



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"PROPUESTA DE UN SISTEMA DE MONITOREO EN UN
MODULO HIDRODINAMICO, PARA VELOCIDADES DE
CORROSION, BASADO EN TECNICAS EN EL DOMINIO
DEL TIEMPO".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA METALURGICA

P R E S E N T A

HERNANDEZ HERNANDEZ MARICRUZ



MEXICO, D. F.



FEBRERO 2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

m. 341371



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Vocal Prof. Pedro Roquero Tejeda

Secretario Prof. Homero Castañeda López

1er. Suplente Prof. Marco Antonio Talavera Rosales

2do Suplente Prof. Miguel Ángel Hernández Gallegos

Sitio donde se desarrollo el tema:

***Instituto Mexicano del Petróleo
Facultad de Química Edificio "D" Laboratorio de Corrosión***

Asesor del tema:



Dr. Homero Castañeda López

Supervisor técnico:



Dr. Eliceo Sosa Hernández

Sustentante:



Maricruz Hernández Hernández

Agradezco la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser un impulso y un compromiso para mis estudios.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo y facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Al Dr. Eliceo Sosa Hernández, por su apreciable asesoría técnica y académica, por su apoyo y dedicación, gracias.

Al Dr. Homero Castañeda, por su excelente asesoría, su tiempo y dedicación.

Dedico este trabajo al apoyo incondicional de Eduardo Hernández Tinoco, de mi hermana Guadalupe Hernández, su esposo e hijos, mi hermano Víctor Manuel y mi madre Francisca Hernández.

A Jesús Israel Barraza Fierro, Te agradezco infinitamente tu amistad, tu cariño y tu compañía...

*Nosotros en cambio, vivimos las frías
Mansiones del éter cuajado de mil claridades,
Sin horas ni días,
Sin sexos ni edades...
Es nuestra existencia serena, inmutable;
Nuestra eterna risa, serena y astral.*

INDICE

Resumen	i
Objetivos	ii
Hipótesis	ii
Introducción	iii
<i>CAPITULO I. ANTECEDENTES TEORICOS</i>	1
1.1 La corrosión	1
1.1.1 Estabilidad termodinámica de los metales	1
1.1.2 Cinética electroquímica	1
1.1.3 Técnicas electroquímicas	2
1.2 Factores Hidrodinámicos en la corrosión	2
1.2.1 Flujo laminar y turbulento	3
1.2.2 Aproximaciones empíricas para la transferencia de masa en flujo turbulento	4
1.2.3 Capa limite	6
1.3 Electrodo de Cilindro rotatorio	7
1.3.1 Sistemas hidrodinámicos de laboratorio	7
1.3.2 Electrodo de Cilindro Rotatorio	8
1.3.3 Comportamiento del fluido en una Celda de Electrodo de Cilindro Rotatorio	11
1.4 La corrosión del acero en soluciones acuosas que contienen CO₂	11
1.4.1 La química del Dióxido de Carbono en el agua	12
<i>CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	15
2.1 Materiales	15
2.2 Preparación de las muestras	15
2.3 Preparación del electrolito	15
2.4 Celda electroquímica	16
2.5 Pruebas electroquímicas	16
<i>CAPITULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</i>	18
3.1 Sistema sin CO₂	18
3.1.1 Potencial de corrosión	18
3.1.2 Curvas de polarización anódicas	19
3.1.3 Curvas de polarización catódicas	21
3.1.4 Curvas de Tafel	22
3.1.5 Impedancia	23
3.1.6 Diagramas de Nyquist	23
3.1.7 Diagramas de Bode	24
3.1.8 Resistencia a la Polarización	24
3.2 Sistema con CO₂	25
3.2.1 Seguimiento del Potencial a Circuito Abierto (OCP)	25
3.2.2 Curvas de polarización anódicas para acero 1018 con dos diferentes concentraciones de CO ₂ , 100 y 500 ppm.	28

3.2.3 Curvas de polarización anódicas para acero X-65 con dos diferentes concentraciones de CO ₂ , 100 y 500 ppm.	29
3.2.4 Curvas de polarización catódicas para acero 1018 con dos diferentes concentraciones de CO ₂ , 100 y 500 ppm.	31
3.2.5 Curvas de polarización catódicas para acero X-65 con dos diferentes concentraciones de CO ₂ , 100 y 500 ppm.	32
3.2.6 Curvas de Tafel	34
3.2.7 Resistencia a la Polarización	35
3.2.8 Impedancia	36
3.2.9 Diagramas de Nyquist	36
3.2.10 Diagramas de Bode	38
3.3 Resultados de Transferencia de masa	40
3.4 Velocidades de Corrosión	45
<i>CAPITULO IV. CONCLUSIONES</i>	48
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	50
<i>ANEXO I:</i>	53
1.1 Técnicas electroquímicas en el dominio del tiempo	53
1.1.1 Polarización Potenciodinámica	53
1.1.2 Resistencia a la Polarización	53
1.2 Técnicas electroquímicas en el dominio de la frecuencia	54
1.2.1 Impedancia Electroquímica	54
<i>ANEXO II.</i>	56
2.1 Diagrama de Pourbaix	57
2.2 Posibles reacciones químicas y electroquímicas para el sistema Fe-H₂O-CO₂	59

Resumen

El estudio de las condiciones hidrodinámicas de un sistema que sufre corrosión es de vital importancia en la actualidad, ya que ello refleja la situación actual de los sistemas de estudio desde un punto de vista más práctico y confiable. Por lo que la búsqueda de técnicas para realizar pruebas electroquímicas y estudios cinéticos de corrosión sencillos y reproducibles que simulen las condiciones reales son una herramienta que ha sido utilizada en este trabajo, como lo es el electrodo de cilindro rotatorio, ECR.

Las líneas de transmisión de hidrocarburos sufren deterioro interno por la presencia de salmuera, cambios en la composición química del ambiente y las condiciones de operación. Desde un punto de vista práctico, es deseable contar con datos sistemáticos del comportamiento de la corrosión en estas estructuras, ya que estos datos ayudaran a la inspección y mantenimiento, basadas en riesgos, para optimizar el periodo de vida de los ductos.

Por lo tanto, en este trabajo se pretende utilizar las técnicas electroquímicas en el dominio del tiempo a un sistema hidrodinámico, para evaluar rapidez de corrosión aplicables en condiciones de operación, que permitan evaluar y estimar el desempeño de los ductos considerando la corrosión interna.

En el presente trabajo se estudió la corrosión bajo el efecto del flujo turbulento sobre electrodos de cilindro rotatorio de dos diferentes aceros utilizados en la construcción de ductos; el acero 1018 y el acero API X65^(*), inmersos en medios acuosos conteniendo CO₂ y Cl⁻. Dicho sistema se analizó y caracterizó cualitativamente mediante técnicas electroquímicas.

(*) API (American Petroleum Institute). Los grados a los que se refiere la especificación API se designan en función del valor mínimo de su resistencia mecánica expresada tradicionalmente en libras por pulgada (psi). Por ejemplo una línea de grado X65 significa que los aceros de los ductos tienen una resistencia mínima de 65000 psi. Respecto de las propiedades químicas la composición de los aceros se varía para dotarlos de propiedades específicas: en este sentido las especificaciones API detallan la cantidad de cada elemento que puede asignarse a un grado determinado de acero para fabricación de ductos. Las normas API prescriben contenidos máximos y mínimos no sólo para el carbono, sino también para el manganeso, fósforo, azufre, niobio, columbio, vanadio y titanio, los que no están siempre presentes en todos los grados.

OBJETIVOS

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

Objetivo General:

- ✓ *Utilizar un sistema modelo para evaluar y estimar la corrosión en aceros, bajo condiciones hidrodinámicas en laboratorio.*

Objetivos Específicos:

- ✓ *Utilizar un agente modelo, en este caso el Electrodo de Cilindro Rotatorio, para evaluar velocidades de corrosión en ambientes acuosos.*
- ✓ *Determinar la influencia del flujo turbulento sobre la cinética de corrosión, anódica y catódica, de dos aceros, en soluciones con y sin CO₂.*

HIPÓTESIS

El efecto del flujo sobre un proceso de corrosión beneficiará el transporte de las especies que se encuentran presentes en el ambiente corrosivo, así como también el transporte de las especies que se generan, en la superficie del metal. Este transporte influirá en el mecanismo de corrosión del sistema. El uso de un agente modelo servirá para caracterizar dicho transporte.

Introducción

La producción y distribución del petróleo representa una de las principales actividades de la economía del País. Esta distribución se lleva a cabo por medio de sistemas de ductos, los cuales representan hasta ahora la forma más versátil de transmisión, ya que pueden transportar hidrocarburos en forma masiva y cubrir grandes distancias. En México existen más de 55 000 kilómetros de ductos, lo cual es un ejemplo de su gran importancia y versatilidad. Sin embargo, debido a las grandes distancias que cubren, obliga a que dichos sistemas estén sometidos desde su construcción a condiciones agresivas del producto que transportan, así como a condiciones ambientales, de operación y factores externos, que causan que se deterioren con el tiempo. Este deterioro puede causar que el sistema falle en una determinada zona, o punto de la línea, ocasionando grandes pérdidas económicas y en el peor de los casos, pérdidas humanas y daño severo al medio ambiente.

La corrosión es una de las principales causas que originan fallas en una determinada sección de los ductos que transportan fluidos. Un reporte de la compañía Batelle indica que en Estados Unidos, la corrosión en metales tiene un costo de 300 000 millones de dólares por año¹⁵. En México, la falla por corrosión representa el 33% de pérdidas económicas. Investigaciones en el área de corrosión del IMP indican que el 70% de las pérdidas económicas pueden ser evitadas si se conoce específicamente y detalladamente las causas y métodos de control de corrosión. Como se mencionó anteriormente, más de 55 000 Km de ductos existen en el territorio mexicano, operados por la compañía PEMEX, además, aproximadamente 250 000 Km de ductos cruzan Estados Unidos, cuyo volumen de transporte asciende a 525 billones de galones de petróleo, gasolina, turbosina y combustible para calefacción entre pozos, puertos, refinerías y distribuidores. Aproximadamente, el 40% de los sistemas de ductos de cada país tienen más de 20 años de operación, y a pesar del constante mantenimiento, ocurren problemas provocados por la corrosión, fallas del material y terceras causas.

Las fallas por corrosión engloban un 25% de todos los incidentes de seguridad. La mayoría de los anteriores están asociados con corrosión por CO₂ de aceros al carbono y al bajo carbono, con implicaciones sobre el capital y los gastos de operación y salud, seguridad y el ambiente y dependencia operacional.¹

Dado las condiciones asociadas con la producción y transportación de petróleo y gas, la corrosión debe ser vista como un riesgo potencial. El riesgo comienza una vez que la fase acuosa está presente y tiene contacto con el acero, proveyendo un electrolito para que el fenómeno de corrosión ocurra.

Estudios recientes han demostrado que, a pesar de extensas investigaciones, el mecanismo de la corrosión por CO₂ permanece incompleto. La existencia de modelos cuantitativos es de poca confianza en la predicción a largo plazo de la velocidad de corrosión por CO₂ y aceros de baja-aleación, lo que resulta invariablemente en una sobre especificación de materiales e impactos adversos en el costo de la producción de gas y petróleo.

El gas seco de CO₂ por si mismo no es corrosivo a las temperaturas encontradas dentro de la producción de gas y petróleo. Este se disuelve fácilmente en medio acuoso para promover una reacción electroquímica entre el acero y la fase en contacto. Además, debe ser notado que este tiene una solubilidad similar tanto en la fase gaseosa y líquida del hidrocarburo. Por lo tanto, para un sistema de fases mixtas, la presencia de la fase del hidrocarburo puede proveer fácilmente una fuente de CO₂ en la partición dentro de la fase acuosa.

El CO_2 es considerado usualmente como un gas inerte. En general, la reacción directa entre el dióxido de carbono y otras sustancias puede solamente ser posible a altas temperaturas. En medio acuoso, este se disuelve y el resultado es una solución con carácter ácido (bajo pH). Su carácter ácido es debido a la formación en solución del correspondiente "ácido carbónico" (H_2CO_3). La corrosividad del ácido carbónico es muy conocida. Uno de los factores interesantes de los posibles problemas que puede causar el CO_2 es que una solución de H_2CO_3 puede ser más corrosiva comparada con una solución de un ácido fuerte, ambos a un mismo valor de pH.

Un parámetro importante que tiene una particular influencia sobre la corrosión de aceros inmersos en CO_2 es el movimiento del ambiente corrosivo. En algunas situaciones, el ambiente de un flujo corrosivo puede producir daño más severo al estar en contacto con una estructura metálica que un ambiente corrosivo estático^{1,16,17}.

En casi todos los sistemas el Coeficiente de Transferencia de masa, K , caracteriza la velocidad de transporte debido a la convección y difusión. Soluciones rigurosas a las ecuaciones de transporte son raramente disponibles, excepto en casos especiales. En sistemas altamente simétricos, donde el flujo del fluido es laminar, las soluciones analíticas proporcionan satisfactoriamente expresiones para el coeficiente de transferencia de masa. Por ejemplo, la velocidad de transferencia de masa en un electrodo de disco rotatorio puede ser calculada mediante ecuaciones fundamentales de transporte y conservación. Cuando los sistemas no muestran un alto grado de simetría o cuando el flujo no es laminar, expresiones analíticas para los coeficientes de transferencia de masa no pueden ser obtenidas. Se debe entonces buscar una correlación²².

Para el flujo turbulento, no es posible obtener una solución analítica de las ecuaciones hidrodinámicas. Por lo tanto, los datos de transferencia de masa son correlacionados con las variables adimensionales; coeficientes y exponentes reflejan una regresión de los datos. Un sistema invariablemente operado en el régimen de flujo turbulento y con un diseño propio de la distribución de la corriente uniforme es el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR).

I. Antecedentes Teóricos

1.1 Corrosión

La corrosión puede ser definida como, el proceso que sufre el metal en orden para alcanzar su estado más estable.

La corrosión de metales en ambientes acuosos involucra al menos tres pasos: (1) el transporte de reactantes (oxidantes) desde el seno de la solución hasta la superficie del metal, (2) el intercambio de electrones en la interfase electrodo / solución, resultando en pérdida de metal (oxidación), seguida de (3) el transporte de los productos de corrosión desde la interfase hasta el seno de la solución. Consecuentemente, es necesario tomar en cuenta ambos fenómenos: la transferencia de carga y de masa cuando se investiga la corrosión de materiales en ambientes acuosos.

Como en todo proceso electroquímico, el fenómeno de corrosión requiere de los siguientes elementos: una diferencia de potencial, un área donde una reacción electroquímica de oxidación produzca electrones (ánodo); un área donde una reacción catódica consuma electrones (cátodo); un conductor electrónico (metal) y un conductor iónico (electrolito). En la ausencia de uno o más de estos elementos, el proceso electroquímico no puede ocurrir y se dice que la corrosión es controlada.

1.1.1 Estabilidad Termodinámica de los metales

La termodinámica permite predecir si una determinada reacción es posible y si se realiza espontáneamente, con base en el criterio de la energía libre de Gibbs, siendo esta una función del potencial dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

donde " ΔG " es el cambio en la energía libre; " F ", la constante de Faraday, " n " el número de electrones intercambiados y E_{celda} es la fuerza electromotriz de una celda. El cambio de la energía libre es una medida directa de la capacidad de trabajo o la energía eléctrica máxima disponible de un sistema.

Si el cambio de energía libre es menor que cero, indica que la reacción tendrá lugar espontáneamente, mostrando una disminución en la energía libre del sistema. Por el contrario, cuando el intercambio en la energía libre es mayor que cero, la reacción no se realiza espontáneamente; el estado final muestra un aumento en la energía libre y requerirá un suministro adicional de energía para alcanzarlo.

El criterio antes mencionado es la manera analítica de predecir el comportamiento termodinámico de una reacción.

1.1.2 Cinética Electroquímica

Para predecir la rapidez a la cual un metal se va a corroer, necesitamos incluir factores cinéticos, lo que se busca es predecir que cantidad de metal se va a disolver en un medio dado por unidad de tiempo, cuando este se encuentre desplazado de su estado de equilibrio. El flujo generado en la reacción de disolución (oxidación), el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le conoce como densidad de corriente de intercambio, i_0 , siendo una característica de un metal en equilibrio. Cada interfase tendrá una i_0 específica y su magnitud refleja la capacidad que posee esa interfase metal / solución para donar y aceptar electrones. A mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa.

La cinética electroquímica es la determinación de la rapidez con que se lleva a cabo el fenómeno de la corrosión. La velocidad de corrosión se puede medir indirectamente a través de una variable experimental; la intensidad de corriente que circula a través de la celda electroquímica que se forma en la superficie del metal

Un sistema controlado por activación es aquel en donde el proceso electroquímico es controlado por la transferencia de carga en la interfase metal-solución. En dicho proceso ocurre una disolución anódica y una reacción catódica.

1.1.3 Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son una gran herramienta para el estudio de los fenómenos de corrosión ya que permiten analizar los procesos involucrados en las reacciones que se presentan en las distintas fases o zonas de un sistema electrolítico. Son útiles para evaluar velocidades de corrosión, mecanismos de corrosión fenómenos de transporte de masa, y de pasividad. Los fundamentos de las técnicas electroquímicas se resumen en el apéndice 1.

1.2 Factores hidrodinámicos en la Corrosión

Muchos sistemas industriales involucran flujos altamente corrosivos a través de tuberías, canales, entre otros, a altas velocidades. En estos casos, la transferencia de masa y el esfuerzo cortante en la superficie pueden tener un profundo efecto sobre la velocidad de corrosión del material, ya sea modificando la velocidad del transporte de masa de las especies químicas desde o hasta la superficie, o removiendo partes de la película protectora de la interfase metal/solución. Como resultado de lo anterior, una precisa simulación del fenómeno de corrosión en ambientes de interés puede ser lograda en el laboratorio solamente si los efectos hidrodinámicos son considerados³.

Algunos estudios sistemáticos han reportado los efectos de la velocidad del flujo sobre la corrosión de metales en soluciones acuosas, particularmente sobre un amplio rango de velocidades de flujo en diferentes geometrías. En general, la velocidad del flujo tiene dos efectos sobre la corrosión: el efecto de la transferencia de masa y el efecto del esfuerzo cortante¹⁸.

Datos reportados en la literatura del comportamiento de la velocidad del flujo en función de la velocidad de corrosión, muestran que a bajas velocidades de flujo, la velocidad de corrosión es completa o parcialmente controlada por la velocidad de transferencia de masa. El efecto de incrementar la velocidad se refleja con el incremento de la concentración en la superficie del agente corrosivo o la disminución de la concentración de los productos de corrosión en la superficie, de ahí que la velocidad de corrosión se incremente conforme se incrementa la velocidad de flujo. A altas velocidades, la velocidad de transferencia de masa es mucho más rápida que la velocidad de la reacción de transferencia de carga en la superficie del metal. Como resultado, un control activacional en todo el proceso de corrosión es observado. En esta región, la velocidad de corrosión es independiente de la velocidad del flujo y, en principio, también de la geometría involucrada.

La relevancia de muchas variables hace obvio que la forma más conveniente de manejar los datos experimentalmente sea por medio de grupo de números adimensionales. Para el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) cuatro de los anteriores han sido usados:

1. Número de Reynolds, Re , el cual define la relación entre fuerzas inerciales y viscosas en un fluido.
2. Número de Schmidt, Sc , que define las propiedades de transporte del fluido.

3. Número de Sherwood, Sh , un coeficiente de transferencia de masa.
4. Número de Stanton, St , define un coeficiente de transferencia de masa dependiente de la velocidad

1.2.1 Flujo laminar y turbulento

Desde que se comenzaron a estudiar los fluidos se presentó la idea de que el flujo de un fluido se presenta de dos diferentes formas. 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. El segundo tipo de flujo es el conocido como "flujo turbulento". En este tipo de flujo las partículas no tienen una trayectoria definida, dejan de ser rectas y presentan un gran desorden, se dice entonces que ocurre un mezclado completo del fluido. En otras palabras, el movimiento turbulento se caracteriza por el hecho de que, superpuestas al movimiento principal del fluido se encuentran componentes secundarias incontables, irregulares y aleatorias.

Debido al movimiento caótico que presenta el flujo turbulento es imposible hacer un análisis matemático de su comportamiento, por lo que se ha recurrido a datos experimentales, técnicas y aproximaciones empíricas y aproximaciones de las relaciones desarrolladas para flujos laminares. Una característica del flujo turbulento, es la existencia de elementos en los que el flujo se mueve muy rápido, estos elementos son conocidos como remolinos o Eddies, estos se forman en la transición cuando el movimiento de un fluido laminar se rompe y pasa a fluido turbulento, Se observa que a distancias más alejadas de las paredes, se forman remolinos más grandes, en la zona de movimientos de los remolinos grandes la influencia de la viscosidad es despreciable, así la degradación de energía ocurre cuando los remolinos grandes transfieren su energía a los más pequeños, en los que la energía cinética se consume debido a la disipación viscosa.

El cambio de flujo laminar a flujo turbulento depende de la velocidad con la que se está moviendo el fluido, Reynolds desarrolló un criterio para poder determinar si el flujo es laminar o turbulento. 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 esta dado por la ley de Newton de fricción. Esta ley se expresa como:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{\partial u}{\partial y}$$

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

1.2.2 Aproximaciones empíricas para la transferencia de masa en 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 el grupo de variables representativas que toman en consideración ciertas características del fluido

El número de Reynolds define la velocidad relativa del fluido en función de una longitud característica " l ", es decir, la relación entre fuerzas convectivas y viscosas del fluido, definiendo el flujo laminar o turbulento. La longitud característica " l " se define de acuerdo al sistema bajo estudio. El número de Reynolds se define como:

$$Re = \frac{ul}{\nu} = \frac{\text{Fuerza - inerciales}}{\text{Fuerzas - viscosas}}$$

Donde u es una velocidad característica del fluido del sistema en estudio y ν es la viscosidad cinemática del fluido.

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

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{\nu}{D_i} = \frac{\text{Fuerza - inerciales}}{\text{Fuerzas - difusivas}}$$

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

El número de Sherwood (Sh) se asocia al coeficiente de transferencia de masa (K) de una especie " i " en el fluido y se expresa como:

$$Sh_i = \frac{K_i l}{D_i} = \frac{\text{Fuerza - convectivas}}{\text{Fuerzas - difusivas}}$$

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.

Para sistemas electroquímicos controlados por transporte de masa, la densidad de corriente de difusión límite, i_{Lim} , puede ser expresada como:

$$i_{Lim} = KnF * \Delta C$$

donde ΔC es el gradiente de concentración. El coeficiente de transferencia de masa, K , para un ΔC dado puede entonces ser obtenido mediante i_{Lim} usando métodos electroquímicos. Esta técnica puede también ser aplicada a procesos de corrosión controlados por difusión.

Basados en la definición del coeficiente de transferencia de masa para una especie i , en un proceso electroquímico catódico controlado por la difusión, se puede correlacionar la densidad de corriente límite (i_{Lim}) con la K_i de acuerdo a:

$$K_i = \frac{i_{Lim, i}}{nFCO, i}$$

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

$$Sh_i = \frac{i_{Lim, i} l}{nFD_i CO, i}$$

Donde n es el numero 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 demostrado que los números adimensionales Re , Sc , y Sh pueden relacionarse con la siguiente expresión.

$$Sh_i = C Re^x Sc_i^y$$

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

Cuando la reacción global de corrosión está limitada por la transferencia de masa, la rapidez de corrosión es igual a la densidad de corriente de difusión límite:

$$Vel.Corrosion = i_{diff} = KnF * \Delta C$$

En esta ecuación, se puede observar que la velocidad de corrosión es linealmente proporcional al coeficiente de transferencia de masa.

En 1954 Eisenberg, Tobias y Wilke²¹ publicaron lo que ahora es considerado como el estudio básico sobre las características de la transferencia de masa en un ECR. Eisenberg y sus colaboradores se basaron en el estudio electroquímico de la reacción de reducción-oxidación de los iones de $Fe(CN)_6^{-3} / Fe(CN)_6^{-4}$, determinando la relación entre la densidad de corriente medida de una especie electroactiva "i" en solución ($i_{Lim,i}$) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro (u_{ECR}). Esta relación está dada por la siguiente ecuación:

$$i_{Lim,i} = 0.079 \ln FC_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

Donde n es el numero de electrones involucrados, F es la constante de Faraday, d_{ECR} es el diámetro del cilindro rotatorio, $C_{b,i}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie iónica "i" involucradas en la reacción electroquímica, ν es la viscosidad cinemática del entorno y D_i es el coeficiente de difusión de la especie "i".

La ecuación para el ECR propuesta por Eisenberg y sus colaboradores predice, a una Temperatura constante, una relación lineal entre la $i_{Lim,i}$ medida y la velocidad de rotación del electrodo, u , elevada a la 0.7:

$$i_{Lim,i} = Au_{ECR}^{0.7}$$

Donde la constante A es igual a:

$$A = 0.079 \ln FC_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644}$$

Los estudios del análisis del flujo en el ECR indican que la longitud característica " T ", usada en los cálculos del Re y el Sh , es igual al diámetro del cilindro (d_{ECR}). Entonces la ecuación puede también ser expresada en términos de los números adimensionales como:

$$Sh_{i,ECR} = 0.079 Re_{ECR}^{0.7} Sc^{0.356}$$

La ecuación anterior busca caracterizar un sistema electroquímico donde ocurre una reacción electroquímica controlada por el transporte de masa, los valores para la constante a y el exponente b pueden ser determinados experimentalmente para obtener una correlación del transporte de masa con respecto a las propiedades físicas del electrólito, los patrones de flujo dentro de la celda electroquímica y la geometría de la celda.

La primera correlación sistemática haciendo uso de todas los parámetros medidos U , d , ν ($=\eta/\rho$), C , D y i_L fue deducida por Eisenberg²¹, quien demostró que la dimensión crítica d estaba en factor del diámetro del cilindro rotatorio R_1 más que del espacio anular ($R_2 - R_1$).

La ecuación de velocidad de transferencia de masa para una geometría específica comúnmente es derivada mediante una correlación empírica de los datos experimentales obtenidos dentro de ciertos límites. Esta usualmente tiene la siguiente forma:

$$Sh = a Re^m Sc^n$$

En la ecuación anterior, a , m y n son constantes empíricas. Típicamente, $\frac{1}{2} < m < 1$ y $\frac{1}{4} < n < 1$.

1.2.3 Capa límite

Cualquiera que sea el tipo de flujo presente, se ha encontrado que en los límites sólidos, como en las paredes del tubo, los efectos de la viscosidad son muy altos, es decir, los fluidos no deslizan en los límites sólidos. Por lo anterior, se puede pensar que la velocidad en el límite sólido es cero y va aumentando gradualmente hasta encontrarse con la velocidad de la corriente principal. La región del flujo donde ocurre este cambio gradual de velocidad (no existen cambios bruscos) se le conoce como capa límite (δ).

A partir del concepto de capa límite se han considerado dos comportamientos del fluido: El comportamiento del flujo dentro de la capa límite, donde los efectos de la viscosidad son muy importantes.

El comportamiento del fluido fuera de la capa límite donde los efectos de la viscosidad son prácticamente despreciables.

El tipo de flujo que se encuentra dentro de la capa límite puede ser laminar o turbulento, esto depende del número de Reynolds involucrado, pero aún cuando el Reynolds indique que el flujo es turbulento, en la superficie del cuerpo sólido las condiciones de flujo turbulento no se cumplen, de esto se desprende que no puede existir flujo turbulento en contacto directo con el límite sólido. Por lo anterior se debe pensar que existe una capa de fluido, cercana al límite sólido, que presenta un comportamiento laminar, a esta capa se le conoce como subcapa laminar, aun cuando la capa límite sea completamente turbulenta, ésta existirá, es de pensarse entonces, que la subcapa laminar es muy delgada, pero no por esto carece de importancia, esta subcapa es relevante en aspectos de transferencia de calor y de transferencia de masa entre la superficie del sólido y el fluido.

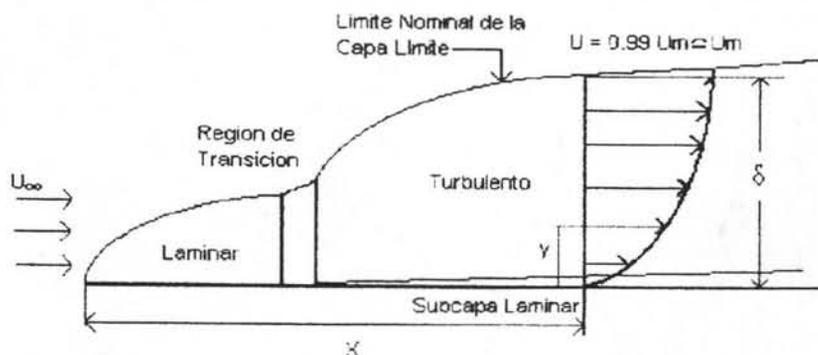


Figura 1.1 Capa límite, subcapa laminar y región de transición, sobre una placa plana.

En la figura 1.1 se ilustran las distintas zonas o etapas que se desarrollan en un flujo. El análisis está hecho con base en un flujo que corre a lo largo de una placa lisa, donde la superficie sólida es paralela a la dirección del flujo a una velocidad constante. Supongamos un fluido con velocidad U que se aproxima a la placa, al hacer contacto con la superficie es retardado y la formación de la capa límite comienza, se considera que el fluido se comporta como laminar en la primera parte de la capa límite, al irse retardando el espesor de capa límite aumenta y el movimiento del flujo se altera en forma de turbulencia, a la zona donde ocurre este cambio se le conoce como región de transición. Delante de la región de transición la capa límite se comporta de manera turbulenta. Como ya se ha mencionado, este comportamiento cerca de la superficie del límite sólido desaparece y se forma la subcapa laminar.

1.3 Electrodo de Cilindro Rotatorio

1.3.1 Sistemas hidrodinámicos de laboratorio

A través de los años se han implementado diferentes equipos para examinar el efecto del flujo en la corrosión. Se han diseñado de igual forma, equipos donde el material bajo estudio se mueve y equipos donde la solución es la que se mueve. Algunos de los equipos son mostrados en la figura

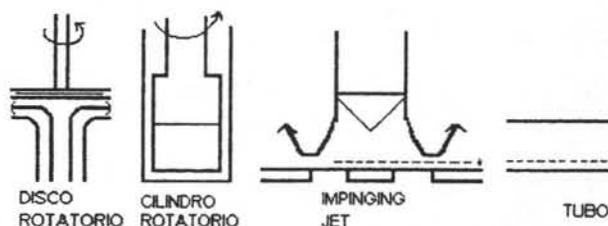


Figura 1. 2. Equipos utilizados en condiciones de flujo

Como se observa en la figura 1.2, los electrodos que rotan presentan un importante tipo de pruebas, estos han tomado gran popularidad ya que proveen una herramienta experimental excelente para el estudio de los procesos de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento. Dos de los más utilizados, dentro de los electrodos que rotan, son el electrodo de disco rotatorio (EDR) y el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

En el EDR la superficie del electrodo es circular y rota en un plano horizontal en un rango de velocidades de 100-10000 rpm. El EDR es primordialmente utilizado cuando se necesita entender la hidrodinámica de procesos bajo condiciones de flujo laminar, esto gracias a que opera bajo estas condiciones en un rango amplio de velocidades. Otra virtud del EDR es que considera que el espesor de la capa de difusión es constante en toda el área del disco. La gran desventaja que presenta el EDR es que básicamente trabaja en condiciones de flujo laminar y en la mayoría de las operaciones de planta, el flujo encontrado es turbulento. Sin embargo, contamos con otra valiosa herramienta que ofrece trabajar en condiciones de flujo turbulento, y ésta es el Electrodo de Cilindro Rotatorio⁴.

1.3.2 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 que le permiten trabajar en condiciones de flujo turbulento, estudiando 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 a 200 Re, este valor es aproximadamente equivalente a una velocidad periférica de 0.002m s^{-1} (38 rpm), para un cilindro de 0.01 m de diámetro sumergido en un fluido de $\nu = 10^{-6}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ (ejemplo Agua pura).

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, figura 1.3, desarrollándose la condición de turbulencia. Estos vórtices refuerzan los fenómenos de transporte de masa, momentum y transferencia de calor en el electrodo de cilindro rotatorio.

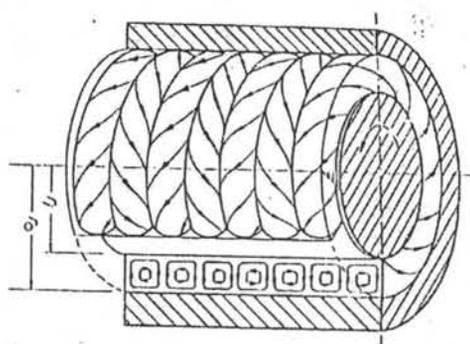


Figura 1.3. Vórtices de Taylor desarrollados en un Electrodo de Cilindro Rotatorio

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.

Uno de los dispositivos de laboratorio disponible para el estudio de los efectos del flujo de fluidos de una fase sobre la corrosión, el electrodo de cilindro rotatorio, es probablemente uno de los más simples dispositivos para construir y operar bajo condiciones hidrodinámicas definidas en el régimen de flujo turbulento. A pesar de que esta herramienta ha sido aplicada exitosamente, algunas veces se sobreestiman sus limitaciones, y algunas de sus características todavía necesitan adicional atención. El movimiento del fluido puede influir en el mecanismo de corrosión y de ahí, la velocidad de corrosión. Tal influencia ocurriría, por ejemplo, cuando las velocidades de corrosión son controladas entera o parcialmente por la transferencia de masa del reactante o producto desde la superficie, o directamente por el choque de partículas u ocasionalmente por el mismo fluido contra la superficie. Cuando la velocidad de transferencia de masa es el paso controlante de la velocidad en el proceso de corrosión, la velocidad de corrosión puede, en teoría, ser calculada por el producto del coeficiente

de transferencia de masa para tal geometría y medio ambiente y la diferencia en concentración de la especie limitante; la diferencia de concentración entre la superficie y el seno de la solución.

En su más simple forma, una manera de hacer una valoración cuantitativa de la sensibilidad de la velocidad es determinar el coeficiente de transferencia de masa como una función de la velocidad, y entonces usar estos valores para determinar si la velocidad de transferencia de masa cuenta para la velocidad de corrosión observada, comparando las velocidades de corrosión actuales con aquellas esperadas bajo un control de transferencia de masa como una función de la velocidad del flujo. Estas diferencias requieren investigación adicional, especialmente si la corrosión incrementa o disminuye con la velocidad excepto los valores que no son consistentes con la velocidad de transferencia de masa. Esta discusión indica que un buen estimado del número de Sherwood (coeficiente de transferencia de masa) en la presencia de corrosión es importante para hacer total uso de herramientas, tal como el electrodo del cilindro rotatorio.

Las mediciones deben ser hechas bajo condiciones que resistan semejanza a aquellas esperadas en el campo para hacer conclusiones acerca de la geometría de campo. La habilidad de hacer medidas de laboratorio bajo condiciones hidrodinámicas definidas en un simple aparato y después usar los resultados para predecir los efectos del movimiento del fluido sobre la corrosión entre otras posibles más complicadas geometrías en el campo permanece una meta de la corrosión. La mecánica del fluido ofrece algunos parámetros (por ejemplo, coeficiente de transferencia de masa, esfuerzo cortante del fluido, número de Sherwood, número de Reynolds, etc.) que pueden ser explorados para definir condiciones tales como la velocidad de corrosión, mecanismos en el campo

Un gran número de sistemas han sido propuestos como herramientas de laboratorio, todos estos sistemas han tenido algunas características positivas y negativas con respecto a la construcción, medidas de la corrosión y predicción. El electrodo de cilindro rotatorio es uno de tales aparatos que ha incrementado su popularidad por examinar la corrosión en presencia del movimiento del fluido. La razón es que este aparato tiene un número de atractivas características, incluyendo las siguientes:

- ❖ Define condiciones hidrodinámicas que son turbulentas, incluso a bajas velocidades de rotación.
- ❖ Tiene correlaciones empíricas bien definidas que relacionan tales cantidades como el coeficiente de transferencia de masa (numero de Sherwood), velocidad de flujo de fluido (numero de Reynolds) y propiedades físicas de fluidos (numero de Shmidt).
- ❖ Una uniforme distribución de corriente y potencial
- ❖ Características de flujo independientes de la posición sobre la superficie del electrodo
- ❖ Fácil de ensamblar, desmontado y uso
- ❖ Velocidades de corrosión estimadas por pérdida de masa medidas electroquímicas
- ❖ Habilidad para usar resultados del cilindro rotatorio para predecir efectos del fluido en algunas otras geometrías.

El electrodo de cilindro rotatorio tiene la ventaja de que el régimen de flujo que genera es turbulento y este a su vez ofrece excelente información sobre el transporte de masa de especies que se encuentran en el sistema, ya que tiene la característica de una distribución de corriente y perfil de velocidades, en la dirección axial, que definen claramente las condiciones hidrodinámicas del sistema⁶, por lo anterior el ECR ha sido

ampliamente usado como modelo para estudiar la corrosión en condiciones de flujo donde la transferencia de masa afecta la velocidad de corrosión. En el flujo laminar el grosor de la capa de difusión es constante por encima de toda el área del disco y la distribución de la concentración es estacionaria, excepto en el borde.

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

Gabe⁵ realizó un excelente trabajo en la descripción del cilindro rotatorio. En su trabajo describe la construcción del ECR y justifica ampliamente la utilización del ECR en proceso de corrosión de metales bajo la influencia de flujo dinámico. Gabe indicó que a bajas velocidades de rotación, el flujo es laminar y ocurre en círculos concéntricos alrededor del cilindro, a altas velocidades de rotación, el patrón simple de flujo se vuelve inestable, un movimiento celular es impuesto sobre el flujo, produciendo vórtices de Taylor, pero el resto del flujo, hacia el seno de la solución, permanece laminar, cuando la velocidad de rotación se incrementa ampliamente, el flujo se volverá turbulento en su totalidad, la formación de Eddies incrementa el rompimiento del patrón regular del flujo. La transición hacia flujo turbulento ocurrirá a un Reynolds de aproximadamente 200⁷, este valor de Re es equivalente a una velocidad periférica, del cilindro que rota, de 0.02 m/s cuando el diámetro del cilindro es de 0.01m y es inmerso en un fluido con viscosidad cinemática igual a $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (por ejemplo, el agua).

Para considerar que un equipo simulará las condiciones de un sistema real, Silverman⁸ asumió que el efecto del flujo, que presenta un modelo simulado en la velocidad de corrosión, es igual al que presenta el flujo en una situación tal, por ejemplo en una tubería.

El uso de una geometría, para determinar como el flujo de un fluido afecta la velocidad de corrosión en otra geometría, está basado en si la velocidad de corrosión es sensible a la velocidad de un fluido en una geometría, las condiciones pueden ser reproducidas para que se presente el mismo mecanismo en una geometría simulada.

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

1.3.3 Comportamiento del fluido en una Celda de Electrodo de Cilindro Rotatorio

La viscosidad de un fluido esta relacionada con el esfuerzo cortante, o tangencial requerido para causar o producir corte entre las capas adyacentes de un fluido en movimiento y el gradiente de velocidades a través de la interfase de esas capas, por la ley de Newton:

$$\tau = \eta \frac{dU}{dy}$$

donde η es el coeficiente de viscosidad, teniendo unidades de $\text{g} \cdot \text{ms}^{-1}$ (la viscosidad cinemática, ν , es la relación de η/ρ , donde ρ es la densidad). No solo la Ley de Newton

indica el significado de la medición de la viscosidad, sino también es la forma más simple de indicar el gradiente o perfil de velocidades de un fluido en movimiento.

Tomando el caso de un cilindro interior rotatorio (con radio R_1 y una velocidad angular $\omega \neq 0$) y un cilindro exterior estático (con radio R_2 y una velocidad angular, $\omega=0$), al graficar el perfil de velocidades contra la distancia en el espacio anular (entre ambos cilindros) se observa un perfil de velocidades lineal para las capas cortantes adyacentes, esto es una tosca aproximación para todo el espacio, aunque si puede ser apropiada para regiones específicas del espacio entre ambos cilindros (figura 1.4).

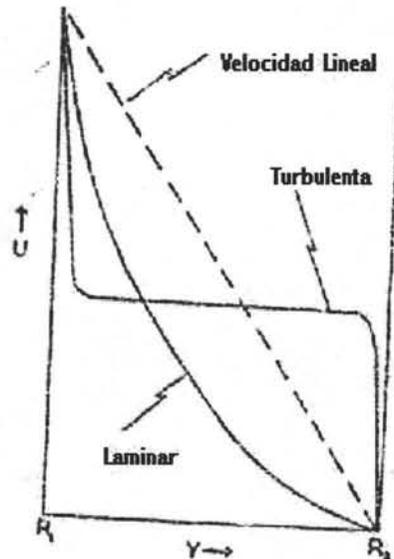


Figura 1.4. Perfiles de velocidad en una celda de cilindro rotatorio (el cilindro interior con radio R_1 es el que rota).

1.4 La corrosión del acero en soluciones acuosas que contienen CO_2

Cuando el CO_2 es disuelto en agua, se produce un ácido muy débil, el pH decrece y la nueva solución incrementa su corrosividad. Se ha encontrado que a un mismo valor de pH, las soluciones que contienen CO_2 pueden ser más corrosivas que las soluciones que contienen ácidos fuertes. Este comportamiento sugiere que el pH no puede ser considerado como un parámetro aislado para determinar la corrosividad en soluciones con ácidos débiles.

Los problemas de corrosión asociados con la presencia de CO_2 disuelto en agua han sido observados a través de los años, particularmente en las industrias del gas y el aceite¹. Estos problemas han sido asociados con actividad bacteriana, química y degradación térmica, características geológicas de las rocas en la formación de reservorios y el uso de tecnologías tales como la inyección de CO_2 .

Anteriormente se han estudiado relaciones entre la velocidad de corrosión de aceros al carbono, la temperatura y la presión parcial de CO_2 observada¹⁹. Frecuentemente la corrosión de aceros al carbono en ambientes acuosos conteniendo CO_2 involucra la formación de carbonato de hierro sólido ($FeCO_2$) como producto de corrosión. El $FeCO_3$ sólido precipita sobre la superficie del metal formando una capa de producto de corrosión. De cualquier modo, esta capa protege muy pobremente y la corrosión que ataca el metal no es detenida. Esta situación se desarrolla en un picado no uniforme

sobre la superficie del acero, este ataque morfológica de la corrosión es típicamente asociado con el CO_2^9 .

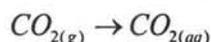
Otra característica importante es que la capa de carbonato de hierro es porosa, por lo que no es fuertemente protectora con respecto a la formada por el sulfuro de hierro, pero aun así es una barrera que limita la transferencia de masa o de electrones y por ende la velocidad de corrosión.

En adición a la naturaleza corrosiva de los ambientes que contienen CO_2 disuelto se ha detectado que la corrosividad puede ser exacerbada con el movimiento del ambiente. Los fluidos que fungen como medio ambiente y que contienen CO_2 pueden producir severo daño a estructuras de acero al carbono que están en contacto con ellos. Algunos datos reportados en la literatura indican que el daño producido por estos fluidos como medio ambiente tienen velocidades de corrosión del orden de milímetros por año de penetración.

1.4.1 La química del Dióxido de Carbono en el agua

Cuando el gas CO_2 esta en contacto con el agua, varios equilibrios químicos se establecen. Estos equilibrios son descritos a continuación:

- a) El CO_2 como gas ($\text{CO}_{2(g)}$) puede ser disuelto en agua ($\text{CO}_{2(aq)}$) de acuerdo con la siguiente ecuación:

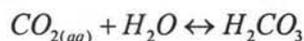


Esta reacción obedece la Ley de Henry, la cual define la constante de disolución (k_d) como:

$$K_d = \left[\frac{\text{CO}_{2(aq)}}{P_{\text{CO}_{2(g)}}} \right]$$

Donde, $[\text{CO}_{2(aq)}]$ denota la concentración molar del dióxido de carbono disuelta (mol L^{-1}), $P_{\text{CO}_{2(g)}}$ la presión del gas CO_2 (en atmósferas) y la $K_d=0.0344$.

- b) El $\text{CO}_{2(aq)}$ disuelto puede reaccionar con el agua para formar el correspondiente ácido carbónico (H_2CO_3), de acuerdo a la siguiente reacción, conocida como la "reacción de hidratación":



Para esta reacción, se tiene una constante reversible, es decir, se puede ver de dos formas: de formación de productos (hacia delante) k_1 (en s^{-1}) y una reacción de formación de reactivos (hacia atrás), k_{-1} (en s^{-1}) pueden ser medidas, y entonces se define una constante de hidratación (K_{hid}):

$$K_{\text{hid}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

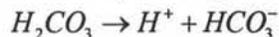
Se ha encontrado que los valores de K_{hid} varían ligeramente con la temperatura. Valores de $2.58 \cdot 10^{-3}$ a 20°C y de $2.31 \cdot 10^{-3}$ a 300°C han sido determinados para esta constante. Los pequeños valores de la K_{hid} significan que la reacción de hidratación del CO_2 puede ser considerada como un proceso lento y tal vez por eso ser el paso determinante para las reacciones subsecuentes.

b')→ A un pH alcalino otra reacción de hidratación puede ser posible:



También para esta reacción dos constantes de velocidad pueden ser definidas, la de formación de productos k_1 (en seg.^{-1}) y la de formación de reactivos, k_{-1} (en seg.^{-1}). La reacción anterior solo es predominante por encima de valores de pH de 8 o 9.

c) Una vez que el H_2CO_3 es formado, este se puede disociar de acuerdo a:



La constante de disociación para esta reacción, K_{a1} se define por la concentración de las especies, como:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

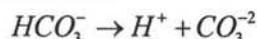
Algunas de las técnicas empleadas en la medición del valor de K_{a1} están basadas sobre la determinación de la cantidad total de dióxido de carbono disuelto en solución. Esto es, algunas técnicas, titulación por ejemplo, miden el H_2CO_3 inicialmente formado más el H_2CO_3 formado por la hidrólisis del $CO_{2(aq)}$ durante el curso de la titulación. De ahí que la cantidad total mediada sea en realidad la adición de las siguientes concentraciones:

$$[H_2CO_3] + [CO_{2(aq)}]$$

A pesar de la limitación experimental, dos diferentes tipos de datos para el valor de la constante " K_{a1} " pueden ser encontrados en la literatura, dependiendo del método usado para su determinación. Existen los valores para la constante de disolución real y los valores para la constante de disolución aparente (K'_{a1}), los cuales reducen la cantidad total disuelta de H_2CO_3 , de acuerdo a:

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_{2(aq)}]}$$

d) La disociación del ion bicarbonato puede seguir adelante produciendo iones carbonato (CO_3^{2-}), de acuerdo con:



Con una constante de disociación K_{a2} definida, in mol L^{-1} , por la concentración de las especies como:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Algunos autores como Turgoose, Cottis y Lawson⁹, basados en una revisión histórica sobre la hidratación del dióxido de carbono por Kem, han estudiado estos equilibrios como una función del pH de la solución y con una presión parcial de CO_2 de 1 bar. Siguiendo las ideas expresadas por estos autores, la figura 1.5 muestra las concentraciones calculadas para las diferentes especies carbónicas como una función del pH de la solución a 25° C y una presión parcial de CO_2 de i bar.

Los valores de las constantes usadas en los cálculos de las líneas de equilibrio son: $K_d=0.03386 \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}$, $K_{hid}=0.00258$, $K_{a1}=1.74 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y $K_{a2}=4.7 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$.

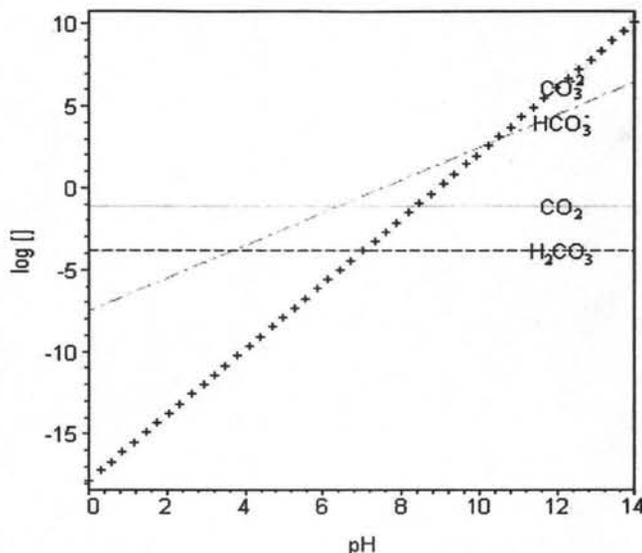
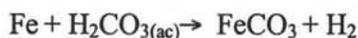


Figura 1.5. Concentración molar de especies carbónicas (log []) en agua como función del pH, 25°C, 1 bar.

La disolución del gas CO_2 y las reacciones de hidratación son independientes del pH. A valores más ácidos de pH, menores a 5.5, la principal especie carbónica en solución es el ion bicarbonato (HCO_3^-) y conforme el pH incrementa, por arriba de 5.5, aproximadamente, la presencia de ion carbonato comienza a ser importante.

La velocidad límite de la reacción de la evolución del hidrógeno²⁸ está dada por la velocidad de difusión de los iones H^+ que provienen del seno de la solución, en donde estos están en mayor cantidad en la superficie del electrodo, en el cual ocurre la transferencia de electrones y en donde los iones H^+ son consumidos. A altos valores de pH la producción de iones H^+ decrece y otras reacciones catódicas se llevan a cabo.

En conjunto, la reacción anódica que se lleva a cabo es la disolución del hierro. De allí, la reacción general con el metal sería la formación del carbonato de hierro:



Se ha demostrado que a valores de pH iguales o mayores a 5.5, la formación de películas protectoras de carbonato de hierro en la interfase se lleva a cabo, lo cual pasaría a ser el factor más importante que controla la velocidad de corrosión del metal²⁹.

II. Desarrollo Experimental

2.1 Materiales

Se utilizaron probetas cilíndricas de aceros grado API X65 y 1018 de 0.5 cm. de diámetro y 0.8 cm. de altura de ductos comerciales nuevos. La composición química, según especificación se presenta en la tabla 2.1 y 2.2.

Acero grado API X65 Composición (% en peso)													
C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Fe
.084	.32	1.03	.008	.003	.022	.116	.035	.036	.033	.054	-	.013	Bal.

Tabla 2.1. Composición en por ciento en peso del acero X-65.

Acero 1018 Composición (% en peso)													
C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Fe
.018	0.035	0.08	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.

Tabla 2.2. Composición en por ciento en peso del acero 1018.

2.2 Preparación de las muestras

Las muestras fueron montadas en teflón con rosca interna para ser adaptadas a la flecha del equipo de cilindro rotatorio. Los cilindros fueron pulidos mecánicamente con lijas de carburo de silicio número 500, 600 y 1200, respectivamente hasta obtener una superficie homogénea. Posteriormente se limpiaron con acetona.

2.4 Preparación del electrolito

El volumen del electrolito utilizado en todas las pruebas realizadas fue de 75 ml. El electrolito de trabajo base en todas las pruebas fue una disolución de NaCl al 3 % en peso, la cual fue desechada conforme se finalizaba cada prueba. Para preparar un litro de solución de NaCl al 3% se mezclan 30 gramos de NaCl grado reactivo, previamente pesado en balanza analítica, con 1000 ml de agua destilada. En los experimentos con CO₂, se sometió la solución a una inyección constante de dicho gas por determinado tiempo, hasta alcanzar la concentración del gas deseada. El dióxido de carbono se inyectó directamente de un tanque a través de una manguera de neopreno hasta la celda electroquímica con la solución de NaCl al 3%. La solución de prueba no fue deaerada para poder considerar la contribución del Oxígeno en el sistema CO₂, aunque esta concentración nunca fue medida por no poder contar con el equipo necesario.

Se utilizó un flujómetro para calibrar el flujo de gas para obtener las concentraciones deseadas en la solución de prueba. Se realizaron titulaciones con NaOH a pequeñas cantidades de solución para determinar la cantidad de dióxido de carbono disuelto en la misma, monitoreando el tiempo necesario para lograr las concentraciones buscadas. En las titulaciones anteriores se consideró el mismo volumen de solución a manejar, esta curva de calibración se realizó con un estuche (kit) comercial para titulación de CO₂ disuelto. Lo anterior se realizó para varios tiempos a varios flujos.

2.4 Celda electroquímica

El estudio electroquímico se realizó en una celda típica de tres electrodos, (figura 2.1) a temperatura ambiente en condiciones estáticas y con velocidades de rotación del cilindro de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 y 4000 revoluciones por minuto (rpm). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE), el contraelectrodo fueron barras de grafito posicionadas para tener un campo eléctrico uniforme entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo y los aceros 1018 y API X65 se usaron como electrodos de trabajo. El área del electrodo de trabajo fue de 2.51 cm^2 .

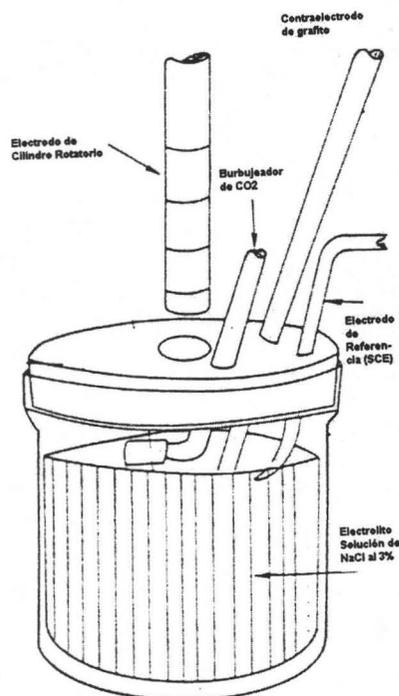


Figura 2.1. Celda electroquímica de Cilindro Rotatorio utilizada, sistema de tres electrodos.

2.5 Pruebas electroquímicas

En todas las pruebas electroquímicas se comenzó con el seguimiento del potencial, E_{corr} , durante 420 segundos, manteniéndose el flujo de CO₂. En todos los experimentos el correspondiente gas de CO₂ fue burbujeadado continuamente previo al inicio del experimento a un flujo constante por un tiempo fijo.

Las velocidades de corrosión se midieron, a través de datos obtenidos con las técnicas de polarización lineal, Extrapolación de Tafel e Impedancia Electroquímica.

La técnica de polarización lineal se llevó a cabo con una rapidez de barrido de 0.1667 mV s^{-1} , dentro de un intervalo de potencial de -15 a 15 mV , con respecto al potencial de circuito abierto (E_{ca}).

Las curvas de polarización, se llevaron a cabo con una velocidad de barrido de 3 mV s^{-1} , dentro de un intervalo de potencial de -120 a 120 mV , con respecto al potencial de circuito abierto.

La prueba de Impedancia electroquímica se realizó en un rango de dominio de frecuencias de 10000 hasta 0.1 Hz. y con una amplitud en la señal de corriente alterna de ± 5 mV.

La calibración del equipo de ECR se realizó a partir de un sistema electroquímico formado por cobre metálico inmerso en una solución de sulfato de cobre, en el cual se conoce ampliamente que el proceso de reducción está controlado por difusión. La finalidad fue la de observar el comportamiento electroquímico de la corriente límite del metal influido por el efecto de la velocidad del electrodo de cilindro rotatorio, la cual debía incrementarse con el incremento de la velocidad en el electrolito.

Se utilizó un Potenciostato (Solartron Analytical modelo 1280B) integrado a un sistema de cómputo con sistemas de adquisición de datos (CorrWare y Zplot) para las distintas pruebas electroquímicas llevadas a cabo.

III. Resultados y Análisis de Resultados

Los resultados de la evaluación de un Electrodo de Cilindro Rotatorio en condiciones hidrodinámicas se presentan estimando la corrosión en aceros API X-65, usado en ductos y aceros 1018 estructural, usado en la Industria Petrolera.

A fin de poder mostrar el efecto del CO_2 y O_2 en una solución de Cl^- , sobre dos electrodos de cilindro rotatorio de acero (1018 y API X65), sometidos a diferentes velocidades de rotación, se dividió para su estudio los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas en dos partes:

- ✓ La primera nos muestra al sistema sin CO_2 disuelto, es decir, una solución de NaCl al 3% en peso y su efecto en el electrodo de cilindro rotatorio.
- ✓ La segunda parte presenta el efecto de diferentes cantidades de CO_2 en una solución de NaCl al 3%, sobre el electrodo de cilindro rotatorio.

3.1 Sistema sin CO_2

3.1.1 Potencial a circuito abierto (Potencial de corrosión)

El objetivo de estos datos experimentales es guiarnos sobre cómo se comporta el sistema sin CO_2 disuelto, es decir, ser el sistema de referencia.

Las siguientes graficas muestran los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , en función del tiempo que se tuvieron para los dos diferentes aceros, 1018 y X65, a diferentes velocidades de rotación en una solución de NaCl 3% en peso.

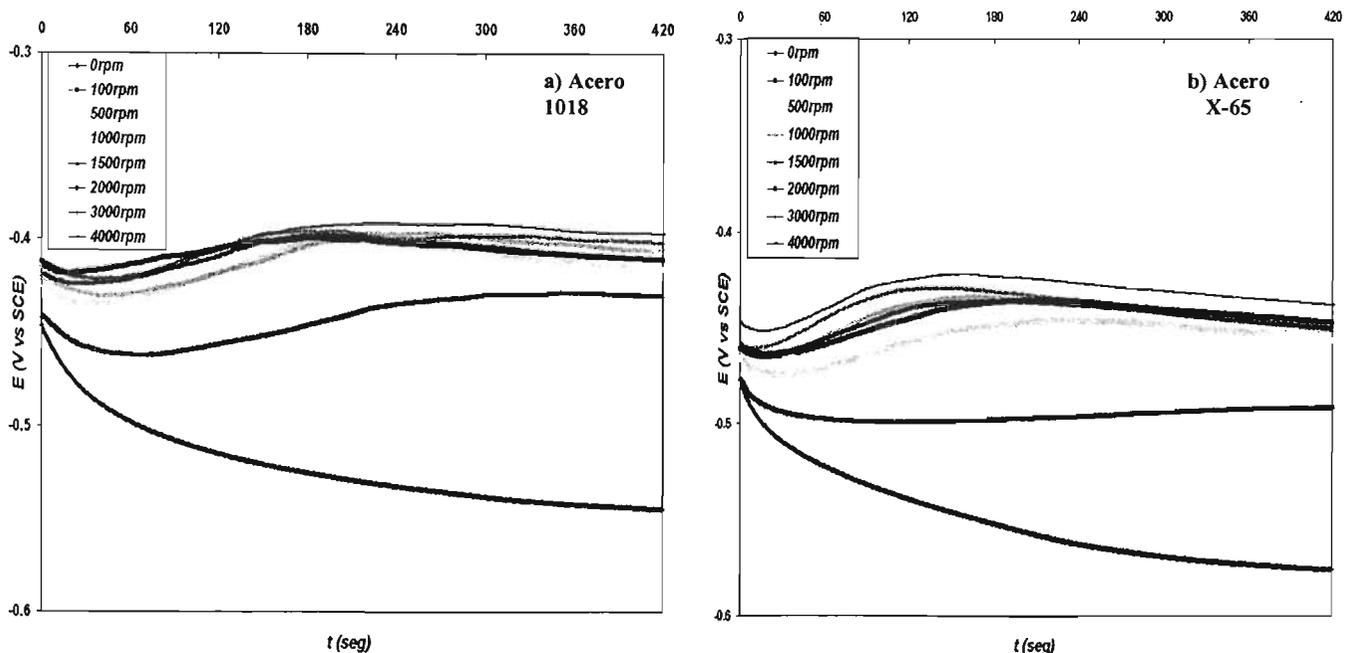


Figura 3.1. Potencial a circuito abierto para los aceros 1018 y X65 a diferentes velocidades de rotación. La gráfica 1a nos muestra el seguimiento del potencial a circuito abierto para el acero 1018 (grafica a) y para el acero X65 (grafica b).

En las gráficas anteriores se muestra que el potencial de corrosión, E_{corr} , para el acero 1018 tiene valores más positivos que para un acero X-65. El comportamiento del potencial es muy similar para ambos aceros. Conforme se aumenta la velocidad de rotación, el potencial de circuito abierto tiende a estabilizarse hacia valores más positivos.

Al graficar los valores del E_{corr} a los 420 segundos (7 minutos), figura 3.2, es posible observar que el potencial de corrosión tiende a estabilizarse después de 100 rpm a valores más positivos, conforme se aumenta la velocidad de rotación. Para ambos aceros se presentan comportamientos similares, donde la diferencia del potencial, entre la prueba estática (sin rotación) y la máxima velocidad de rotación (4000 rpm), llega a ser de 150 mV para ambos aceros, mostrando en la superficie diferente distribución de los productos de corrosión debido al contenido químico de cada material. Este cambio global de potencial indica que los procesos de corrosión sufridos en la superficie del electrodo se ven afectados por el flujo.

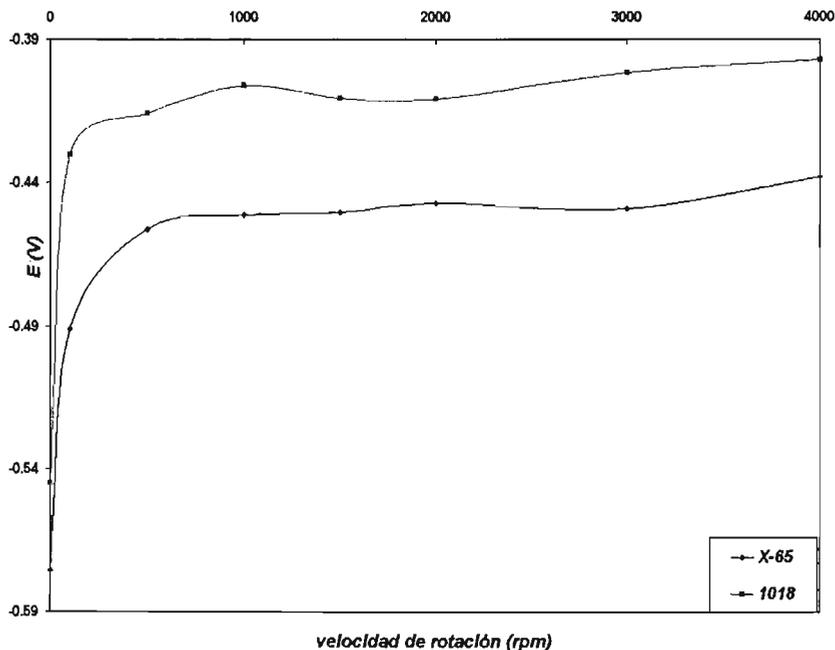


Figura 3.2. Valores de los potenciales de corrosión a los 420 segundos de inmersión del cilindro rotatorio en una solución con 3% en peso de NaCl, a diferentes velocidades de rotación, para el acero 1018 y X-65.

3.1.2 Curvas de polarización anódicas

Los siguientes resultados fueron obtenidos mediante curvas de polarización anódicas obtenidas para los diferentes aceros, 1018 y X65, a diferentes velocidades de rotación, en una solución al 3% en peso de NaCl.

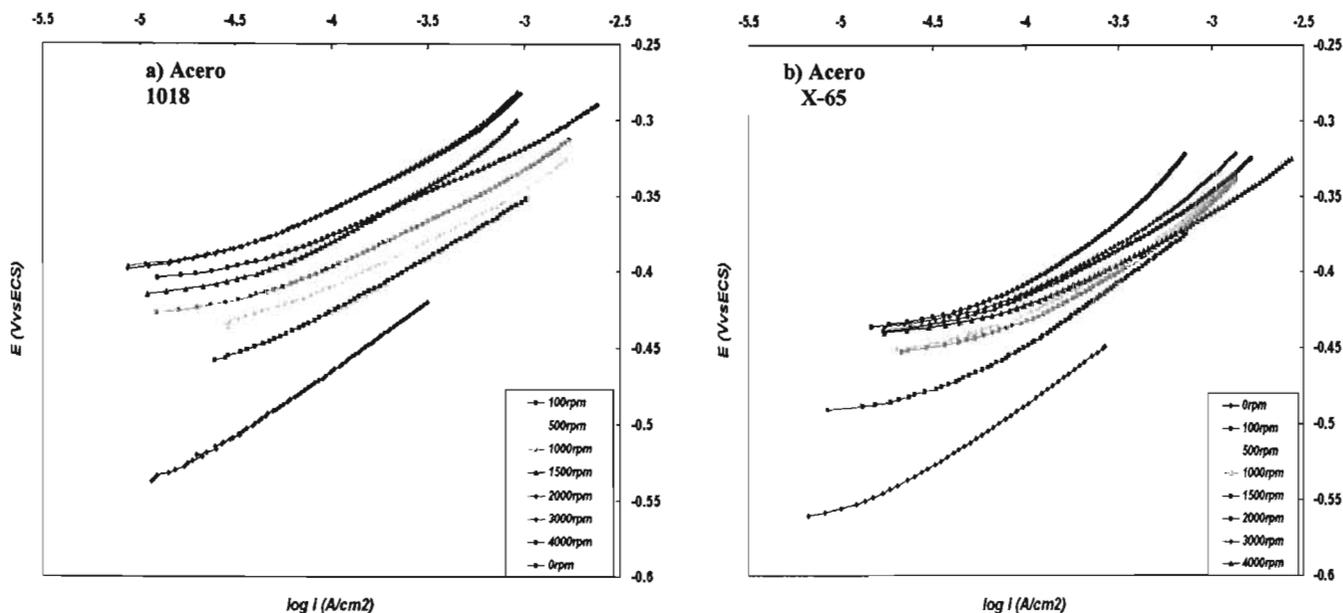


Figura 3.3. Curvas de polarización para el acero 1018 (grafica a) y para el acero X65 (grafica b), a diferentes velocidades de rotación en una solución de NaCl al 3%.

La figura 3.3 muestra que los potenciales anódicos para el acero 1018 están ligeramente desplazados hacia valores más positivos, en comparación con el acero X65. También los valores de corriente son mayores para el acero 1018. No se presenta influencia considerable del flujo sobre la corriente anódica, aparentemente los procesos que se presentan en esta zona son controlados completamente por transferencia de carga. Para el acero 1018, después de 500 rpm, se observa que el valor de la corriente aumenta conforme se aumenta la velocidad de rotación. De lo anterior se puede concluir que los productos de corrosión formados son menos adherentes a la superficie y pierden estabilidad con el flujo, en comparación con el acero X-65.

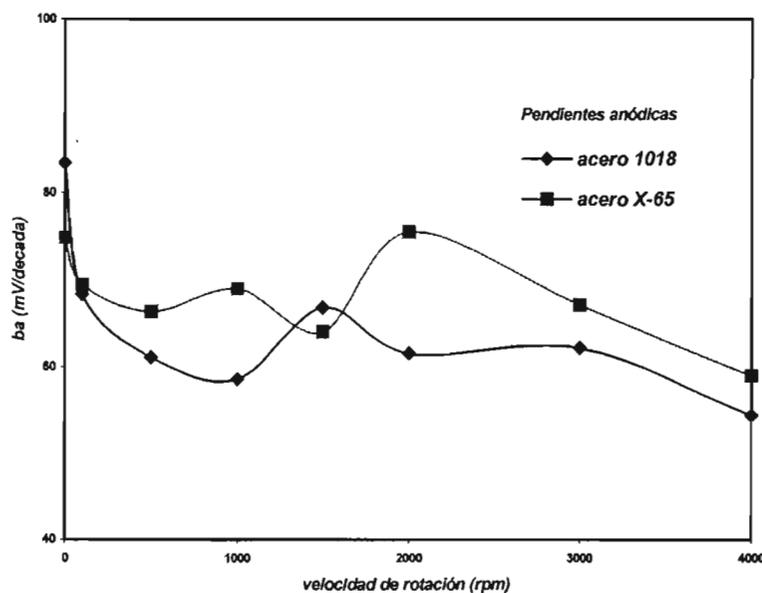


Figura 3.4. Pendientes anódicas para los aceros 1018 y X-65 inmersos en una solución al 3% de NaCl.

En la figura 3.4 se presenta el valor de las pendientes anódicas para ambos aceros experimentados, los valores encontrados son alrededor de entre 60 y 80 mV, se observa que la influencia de la velocidad de rotación sobre estos valores es mínima. En la prueba estática se encuentran los valores más grandes y en la máxima velocidad los valores menores. El acero X65 presenta valores mayores al acero 1018, esto puede deber a que este acero presenta una mayor disolución al medio.

3.1.3 Curvas de polarización catódicas

La figura 3.5 muestra el ramal catódico de las curvas de polarización correspondientes a los dos diferentes aceros estudiados en este trabajo.

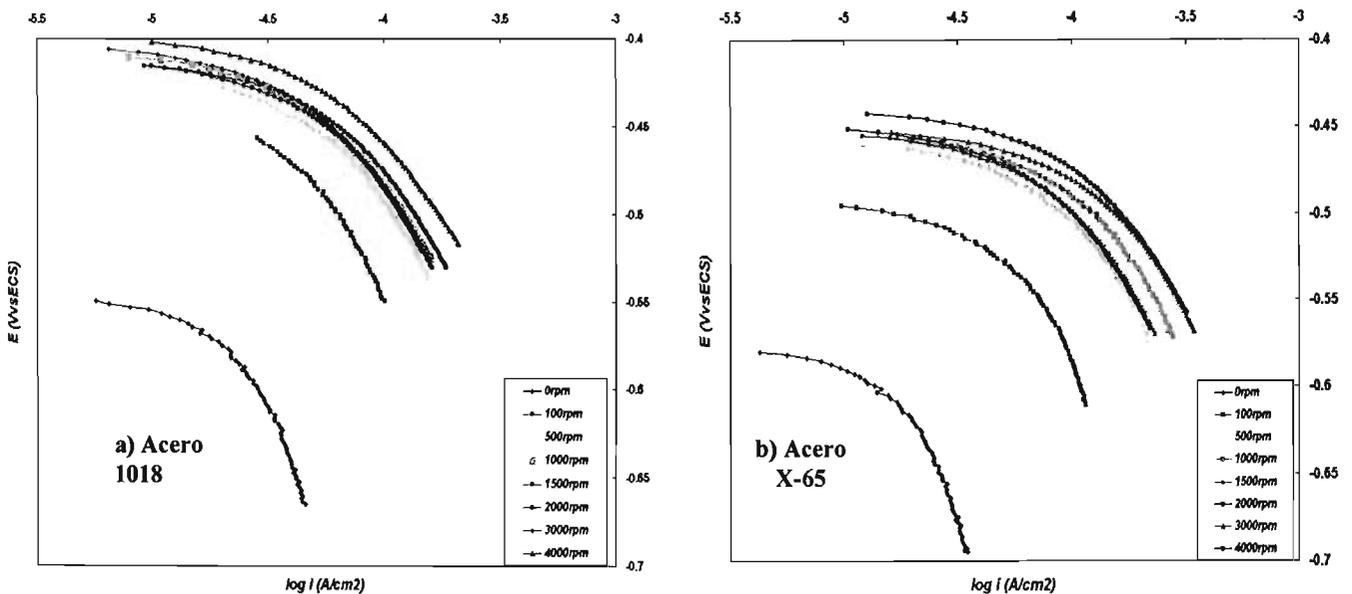


Figura 3.5. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación para el acero 1018 (a) y para el acero X65 (b) inmersos en una solución de NaCl al 3%.

En la figura 3.5 se observa la tendencia de la formación de la corriente límite, i_{lim} , en todas las velocidades de flujo utilizadas. Conforme la velocidad de rotación aumenta, la i_{lim} también aumenta. Esta conducta indica que los procesos que se llevan a cabo sobre la superficie del electrodo están ampliamente controlados por la difusión de especies en solución. Para el acero 1018 no se observa variación de la corriente, a excepción para la velocidad de flujo de 100 rpm, sin embargo para el acero X65 si es posible observar una ligera variación de la corriente conforme la velocidad de flujo se incrementa.

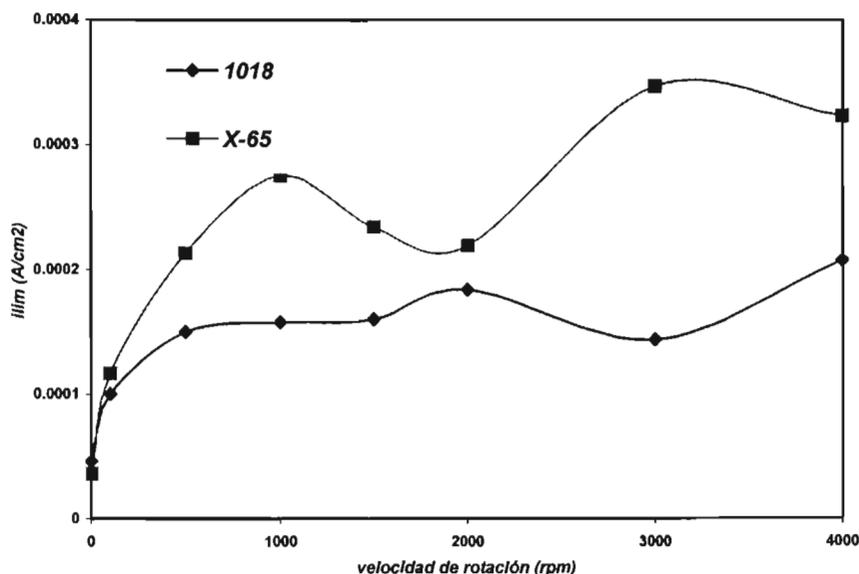


Figura 3.6. Valores de corriente límite (A/cm²) obtenidos para los dos aceros tratados a diferentes velocidades de rotación (rpm).

En la figura 3.6 se presentan los valores a los cuales la rama catódica tiende a formar una corriente límite (estos valores corresponden a la densidad de corriente obtenida después de aplicar el máximo valor de potencial catódico), estos son mayores para el acero X-65. La tendencia de los valores anteriores es a aumentar conforme se incrementa la velocidad de rotación del cilindro. Sin embargo, se presentan en ambos aceros dos importantes abatimientos. Lo anterior se puede deber a un importante cambio en la superficie electroactiva del electrodo, es decir, a un agotamiento de la especie oxidante debido al movimiento del fluido. Sin embargo, como se verá más adelante, la figura anterior no presenta una relación tan marcada como cuando existe CO₂ presente.

3.1.4 Curvas de Tafel

Anteriormente se analizaron los comportamientos anódico y catódico para ambos aceros tratados, sin embargo, para poder visualizar completamente ambos comportamientos es necesario presentar las dos ramas.

En la figura 3.7 es posible observar que el acero 1018 presenta valores de potencial más positivos que el acero X65. Para el acero X65 se observa mucho mejor la variación de la corriente conforme aumenta la velocidad de flujo del electrodo, este cambio de corriente tiende a valores mayores conforme aumenta la velocidad de flujo. Para el acero 1018 los valores de corriente permanecen en valores muy similares. Las pendientes anódicas son ligeramente mayores para el acero 1018 que para el acero X65.

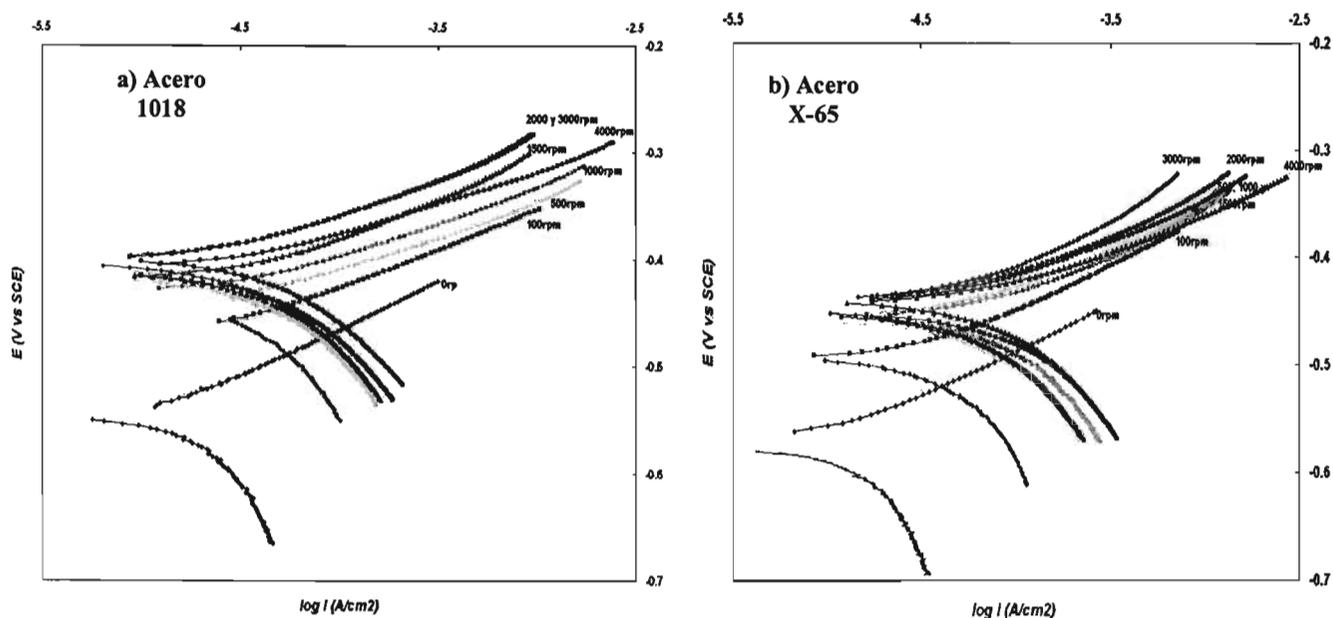


Figura 3.7. Curvas de polarización para el acero 1018 (grafica a) y para el acero X65 (grafica b) inmersos en una solución de 3% de NaCl, para diferentes velocidades de flujo.

3.1.5 Impedancia

3.1.6 Diagramas de Nyquist

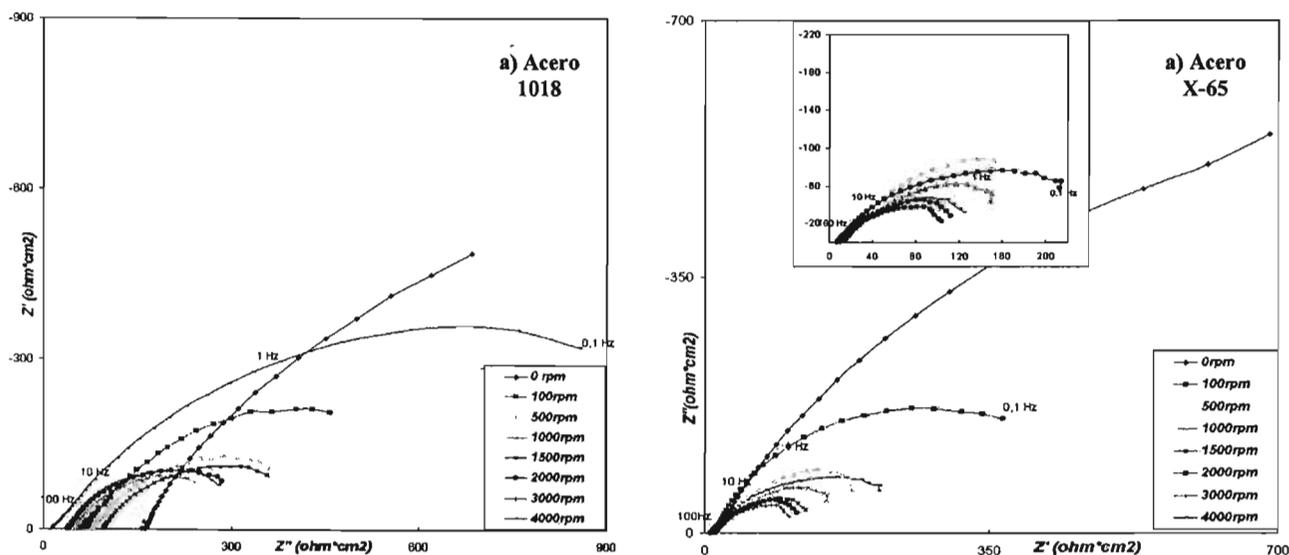


Figura 3.8. Diagramas de Nyquist llevados a cabo a frecuencias desde 0.1 hasta 10000 Hz. Para el acero 1018 (a) y para el acero X65 (b) inmersos en una solución de NaCl al 3%, para diferentes velocidades de rotación.

Los diagramas de Nyquist, mostrados en la figura 3.8, para ambos aceros muestran semicírculos hasta 3000 rpm que disminuyen en tamaño conforme aumenta la velocidad

de flujo. Sin embargo, para la máxima velocidad de rotación (4000 rpm) el semicírculo aumenta su valor resistivo, siendo este valor mayor para el acero 1018. Esto puede explicarse como un comportamiento de transferencia de carga, en el cual, a medida que aumenta la velocidad de rotación, se hace más activo, favoreciendo la corrosión de la superficie metálica. En el caso de la velocidad de rotación de 4000 rpm, se podría pensar que la capa de productos formada puede adherirse y ser estable al flujo producido.

3.1.7 Diagramas de Bode (ángulo de fase)

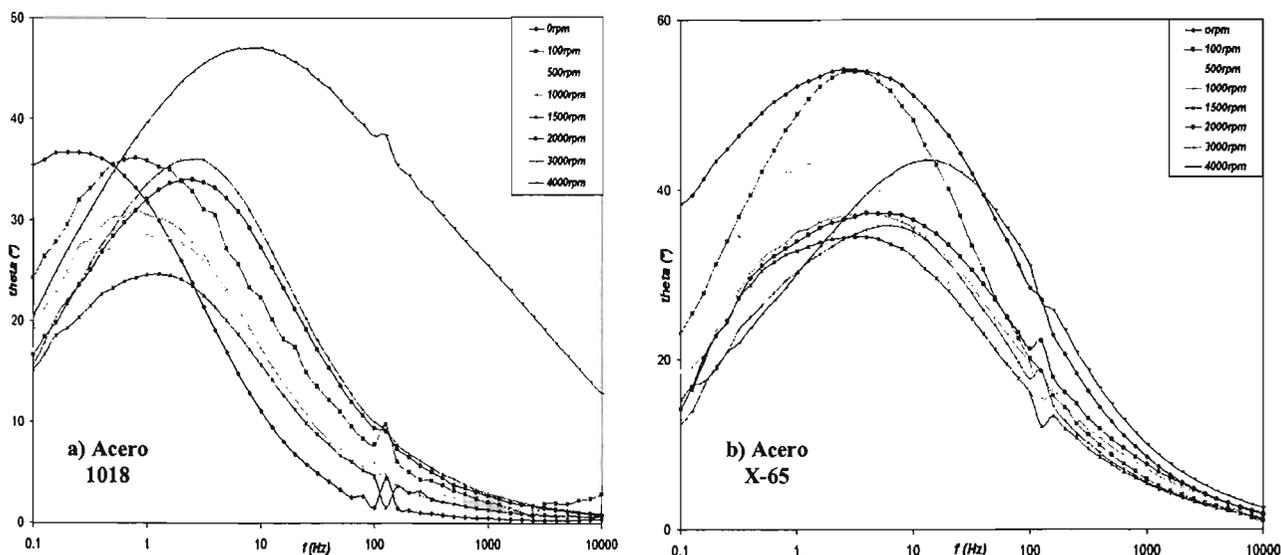


Figura 3.9. Diagramas de Bode o de ángulo de fase obtenidos para el acero 1018 (a) y para el acero X65 (b) inmersos en una solución de NaCl al 3%, llevado a cabo para diferentes velocidades de rotación.

La figura 3.9 nos muestra que los mayores ángulos de fase obtenidos son para el acero X65. Para ambos aceros los valores mayores de ángulo de fase se encuentran a bajas frecuencias, para 1018 cerca de 1 Hz. Y para X65, entre 10 y 1 Hz. Para el acero 1018, el mayor ángulo de fase se observa para la prueba llevada a cabo a la mayor velocidad de flujo, mientras que para el acero X65 se observa para la prueba estática. A bajas frecuencias es posible observar fenómenos de difusión, en la figura 3.9 se observa un claro abatimiento de este fenómeno, es decir, se muestra una disminución de la difusión para ambos aceros conforme se incrementa la velocidad de rotación. Se muestra una constante de tiempo, mostrada en el máximo global para cada velocidad de rotación. Lo anterior sugiere que varios fenómenos ocurren al mismo tiempo.

3.1.8 Resistencia a la Polarización.

Las tablas siguientes muestran los valores de resistencia a la polarización para ambos aceros. Los datos fueron obtenidos mediante R_p e impedancia. Se busca, mediante ambas técnicas, comparar dichos valores.

Generalmente, impedancia muestra valores más pequeños que R_p , pero la concordancia entre ellos dista mucho de ser la deseada. Sin embargo, los valores que muestran mejor relación entre ellos son los obtenidos mediante impedancia.

En la tabla 1 y 2 se presentan los valores de R_p obtenidos para ambos aceros, los valores más grandes se presentan para la prueba estática, tendiendo a disminuir conforme se aumenta la velocidad de rotación. Esto se debe a que aumenta la velocidad de transporte de carga o de corrosión conforme aumenta la velocidad de rotación.

Resistencias a la polarización mediante RP

RPM	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) X65	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 1018
0	1909	1411
100	759	667
500	212	392.6
1000	243	415.7
1500	164.4	317.7
2000	213.9	299
3000	155	324.2
4000	159	296

Tabla 1. Resistencias a la polarización obtenidas mediante la técnica de RP para los dos aceros tratados (1018 y X-65) sin CO_2 y diferentes velocidades de rotación del cilindro.

Resistencias a la polarización mediante Impedancia

RPM	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) X65	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 1018
0	1350	1500
100	650	560
500	390	180
1000	275	150
1500	420	130
2000	325	120
3000	310	110
4000	1000	220

Tabla 2. Resistencias a la polarización obtenidas mediante la técnica de Impedancia para los dos aceros tratados (1018 y X-65) sin CO_2 y diferentes velocidades de rotación del cilindro.

3.2 Sistema con CO_2

Anteriormente se mostraron los resultados experimentales para el sistema de referencia, sin CO_2 , ahora procederemos a estudiar el efecto del CO_2 sobre los aceros 1018 y X65 inmersos en una solución de NaCl al 3% en peso, con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm, sometidos a las mismas velocidades de rotación que el sistema de referencia (sin CO_2).

3.2.1 Seguimiento del Potencial a Circuito Abierto (OCP)

El comportamiento de los Potenciales a Circuito Abierto, se estudió para cada sistema, el cual fue medido después de 420 segundos para todas las pruebas llevadas a cabo en los dos diferentes aceros probados, considerando dos concentraciones de CO_2 en el medio acuoso salino (3% en peso de NaCl) de inmersión:

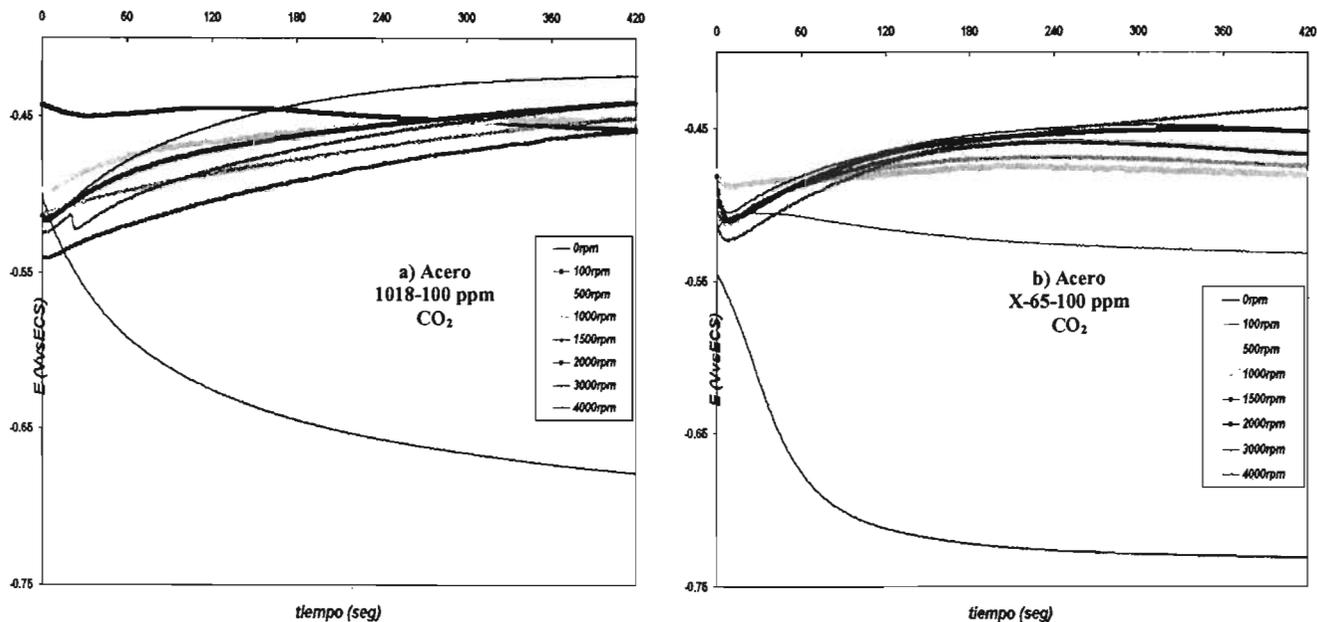


Figura 3.10. E_{corr} vs. Tiempo a diferentes velocidades para probetas de cilindro rotatorio de los aceros 1018 y X65 a una concentración de 100 ppm de CO_2 , después de 420 segundos de monitoreo.

En la figura 3.10 se presenta un comportamiento similar en los dos tipos de acero tratados para una misma concentración de CO_2 . En general, para ambos aceros sometidos a agitación, los potenciales tienden a valores más positivos, conforme el tiempo aumenta. A diferencia de lo anterior, en la prueba estática el potencial se vuelve más negativo con el tiempo, estabilizándose en un valor más negativo para el acero X-65. Es importante resaltar que a tiempos cortos, para los casos con agitación, existe una disminución del potencial por disolución del metal. Sin embargo, al pasar el tiempo, estos productos de la disolución se depositan sobre la superficie formando compuestos adherentes que sirven como películas protectoras. Conforme se aumenta la velocidad de rotación del cilindro estas películas se vuelven más protectoras y difíciles de desprender.

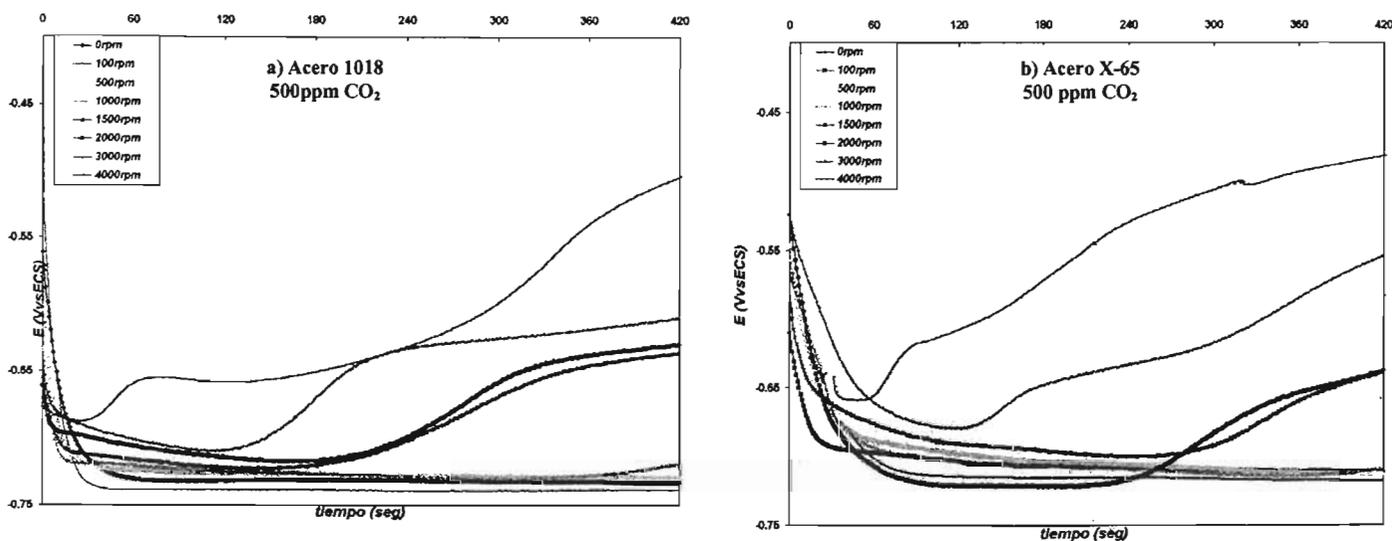


Figura 3.11. E_{corr} vs. Tiempo a diferentes velocidades para probetas de cilindro rotatorio de los aceros 1018 y X65 a una concentración de 500 ppm de CO_2 , después de 420 segundos de monitoreo.

En la figura 3.11, para velocidades de rotación de hasta 1000rpm, para ambos aceros, se observa que el potencial no se encuentra influido por la agitación, ya que todas estas pruebas se comportan como la prueba estática. Para velocidades mayores de rotación, el comportamiento del potencial cambia, la transferencia de masa aumenta debido al patrón de flujo turbulento, y se concluye, por el cambio de comportamiento, que el producto de corrosión (óxidos) cambia, ya que estamos en mayores velocidades de rotación (mayores potenciales), los productos hidratados del CO_2 (HCO_3^- , H_2CO_3) encuentran con mayor facilidad los sitios activos, reaccionando en los mismos, para formar FeCO_3 . Lo anterior explica el cambio de pendiente a mayores revoluciones, dándole otras propiedades a la película protectora.

En la figura 3.10 se observa que el cambio del potencial con el tiempo, es en menor proporción que en la figura 3.11. El potencial en las pruebas a menor concentración de CO_2 en ambos aceros (figura 3.10) se estabiliza en menor tiempo que en las pruebas a mayor concentración de CO_2 (figura 3.11). Lo anterior se puede deber a que los productos que se depositan sobre las probetas sean diferentes en sus propiedades fisicoquímicas como porosidad, adherencia, entre otras, para cada una de las concentraciones de dióxido de carbono usadas. El efecto del CO_2 sólo se puede visualizar a concentraciones mayores, en este caso 500 ppm. El E_{corr} se vuelve más negativo, es decir, con una superficie más activa. Esta disminución es mayor para el acero 1018.

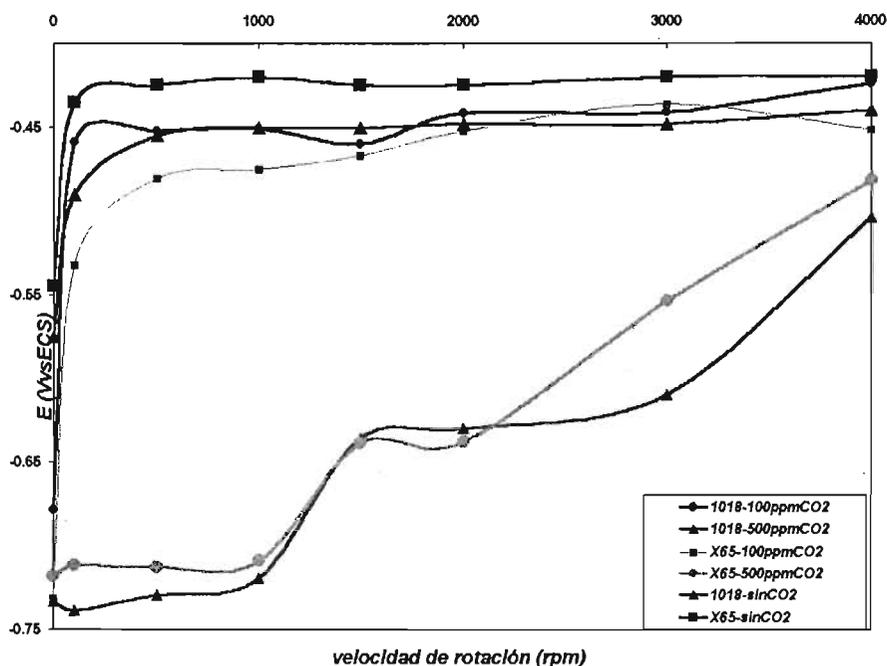


Figura 3.12. E_{corr} después de 420 segundos para ambos aceros utilizados, en ambientes acuosos sin y con CO_2 .

En la figura 3.12 se observa el valor del potencial después de que pasaron 7 minutos; para una concentración menor de CO_2 (100 ppm), este valor es muy similar a todas las distintas velocidades de rotación para el acero 1018 y el X65. Para una mayor concentración de CO_2 (500 ppm), hasta para una velocidad de 1000 revoluciones por minuto, el valor es muy similar para ambos aceros, sin embargo, a mayores velocidades de rotación (del 500 a 4000) el potencial se va hacia valores más positivos para el acero

X65, marcando una ligera diferencia. Se observa para ambos aceros, que a una concentración baja de CO_2 (100 ppm), el valor del potencial es menor que para la concentración de 500 ppm de CO_2 , por lo que se encuentran en una zona de mayor susceptibilidad a la corrosión. De lo anterior se concluye que a menores concentraciones de CO_2 , 100 ppm, se forman productos de corrosión más estables que a concentraciones mayores. El potencial de corrosión muestra que las pruebas sin CO_2 tienen valores más positivos, siendo más activos termodinámicamente, sin embargo, cuando existe CO_2 , el potencial es más noble, considerando así la formación de productos de corrosión que crecen y se disuelven a diferentes velocidades y de manera no uniforme. Por lo que el estudio cinético es presentado a continuación, caracterizando la superficie formada.

3.2.2 Curvas de polarización anódicas para acero 1018 con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm.

Con el objeto de estudiar la perturbación que sufre el sistema con respecto a un sobrepotencial aplicado, a continuación se muestra el estudio de las curvas de polarización anódicas para los dos aceros tratados con dos concentraciones de CO_2 :

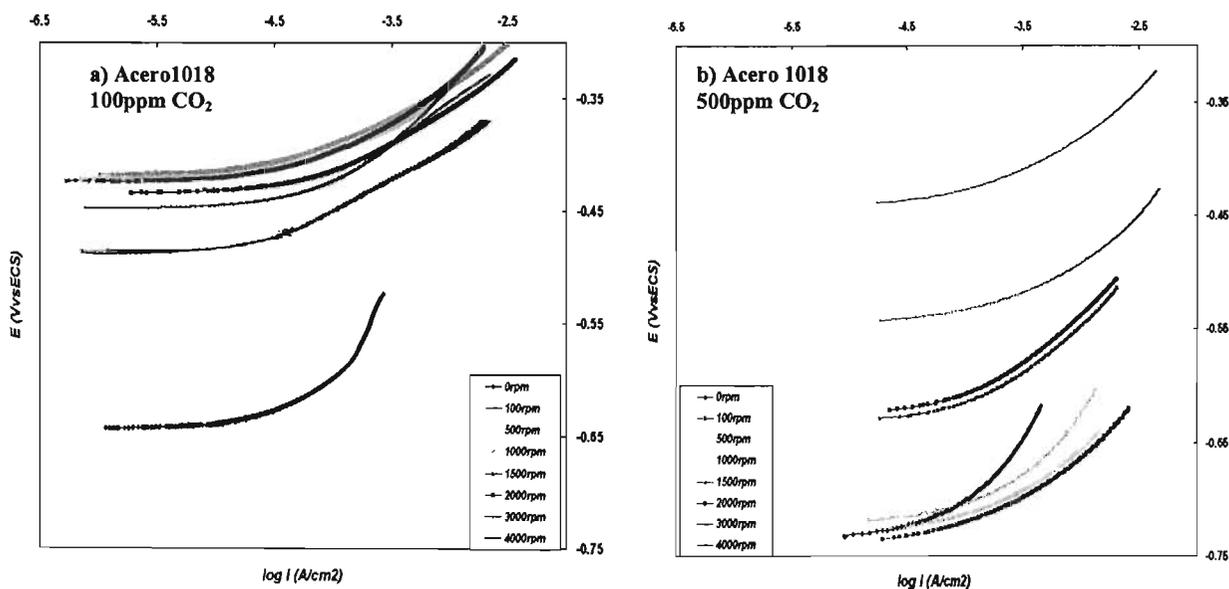


Figura 3.13. Curvas de polarización anódicas obtenidas para las dos concentraciones de CO_2 (figura a para 100 ppm y figura b para 500 ppm) para la probeta de acero 1018, a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.13 se observa que al aumentar la concentración de CO_2 las curvas anódicas se desplazan hacia potenciales más negativos y las pendientes cambian a menores valores, teniendo una mayor corriente conforme se aumenta la velocidad de rotación. También se observa que las curvas para una concentración menor, figura 3.13b, (100 ppm de CO_2) se encuentran agrupadas en un intervalo de potencial muy similar, a excepción de la curva estática.

Esto corrobora el análisis hecho al potencial de circuito abierto (figura 3.10a), donde se explica que a una concentración menor de CO_2 (100 ppm) el estado de la superficie del metal es similar, sin embargo, a mayor concentración de CO_2 (500 ppm) se observa claramente el cambio en el potencial a partir de una velocidad de rotación de 1500, hasta 4000, mostrando otro estado de la superficie metálica.

La figura 3.13b muestra que para una mayor concentración de CO_2 , las pendientes anódicas son mayores y los valores de sus potenciales abarcan un rango amplio.

En ambas concentraciones de CO_2 (100 y 500 ppm), la curva sin agitación (prueba estática) muestra una mayor pendiente que las demás curvas. Aquí se observa un considerable cambio de la pendiente de Tafel desarrollada, existe un decremento en la respuesta en corriente del sistema cuando existe un cambio de potencial. Este comportamiento regularmente se presenta cuando existe la formación de una película sobre la superficie del electrodo.

Los valores de las corrientes de corrosión son menores para una concentración baja de CO_2 , sin embargo, cuando ésta se aumenta, estos valores también incrementan su valor.

En la figura anterior, 3.13 a, los valores de las corrientes de corrosión, i_{corr} , se mantienen en un valor muy similar dentro del intervalo de rotación, sin embargo, para el mismo acero a una concentración mayor de CO_2 , figura 3.13b, estas corrientes se van haciendo más grandes conforme se incrementa la velocidad de rotación.

Lo anterior se debe a que a 100 ppm de CO_2 , aunque se aplique diferentes velocidades de rotación, los productos de corrosión formados son similares. Con 500 ppm de CO_2 , la agitación no termina tan rápido con el CO_2 disuelto y es más factible observar su efecto sobre las i_{corr} .

3.2.3 Curvas de polarización anódicas para acero X-65 con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm.

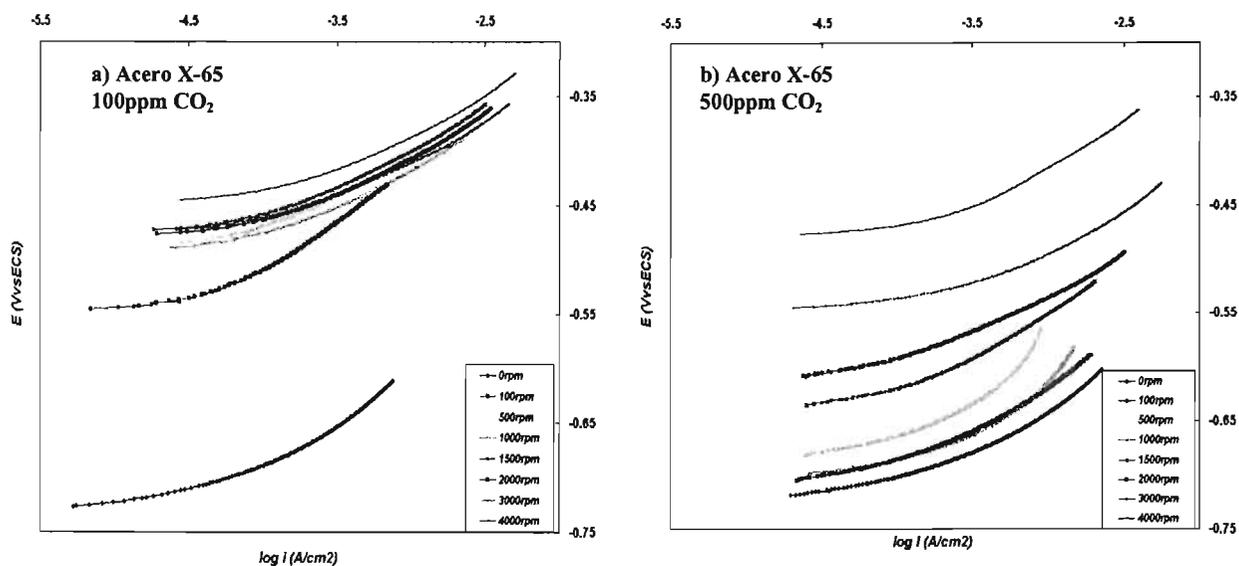


Figura 3.14. Curvas de polarización anódicas obtenidas para las dos concentraciones de CO_2 (100 y 500 ppm, graficas a y b, respectivamente) para la probeta de acero X-65, a diferentes velocidades de rotación.

En las curvas anódicas para la muestra de acero X-65 (figura 3.14) se observa que al aumentar la concentración de CO_2 , éstas se desplazan hacia potenciales más negativos. También se observa, en la figura 3.12a, que las curvas para una concentración menor (100 ppm de CO_2) se encuentran agrupadas en un intervalo de valores de potencial muy similar, a excepción de la curva estática.

Las curvas muestran que para mayor concentración de CO_2 (500 ppm), las pendientes anódicas son mayores y sus potenciales abarcan un amplio rango. El aumento es gradual porque la superficie se cubre y se disuelven a velocidades de reacción iguales.

A diferencia del acero 1018, el acero X-65 a 100 ppm de CO_2 se observa una influencia de la velocidad de rotación sobre la corriente de corrosión, conforme aumenta la velocidad de rotación aumenta la velocidad de corrosión. Para una concentración de 500 ppm de CO_2 , esta corriente permanece constante. Lo anterior se debe a que los productos de corrosión depositados sobre la superficie del electrodo forman una película mucho más compacta, adhesiva y protectora a una mayor concentración de CO_2 .

De lo observado anteriormente en las grafica 3.14 y tomando en cuenta el análisis previo para el acero 1018, se concluye que el estado de la superficie metálica presenta un cambio conforme se varia la concentración de CO_2 , debido a las propiedades en la película de productos de corrosión formada.

Para el acero X65 no se observa un cambio de la pendiente de Tafel tan pronunciado en la curva sin agitación (prueba estática), como en el caso del acero 1018.

Para poder observar el cambio de las pendientes en ambos aceros se presenta a continuación la variación de dichos valores con respecto a la velocidad de flujo.

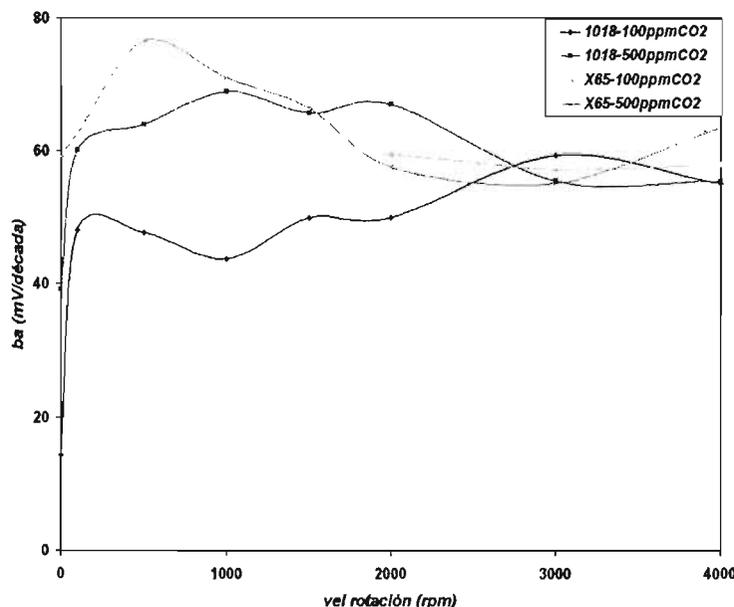


Figura 3.15. Variación de las pendientes anódicas para el acero 1018 y X65 en dos concentraciones de CO_2 (100 y 500 ppm) con respecto a la velocidad de rotación.

La figura 3.15 se puede concluir que la cinética anódica sobre la superficie del electrodo en condiciones turbulentas a pH constante (4.7), no depende de la velocidad de rotación. Sin embargo, si muestra una dependencia de la concentración de CO_2 hasta velocidades de rotación de 2000 rpm.

En la figura 3.15 se presentan los valores de pendientes de Tafel obtenidos. Los valores encontrados en esta zona son de alrededor de 50 mV. Estos valores son alcanzados a velocidades de rotación altas, es decir, cuando se evalúa directamente al sustrato. Los valores referenciados en la literatura son menores, cercanos a 30 mV^{20} , considerando diferentes reacciones involucradas.

Las pendientes de Tafel se determinaron realizando una extrapolación de 120 mV a cada una de las gráficas mencionadas, iniciando desde el valor del potencial de corrosión en la zona lineal de la rama anódica y considerando al menos una década en la gráfica.

3.2.4 Curvas de polarización catódicas para acero 1018 con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm.

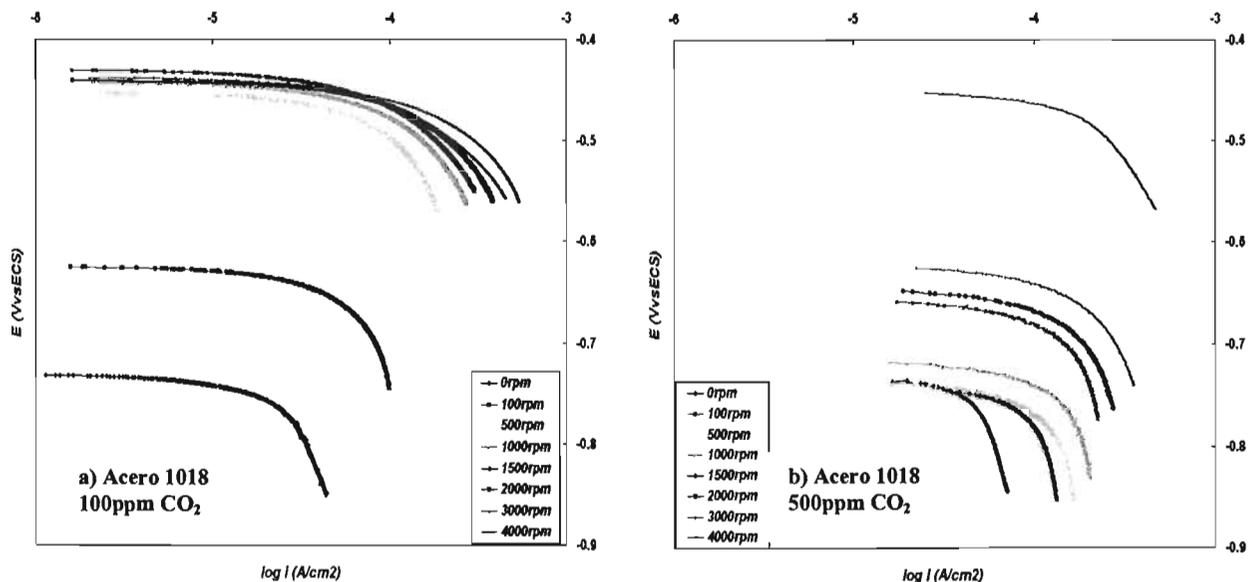


Figura 3.16. Curvas de polarización catódicas obtenidas para el acero 1018, a diferentes velocidades de rotación, a una concentración de 100 ppm de CO_2 (gráfica a) y 500 ppm de CO_2 (gráfica b).

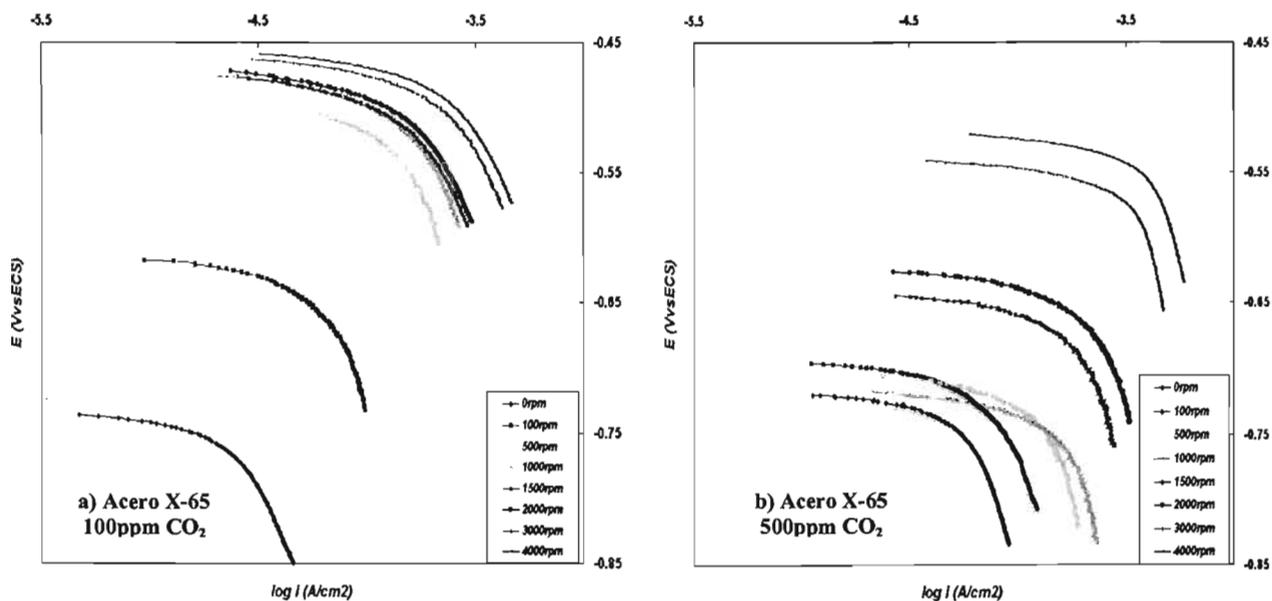
En la figura 3.16 se muestran las curvas de polarización catódicas obtenidas para el acero 1018 a una concentración de 100 y 500 ppm de CO_2 . Se observa que a la polarización aplicada, la curva catódica tiende a presentar valores de corriente límite. Se muestra que esta corriente límite es una función de la velocidad de flujo. Adicionalmente se observa que los potenciales de corrosión se desplazan hacia valores más positivos conforme aumenta la velocidad de rotación.

Aunque existe una variación de potencial en las curvas catódicas, la corriente tiende a permanecer constante.

En la figura 3.16b, se muestra que a mayor concentración de CO_2 (500 ppm), las curvas catódicas se desplazan hacia potenciales más negativos, con respecto a las obtenidas para una concentración de 100 ppm de CO_2 . Sin embargo, es muy claro como estas curvas se hacen más pequeñas, es decir, alcanzan el comportamiento de corriente límite mucho más rápido que para el mismo acero a una concentración de CO_2 más pequeña (figura 3.16a). Además, es claro como la corriente límite es una función de la velocidad de rotación. En esta gráfica también se observa que para la curva sin agitación, 100, 500 y 1000 revoluciones por minuto, se encuentran agrupadas a un potencial similar.

Con respecto a la corriente de corrosión, se observa que para ambos casos presentados en la figura anterior no existe una clara dependencia de la misma con la velocidad de rotación. Así, mientras que para una concentración de 100 ppm de CO_2 no existen cambios en los valores de corriente de corrosión, para 500 ppm, se observa un cambio casi imperceptible. Los mayores valores de corriente de corrosión pertenecen a una mayor concentración de CO_2 . Es decir, la i_{corr} cambia en un porcentaje gradual conforme existe agitación.

3.2.5 Curvas de polarización catódicas para acero X-65 con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm.



Gráfica 3.17. Curvas de polarización catódicas obtenidas para el acero X-65 para dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 ppm (gráfica a) y 500 ppm (gráfica b) a diferentes velocidades de rotación.

En la gráfica 3.17a del acero X-65, al igual que para el acero 1018 en la figura 3.16a, se observa que para concentraciones de 100 ppm de CO_2 , los valores tienden a agruparse en potenciales similares (a excepción de la curva sin agitación y la de 100 revoluciones por minuto). También se observa que el valor de corriente límite no es alcanzado, sin embargo, es clara la relación con la velocidad de rotación.

Para mayores concentraciones de CO_2 (500 ppm), estos valores se distribuyen en un rango más amplio de potenciales. En esta gráfica también se observa, al igual que en la gráfica 3.17b para el acero 1018 a 500 ppm de CO_2 , que para la curva sin agitación, 100, 500 y 1000 revoluciones por minuto, se encuentran agrupadas a un potencial y comportamiento similar.

También en la gráfica 3.17b, similar a la gráfica 3.16b, se observa otra vez que la corriente límite se alcanza más rápido, por lo tanto también se hacen más pequeñas las curvas de polarización catódicas.

En ambos casos presentados en la figura anterior es posible observar que la corriente de corrosión se encuentra influida por la velocidad de rotación, haciéndose ésta mayor conforme aumenta la velocidad de rotación. A una concentración menor de CO_2 es mayor la dependencia mencionada anteriormente. Sin embargo, los mayores valores de corriente de corrosión se presentan a 500 ppm de CO_2 .

Para conocer el comportamiento entre la i_{lim} y la velocidad de rotación se presenta la siguiente figura:

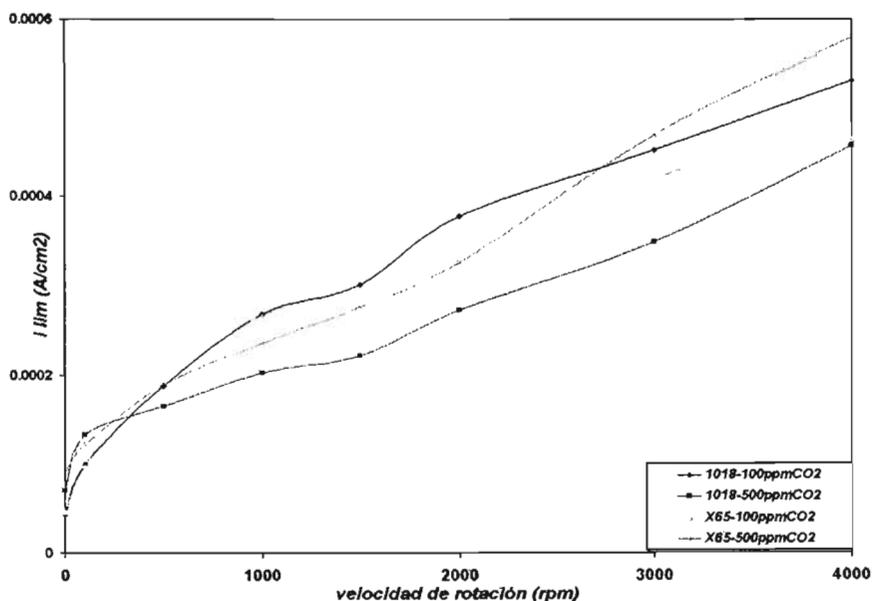


Figura 3.18. Relación entre la corriente límite obtenida para los dos diferentes aceros probados (1018 y X-65) inmersos en solución de NaCl al 3% en peso con dos concentraciones de CO_2 , a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.18 se muestra la relación lineal entre la corriente límite, obtenida de las curvas catódicas de polarización, con la velocidad de rotación del cilindro. Aunque para el acero 1018, las corrientes límites son mayores para una concentración menor de CO_2 , para el acero X-65 pasa lo contrario; las corrientes límites son mayores para una mayor concentración de CO_2 .

Estos factores indican que el proceso catódico está influido por difusión^{6, 10, 14}.

3.2.6 Curvas de Tafel

Aunque anteriormente se mostró y discutió cada rama de las curvas de polarización obtenidas para los sistemas experimentados, a continuación se muestran las curvas de polarización de Tafel completas para cada sistema, con el propósito de visualizar más ampliamente el efecto del CO_2 sobre cada acero tratado tanto en la zona anódica como en la catódica.

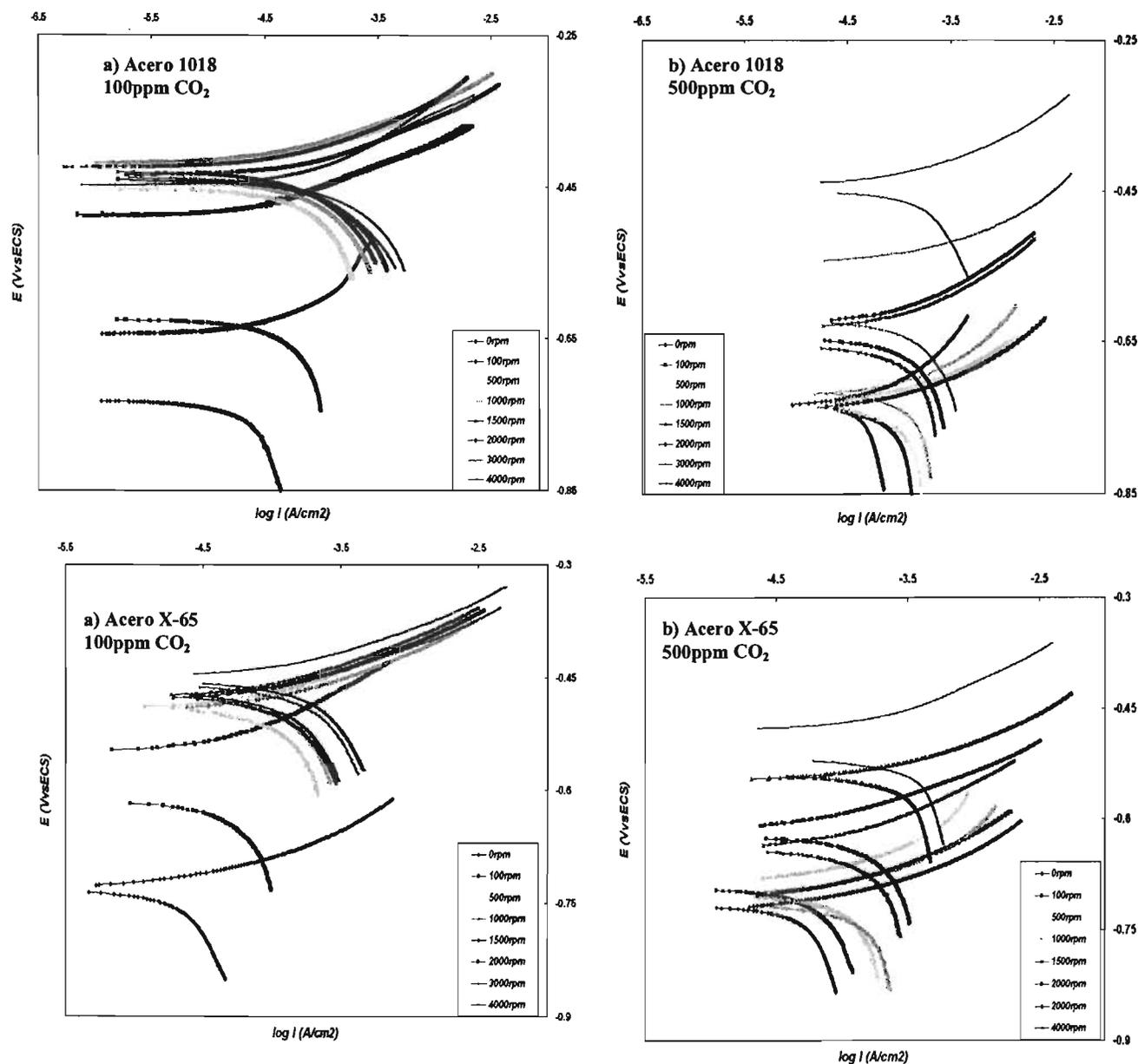


Figura 3.19. Curvas de polarización obtenidas para el acero 1018 y X-65 a dos diferentes concentraciones de CO_2 (100 y 500 ppm).

En la figura 3.19, se observa que las corrientes de corrosión son mayores en concentraciones mayores de CO_2 (500 ppm) para ambos aceros. También, para la misma concentración, los potenciales de corrosión muestran un valor distinto, desplazándose estos hacia valores más negativos. En general las curvas de polarización son más abiertas para 500 ppm de CO_2 . Lo anterior indica que a esta concentración de CO_2 el material está siendo más susceptible a la corrosión.

Lo anterior puede deberse a que los productos depositados sobre la superficie del metal tienen diferentes propiedades a diferentes concentraciones de CO_2 , es decir, que a concentraciones bajas de CO_2 , los productos formados son óxidos de hierro con una pequeña mezcla de carbonatos de hierro, mientras que a mayores concentraciones de CO_2 , la cantidad de carbonatos aumenta en dichos productos de corrosión.

En ambos aceros la tendencia a formar una corriente límite es más notoria a mayores concentraciones de CO₂.

Los barridos, tanto anódicos como catódicos para estas pruebas, fueron de ±120 mV, a partir del potencial de corrosión, E_{corr}, por lo que no se puede observar zona de pasivación.

3.2.7 Resistencia a la Polarización

Al evaluar el comportamiento electroquímico de un material, uno de los principales intereses es conocer su velocidad de corrosión. Por lo anterior se realizó la prueba de Resistencia a la polarización, para poder completar los parámetros necesarios para el cálculo de dichas velocidades.

Velocidad de rotación (rpm)	Rp (Ω *cm ²) X65		Rp (Ω *cm ²) 1018	
	100ppmCO ₂	500ppmCO ₂	100ppmCO ₂	500ppmCO ₂
0	600.9	279,43	1330.1	616,05
100	655.79	258,66	621.3	257,38
500	229.58	224,81	273.69	412,06
1000	102.91	264,11	323.98	124,44
1500	123.62	192,13	499.32	870,06
2000	102.91	622,61	285.51	824,22
3000	97.653	499,996	372.28	692,81
4000	85.402	338,8	272.03	771,44

Tabla 3. Resistencias a la polarización obtenidas mediante la técnica de RP para los dos aceros tratados (1018 y X-65) a dos concentraciones de CO₂ y diferentes velocidades de rotación del cilindro.

Velocidad de rotación (rpm)	Rp (Ω *cm ²) X65		Rp (Ω *cm ²) 1018	
	100ppmCO ₂	500ppmCO ₂	100ppmCO ₂	500ppmCO ₂
0	838	284.6	1024.7	353,8
100	461.96	231.45	447.74	236,65
500	344.32	187.97	319.64	245,85
1000	205.22	382.44	348.14	250,6
1500	193.24	234.24	351.28	306,02
2000	152.62	679.31	352.36	295,33
3000	224.07	509.74	416.73	417,07
4000	118.4	311.72	251.17	739,23

Tabla 4. Resistencias a la polarización obtenidas mediante la técnica de Impedancia Electroquímica para los dos aceros tratados (1018 y X-65) a dos concentraciones de CO₂ y diferentes velocidades de rotación del cilindro.

Las tablas 3 y 4 nos muestran los valores de resistencias a la polarización (en Ω *cm²), obtenidas para los aceros 1018 y X-65 inmersos en dos diferentes concentraciones de CO₂, 100 y 500 ppm, y su relación con las velocidades de rotación aplicadas al cilindro. La tabla 2 presenta las Rp que se obtuvieron mediante la técnica de resistencia a la polarización, mientras que la tabla 3 presenta los datos obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica. Estos últimos fueron obtenidos mediante un ajuste del semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist.

Para el acero X-65 inmerso en una solución salina conteniendo 100 ppm de CO_2 , se observa que la tendencia de la R_p es a disminuir su valor conforme se aumentan la velocidad del cilindro, esto para ambas técnicas electroquímicas, ajustando en el diagrama de Nyquist, a un semicírculo cuando $\omega \rightarrow 0$.

Para el mismo acero X-65, inmerso en una solución salina conteniendo 500 ppm de CO_2 diluidas, se presentaron mayores valores de R_p en las velocidades de rotación de 3000 y 2000 rpm, manteniéndose los otros valores en un rango muy similar, este comportamiento fue el mismo para ambas técnicas electroquímicas.

Para el acero 1018 en una solución con 100ppm de CO_2 , se encuentra que los mayores valores de R_p son sin agitación y a 100 revoluciones por minuto, es decir, la menor velocidad de rotación, esto para ambas técnicas electroquímicas.

Para el mismo acero, a concentraciones mayores de CO_2 (500 ppm), se ve una discrepancia en los valores obtenidos de R_p para velocidades de rotación de 1500 y 2000 rpm, siendo estos menores en la técnica de impedancia y mayores en la de Resistencia a la Polarización.

Esto se puede deber a cambios constantes en la superficie del electrodo, es decir, debido a la velocidad de rotación, la película que se forma puede estar sufriendo un continuo desprendimiento, variando así las propiedades protectoras al metal.

Además, el sistema (para ambos aceros) a 500 ppm de CO_2 , muestra una inestabilidad muy grande a altas velocidades de rotación. A una concentración menor de CO_2 , el sistema muestra estabilidad en todas las velocidades de rotación.

La concentración de CO_2 influye directamente en los valores de R_p obtenidos para los dos aceros tratados. Los valores mayores se presentan a mayores concentraciones de CO_2 , siendo por lo tanto este medio el menos agresivo para los dos materiales.

Se puede observar un comportamiento muy similar en ambas técnicas, con excepción para el acero 1018 inmerso en una solución que contiene 500 ppm de CO_2 . De lo anterior, se puede concluir, que el oxígeno que se encuentra en las soluciones con 100 ppm de CO_2 , tiene una gran influencia en el medio, ya que es la especie que influye en la reacción catódica y que controla la celda electroquímica.

3.2.8 Impedancia

Para completar la caracterización electroquímica de los sistemas en estudio, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), ya que nos permite trabajar cercanamente al estado estacionario del sistema con tiempos de relajación cortos. De esta manera podemos observar los diferentes fenómenos o mecanismos acoplados al sistema.

3.2.9 Diagramas de Nyquist

A continuación se muestran los diagramas de Nyquist, para el cilindro rotatorio de acero 1018 y X-65 inmersos en una solución salina con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 ppm, en función de las velocidades de rotación.

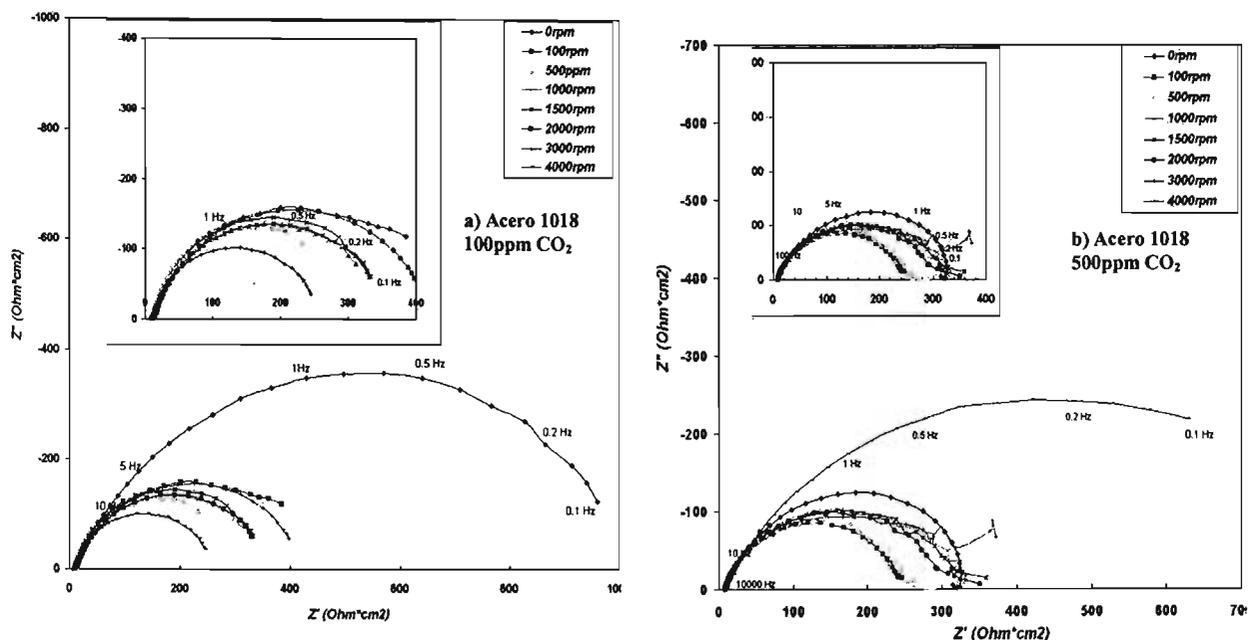
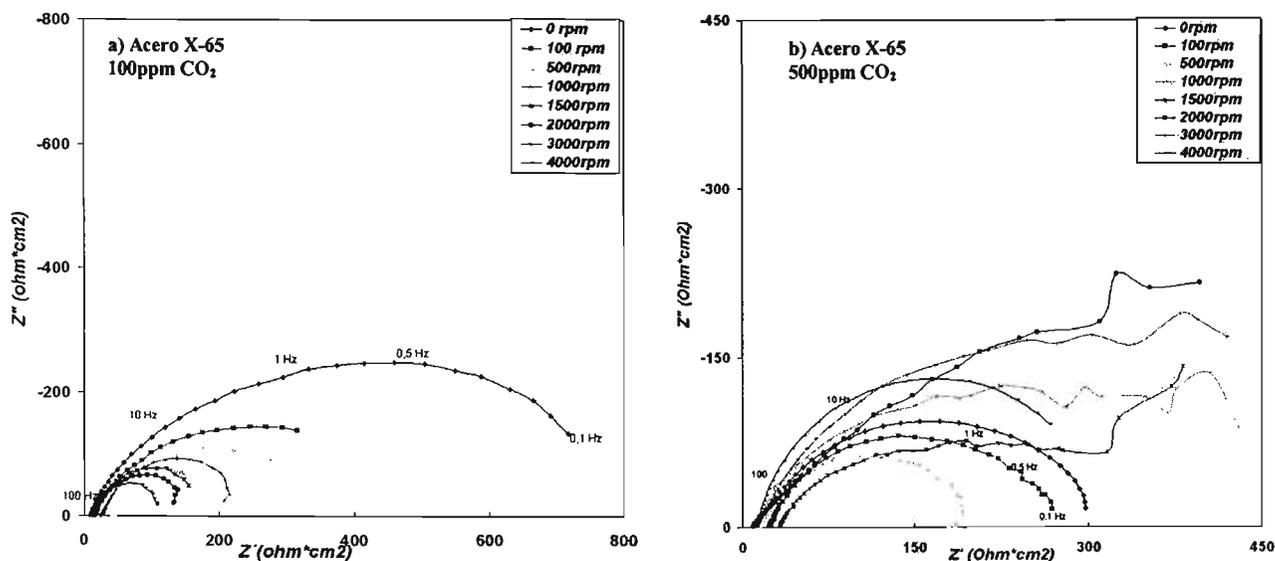


Figura 3.20. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero 1018 a dos diferentes concentraciones de CO_2 (100 y 500 ppm, grafica a y b, respectivamente). En la parte superior de cada diagrama se muestra un acercamiento de los semicírculos pequeños obtenidos en la prueba. Se muestra también las frecuencias trabajadas, las cuales van desde 0.1 hasta 10000 Hertz.

En el diagrama de Nyquist de la figura 3.20 se muestra el efecto de la concentración de CO_2 para el acero 1018. De manera general, estos diagramas muestran un solo semicírculo con una distribución de impedancia homogénea a lo largo del electrodo de trabajo en todo el intervalo de frecuencias.

En la figura 3.20a se muestra que el semicírculo de mayor diámetro corresponde a la prueba sin agitación, es decir, presenta el mayor valor de impedancia. El tamaño de la impedancia real disminuye hasta la prueba de 500 rpm, empezando a aumentar dicho valor hasta para la velocidad de 3000 rpm, siendo, por último, el valor más pequeño el correspondiente a 4000 rpm. Este último indica un comportamiento de corrosión activa. Lo anterior se debe a que, aunque el metal llega a formar una película protectora, ésta se desprende al aumentar la velocidad de rotación, activando el proceso de corrosión.

Para la figura 3.20b, para una mayor concentración de CO_2 , se obtuvo un comportamiento diferente, siendo el mayor valor de la impedancia el de 4000 rpm, y disminuyendo el perteneciente a la prueba estática, 1000, 1500, 2000 y 3000 rpm, siendo los valores más pequeños, en este caso, los pertenecientes a las pruebas llevadas a cabo a 100 y 500 rpm. En esta figura se puede observar también que los semicírculos pertenecientes al intervalo de velocidades de rotación de 1000, 1500 y 3000 rpm presentan a frecuencias muy bajas una línea, típica del comportamiento por difusión, formando un ángulo hasta de 45° para la prueba de 3000 rpm. Para el caso de la prueba sin agitación se observa a bajas frecuencias la formación de un pequeño semicírculo enganchado hacia dentro, característico de los procesos de adsorción.



Gráfica 3.21. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero X-65 a dos diferentes concentraciones de CO $_2$ (100 y 500 ppm, grafica a y b, respectivamente).

En el diagrama de Nyquist de la figura 3.21 se muestra el efecto de la concentración de CO $_2$ para el acero X-65.

En la figura 3.21a se observa un solo bucle de tipo difusivo para 3000 rpm donde, además, disminuyen los valores de la impedancia conforme la velocidad de rotación aumenta, es decir, se muestra un comportamiento activo de corrosión en relación con la agitación.

En la figura 3.21b se estudia el diagrama de Nyquist obtenido para el acero X-65 inmerso en una solución salina con 500 ppm de CO $_2$. En esta figura se observa que el mayor valor de impedancia es para la mayor velocidad de rotación (4000 rpm), siguiéndole a este, el valor para la prueba estática, el de 100 rpm y el de 500 rpm. En este caso, el bucle representativo de un proceso de absorción se presenta a 500 rpm.

Los semicírculos obtenidos para 1000, 1500, 2000 y 3000 rpm presentan un comportamiento muy diferente, abriendo el diámetro del semicírculo y presentando a bajas frecuencias líneas que impiden cerrar el semicírculo y se alejan del comportamiento representativo. Estas líneas se deben a que el sistema se aleja de un comportamiento lineal, es decir, el proceso de corrosión no es lineal y se vuelve difícil para la técnica la descripción del sistema.

3.2.10 Diagramas de ángulo de fase (Bode)

Se muestran los diagramas de Bode o de ángulo de fase obtenidos para los correspondientes sistemas ya mencionados. Estos gráficos presentan la variación del ángulo de fase con las frecuencias aplicadas al sistema (desfasamientos entre el potencial de entrada y la corriente de salida).

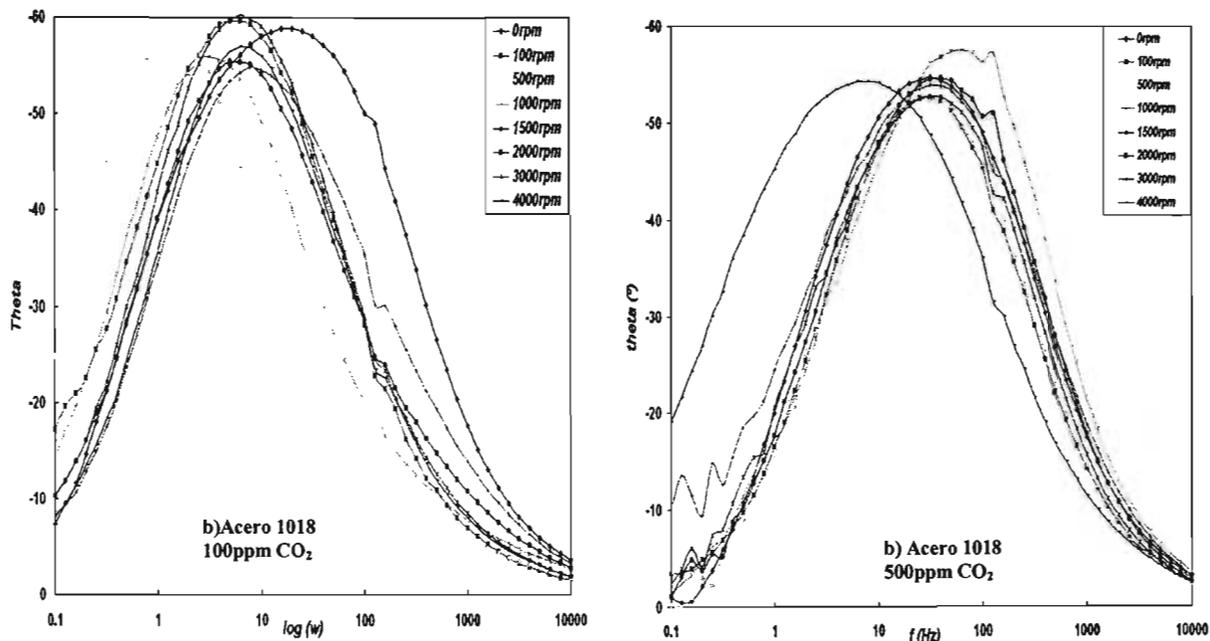


Figura 3.22. Diagramas de Bode obtenidos para el acero 1018 a las dos diferentes concentraciones de CO_2 utilizadas (100 ppm y 500 ppm, grafica a y b, respectivamente).

En la figura 3.22 se muestran los diagramas de ángulo de fase obtenidos para el acero 1018 inmerso en una solución de NaCl al 3%, a las dos concentraciones de CO_2 manejadas (100 y 500 ppm).

En la figura 3.22a, la cual nos presenta al material con la menor concentración de CO_2 , podemos observar que las curvas obtenidas para la prueba estática, y con agitación de 500 y 1000 rpm, se encuentran desfasadas, presentando tres diferentes valores de constantes de tiempo. Bajo condiciones hidrodinámicas, a partir de 1500 rpm, se observa una sola constante de tiempo a frecuencias medias, que en general disminuye al aumentar la velocidad de rotación, con excepción de la de 4000 rpm. También se puede observar que el mayor ángulo de fase que se obtuvo fue de 60° , para la prueba llevada a cabo a una velocidad de rotación de 1500 rpm, siendo este valor muy cercano al obtenido para la prueba de 100 rpm. Los menores valores de ángulo de fase se obtienen para 1000, 2000 y 3000 rpm.

En la figura 3.22b se observa una constante de tiempo asociada a la prueba estática, y de 100 hasta 3000 rpm, con excepción de la de 1000rpm, la cual presenta un desfasamiento hacia frecuencias más altas y con un mayor valor de ángulo de fase. Contrariamente, la curva perteneciente a la velocidad de 4000 rpm, se encuentra desfasada hacia frecuencias menores, presentado un valor de ángulo de fase similar al de las curvas agrupadas. Las curvas que presentan una constante de tiempo, decrecientan el valor del ángulo de fase conforme aumenta la velocidad de rotación sólo hasta 500 rpm, y a mayores velocidades de rotación, este tiende a aumentar hasta 1500, 3000 y 2000 rpm.

A bajas concentraciones de CO_2 , 100 ppm, se presenta difusión a bajas frecuencias, pero al aumentar la concentración de CO_2 , este comportamiento cambia, abatiendo la difusión y volviéndose un proceso controlado por activación.

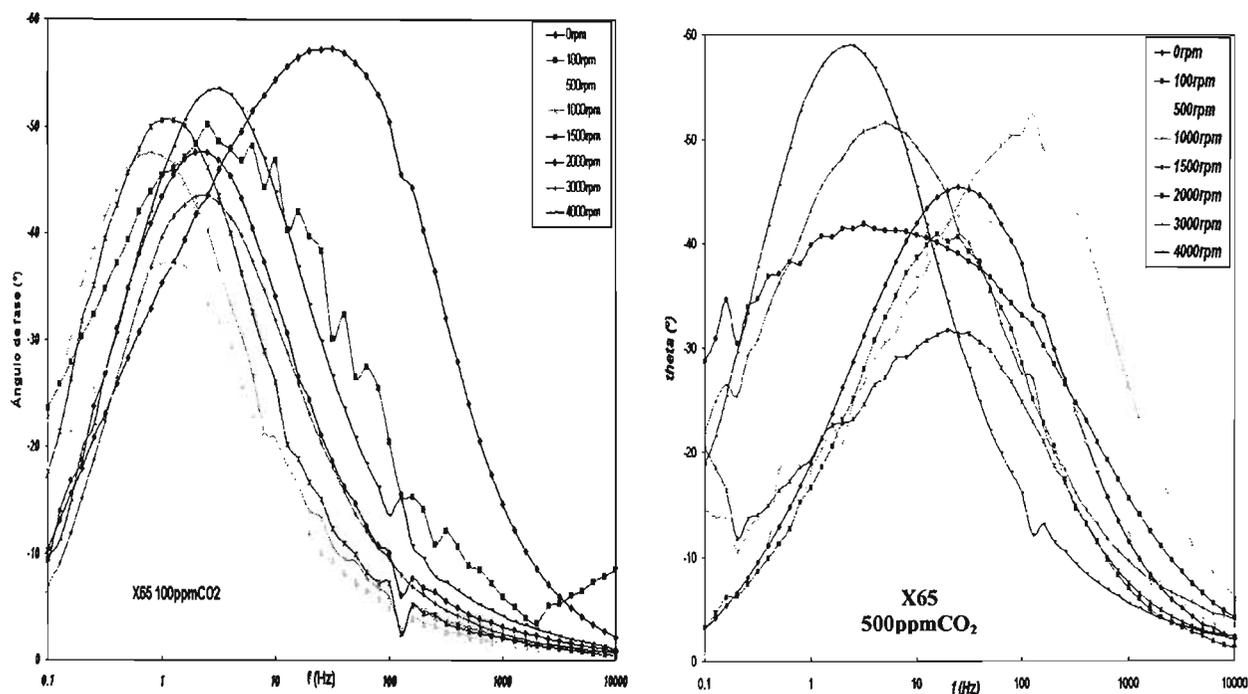


Figura 3.23. Diagramas de Bode obtenidos para el acero X-65 a las dos diferentes concentraciones de CO_2 utilizadas (grafica a para 100 ppm y grafica b para 500 ppm).

En la figura 3.23 se observan los diagramas de ángulo de fase obtenidos para el acero X65. Al incrementar la concentración de CO_2 (figura 3.23b) el máximo del ángulo de fase incrementa su banda, abarcando mayor frecuencia. Para la anterior concentración se observa el incremento del comportamiento difusivo a menores frecuencias.

En la figura anterior se observa que el valor de theta disminuye a bajas frecuencias para concentraciones mayores de CO_2 . A estas concentraciones el sistema se vuelve con un control activacional debido a que a menor ángulo de fase, las especies en solución se cargan y promueven la transferencia de carga.

El máximo valor de la constante de tiempo, para una concentración de 100 ppm de CO_2 , se agrupa en frecuencias bajas, mientras que para 500 ppm se encuentra en frecuencias medias. El ancho de la banda de la constante de tiempo también cambia. Para concentraciones bajas abarca sólo un orden de magnitud, mientras que para concentraciones mayores llega a abarcar hasta tres.

3.3 Resultados de Transferencia de masa

A fin de caracterizar el sistema, donde ocurre una reacción electroquímica controlada por el transporte de masa, se obtiene una correlación para el transporte de masa en términos del número de Sherwood, la cual está definida como:

$$\frac{K_m d}{D} = a \left(\frac{Ud}{\nu} \right)^b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.356} \left(\frac{\epsilon}{d} \right)^e$$

donde $\left(\frac{Ud}{\nu} \right)$ es el número de Reynolds, $\left(\frac{\nu}{D} \right)$ es el número de Schmidt, $\left(\frac{\epsilon}{d} \right)$ es un factor adimensional, Le , que caracteriza el grado de rugosidad, ϵ , para ser cuantificado

en relación con el diámetro del cilindro. Las constantes a y b dependen del tipo la rugosidad de la superficie y el grado de rugosidad^{24, 25}.

A continuación se presenta la relación entre el $\log \frac{Sh}{Sc^{0.356}}$ en función con el $\log Re$:

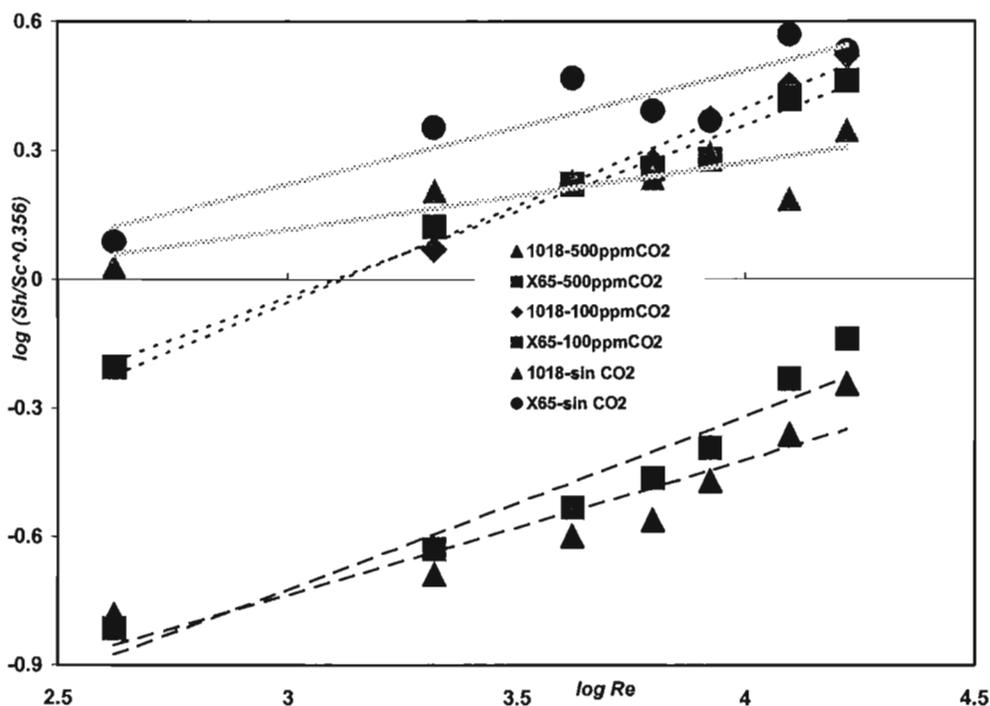


Figura 3.24. Resultados de transferencia de masa, utilizando una representación en números adimensionales, basándose en la correlación de Eisenberg, para los electrodos de cilindro rotatorio de acero 1018 y API X65, inmersos en una solución sin (sólo O_2) y con dos concentraciones de CO_2 .

Tipo de acero y composición del electrolito	b	a
1018 -500ppm CO_2	0.4044	0.011
1018 -100ppm CO_2	0.452	0.038
1018 -sin CO_2	0.16	0.44
X65-500ppm CO_2	0.3145	0.021
X65-100ppm CO_2	0.4005	0.057
X65-sin CO_2	0.2646	0.268

Tabla 5. Valores del exponente y coeficiente del Reynolds, en donde a y b son aRe^b , obtenidos de la gráfica 3.24 para el acero 1018 y X-65.

La figura 3.24 nos presenta la relación adimensional entre las propiedades del transporte de masa del sistema en relación con las del fluido del mismo, permitiendo obtener una regresión lineal, de la cual se obtiene una pendiente y una ordenada al origen, que se convierten en las constantes para la correlación descrita anteriormente. Los puntos que se desvían del comportamiento lineal, permiten observar el cambio en la película de productos de corrosión formada, es decir, su cambio progresivo con respecto a la velocidad de rotación aplicada al cilindro, que induce el desprendimiento de dicha película.

La mayor relación se presenta para el O_2 debido a que difunde mucho más rápidamente que los H_2CO_3 y HCO_3^- formados.

Como se ha observado, la rugosidad de estos productos formados tienen un gran impacto en la relación de transferencia de masa obtenida, por lo anterior se variaron los parámetros de rugosidad para poder observar su impacto en las velocidades de transporte de masa.

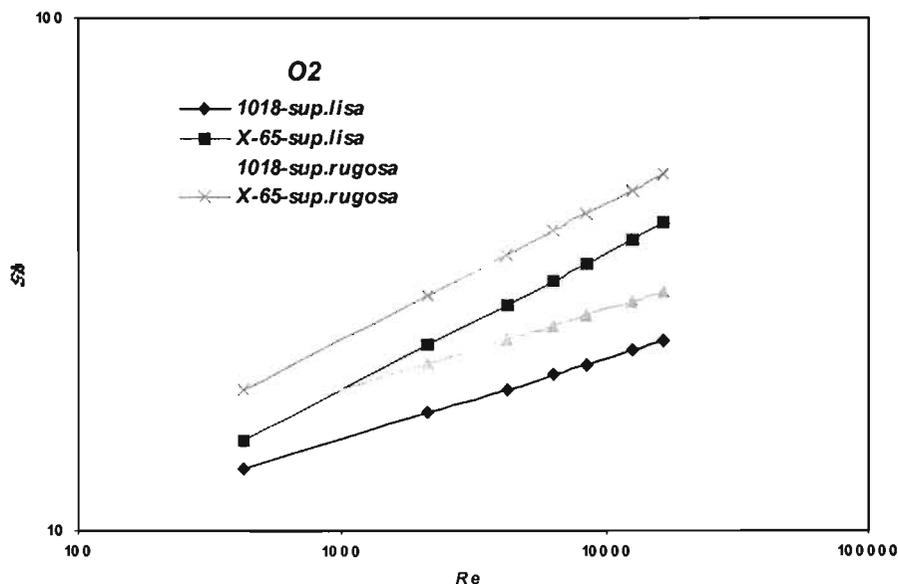


Figura 3.25. Relación del número de Sherwood con el de Reynolds para un Electrodo de cilindro rotatorio, incluyendo el factor de rugosidad, inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl en un flujo turbulento.

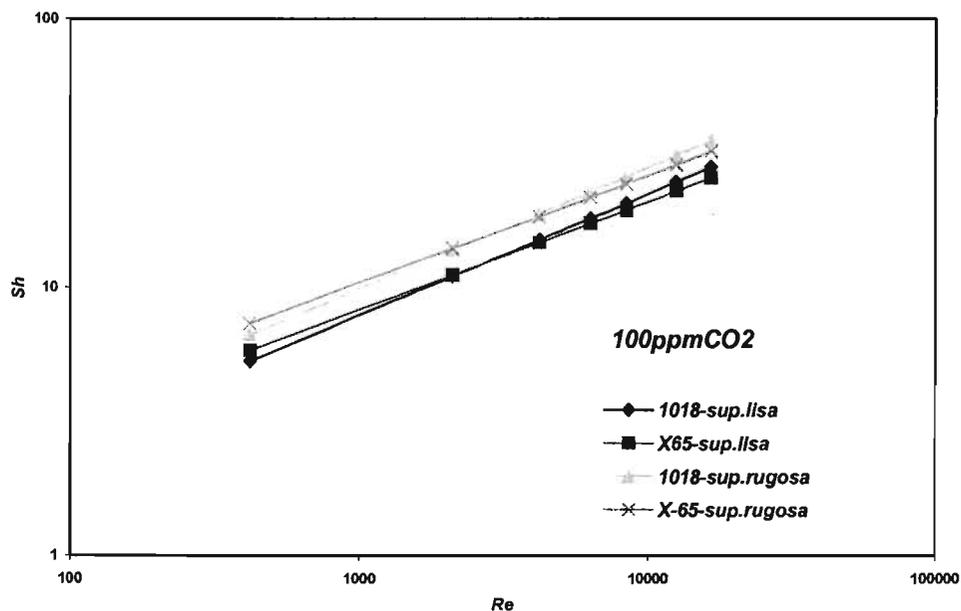


Figura 3.26. Relación del número de Sherwood con el de Reynolds para un Electrodo de cilindro rotatorio, incluyendo el factor de rugosidad, inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl con una concentración de 100 ppm de CO_2 , en un flujo turbulento.

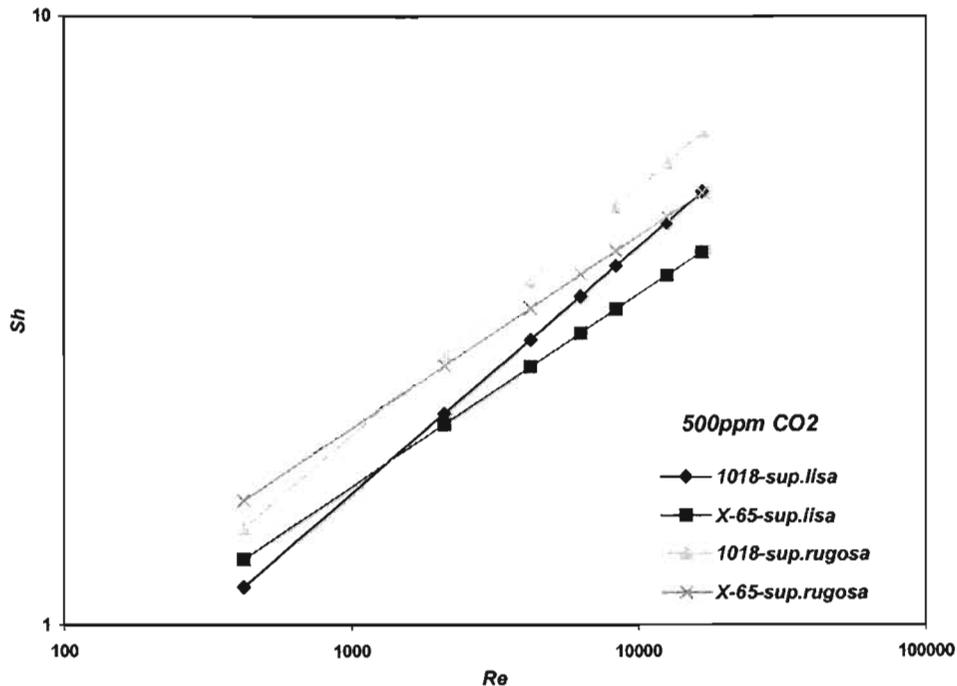


Figura 3.27. Relación del número de Sherwood con el de Reynolds para un Electrodo de cilindro rotatorio, incluyendo el factor de rugosidad, inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl con una concentración de 500 ppm de CO₂, en un flujo turbulento.

En la figura 3.25, 26 y 27 se observa cómo la relación de la velocidad de transferencia de masa se ve afectada al introducir un factor de rugosidad. Este factor de rugosidad se tomó de la literatura²⁵ y es el correspondiente a una superficie rugosa, expresándose como:

$$Le^e = \left[1.25 + \left(5.76 \log \frac{d}{\epsilon} \right) \right]^{-2}$$

Se observa que para esta relación sólo se presenta una disminución, aunque no un cambio de pendiente. Lo anterior se debe a que se utilizan los mismos valores de a y b obtenidos experimentalmente. Cabe mencionar para observar un cambio de comportamiento es necesario determinar experimentalmente otros valores de a y b , lo que daría como consecuencia un cambio de superficie y rugosidad de la misma.

También correlaciones adimensionales típicas son presentadas en las figuras 3.25, 26 y 27 para el acero 1018 y X-65 inmersos en una solución con O₂, 100 y 500 ppm de CO₂, respectivamente. Se observa que el grado de rugosidad de la superficie ejerce una considerable influencia sobre las velocidades de transferencia de masa. Ambos aceros presentan un comportamiento muy similar. Al aumentar la concentración de CO₂, la relación de velocidad de transferencia de masa disminuye. Al observar la figura 3.25, donde la relación adimensional se da para un sistema con O₂, dichos valores de velocidad de transferencia de masa son mayores que para una concentración de CO₂ de 100 partes por millón. Por lo anterior, se puede deducir que los valores de velocidad de transferencia de masa son mayores porque se cuenta con una mayor contribución por parte del O₂. Lo anterior no sucede para la mayor concentración de CO₂, 500 ppm.

La relación entre el Sherwood y el Reynolds obtenida por Eisenberg²² para el ECR es la siguiente:

$$Sh_{i,ECR} = 0.079 Re_{ECR}^{0.7} Sc^{0.356}$$

Las relaciones adimensionales obtenidas experimentalmente son las siguientes:

Para el ECR inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl:

$$Sh = 0.44 Re^{0.156} Sc^{0.356} \text{ Acero1018}$$

$$Sh = 0.268 Re^{0.265} Sc^{0.356} \text{ AceroX - 65}$$

Para el ECR inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl con 100 partes por millón de CO₂:

$$Sh = 0.038 Re^{0.452} Sc^{0.356} \text{ Acero1018}$$

$$Sh = 0.057 Re^{0.4005} Sc^{0.356} \text{ AceroX - 65}$$

Para el ECR inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl con 100 partes por millón de CO₂:

$$Sh = 0.011 Re^{0.4044} Sc^{0.356} \text{ Acero1018}$$

$$Sh = 0.021 Re^{0.3145} Sc^{0.356} \text{ AceroX - 65}$$

En las ecuaciones experimentales anteriores, encontramos que el coeficiente y el exponente del Reynolds dependen del grado y tipo de rugosidad del cilindro, es decir, de los productos depositados sobre el mismo y de las condiciones del electrolito; su composición y su temperatura. De lo anterior que se pueda ver una clara diferencia para un sistema sin y con CO₂. Las ecuaciones obtenidas con CO₂ muestran una similitud en valores, sin embargo, estos son menores para una mayor concentración de CO₂. Se puede concluir entonces, que aunque la película formada en su composición no es homogénea, si muestra influencia de formación de carbonatos.

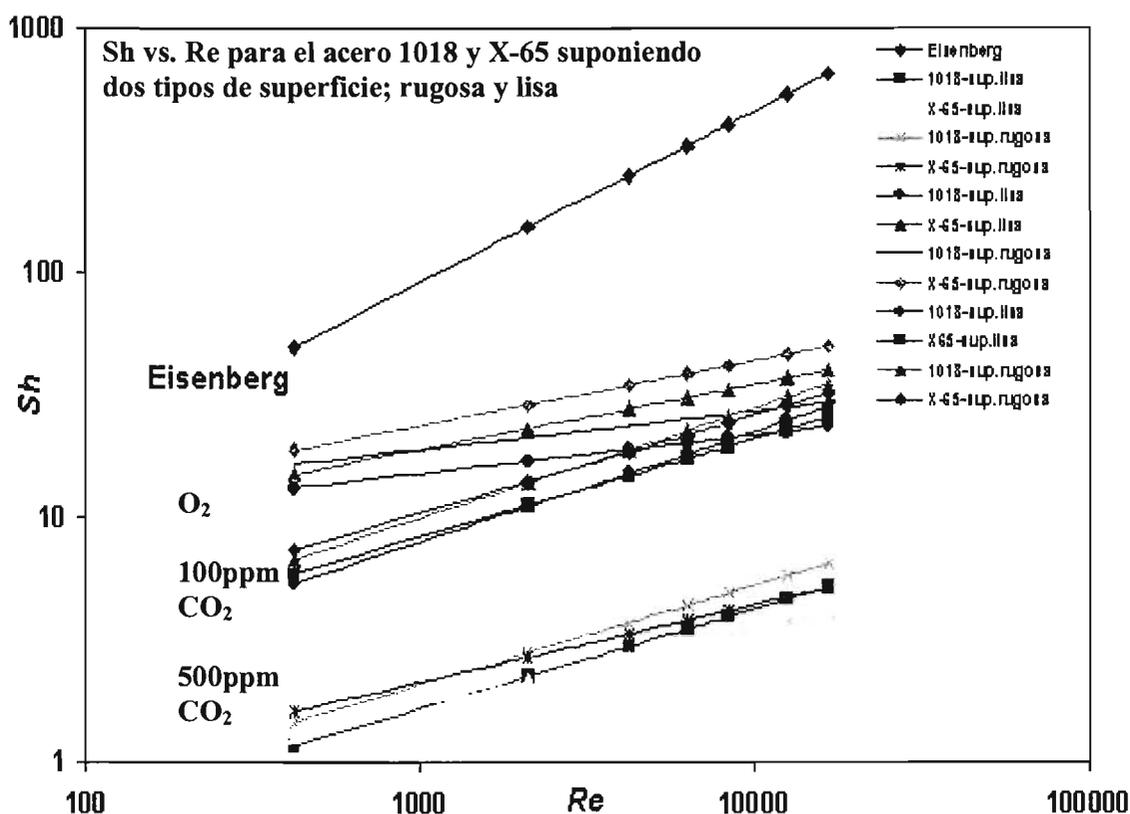


Figura 3.28. Comparación Teórica obtenida por Eisenberg de la relación adimensional del número de Sherwood con el de Reynolds para un Electrodo de cilindro rotatorio, incluyendo el factor de rugosidad, inmerso en una solución al 3% en peso de NaCl, variando la concentración de CO₂, en un flujo turbulento.

La relación presentada en la figura 3.28 de Eisenberg sólo considera la componente por reacción del H⁺. Por lo tanto, si se considerara que la i_{lim} sólo tuviera una componente por difusión, las relaciones experimentales se ajustarían a la relación de Eisenberg. Pero cuando se hacen experimentos con CO₂, se encuentra una discrepancia debido a que en la solución tenemos H₂CO₃, HCO₃⁻, según el pH de la solución, además del propio O₂. En la figura anterior se observa que al aumentar el CO₂, la relación adimensional disminuye. Lo anterior se debe a que conforme se aumentan las especies carbónicas anteriormente mencionadas la difusión va convirtiéndose en el paso controlante de la reacción, dejando a la convección como algo no limitante.

3.4 Velocidades de Corrosión

Las figuras 3.29 y 3.30 muestran los valores de velocidad de corrosión (mm/año) en función de la velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio. Los valores de la velocidad de corrosión fueron obtenidos mediante la técnica de resistencia a la polarización. Los valores de la corriente de corrosión, i_{corr} , fueron estimados mediante la

ecuación de Stern-Geary y su correspondiente transformación mediante leyes de Faraday.

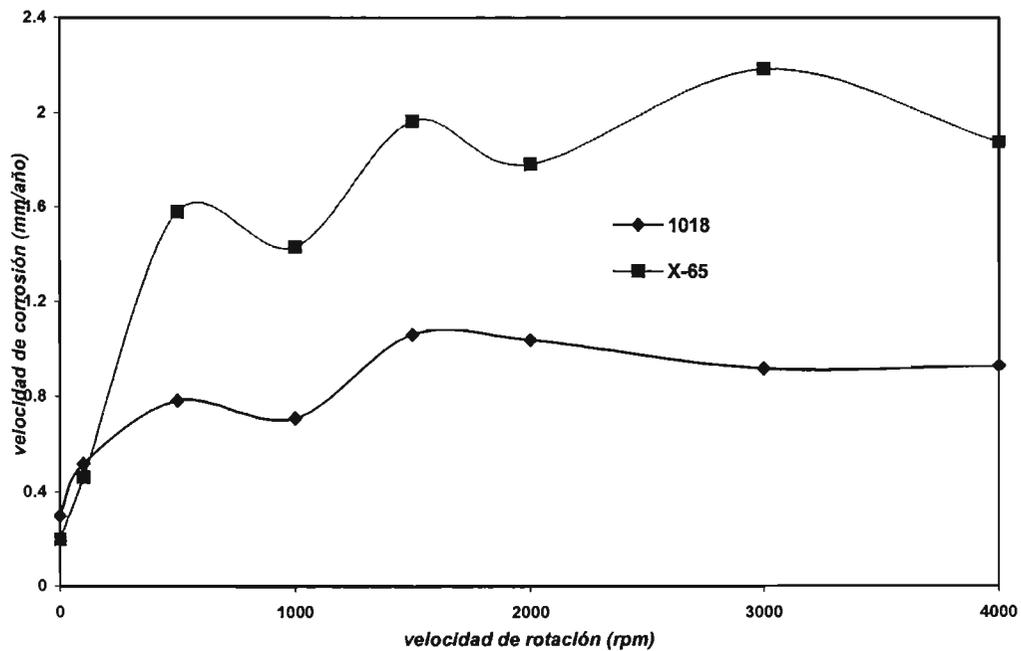


Figura 3.29. Velocidad de corrosión (mm/año) para las diferentes velocidades de rotación utilizadas (rpm) para los dos aceros tratados inmersos en una solución acuosa sin CO_2 .

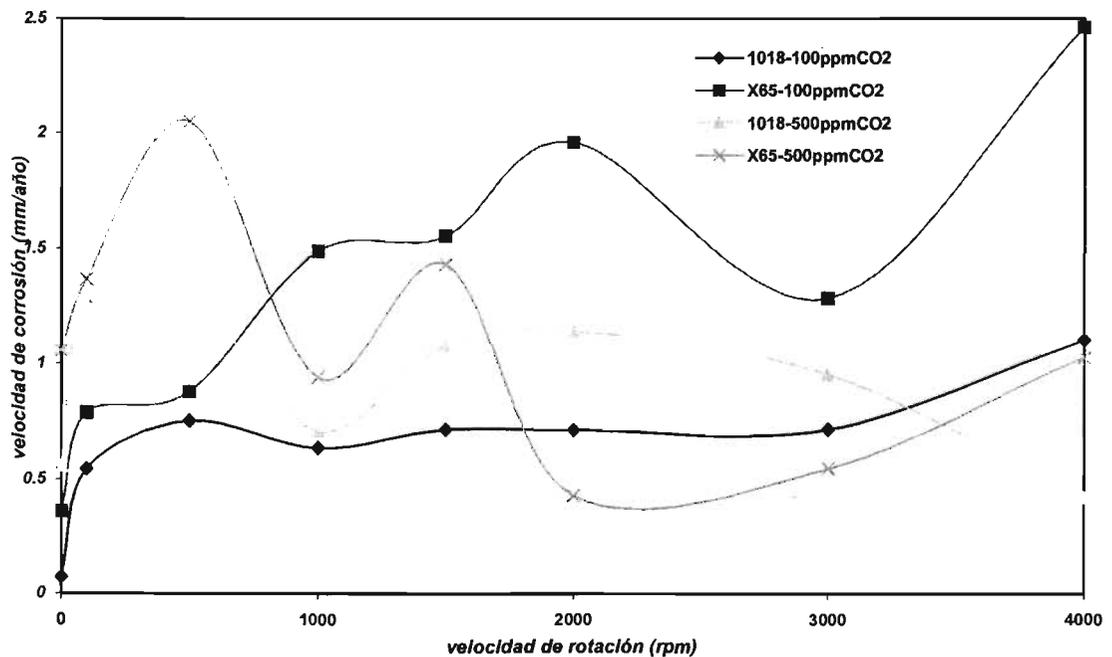


Figura 3.30. Velocidad de corrosión (mm/año) para las diferentes velocidades de rotación utilizadas (rpm) para los dos aceros tratados inmersos en solución acuosa con dos diferentes concentraciones de CO_2 , 100 y 500 partes por millón.

En la figura 3.29 se observa que existe una clara dependencia del flujo sobre los valores de velocidad de corrosión. Esta conducta sólo se presenta para una concentración de 100 ppm de CO₂. Para una concentración de 500 ppm de CO₂, aunque a bajas velocidades de rotación aumenta la velocidad de corrosión, a la máxima velocidad de rotación vuelve a valores muy cercanos a los presentados en las pruebas estáticas. Lo anterior se debe a la formación de películas protectoras estables al flujo.

IV. Conclusiones

En el presente trabajo, el proceso de corrosión se lleva a cabo en condiciones de flujo turbulento sobre muestras de acero 1018 y X-65, inmersas en soluciones acuosas de NaCl sin y con dos diferentes concentraciones de CO₂.

Dos secciones principales de resultados experimentales se obtuvieron:

1. Los resultados obtenidos con el Electrodo de Cilindro Rotatorio de los aceros anteriormente mencionados, inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso, a una temperatura ambiente de 20° C y una presión atmosférica de 0.7 atmósferas.
2. Resultados obtenidos con el Electrodo de Cilindro Rotatorio de los aceros anteriormente mencionados, inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso, con dos concentraciones de CO₂, 100 y 500 partes por millón, a una temperatura ambiente de 20° C y una presión atmosférica de la Ciudad de México de 0.7 atmósferas.

Los resultados obtenidos arrojan las siguientes conclusiones:

- El ECR puede ser utilizado para determinar cuando una reacción dada está limitada por la transferencia de masa en un régimen de flujo turbulento.
- La conducta anódica no presenta dependencia del flujo.
- La conducta catódica presenta efecto del flujo y una región con comportamiento de corriente límite.
- La corriente límite presente está compuesta por un proceso dependiente del flujo y un proceso independiente del flujo. La componente independiente del flujo está asociada con la lenta velocidad de hidratación del CO₂ para formar H₂CO₃. La componente dependiente del flujo puede ser descrita por la difusión de iones H⁺ y la disociación de las moléculas de H₂CO₃, desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.
- La contribución del O₂ desvía el comportamiento de transferencia de masa propuesto para un sistema saturado con CO₂.
- Debido a las concentraciones de CO₂ utilizadas, las películas formadas no son totalmente homogéneas para el sistema con CO₂. Sin embargo, se presentan equilibrios metaestables en el correspondiente diagrama de Pourbaix, lo que da como consecuencia la posible formación de carbonatos. Estos carbonatos se depositan sobre la película formada, influyendo en las propiedades y comportamiento de la misma.
- Cuando la concentración de O₂ es mayor que la concentración del CO₂, este último tiene un pequeño efecto sobre la rapidez de corrosión.
- Cuando la concentración de CO₂ es mayor que la del O₂, las rapidez de corrosión disminuyen conforme se aumenta la velocidad de rotación.
- En las relaciones de transferencia de masa, la adición de CO₂ controla los procesos mediante difusión.
- La rápida difusión del O₂ permite tener procesos controlados por convección.
- El flujo del fluido influye la velocidad de corrosión mediante el influjo de la velocidad a la cual las especies son transportadas a la superficie del metal.

- La desviación de las relaciones adimensionales con la obtenida por Eisenberg se debe a que la transferencia de masa no controla totalmente la velocidad de corrosión. Existe la influencia de una componente por reacción. Debido a lo anterior, el exponente del Reynolds se desvía.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFIA

1. - **Carbon dioxide Corrosion in oil and gas production**- A compendium,
M.B. Kermani and A. Morshed,
CORROSION- Vol. 59, No. 8, 2003, NACE International

- 2.-**Polarization Resistance Method for determination of instantaneous corrosion rates**
J. R. Scully,
CORROSION- Vol. 56, No. 2, 2000, NACE International

3. - **The rotating cylinder electrode,**
D. R. Gabe,
Journal of applied electrochemistry, 1974, 4, 91-108

4. -**Development of Controlled Hydrodynamic Techniques for Corrosion Testing**
T.Y. Chen, A. A. Moccari and D. D. Macdonal
CORROSION- Vol. 48, No. 3, 1992, NACE International

5. -**The Rotating Cylinder Electrode**
D. R. Gabe
Journal of Applied Electrochemistry Vol. 4, 1974, p. p. 91-108.

6. -**Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow test for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion**
Nesic S., Solvi G. T. and Enerhaug J.
CORROSION- Vol. 51, No. 10, October 1995, p. p. 773-787

7. - **The Rotating Cylinder Electrode: a Review of Development**
D. R. Gabe, F. C. Walsh
Journal of Applied electrochemistry, Vol. 13, 1983, p. p. 3-21.

8. - **Rotating Cylinder Electrode for Velocity Sensitive Testing**
Silverman D. C.
CORROSION- Vol. 40, No. 5, May 1984, p. p. 220-226.

9. - **Modelling of Electrode Processes and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions, in Computer Modelling in Corrosion**
Turgoose S., Cottis R. A. and Lawson K.,
ASTM STP 1154, USA 1992, p. p. 67-81.

10. - **Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow**
Mendoza F. J.
A thesis submitted to the University of Manchester Institute of Science and Technology for the Degree of Doctor, England, 1997.

11. - **The Rotating Cylinder Electrode: Its Continued Development and Application**
D. R. Gabe, G. D. Wilcox
Journal of Applied Electrochemistry 28, 1998, p. p. 759-780.

12. - *Electrochemical Systems*, Newman J., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1973.
13. - *The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity-Sensitive Corrosion-A review*
D. C. Silverman
CORROSION- Vol. 60, No. 11, November 2004, NACE.
14. - *Ionic Mass Transfer and Concentration Polarisation at Rotating Electrodes*
Eisenberg M., Tobias C. W., Wilke C. R.,
Journal electrochemical Society, Vol. 101, No. 6, June 1954, p. p. 306-319.
15. - *Reporte anual, Instituto Mexicano del Petróleo*, 2003.
16. - *Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials*
Denpo K., Ogawa H.,
CORROSION- Vol. 49, No. 6, June 1993, p. p. 442-449.
17. - *Chemo-Mechanical Effects of Flow On Corrosion*
Heitz E.,
CORROSION- Vol. 47, No. 2, February, 1991, p. p. 135-145.
18. - *Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion*
Corrosion Science-Vol. 35, No. 1-4, 1993, p. p. 655-665.
19. - *Fundamentals Aspects of CO₂ Corrosion*,
Shmit G.,
CORROSION 83, paper No. 43 (Houston, TX; NACE, 1983).
20. - *Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines*
Waard C., Milliams D. E.,
First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, paper F1, Durham, UK, University of Durham, 1975.
21. - *Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes*
Journal Electrochemistry Society, Vol. 101, No. 6, 1954 p.p. 306-319.
22. - *Electrochemical Engineering Principles*,
Geoffrey Prentice, National Hall International Series en the Physical Chemical E., p.p. 236-250, 1991.
23. - *Efecto del Flujo en la Cinética de Corrosión de Aceros Grado API X65 y X70, inmersos en soluciones Salinas con CO₂*,
José Hernández E., Tesis de Maestría, UNAM., 2004.
24. - *Enhanced Mass Transfer at the Rotating Cylinder Electrode. I. Characterization of a Smooth Cylinder and Roughness Development in Solutions of Constant Concentration*,
D. R. Gabe, F. C. Walsh, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 14, p. p. 555-564, 1984

25. - **Electrochemical for Engineering**

F. C. Walsh, D. R. Gabe, Prentice Hall, 1980. p. p.

26. - **Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams,**

E. D. Verink, Jr., Department of materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, FL 32611, p.p. 543-560.

27. - **Potential-pH Diagrams at elevated Temperature for The System Fe-H₂O,**

H. E. Townsend, Jr., Corrosion Science, Vol. 10, 1970, p. p. 343-358.

28. - **Carbonic and Corrosion of Steel,**

de Waard C. And Milliams D. E., Corrosion, Vol. 31, No. 5, Mayo 1975, p. p. 177-181.

29. - **Prediction of Transport Processes in CO₂ Corrosion,**

S. Netic, Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry. The Institute of Materials, British Library, European Federation of Corrosion Publications, No. 13, 1994, p.p. 120-132.

ANEXO I

1.1 Técnicas Electroquímicas en el dominio del tiempo

1.1.1 Polarización Potenciodinámica

La polarización es la desviación del potencial del estado de equilibrio del electrodo cuando una corriente neta fluye hacia o desde su superficie. El potencial del mismo se altera en una dimensión que depende de la magnitud de la corriente externa y su dirección. La magnitud de la desviación del potencial es conocida como sobrevoltaje (η), el cual es la medición de la polarización con respecto al potencial de equilibrio del electrodo. La dirección del cambio de potencial es siempre tal que se opone a la alteración del equilibrio, y por lo tanto, se opone al flujo de corriente.

Para polarizar un electrodo se emplea fundamentos electroquímicos para estudiar la interfase electrodo-electrolito en el dominio del tiempo. La técnica de polarización ha sido ampliamente utilizada para obtener información significativa con respecto a los mecanismos de corrosión y propiedades cinéticas.

La polarización puede ser:

Anódica: El potencial es cambiado en el sentido positivo con respecto al valor del potencial de circuito abierto o de reposo, causando que el electrodo de trabajo se vuelva más susceptible a la oxidación y sus electrones abandonen su superficie.

Catódica: El potencial del electrodo de trabajo se vuelve más negativo con respecto al valor del potencial de circuito abierto, y los electrones fluyen hacia la superficie del mismo, promoviendo la reacción de reducción.

1.1.2 Resistencia a la Polarización

En 1957, Stern y Geary definieron a la resistencia a la polarización de un material como la tangente a la curva potencial-densidad de corriente ($\Delta E/\Delta i$) evaluada muy cerca al valor de potencial de corrosión. El uso más importante de esta técnica es la información que da acerca de la velocidad de corrosión uniforme del sistema. El método de Resistencia a la polarización, permite la determinación de velocidades de reacción interfacial instantáneas tales como velocidades de reacción e intercambio de densidades de corriente de un sistema.

La siguiente relación se observa experimentalmente entre la densidad de corriente aplicada y el potencial para un electrodo corroyéndose en la ausencia de reacciones paralelas de reducción-oxidación. La aplicabilidad de esta simple relación cuenta con la presencia de una particular reacción catódica y otra anódica, ambas controladas por transferencia de carga².

$$i_{aplicada} = i_{corr} \left(\exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right)$$

donde β_a y β_c son los parámetros anódicos y catódicos de Tafel, dados por las pendientes de las curvas de polarización ($\partial E/\partial \log i_{aplicada}$) en los regímenes anódico y catódico de Tafel, respectivamente.

Muchos investigadores han observado experimentalmente que la $i_{aplicada}$ es aproximadamente lineal con relación al sobrepotencial aplicado, dentro de unos pocos milivoltios de polarización desde el E_{corr} . Stern y Geary simplificaron la expresión

cinética para proveer una aproximación con la cinética de la reacción controlada por la transferencia de carga dada por la ecuación anterior para el caso de pequeños sobrepotenciales con respecto al E_{corr} . La ecuación anterior, puede ser linearizada matemáticamente por medio de series de expansión y mediante la eliminación de altos términos cuando $\Delta E/\beta < 0.1$. Esta relación simplificada tiene la siguiente forma:

$$Rp(\Omega - cm^2) = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i_{aplicada}} \right]_{(E-E_{corr}) \rightarrow 0} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

rearrreglando:

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3Rp)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{Rp}$$

donde Rp es la resistencia a la polarización dada por $(\partial E / \partial i_{aplicada})_{t=\infty, \Delta E=0}$ ($\Omega - cm^2$), y B es una constante de proporcionalidad. De la ecuación anterior se deduce que la *velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la Resistencia a la polarización*. Cuando la transferencia de carga es asumida en la ecuación anterior, la Rp es igual a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). Las unidades para la Rp son ohms obtenidos de los datos de $E - I_{aplicada}$ (donde la $I_{aplicada}$ es la corriente aplicada) cuando la corriente aplicada no está normalizada por el área del electrodo. Tales datos deben ser multiplicados por el área del electrodo para obtener Rp ($\Omega - cm^2$). Lo que nos indica que *la velocidad de corrosión por unidad de área es independiente del área del electrodo*.

El factor B es dominado por las pendientes anódica y catódica de Tafel (b_a, b_c) en igual proporción. Por lo anterior, el control catódico de transferencia de masa, tal como b_c/E_{∞} resulta en $B=b_a/2.3$. Similarmente, el control anódico de transporte de masa resulta en $B=b_c/2.3$.

El conocimiento de Rp, b_a y b_c permiten la determinación directa de la velocidad de corrosión en cualquier tiempo usando la última ecuación. La $i_{aplicada}$ con frecuencia es aproximadamente lineal con el potencial dentro de ± 5 mV a 10 mV del E_{corr} .

1.2 Técnicas electroquímicas en el dominio de la frecuencia

Las técnicas electroquímicas en el dominio de la frecuencia permiten trabajar cercanamente al equilibrio del sistema sin polarizar al mismo, obteniendo una respuesta en estado estable. Una de estas técnicas es la Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS).

1.2.1 Impedancia electroquímica

El método de impedancia es una aproximación directa para el análisis de circuitos eléctricos y la extracción de valores de los parámetros del circuito.

El método de impedancia electroquímica consiste en aplicar una señal sinusoidal de potencial o corriente de baja amplitud en un rango de frecuencias de corriente alterna (AC). Típicamente, una pequeña amplitud sinusoidal de potencial de perturbación es aplicada al electrodo de trabajo a diferentes frecuencias, (ω) normalmente 10 mV. A cada una de estas frecuencias, la onda de corriente resultante exhibirá una respuesta sinusoidal que estará fuera de fase respecto a la señal de potencial aplicado mediante una cantidad dependiente por encima o sobre los parámetros del circuito de la interfase corroída y tendrá una amplitud de corriente inversamente proporcional a la impedancia

de la interfase. La impedancia electroquímica ($Z[\omega]$) es la frecuencia dependiente del factor de proporcionalidad que actúa como una función de transferencia mediante el establecimiento de una relación entre la señal del voltaje de excitación y la respuesta de corriente del sistema electroquímico.

1.4 Ventajas y desventajas entre las Técnicas electroquímicas en el dominio del tiempo y la frecuencia

Algunas de las complicaciones y fuentes de error asociadas con el método de resistencia a la polarización; tales como una alta resistencia del electrolito (la solución) y la rápida velocidad de medición, son explicadas más fácilmente, pero de una manera más somera, con la introducción de circuitos eléctricos equivalentes para representar y simular la interfase electroquímica en corrosión.

El error más común que involucra la invalidación de los resultados experimentales son:

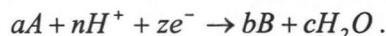
- la oxidación de alguna otra especie electroactiva, además de la corrosión del metal en cuestión
- un cambio en el potencial de circuito abierto o en el potencial de corrosión durante el tiempo tomado para ejecutar la medición;
- el uso del ΔE demasiado grande, invalidando la asunción de una relación lineal entre i_{aplic} y el E requerido por la ecuación (2) (i.e., $\Delta E/\beta < 1$);
- una velocidad de barrido de voltaje demasiado rápida o un potencial de manutención insuficiente
- y una resistencia del electrolito óhmica y distribuciones de corriente y potencial no uniformes.

ANEXO II

2.1 Diagramas de Pourbaix

El comportamiento de un metal en una solución acuosa puede ser estudiado termodinámicamente a través de un diagrama de equilibrio termodinámico (E vs. pH) conocido como diagrama de Pourbaix²⁶. Al formularse todos los equilibrios de las posibles reacciones entre la superficie metálica y la solución que la rodea, entonces se obtiene una gráfica de las zonas de estabilidad acerca de la tendencia del metal ante las condiciones de potencial y pH presentadas. A partir de lo anterior se obtiene una idea clara y concreta acerca del comportamiento termodinámico del sistema y de los fenómenos que ocurren en la interfase del mismo. Se puede predecir la dirección espontánea de las reacciones y estimar variables como la composición y formación de los productos de corrosión.

Una reacción química ocurrida en un sistema electroquímico se representa convenientemente como una reacción de media celda.



El procedimiento para construir un diagrama de Pourbaix consiste en que la fuerza electromotriz estándar de una celda a cualquier temperatura se puede calcular a partir del cambio de energía libre de la reacción de la celda a cualquier temperatura.

Al ocurrir una reacción electroquímica el procedimiento se basa en la reacción de Nernst a partir de la cual el potencial de media celda se calcula a través de la siguiente expresión:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{estándar}} - \frac{RT}{zF} 2.303 \log \left[\frac{a_B^b a_{H_2O}^c}{a_A^a a_{H^+}^n} \right]$$

Los parámetros involucrados en la ecuación anterior son el potencial de celda en Volts (E), la constante universal de los gases ($R = 1.98 \text{ cal/mol K}$), la temperatura en grados Kelvin (T), la constante de Faraday ($F = 23060 \text{ cal/equiv mol}$), el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica (z) y el valor de las diferentes actividades de las especies involucradas en la reacción electroquímica. La ecuación anterior toma en cuenta el valor del potencial estándar (E°) calculado a partir de la energía libre de Gibbs (G°):

$$-\Delta G = nFE^\circ$$

Y la actividad de las especies se determina como.

$$a_i = \chi_i \cdot \gamma_i$$

En donde χ_i es la fracción molar del componente y γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i igual a la unidad.

La construcción de las líneas que dan origen al diagrama se basa en expresiones deducidas a partir de la reacción química o electroquímica involucrada y de los datos termodinámicos del sistema. Considerando igualmente el concepto de energía libre de Gibbs estándar, se obtienen expresiones para el trazado de las diferentes líneas del diagrama.

Las líneas con pendiente del diagrama dependen tanto del valor del potencial como del valor de pH y se trazan de acuerdo a la siguiente expresión²⁷:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF} - \frac{2.303RT}{zF} (b \log a_B - a \log a_A) - \frac{2.303RTn}{zF} * pH_T$$

Si la línea depende sólo del valor del potencial se traza una línea horizontal de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF} - \frac{2.303RT}{zF} (b \log a_B - a \log a_A)$$

Las reacciones en las cuales no hay intercambio de electrones o especies en la interfase dependen sólo del valor del pH y se obtiene una isoterma que se utiliza para predecir la influencia de las reacciones de hidrólisis con los cambios de pH y temperatura. La misma se representa como una línea vertical en el diagrama de Pourbaix a través de la siguiente expresión:

$$pH = -\frac{1}{n} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{2.303RT} + b \log a_B - a \log a_A \right)$$

2.2 Posibles reacciones químicas y electroquímicas para el sistema Fe-H₂O-CO₂

Las posibles reacciones químicas y electroquímicas para el sistema Fe-H₂O-CO₂ son las siguientes:

Reacciones para el diagrama 1

- 1 $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e = H_2O$
- 2 $2H^+ + 2e = H_2$
- 3 $Fe^{+2} + 2e = Fe$
- 4 $Fe^{+3} + 1e = Fe^{+2}$
- 5 $6H^+ + Fe_2O_3 = 2Fe^{+3} + 3H_2O$
- 5 $6H^+ + Fe_2O_3 + 2e = Fe^{+2} + 3H_2O$
- 6 $3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$
- 7 $FeCO_3 + 2H^+ + 2e = Fe + H_2CO_3$
- 8 $8H^+ + Fe_3O_4 + 2e = 3Fe^{+2} + 4H_2O$
- 9 $Fe_3O_4 + 3H_2CO_3 + 2H^+ + 2e = 3FeCO_3 + 4H_2O$
- 10 $FeCO_3 + 2H^+ = Fe^{+2} + H_2CO_3$
- 11 $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$

Reacciones para el diagrama 2

1. $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- = H_2O$
2. $2H^+ + 2e^- = H_2$
3. $Fe^2 + 2e^- = Fe$
4. $Fe^3 + 1e^- = Fe^2$
5. $6H^+ + Fe_2O_3 + 2e^- = Fe^2 + 3H_2O$
6. $3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Fe_3O_4 + H_2O$
7. $6H^+ + Fe_2O_3 = 2Fe^3 + 3H_2O$
8. $8H^+ + Fe_3O_4 + 2e^- = 3Fe^2 + 4H_2O$
9. $8H^+ + Fe_3O_4 + 8e^- = 3Fe + 4H_2O$
10. $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$
11. $FeCO_3 + H^+ = Fe^2 + HCO_3^-$
12. $FeCO_3 + H^+ + 2e^- = Fe + HCO_3^-$
13. $Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e^- = 3FeCO_3 + 4H_2O$

<i>Especie química</i>	$\Delta G(25^\circ\text{C})$
H_2	0
$O_{2(g)}$	0
$H_2O_{(l)}$	-56689
$Fe_{(s)}$	0
$Fe^{+2}_{(ac)}$	-20300
$Fe^{+3}_{(ac)}$	-2530
H^+	0
$Fe_2O_{3(s)}$	-177100
$Fe_3O_{4(s)}$	-242400
$H_2CO_{3(ac)}$	-149000
$HCO_3^-_{(ac)}$	-140310
$FeCO_3$	-161060

Tabla 2.1. Energías libres de Gibbs a 25°, expresadas en cal-mol⁻¹.

La formación de óxidos es considerada en el diagrama debido a que teórica y experimentalmente forman parte del proceso de corrosión del hierro en soluciones acuosas. Estos óxidos son la hematina (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4). El carbonato de hierro ($FeCO_3$) es considerado como uno de los productos de corrosión del sistema, el cual origina cambios importantes en el proceso de corrosión. El mismo cumple una función protectora sobre la superficie metálica.

Se realizaron diagramas de Pourbaix con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas y de esta forma predecir las zonas de inmunidad o regiones de corrosión, así como la composición de la película protectora después de la exposición del metal bajo las concentraciones de CO_2 disuelto en la solución de prueba. Los diagramas fueron trazados a partir de los equilibrios anteriormente propuestos, cuyo resultado se muestra a continuación:

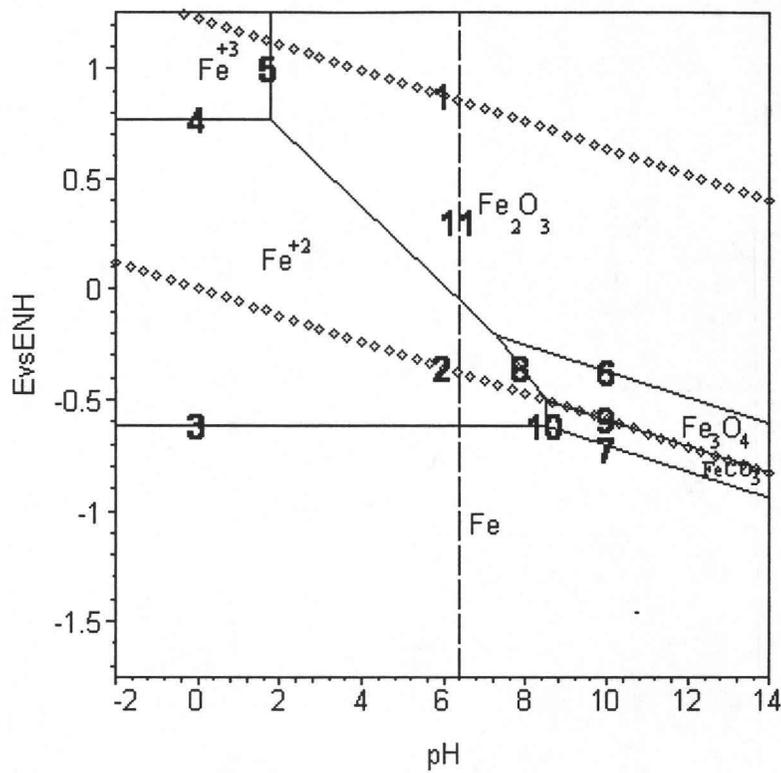


Figura 2.1. Diagrama de Pourbaiz para el sistema Fe-H₂O-CO₂, con una concentración de 10⁻⁵ de H₂CO₃ y HCO₃⁻.

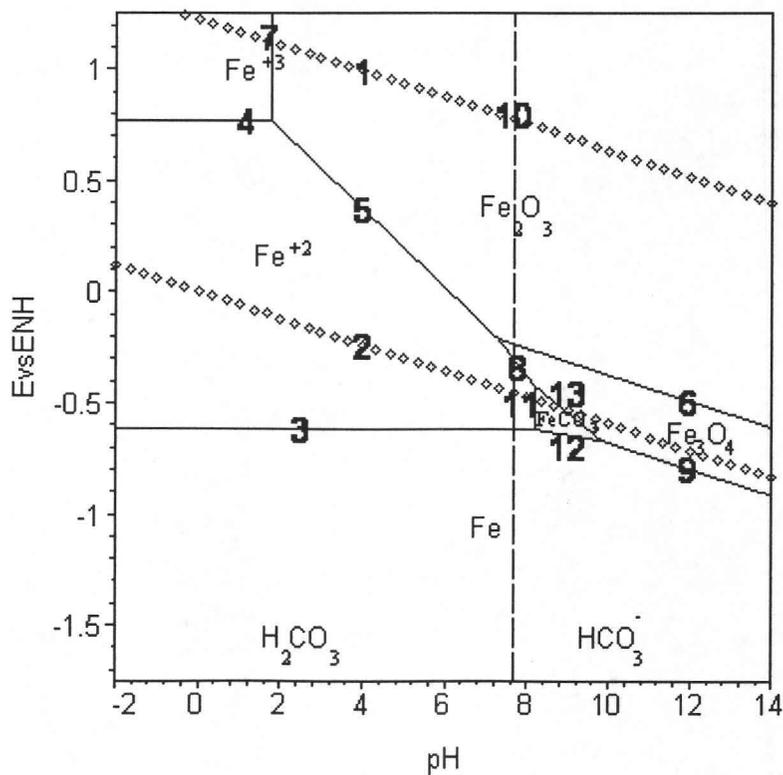


Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O-CO₂, con una concentración de 10⁻³ de H₂CO₃ y HCO₃⁻.

En el diagrama de Pourbaix de la figura 2.1 se puede observar una zona de estabilidad para el FeCO_3 muy amplia para pH mayores a 8.5. Lo anterior utilizando concentraciones de H_2CO_3 y HCO_3^- de 10^{-5} para la construcción del diagrama. Sin embargo, experimentalmente, es muy difícil llegar a estos valores de concentraciones ya que sólo el 2% de la cantidad de CO_2 reacciona para formar el ácido carbónico. También hay otro gran inconveniente incluido en la construcción de este diagrama: el H_2CO_3 es estable a pH menores de 6.25, para las concentraciones anteriores, sin embargo, en los equilibrios se toma como estable en todo el rango de pH. Incluso con la anterior explicación este diagrama ha sido utilizado en algunos trabajos para explicar la existencia de FeCO_3 ²³.

En el diagrama de Pourbaix de la figura 2.2 se puede observar que la zona de estabilidad para el FeCO_3 disminuye notablemente, aún con el aumento de la concentración de H_2CO_3 y HCO_3^- de 10^{-5} a 10^{-3} . También a diferencia de la figura 2.1, en la construcción de este diagrama, el H_2CO_3 sólo es estable hasta valores de 7.5 (para concentraciones de 10^{-3}), es decir, hasta la línea punteada. Lo anterior confirma que en este trabajo no se forma una capa de productos de corrosión de FeCO_3 . Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la metaestabilidad de algunas reacciones podría contribuir a la formación aleatoria del FeCO_3 sobre la película de productos de corrosión. Lo anterior se observa en el cambio de comportamiento del sistema al agregar CO_2 . Con un estudio del tipo de SEM se podría verificar la formación de carbonatos en sitios activos sobre la película de productos de corrosión.