIDAD DE LA SLN. CALCULADA POR LA Eq. 64
ν_{H_2O} :	9.7613E-07 m ² s ⁻¹ VISCOSIDAD CINEMATICA. CALCULADA POR LA Eq. 51

Base de Datos de Coeficiente de difusión Oxígeno:	
T (°C):	21 TEMP. DEL SISTEMA
T (K):	294 TEMP. DEL SISTEMA
D_{O_2+} (cm ² s ⁻¹) =	1.0000E-05 COEFICIENTE DE DIFUSION OXIGENO EN AGUA ⁽⁴⁵⁾
D_{O_2+} (m ² s ⁻¹) =	1.0000E-09 COEFICIENTE DE DIFUSION OXIGENO EN AGUA ⁽⁴⁵⁾

Base de Datos para "VELOCIDAD PERIFERICA DEL ECR "	
ω (rpm)	$u^{0.7}$ (m s ⁻¹)
0	0.0000
1000	0.7223
2000	1.1734
3000	1.5585
4000	1.9062
5000	2.2285
6000	2.5318
7000	2.8203
8000	3.0966
9000	3.3628

Radio del Electrodo de Cilindro Rotatorio
0.006

APÉNDICE III

Base de datos empleada para calcular la corriente límite teórica, para el H₂S:

Para una composición del 99.5 % mol H₂S.

CÁLCULOS DE "CORRIENTE LÍMITE TEÓRICA PARA LA DIFUSIÓN DEL H ⁺ "	
Base de datos para calcular corriente límite, a partir de la ecuación 57:	
d _{RCE} =	1.2 cm Diámetro del ECR
d _{RCE} =	0.012 m Diámetro del ECR
F =	96500 C CTE DE FARADAY
n = z =	1 ELECTRONES
R =	8.31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹ CTE UNIV. DE GASES
T (°C) :	21 T° DEL SISTEMA
pH :	4.15 CONCENTRACION
C _{h⁺} :	7.079E-05 mol dm ⁻³ CONC. EN LA SLN
C _{h⁺} :	0.070794578 mol m ⁻³ CONC. EN LA SLN

Base de datos para las propiedades de la solución:	
T (°K) :	294 Temp. del Sistema
T (°C) :	21 Temp. del Sistema
μ _{H2O} :	9.779E-04 kg m ⁻¹ s ⁻¹ VISCOSIDAD DE LA SLN. CALCULADA POR LA Eq. 63
ρ _{H2O} :	1001.89 kg m ⁻³ DENSIDAD DE LA SLN. CALCULADA POR LA Eq. 64
ν _{H2O} :	9.7613E-07 m ² s ⁻¹ VISCOSIDAD CINEMATICA CALCULADA POR LA Eq. 51

Base de Datos de Coeficiente de difusión H ⁺ :	
T (°C):	21
TEMP. DEL SISTEMA	
T (K):	294
TEMP. DEL SISTEMA	
λ_{H^+} = cm ² mol ⁻¹ :	330.4
CONDUCTIVIDAD DEL H ⁺ CALCULADA POR LA Eq. 62	
D _{H⁺} (cm ² s ⁻¹):	8.6736E-05
COEFICIENTE DE DIFUSION H ⁺ CALCULADA POR LA Eq. 61	
D _{H⁺} (m ² s ⁻¹):	8.6736E-09

Base de Datos para VELOCIDAD PERIFERICA DEL ECR	
ω (rpm)	U (m s ⁻¹)
0	0
1000	0.62832
2000	1.25664
3000	1.88496
4000	2.51327
5000	3.14159
6000	3.76991
7000	4.39823
8000	5.02655
9000	5.65487

Electrodo de Cilindro Rotatorio	0.006
Radio del ECR	

BIBLIOGRAFÍA

1. – Ramanarayanan, T. A., Smith S. N. “Corrosion of Iron in Gases Environments and in Gas Saturated Aqueous Environments”; Corrosion Sc., Vol. 46, No. 1, pp. 66-74, 1990.
- 2.- Schmitt G., Bruckhoff W., “Inhibition of Low and High Alloy Steels in The System Brine/Elemental Sulfur/ H₂S”. Corrosion / 89. Paper 620, April 1989.
- 3.- Corrosion resistant alloys for oil and gas production: guidance on general requirements and test methods for H₂S service, .supplementary appendix S1.
- 4.- Mendoza Flores Juan “Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow”, A Thesis Submitted To The University of Manchester Institute of Science and Technology For The Degree of Doctor of Philosophy, 1997.
- 5.- Poulson B.; “Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion”; Corrosion Sc., Vol. 35, No. 1-4, pp. 6555-665, 1993.
- 6.- Boden P. J., “Effect of Concentration, Velocity and Temperature”, Section 2.1 on Corrosion Vol 1 Metal/Environment Reactions Third Edition by LL Shreir, R. A Jarman, 1994.
- 7.- Rajappa S., Zhang R, Gopal M., “Modeling the Diffusion Effects Through the Iron Carbonate Layer in Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel”. NACE International Annual Conference and Exhibition, San Diego March 98, Paper No. 98026.
- 8 - M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw – Hill 1986.
- 9.- Avner S. H.; “Introducción A La Metalurgia Física”; 2 ed. 1979; Libro Mc.Graw-Hill, pg 563-625.
- 10.- EG&G Princeton Applied Research, Application Note Corr. 1; “Basics of Corrosion Measurements”.
- 11.- Corrosion Control in Petroleum Production; “Corrosion Principles” Chapter 2- Publication USA; NACE, 1979 Pg. 6-31.
- 12.- Genesca Joan, Ávila J., “Más Allá de la Herrumbre”, Ed. Fondo de Cultura Económica 1986; pg. 30.
- 13.- Metals Handbook; Ninth Edition; Vol. 13; Corrosion Pg.18-28,29-36.
- 14.- Goldwhite Harol, Spielman, “Química Universitaria Teoría y Práctica”, Ed. Sistesa 1997, pg 102, 287.

- 15.- Cottis, R.A. Electrochemical measurements. UMIST. Dirección electrónica: <http://www.umist.ac.uk/CPC/>.
- 16.- Brewer Stephen, "Solving Problems In Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, USA 1987; pg 111-234.
- 17.- West M. John "Corrosión y Oxidación Fundamentos"; Libro Ed. Limusa, 1986.
- 18.- Scully J. C., "Fundamentals of Corrosions", 2 ed. (N.Y.), USA; Libro 3rd Edición Pergamon Oxford; pg. 40-72; 1975.
- 19.- Skog, West; "Análisis Instrumental " Ed. McGraw – Hill México 1989, Libro; pg. 522 - 560
- 20.- Jones D. A.; "Principles and Prevention of Corrosion", 2ed. Prentice Hall; USA; 1996.
- 21.- Bard A.J. Faulkner L. R. "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications"; Jhon Wiley & Sons; USA; 1980.
- 22.- ASTM; "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing"; Designation: G 15-93.
- 23.- Genescá Ll., J., Avila M., J. "Termodinámica y Cinética de los Procesos de Corrosión". Diplomado en Ingeniería de Corrosión y Protección. PEMEX Refinación, Agosto 1994.
- 24.- Scully J. C., "Fundamentals of Corrosions", 2 ed. (N.Y.), USA; 3rd Edición Pergamon Oxford, 1975.
- 25.- Vassos Ewing, "Electroquímica Analítica"; Libro Ed. Limusa, México 1998.
- 26.- Yunnu Meas, Avila Javier, Genesca J. et al; "Tres Métodos para Evaluar la Corrosión"; Rev. Ing. Hidráulica en México; enero-abril 1991, pg. 21-35.
- 27.- Shreir L. L. "Corrosión Control"; Vol. 2; Libro; Corrosion/L.L. Shreir, USA; 1976.
- 28.- Carroll John J. "A Discussion of the Effect of pH on the Solubility of Hydrogen Sulfide"; Dirección electrónica, <http://www.agt.net/public/jcarroll/ion.html>.
- 29.- Gabe, D.R., "The Rotating Cylinder Electrode"; Jnal. Electrochem.; Appl vol.4; 1974, pg. 91-108.
- 30.- Eisenber, M., Tobias C.W., Wilke C.R.; "Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes", Jnal Electrochem. Soc.; v 101; no. 6; June; 1954.

- 31.- Charrach J. Schorr M. y Weintraub E.; "Corrosion And Scaling Behavior In Dead Sea Basin Saline Waters"; Corrosion Reviews, Vol 9, Nos. 3-4, 1990.
- 32.- Crolet Jean Louis "Acid Corrosion In Wells (CO₂, H₂S) Metallurgical Aspects"; J. of Petroleum Technology, (August 1983), 1553-58.
- 33.- Sardisco B. J., Pitts E.R.; "Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System"; Nace, Vol. 21, No. 8, August, 1965.
- 34.- Hydrogen Sulfide; Dirección electrónica: <http://www.webbook.nist.gov/>.
- 35.- Scott P. Ewing; "Electrochemical Studies of the Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism". A paper presented at a meetin g of the South Central Region NACE , Tulsa, Okla., October 7- 9, 1953.
- 36.- Poulson B.; "Electrochemical Measuremensts In Flowing Solutions"; Corr. Sci.; v. 23; No 4; 1983.
- 37.- Crolet Jean-Louis and Maisonneuve G., "Construction of a Universal Scale of Severity for Hydrogen Cracking"; Corrosion 2000; Paper No 00127, 2000.
- 38.- Velasco Cristóbal Octavio, "Desarrollo Experimental para el Estudio de la Corrosión Metálica en Sistemas Hidrodinámicos" Tesis de la Facultad de Química UNAM, 1993.
- 39.- Mendoza Flores Juan "Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow", A Thesis Submitted To The University of Manchester Institute of Ecience and Technology For The Degree of Doctor of Philosophy, 1997, pg 233 - 287 .
- 40.- Foroulis A. Z. Dr. "Role of Solution pH on Wet H₂S Cracking in Hydrocarbon Production" Rev. Corrosion Prevention & Control; August 1993, USA. pg. 84-89.
- 41.- Efird K.D., Wrigh E. J., Boros J.A. Hailey T.G. "Wall Shear Stress and Flow Accelarated Corrosion of Carbon Steel in Sweet Production" ; Corr.; NACE/93; Technical Paper No. 93081, New Orleans, March, 1993.
- 42.- J.A. Beavers and N. G. Thompson, "corrosion engineering applications of electrochemical techniques: Laboratory Testing, Corrosion 93 NACE, Paper No 3448.
- 43.- Manrique José A.: "Transferencia de Calor" Libro Ed. Harla, pg. 108., 1981.
- 44.- Carroll J. John, Mather A. Alan; "The Solubility of Hydrogen Sulphide in Wather From 0 a 90 °C. and Pressure to 1 Mpa"; Geochemim Cosmochim, Acta, 53, 1163-1170, (1989).
- 45.- Dirección electrónica: <http://www.edec.cl/~dfiguero/cursos/difusion/difusion.htm>