



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

MECANISMO DE FORMACIÓN DEL FeCO_3 EN
PRESENCIA DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DÉBILES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

CAMPO DE CONOCIMIENTO: INGENIERÍA QUÍMICA - CAMPO
DISCIPLINARIO: CORROSIÓN

PRESENTA:

I.Q.M. CANTO MAYA CHRISTIAN MAURICIO



TUTOR:

Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: Dr. Juan Mendoza Flores
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Vocal: Dr. Srdjan Nesic
1er. Suplente: Dr. Rubén Cesar Vásquez Medrano
2do. Suplente: M. en C. Rubén Duran Romero

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

NOMBRE: Christian Mauricio
Carbón Maya

FECHA: 8-Agosto-2006

FIRMA: [Firma]

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

NOMBRE: _____

FECHA: _____

FIRMA: _____

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

- ❖ Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.
- ❖ Ohio University—Institute for Corrosion and Multiphase Flow Technology

TUTOR DE TESIS

Dr. Juan Genescá Llongueras

[Firma]
FIRMA

"El que sabe cuándo puede y cuándo no puede luchar, saldrá victorioso

El que comprende cómo usar fuerzas tanto grandes como pequeñas saldrá victorioso

El ejército cuyas filas están en un propósito, saldrá victorioso.

El comandante que es prudente y aguarda a un enemigo que no la es, saldrá victorioso

El comandante cuyos generales son capaces y que no tienen interferencia del soberano, saldrá victorioso.

Mediante estos cinco puntos se conoce el camino a la victoria."

Sun Tzu

A mis padres: Javier y Esther.

A mis hermanos: Carlos y Claudia.

Gracias por su fuerza que también es mi fuerza.

"Saber lavarse propiamente.- Es necesario saber salir más limpio aún de condiciones sucias y hasta lavarse en agua salada si así es necesario."

Federico Nietzsche.

A Vanessa. Agradezco tu coraje y tu fuerza interior.

Agradezco a todas las personas que enriquecieron este trabajo.

Al Dr. Juan Genesca. Por su ayuda, apoyo, y por la orientación en la realización de este trabajo.

Al Dr. Srdjan Nesic. Por todo el apoyo brindado durante mi estancia en la Universidad de Ohio, gracias por tu ejemplo y por hacer evidente la necesidad de apasionarse en el trabajo.

Al Dr. Juan Mendoza, al Dr. Pedro Roquero, al Dr. Rubén Vásquez y al M en C. Rubén Duran, por la revisión y el tiempo dedicado a sus meritorios comentarios en relación al trabajo.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

A la Universidad de Ohio

A la UNAM gracias por tu esfuerzo

Quiero agradecer a todos los compañeros alumnos y al staff del CORROSION CENTER, pero de manera muy especial a Josh, Alvaro, Wei Sun, Bruce, Dany, Edie, John, Al, y Marc, por hacer más placentera nuestra estancia en Athens.

A Río Grande. ¡¡¡¡¡Viva México!!!!!!

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características físicas del ácido fórmico y del ácido acético [14].....	8
Tabla 2. Matriz y condiciones experimentales.....	27
Tabla 3. Composición química del acero X-65 (%peso).....	29
Tabla 4. Disociación de ácidos orgánicos a pH 6.6.....	30
Tabla 5. Disociación de ácidos orgánicos a pH 4, temperatura = 25°C, ω =1000 rpm ...	37
Tabla 6. Sobreaturación del sistema a diferentes concentraciones de Fe(II), pH 6.6 y 80°C.....	40
Tabla 7. Rapideces de corrosión, resistencias a la solución y tiempo de formación de la película protectora para cada condición estudiada.....	66
Tabla 8. Características de las películas de productos de corrosión	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes morfologías observadas para películas protectoras y no protectoras, de acuerdo a Crolet y col. [7].....	16
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H ₂ O-Cl ⁻ -CO ₂ a 80 °C.....	29
Figura 3. Celda electroquímica utilizada en la experimentación (Imagen: Corrosion Center-Ohio University).....	33
Figura 4. Muestra montada en resina epóxica para evaluación en MEB.....	34
Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámicas con 85 ppm de diferentes ácidos carboxílicos no-disociado (acético, fórmico y propiónico) a pH 4, 25°C, 100 rpm, P _{CO2} =0.96 bars. Iniciadas despues de 1 hora.....	38
Figura 6. rapidez de corrosión de los ácidos carboxílicos, evaluados a pH 4, 25°C, 100 rpm, P _{CO2} =0.96 bars. Iniciadas despues de 1 hora. Los valores de I (A/m ²) para los tres ácidos: HPr=1.05A/m ² , HFr=1.76A/m ² , HAc=1.23 A/m ²	39
Figura 7. Rapidez de corrosión de un acero X-65 en un electrolito que no contiene ácidos orgánicos. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺]=10 ppm, SS=32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54 bars). La rapidez de corrosión al tiempo cero es 1.73mm/año. Despues de 48 h ha presipitado la película de carbonato de hierro.	42
Figura 8. Valor de 1/Rp, de un acero X-65 en un electrolito que no contiene ácidos orgánicos. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺]=10 ppm, SS=32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54 bars), resistencia a la solución Rs=1.98 ohms.	43
Figura 9. Micrografías correspondientes a la vista frontal de la película de carbonato de hierro (pH 6.6, 80°C, SS = 32, [Fe ²⁺]= 10 ppm, 1000 rpm, presión parcial de CO ₂ =0.54 bars, sin ácido orgánico). A) magnificación de 200X, B) magnificación de 400X.	43
Figura 10. Vista transversal de la película de carbonato de hierro (pH 6.6, 80°C, SS=32, [Fe ²⁺] = 10 ppm, 1000 rpm, presión parcial de CO ₂ =0.54bars, sin ácido orgánico). a) magnificación de 400X.....	44
Figura 11. Espesor aproximado de metal perdido calculado mediante un método numérico a partir de la gráfica de rapidez de corrosión.	44
Figura 12. Comparación entre pH teórico y experimental.....	46
Figura 13. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺]=10 ppm, SS=32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars), valores de corrosión a t=0 es de 1.4mm/año, y la película de carbonato de hierro se forma a las 85 horas de iniciado los experimentos.....	48

Figura 14. valor de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). valor de resistencia a la solución $R_s = 3.26$ ohms	48
Figura 15. Micrografías correspondientes a una vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO_2 . b) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético no- disociado (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).....	49
Figura 16. Micrografía correspondiente a la vista transversal de la película de $FeCO_3$ tomada a 400X, con 18ppm de ácido acético no disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).....	49
Figura 17. Espesor aproximado de metal perdido, cuando está inmerso en 18 ppm de HAc no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de velocidades de corrosión. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).	50
Figura 18. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). corrosión al tiempo cero 1.92mm/año, tiempo al que se forma la película de carbonato de hierro 85 horas	52
Figura 19. valores de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). valor de la resistencia a la solución $R_s = 6.13$ ohms	53
Figura 20. Micrografías que presentan una vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO_2 . b) Inmerso en un electrolito con 90 ppm de ácido acético no- disociado (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).....	53
Figura 21. Vista transversal de la película de $FeCO_3$ con 90 ppm de ácido acético no disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars)...	54
Figura 22. Espesor aproximado de metal perdido, cuando está inmerso en 90 ppm de HAc no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de rapidez de corrosión. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).....	54
Figura 23. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). rapidez de corrosión a $t=0$, 1mm/año. La película de protectora de productos de corrosión se forma a las 120 horas de iniciado el experimento.	57
Figura 24. Valores de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). valor de la resistencia a la solución. $R_s = 5.5$ ohms	57

Figura 25. Micrografías que presentan la imagen frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO ₂ . b) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	58
Figura 26. Micrografías de la vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético, b) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars)....	58
Figura 27. Vista transversal tomada a 400X, de la película de FeCO ₃ con 18 ppm de ácido fórmico no disociado. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	59
Figura 28. Espesor aproximado de metal perdido cuando está inmerso en 18 ppm de ácido fórmico no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de rapidez de corrosión. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	59
Figura 29. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars). velocidad de corrosión al tiempo cero es 3.77mm/año, el tiempo de formación de la película protectora es de 120 horas después de iniciado el experimento.....	62
Figura 30. Valores de 1/Rp del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars). Resistencia a la solución=4.55ohms.....	63
Figura 31. Micrografías de la vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un electrolito con puro CO ₂ , b) Inmerso en un electrolito con 90 ppm de ácido fórmico no-disociado (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	63
Figura 32. Vista transversal tomada a 400X, de la película de FeCO ₃ con 90 ppm de ácido fórmico no disociado. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	64
Figura 33. Espesor aproximado de metal perdido, cuando esta inmerso en 90 ppm de ácido fórmico no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de velocidades de corrosión. (pH 6.6, 80°C, [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).....	64
Figura 34. Rapideces de corrosión del acero X-65 inmerso en ácidos carboxílicos libres y puro CO ₂ . (pH 6.6, 80°C. [Fe ²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P _{CO2} = 0.54bars).66	66
Figura 35. Transporte de masa de los protones, del ácido carbónico y del ácido fórmico en la capa límite de difusión como el paso determinante en el proceso de corrosión por CO ₂	68

Nomenclatura

$[\text{CO}_3^{2-}]$	Concentración de CO_3^{2-} (mol/m^3)
D	Coefficiente de difusión (m^2/s)
E_{rev}	Potencial reversible (V)
F	Constante de Faraday (96,490 C/eq)
$[\text{H}^+]$	Concentración de H^+ (mol/m^3)
$[\text{HCO}_3^-]$	Concentración de HCO_3^- (mol/m^3)
i	Densidad de corriente (A/m^2)
i_{lim}	Densidad de corriente límite (A/m^2)
I	Fuerza iónica
k_m	Coefficiente de transferencia de masa (m/s)
$K_{\text{SP}_{\text{FeCO}_3}}$	Constante de equilibrio de la película de carbonato de hierro
l	Longitud característica o diámetro del cilindro (m)
$[\text{OH}^-]$	Concentración de OH^- (mol/m^3)
R	Constante Universal de los gases (8,3143 J/mol·K)
$\text{Re}=\rho v l/\mu$	Número de Reynolds
$\text{Sc}=\mu/\rho D$	Número de Schmidt
$\text{Sh}=k_m l/D$	Número de Sherwood
SS	Supersaturación
t	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
T	Temperatura absoluta (K)
u_{ECR}	Velocidad de rotación de un electrodo de cilindro rotatorio
v	Velocidad (m/s)
β_a, β_c	Pendiente de Tafel anódica y catódica (V/decada)
μ	Viscosidad ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)
ρ	Densidad (kg/m^3)

Índice

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
Capítulo 1	4
1.1 Corrosión por CO ₂ .	4
1.2. Mecanismos de corrosión por CO ₂ .	4
1.3. <i>Influencia de los ácidos orgánicos carboxílicos.</i>	7
1.4 <i>Formación de la película protectora.</i>	11
1.4.1 <i>Características de las películas de corrosión.</i>	15
1.4.1.1 <i>Películas transparentes</i>	17
1.4.1.2 <i>Películas de carburo de hierro</i>	17
1.4.1.3 <i>Películas de Carbonato de Hierro</i>	18
1.4.1.3.1 <i>Efecto del pH en la formación de la película de FeCO₃.</i>	19
1.4.1.3.2 <i>Efecto de la temperatura en la formación de la película de FeCO₃</i>	19
1.4.1.3.3 <i>Efecto de la presión parcial de CO₂ en la formación de la película de FeCO₃</i>	20
1.4.1.3.4 <i>Efecto de la concentración de Fe²⁺ en la formación de la película de FeCO₃</i>	21
1.4.1.3.5 <i>Efecto de la velocidad del flujo en la formación de la película de FeCO₃</i>	21

1.4.1.4 Películas de carbonato de hierro más carburo de hierro	22
1.5 Electrodo de cilindro rotatorio	23
Capítulo 2	27
2.1 Matriz Experimental.	27
Capítulo 3	29
3.1.Procedimiento experimental.	29
3.2 Mediciones electroquímicas	31
3.3 Análisis postexperimental	34.
3.3.1 Área bajo la curva.	34
Capítulo 4	37
4 Resultados experimentales.	37
4.1 Barridos potenciodinámicos con ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico.	37
4.2 Efecto de los ácidos acético y fórmico en la formación e integridad de la película protectora de carbonato de hierro.	39
4.2.1 Experimento base. sin adición de ácidos orgánicos.	40
4.2.2 Adición de ácidos orgánicos.	45
4.2.2.1 Adición de 18 ppm de ácido acético no-disociado	46
4.2.2.2 Adición de 90 ppm de ácido acético no-disociado.	50
4.2.2.3 Adición de 18 ppm de ácido fórmico no disociado.	55
4.2.2.4 Adición de 90ppm de ácido fórmico no disociado.	60

Capitulo 5	65
<i>5 Resumen de resultados.</i>	65
Capitulo 6	69
<i>6 Conclusiones.</i>	69
Bibliografia	70

RESUMEN

La formación de una película protectora de productos de corrosión es un proceso complejo donde la rapidez de precipitación del carbonato de hierro, FeCO_3 , es el principal factor controlante. Un valor elevado en la sobresaturación del carbonato de hierro en agua es necesario para poder generar una cantidad suficiente que se pueda depositar en la superficie del acero.

Los ácidos orgánicos débiles han sido reconocidos como un factor importante en las fallas prematuras ocurridas en tuberías transportadoras de crudo, causando lo mismo corrosión uniforme que corrosión localizada.

Para conocer si existe alguna influencia de los ácidos carboxílicos (fórmico y acético) en la película protectora se desea:

- I. Determinar como los ácidos carboxílicos afectan la formación e integridad de la película protectora de carbonato de hierro.
- II. Determinar si existe influencia de los ácidos carboxílicos en la morfología de la película protectora.

Los experimentos fueron desarrollados a un pH de 6.6, 80 grados centígrados, 10 ppm de hierro (II) y una velocidad de rotación de 1000rpm del electrodo de cilindro rotatorio, en una celda de vidrio. Un espécimen cilíndrico de acero X-65 fue el electrodo de trabajo, un alambre de platino sirvió como contraelectrodo y como electrolito se utilizó una solución de cloruro de sodio. La técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal se utilizó para determinar la rapidez de corrosión. La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para caracterizar las películas de productos de corrosión.

Al final de los experimentos se encontró que los ácidos *carboxílicos* retardan el tiempo de formación de la película protectora, además de que promueven un aumento en el tamaño de los cristales de carbonato de hierro. Altas concentraciones de ácidos carboxílicos 90 ppm promueven la formación de una película porosa de productos de corrosión.

INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero inducida por CO_2 es uno de los principales problemas en la industria de la refinación y transportación de crudo y del gas, este tipo de corrosión es fuertemente influenciado por un gran número de parámetros como, la temperatura, el régimen de flujo, cantidad de H_2S , el pH, ácidos orgánicos débiles, microestructura y composición del acero, etc. Una ligera variación en alguno de estos factores podría afectar considerablemente la rapidez y los mecanismos de corrosión.

Cuando la cantidad de Fe^{2+} , el cual es generado por la alta rapidez de corrosión del acero, y la cantidad de HCO_3^- , el cual es producido por CO_2 en el ambiente, exceden el límite de la solubilidad del producto, se forma el carbonato de hierro (FeCO_3) que representa el principal producto de corrosión en el proceso de corrosión por CO_2 . El carbonato de hierro, al alcanzar la supersaturación máxima, se precipita y crece en la superficie del acero, esta película que se forma tiene características protectoras por lo que la velocidad de corrosión comienza a disminuir hasta alcanzar valores de hasta 0.01 mm/año. Aunque la formación de las películas protectoras se ha estudiado extensivamente en su mecanismo y cinética, [1], [2], [3] solo en recientes épocas se han comenzado a estudiar los efectos que pueden provocar los ácidos orgánicos en el crecimiento e integridad de dicha película. [4], [5].

Los ácidos orgánicos, los cuales son identificados como agentes corrosivos de las tuberías de acero en la industria de la extracción, refinación y transportación del petróleo y el gas, han sido estudiados para conocer su efecto en los mecanismo de corrosión del acero por CO_2 . Los ácidos orgánicos débiles se reconocen, desde el trabajo de Crolet y Bonis (1983) [6], como un factor importante en las fallas prematuras de tuberías transportadoras. Una pequeña cantidad de ácidos orgánicos puede cambiar la corrosividad del pozo dramáticamente, la principal causa de este comportamiento es la cantidad de ácidos orgánicos no disociados (libres) en las salmueras de crudo. [7]

Las películas de los productos de corrosión pueden variar en cuanto a su naturaleza protectora. Tanto pueden ser protectoras, como poco protectoras o incluso corrosivas. En numerosos trabajos se han publicado los diferentes tipos de películas que se han llegado a formar: [2], [3], [8].

-
- Películas invisibles.
 - Películas de carburo de hierro, Fe_3C
 - Películas de carbonato de hierro, FeCO_3
 - Películas mixtas de carbonato de hierro más carburo de hierro, $\text{Fe}_3\text{C} + \text{FeCO}_3$

Estas películas pueden formarse a temperatura ambiente, incrementando el valor del pH, tal y como lo han indicado Videm y Dugstad [9]. Dugstad [1] mostró que las películas formadas a temperaturas elevadas necesitan sólo entre 20 y 40 horas para ser formadas.

Capítulo 1

1.1 Corrosión por CO₂.

En la búsqueda de nuevos yacimientos de crudo y gas, las empresas petroleras se han encontrado con nuevos retos operacionales. El hecho de tener que investigar cada vez más en lugares más inhóspitos y profundos de la tierra involucran la necesidad de crear avances en el desarrollo de nuevos materiales y en la predicción de los riesgos que estos pueden sufrir bajo las condiciones en las que es extraído el crudo y el gas, condiciones de alta presión y temperatura que favorecen un aumento en la rapidez de corrosión.

La industria petrolera continúa trabajando fuertemente en entender y extender el uso del acero al carbono, el cual está disponible en los volúmenes requeridos y además que puede ser conformado de muy diversas geometrías. Sin embargo, el acero sólo se puede emplear en la industria del petróleo y del gas si se utilizan inhibidores contra la corrosión o bien por la formación de una película de productos de corrosión que sea protectora, ambas medidas anticorrosivas que pueden contribuir a disminuir la rapidez de corrosión. Dadas estas condiciones asociadas con la producción y transportación del gas y del petróleo, la corrosión siempre será un riesgo potencial. El riesgo llega a ser mayor cuando se presentan soluciones acuosas que contienen CO₂ ya que el CO₂ es soluble en agua la cual está en contacto con el acero, generando un electrolito en donde ocurren las reacciones de corrosión.

1.2. Mecanismos de corrosión por CO₂.

Hay propuestas de varios autores para entender el proceso de corrosión por CO₂. Pero de manera muy general, el dióxido de carbono, CO₂, actúa como un ácido débil y llega a ser corrosivo cuando se disuelve en agua. El CO₂ es hidratado y forma el ácido carbónico (H₂CO₃), el cual es un ácido débil y por lo tanto su disociación no es completa. Comparando los ácidos débiles con los ácidos fuertes, los primeros resultan

ser más peligrosos que los segundos, al mismo valor de pH, ya que los ácidos débiles al no disociarse completamente siempre actúan como una fuente generadora de iones H^+ .

Las siguientes reacciones son un resumen que permite explicar la corrosión por CO_2 .

El CO_2 se disuelve en agua y forma el ácido carbónico, a través de su hidratación



El ácido carbónico se disocia para formar el ión bicarbonato, el cual a su vez también sufre de disociación para generar el ión carbonato y protones.



Schwent [10] propuso que el ácido carbónico actúa simplemente como una fuente de iones H^+ generando una reacción de evolución de hidrogeno en una reacción catódica normal, mientras que de Waard y Milliams [11] proponen que el ácido carbónico es directamente reducido en la superficie del metal.



Cualquiera que sea el mecanismo estrictamente correcto es evidente que la concentración de especies de CO_2 disueltas en la solución y el transporte de masa del CO_2 disuelto en la superficie del acero, tienen una influencia crítica en la etapa controlante de la reacción y subsecuentemente en la rapidez de corrosión. Cada especie que se encuentre disuelta en el medio (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H^+) puede atribuirse como producto de la reacción catódica excepto la especie producida por la disolución de hierro a Fe^{2+} .

La reacción anódica corresponde a la disolución del hierro.



La corrosión inducida por CO_2 produce varios tipos de daño. La corrosión por CO_2 provoca tanto ataque de forma generalizada como localizado. Principalmente se presentan tres tipos de ataque localizado: picaduras y ataque tipo meseta.

Factores, tales como los ambientales, físicos y metalúrgicos pueden tener una influencia importante en la corrosión dulce. Estos factores pueden clasificarse de acuerdo con:

- Fluidos que afectan la química del agua, el pH, y las características de los hidrocarburos.
- Concentraciones de CO_2 , H_2S , y trazas de ácidos orgánicos.
- Superficie del acero, considerando también la morfología de las capas de productos de corrosión.
- Dinámica de fluidos.
- Composición química del acero.

Todos estos parámetros son independientes el uno del otro, pero pueden interactuar en muchas formas para influenciar la corrosión por CO_2 .

Los factores ambientales que afectan la corrosividad inherente de la fase acuosa pueden afectar la corrosión dulce. Es evidente que el resultado de la rapidez de la reacción catódica es dependiente de la presión parcial de CO_2 y temperatura. Esta concentración de CO_2 puede determinar el valor del pH de la salmuera, además de la concentración de las especies disueltas a una temperatura dada.

La sobresaturación, que es una condición en la que la concentración de iones Fe^{2+} es mayor debido a la lenta cinética de precipitación del carbonato de hierro queda definido en la ecuación 8, juega un papel importante en la formación y estabilidad de la película protectora formada. En un medio dulce, una sal insoluble puede también jugar un papel

importante al reducir la rapidez de corrosión [12]. La reducción de la rapidez de corrosión puede darse debido a muchos tipos de efectos, como por ejemplo:

$$SS = \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]}{[Ksp_{FeCO_3}]} \quad (8)$$

- Proveer una barrera difusional.
- Formación de una película protectora poco porosa.
- La creación de gradientes de concentración de las principales especies químicas (Fe^{2+} , HCO_3^-). Este tipo de gradientes de concentración pueden provocar cambios significativos en el pH local y en la química del agua.

Aunque la rapidez de precipitación y las características de cualquier película protectora dependen de la sobresaturación en el seno de la solución, cualquier variación en el valor de la sobresaturación puede afectar considerablemente la rapidez de corrosión.

El pH juega un importante papel en la corrosión por CO_2 , ya que promueve las reacciones electroquímicas que provocan la disolución del hierro y la precipitación de películas protectoras que gobiernan varios fenómenos de transporte asociados con su formación. Bajo ciertas condiciones, [7] las soluciones constituyen una fase acuosa que puede ser una solución amortiguadora del pH que promueven la precipitación de una película de productos de corrosión, generando una disminución en la rapidez de corrosión, pero también bajo ciertas circunstancias, como se vera en la sección 1.4, las películas de corrosión pueden ser corrosivas e incrementar la rapidez de corrosión.

1.3 .Influencia de los ácidos orgánicos carboxílicos.

Los ácidos orgánicos se clasifican como ácidos débiles porque su pequeña capacidad de disociarse produce pocos protones H^+ en solución. De manera general, los ácidos orgánicos débiles tienen propiedades corrosivas muy similares entre si. El ácido fórmico es el que posee la mayor constante de disociación de todos los ácidos orgánicos débiles y el ácido acético es el ácido carboxílico más común e importante en los procesos químicos, [13] tabla 1.

Tabla 1. Características físicas del ácido fórmico y del ácido acético [14]

	Ácido fórmico (HFr)	Ácido acético (HAc)	Ácido Propiónico (HPr)
Fórmula	H-COOH	CH ₃ -COOH	CH ₃ -CH ₂ -COOH
Peso molecular	46.03 g/mol	60.05 g/mol	74 g/mol
Densidad	1.22 g/cm ³ a 20°C	1.049 g/cm ³ a 20°C	0.995 g/cm ³ a 20°C
Punto de fusión	8.5 °C	16.5 °C	21 °C
Punto de ebullición	100 °C-101 °C	118.1 °C	141 °C
Acides (pKa) a 25°C	3.75	4.76	4.88
Presión de vapor	35 mm Hg a 20°C	11 mm Hg a 20°C	2.85mmHg a 20°C

La influencia que los ácidos orgánicos pueden tener en la velocidad de corrosión del acero en salmueras que contienen CO₂ está bien documentada en la literatura, [1], [4], [12], [15] al menos en lo que se refiere al ácido acético.

Garber y col, [16] hicieron un recuento de las porciones parciales de ácidos orgánicos, fórmico y acético, que se han encontrado en distintos pozos alrededor del mundo. La geoquímica ha estudiado la existencia de ácidos orgánicos en las reservas desde diferentes perspectivas. Los estudios de Carother y Kharaka [17] en 1978 establecieron que los ácidos orgánicos *están presentes* en los yacimientos petroleros. Estudios más recientes de Barth [18] en la plataforma continental de Noruega muestran la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en los pozos de petróleo noruego.

Schock [19] reportó mediciones de las concentraciones de ácidos orgánicos, fórmico y acético, en 18 pozos del Golfo de México. El promedio para la concentración de acetato es 119 mg/l y para la concentración de formiato es 15 mg/l. Estos valores están en un rango de 0.7 a 381 mg/l de acetato y de 0 a 88mg/l de formiato. Algunos datos de los estudios revelan que el 80% de los pozos contenían ácido acético y 60% ácido fórmico. La concentración de ácido acético se encuentra en un rango de 0 a 370 mg/l y para el ácido fórmico desde 0 a 20 mg/l. Los valores promedio fueron de 129 mg/l para el ácido acético y de 7 mg/l para el ácido fórmico. Además de que se han encontrado consistentemente ácidos orgánicos en los pozos del Golfo de México [16]

En 1983, Crolet y Bonis [6] reportaron que la presencia de ácido acético en las salmueras puede incrementar de manera significativa la rapidez de corrosión del acero. En sus investigaciones, Crolet y Bonis, concluyeron que la presencia de trazas de estos ácidos orgánicos pueden causar la corrosión en ambientes con bajas presiones parciales de CO₂, donde la corrosión por CO₂ no sea factible. Crolet y Bonis, dejan claro que el término "acetato" en su contexto, incluye a todos los ácidos orgánicos carboxílicos, tales como el propiónico, butírico, y acético, así como al más fuerte de todos, el ácido fórmico.

En el caso del acero al carbono en salmueras, el factor dominante en la rapidez de corrosión es la concentración de los iones carboxilo, de acuerdo a la reacción de disociación del ácido orgánico en iones hidrógeno e iones carboxilos. Ejemplo, el ácido acético.



Dado que tanto el ácido fórmico como el ácido acético son más fuertes que el ácido carbónico (pK_a_{fórmico} 3.75, pK_a_{acético} 4.76, pK_a_{H₂CO₃} 6.35 a 25 °C), [20], éstos actúan como la principal fuente de iones hidrógeno, cuando las concentraciones de los ácidos son similares. Los iones carboxílicos forman un producto con el hierro de acuerdo con la siguiente reacción:



Además, la solubilidad de los acetatos y formiatos de hierro es mucho mayor que la del carbonato de hierro. De esta manera, las películas de acetatos y formiatos de hierro que se forman no se detectan realmente. Sin la formación de películas protectoras, la rapidez de corrosión del acero permanece en valores elevados.

El papel que juegan los ácidos orgánicos en la corrosión del acero por CO₂ es la que se refiere a la corrosión en la parte superior de la tubería, ("Top-of-Line-Corrosion"), tal como ha sido señalado por Gunaltum y Larrey [15]. Poca información existe acerca del efecto que los ácidos orgánicos tienen en la reacción de disolución anódica del hierro y en la aportación en la reacción catódica. Hedges y McVeight [21] reportaron un aumento en la rapidez de la reacción catódica en presencia de ácido acético. Sin embargo, Crolet y col. [22] sugieren que la presencia de los ácidos orgánicos puede inhibir la reacción anódica.

Crolet y col. [22] fueron unos de los primeros en reportar que bajas concentraciones de ácido acético (6-60 ppm) afectan la rapidez de corrosión del acero al carbono, argumentan que el incremento en la rapidez de corrosión en presencia de ácido acético es debido a la inversión en la relación bicarbonato/acetato. En este punto de inversión, el ácido acético se convierte en el ácido principal, comparado con el carbónico, además de actuar como la principal fuente de protones H⁺.

La presencia de iones formiato y acetato son el resultado de cómo se presenta la disociación de los ácidos acético y fórmico, ecuación 11. Las constantes de equilibrio para los dos ácidos está dada de manera general por:

$$K_{HX} = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (11)$$

K_{HX} es dependiente de la temperatura, y fue expresada por Kharaka. [23] para el ácido acético como:

$$K_{HAc} = 10^{-(6.66104 - 0.0134916 \cdot (273 + T_c) + 2.37856 \cdot 10^{-5} \cdot (273 + T_c)^2)} \quad (12)$$

Para el ácido fórmico, se dispone de la expresión propuesta por Kim y col. [24]

$$pK_{a_{\text{form}}} = -57.528 + \frac{2773.9}{T} + 9.1232 \ln T \quad (13)$$

Dada esta secuencia de ecuaciones, se puede conocer la concentración de protones y que tanto se disocian los ácidos orgánicos a diferentes valores de pH, los cuales representan también diferentes cantidades de ácido orgánico no disociado (libre), el cual es la principal causa del incremento en la rapidez de corrosión. Nafday [4] ha demostrado que el ácido acético incrementa la rapidez de corrosión para valores de pH 4. Sidorin [25] encontró que las soluciones que contiene iones Ca^{2+} y Fe^{2+} no cambian las concentraciones al equilibrio del ácido acético significativamente, aunque incrementan la fuerza iónica de la solución.

Crolet y col. [22] mostraron que debajo de una película protectora, el ataque por corrosión es de naturaleza homogénea, el ácido acético libre se disocia y en tal situación, el carácter amortiguador del acético fue decisivo en la determinación de la naturaleza protectora de los productos de corrosión.

Keith [12] investigó el efecto del ácido acético en las reacciones catódica y anódica en el proceso de la corrosión por CO_2 . El concluyó que el ácido acético no afecta el mecanismo de transferencia de carga, pero si afecta la corriente límite de difusión.

1.4 Formación de la película protectora.

Cuando el acero al carbono de las tuberías y de los equipos utilizados para la extracción y transporte de crudo y gas, están en contacto con salmueras que contienen CO_2 disuelto es muy común encontrar corrosión. Este tipo de corrosión es debido principalmente a la formación del ácido carbónico (H_2CO_3) en ambientes de baja resistividad. La formación de este ácido carbónico incrementa significativamente la rapidez de corrosión de las tuberías del acero, hasta por varios mm/año. [26]. Esta rapidez de corrosión depende fuertemente de parámetros ambientales como la temperatura, pH y velocidad del flujo, parámetros metalúrgicos como la microestructura y la composición del acero y también depende de parámetros químicos, como las

composición química del electrolito, presencia de trazas de H₂S, ácidos orgánicos débiles, algunos cationes como Ca²⁺, o Mg²⁺. Cualquier cambio mínimo en alguno de estos parámetros podría cambiar sustantivamente el mecanismo y la rapidez de corrosión, además de promover la formación de películas de productos de corrosión.

Diferentes tipos de ataque son producidos por ambientes que contienen CO₂. Estos pueden dividirse en dos grandes grupos. Uno, es el ataque por corrosión con formación de una película protectora estable y el otro consiste en el ataque sin la película formada. Cuando el ataque se da sin la formación de películas protectoras, generalmente se registran valores elevados de rapidez de corrosión, incluso a bajas temperaturas.

Cuando en una reacción anódica se observa una relación lineal entre el potencial aplicado y el logaritmo de la densidad de corriente, en un barrido potenciodinámico, indica que el proceso de corrosión está controlado por un mecanismo de transferencia de carga. Sin embargo, en algunas situaciones, como la corrosión en medios dulces a elevadas temperaturas y pH, también la etapa controlante del mecanismo de corrosión puede ser la formación de una película protectora de los productos de corrosión formados. Consecuentemente, después de la formación de una película protectora, un proceso de difusión puede ser la etapa controlante en el proceso de corrosión.

Para los dos mecanismos que se presentan en un proceso de corrosión inducida por CO₂, el mecanismo por transferencia de carga y el de formación de la película protectora, se proponen las dos reacciones que pudieran presentarse. [27]



A pH ácido, el ion carbonato (CO₃²⁻) es la especie minoritaria, entonces el ión bicarbonato (HCO₃⁻) puede ser considerado como un ión precipitable. Entonces la formación del carbonato de hierro puede ocurrir de acuerdo con:

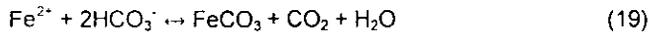




Y la constante de equilibrio de la ecuación 17 quedara representada como

$$k = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} \quad (18)$$

De la constante de equilibrio (18), se observa que la precipitación de la película de FeCO_3 es una función del pH, de la concentración de iones Fe^{2+} y de la concentración de iones bicarbonato, HCO_3^- , como también lo proponen Crolet y col. [7]. La formación de la película protectora puede ser representada como función de la concentración de iones bicarbonato (HCO_3^-). Entonces la reacción puede quedar de acuerdo con:



Rajappa y col. [28] demostraron que la cinética de precipitación es extremadamente sensible a la temperatura. A bajas temperaturas, $\leq 60^\circ\text{C}$, se forma una película de carbonato de hierro poco adherente a la superficie metálica, la cual por el efecto del flujo es transportada al seno de la solución. Dugstad [1] encontró que las películas protectoras no se forman fácilmente, puesto que la rapidez de precipitación es lenta y dependiente de la temperatura. Incluso bajo condiciones de sobresaturación la formación de la película de FeCO_3 toma entre 20 y 40 horas para su formación y en llegar a cubrir la superficie del metal.

Aunque la rapidez de precipitación del carbonato de hierro puede ser lenta, es importante conocer parametros cineticos de precipitación. De esta manera, la constante de equilibrio de la película de carbonato de hierro K_{sp, FeCO_3} , como ya se mencionó, es dependiente de la temperatura y también de la fuerza iónica, ecuación 21, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K_{sp, \text{FeCO}_3} = 10^{(4-10.13-0.0182 \cdot T_c)} / (0.0115 \cdot I^{-0.6063}) \quad (20)$$

donde I = fuerza iónica y se define como:

$$I = 0.5 \cdot \sum_i nZ^2 \quad (21)$$

I representa el número total de iones presentes en la solución, Z es la carga de cada ión y n es la concentración molar de cada ión.

Una expresión frecuentemente utilizada para calcular la rapidez de precipitación del carbonato de hierro fue dada por van Hunnik y col. [29]

$$R_{\text{FeCO}_3} = \frac{A}{V} \cdot f(T) \cdot K_{sp} \cdot f(SS) \quad (22)$$

donde A es el área superficial del electrodo de trabajo, V es el volumen de la solución, T es la temperatura, K_{sp} es la constante de equilibrio del FeCO_3 y (SS) es la sobresaturación.

Nesic y col. [3] han estudiado la influencia del contenido de hierro (II) en el medio corrosivo. Encontraron que si el contenido de hierro en el medio llega a ser muy grande, sólo después de una fase inicial la corrosión genera la aparición de una película porosa de carburo de hierro (Fe_3C). Después de la aparición de la cementita, la acidificación interna previene la futura precipitación de cristales de carbonato de hierro en contacto con el metal. La película que se forma es entonces una película no protectora, y aun si se dieran las condiciones necesarias para una sobresaturación del medio corrosivo más próximo a la superficie, no podría proporcionar protección al acero.

La fuente de carburo de hierro proviene directamente del acero mismo, debido a la microestructura de este. Como propusieron Nesic y col. [3], la acidificación interna evita la precipitación del FeCO_3 en contacto con el metal. Esto se puede entender si se asume que la generación de Fe^{2+} es más rápida que la generación del carbonato. Entonces el Fe^{2+} puede difundir hacia el seno de la solución y el ambiente local no llega a estar sobresaturado con Fe^{2+} con lo que no puede formarse la película de carbonato de hierro.

Los cristales de carbonato de hierro, encontrados Crolet y col [7], pueden precipitar no sólo en la superficie metálica, sino que también pueden hacerlo en la película de carburo de hierro, la cual también es un conductor eléctrico, como resultado de la concentración de hierro (II) en el medio corrosivo, además de la producción adicional de los iones de HCO_3^- en la cementita, producto de la reducción catódica del CO_2 . Esta formación de los cristales sobre la película de carburo de hierro pudiera rellenar los poros de la capa no-protectora de productos de corrosión. Este efecto de relleno puede otorgar cierta protección al acero, ya sea por evitar la formación del par galvánico entre el acero y la cementita o por promover una pasivación del metal por debajo de la capa de productos de corrosión, lograda gracias a un aumento en el pH, producto del encapsulamiento de líquido remanente en los huecos cercanos al metal.

Los factores ambientales como la velocidad de flujo de fluido, temperatura y pH, además de la composición química del electrolito juegan sin duda un papel crítico en la formación e integridad de la película protectora de carbonato de hierro. Se ha encontrado que un valor de pH alto en el seno de la solución, así como una alta temperatura, una elevada presión parcial de CO_2 , altas concentraciones de Fe^{2+} y una baja velocidad del flujo de fluido, generan las condiciones más favorables para la formación de una película protectora de carbonato de hierro. La rapidez de corrosión entonces no es función del espesor de la película formada, sino del grado de cubrimiento de la superficie del acero con la capa de productos de corrosión.

1.4.1 Características de las películas de corrosión.

Las características de los productos de corrosión afectan significativamente el proceso de corrosión del acero en medios dulces. La formación y morfología de las películas superficiales, figura 1, imagen tomada de la referencia [7] pueden proveer protección contra la corrosión, o controlar la reacción, todo sujeto a la naturaleza, morfología y crecimiento de los productos de corrosión.

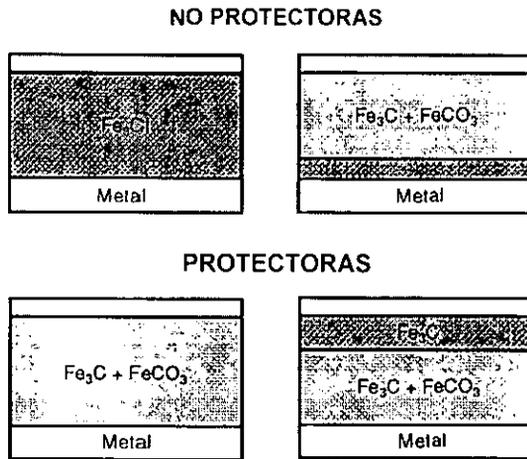


Figura 1. Diferentes morfologías observadas para películas protectoras y no protectoras, de acuerdo a Crolet y col. [7]

La cinética de precipitación del FeCO_3 se ve afectada por la concentración del ión ferroso y del ión bicarbonato. la formación y crecimiento de la película de carbonato de hierro, subsecuente es extremadamente sensible de la temperatura. De tal manera que no es el espesor de la película protectora lo más importante, sino la morfología, que es la que proporciona la protección contra la corrosión. Los componentes sólidos que se encuentran en las películas protectoras no resultan importantes puesto que las películas pueden ser lo mismo protectoras que corrosivas, contando con los mismos componentes sólidos.

Experimentos reportados en la literatura presentan de manera general las siguientes clases de películas protectoras [2].

- Película transparente.
- Carburo de hierro. (Fe_3C).
- Carbonato de hierro (FeCO_3)
- Carbonato de hierro más carburo de hierro.

1.4.1.1 Películas transparentes [2]

Las películas transparentes se forman principalmente a temperaturas ambiente y presentan un espesor de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Este tipo de película no es termodinámicamente la más estable de las películas que se forman en la corrosión dulce, y se forma en ambientes con poca concentración de CO_2 .

1.4.1.2 Películas de carburo de hierro [2]

La disolución anódica del hierro promueve la generación de iones ferrosos en solución de acuerdo con la reacción (1). Este proceso incluso se observa por debajo de películas de productos de corrosión, que por cuestiones de porosidad o poca adherencia son no protectoras, como la cementita. Las características físicas del carburo de hierro revelan que se trata de una película frágil, porosa, además de ser susceptible a las condiciones de flujo. Cuando existe una disminución en la velocidad del flujo puede incrementarse la cantidad y el espesor de la cementita así como generar la aparición de carbonato de hierro en el sustrato. Este carbonato de hierro precipitado en el sustrato puede jugar un papel determinante en la rapidez de corrosión que pudiera presentar una tubería que se encuentre cubierta por una película de productos de corrosión

Una red de Fe_3C superficial es una esponja porosa y conductora en la que la reacción catódica puede tener lugar. Por tal motivo, la rapidez de corrosión se ve fuertemente alterada de acuerdo con las siguientes situaciones:

- La formación de un par galvánico. Un sobrepotencial mucho menor en la reacción catódica que el del hierro. Este contacto galvánico aumenta la rapidez de corrosión.
- Una acidificación local. La reacción catódica puede llevarse a cabo preferentemente en la Fe_3C . Esta separación física entre las reacciones anódica y catódica genera un cambio en la composición química del medio en la región catódica, el cual llega a ser más alcalino y los lugares anódicos se vuelven más ácidos.

-
- Anclaje de película. Bajo ciertas condiciones las películas de carburo de hierro se componen también de siderita. En este tipo de capas, la cementita es una estructura de anclaje donde se precipita el carbonato de hierro, produciendo así una película protectora, con una mejora mecánica al esfuerzo cortante del fluido a elevadas velocidades del flujo. Bajo estas situaciones la corrosión localizada disminuye notablemente.

1.4.1.3 Películas de Carbonato de Hierro [2]

Las películas de siderita, FeCO_3 , son las más importantes que pueden crecer en el acero al carbono en la corrosión dulce. El crecimiento de la siderita es fuertemente dependiente de la termodinámica y cinética del proceso de precipitación del carbonato de hierro. La sobresaturación juega un papel fundamental en el crecimiento y morfología de esta película. Una elevada sobresaturación, como ya se mencionó, de FeCO_3 es necesaria para formar una película protectora, particularmente a bajas temperaturas. En principio, el proceso de precipitación comprende dos pasos, la nucleación y el crecimiento. El proceso de nucleación y crecimiento de partícula que ocurren en el acero, comienzan por alcanzar un valor máximo en la sobresaturación del FeCO_3 . Después, las partículas del FeCO_3 comienzan a precipitar en el acero, el cual sirve como núcleo de cristalización. Una vez depositados los cristales de siderita, estos comienzan con el proceso de crecimiento, el cual ocurre cuando los átomos se asocian en la superficie sólida. Si en un sistema cualquiera se toman medidas para reducir las reacciones de transporte de productos de y desde la superficie, la película se formará más rápidamente.

El FeCO_3 reduce la rapidez de corrosión por reducir y virtualmente no generar capas porosas. Estas películas no alteran ni los gradientes de composición ni la composición de la fase local. Esto restringe los flujos de difusión de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas. Todos los autores coinciden que incrementando la temperatura se mejora la naturaleza protectora de las películas de FeCO_3 igual que la adherencia y dureza de la misma.

1.4.1.3.1 Efecto del pH en la formación de la película de FeCO_3 . [3]

Cuando una película de carbonato de hierro se forma en una superficie metálica, mucho se debe al efecto que el pH tiene sobre las condiciones que favorecen la formación de dicha película. Altos valores de pH provocan que la solubilidad del carbonato de hierro alcance valores muy bajos, produciendo en el seno del electrolito un incremento importante en la sobresaturación y consecuentemente una mayor rapidez de precipitación en la superficie del metal. Cuando hay un elevado valor de sobresaturación, ver tabla 6, se podría esperar entonces que la película de carbonato de hierro precipitara en todos los casos, siempre y cuando la temperatura sea relativamente alta $\geq 80^\circ\text{C}$.

Aunque la tendencia de crecimiento superficial sugiera que la formación de la película protectora será muy difícil a pH 5.8 y probablemente a pH 6, Nesic y col. [3] han encontrado que a bajos valores de pH, la rapidez de corrosión no se reduce de manera significativa, reflejando la existencia de una capa de productos de corrosión, la cual no es protectora y por consiguiente puede ser relativamente porosa.

Un elevado valor de pH resulta en la formación rápida de la película protectora de productos de corrosión. Se puede deducir que como el pH se incrementa, la película será de espesor similar, pero progresivamente más densa y protectora que la capa porosa, particularmente en la interfase entre el acero y el electrolito. Esto se traduce en un decaimiento rápido y progresivo de la rapidez de corrosión.

1.4.1.3.2 Efecto de la temperatura en la formación de la película de FeCO_3 [3]

Se sabe que el aumento en la temperatura ayuda a la formación y crecimiento de la película de productos de corrosión, debido principalmente a la aceleración de la cinética de precipitación del carbonato de hierro. Mientras que las películas protectoras se forman rápidamente a temperaturas mayores de 80°C , ya que la solubilidad del carbonato de hierro decrece considerablemente y por lo tanto se alcanzan altos valores de sobresaturación que provocan una acelerada precipitación de la película de FeCO_3 . A bajas temperaturas ($\leq 60^\circ\text{C}$), las películas de productos de corrosión que se forman

son porosas y poco protectoras, aunque bajo ciertas condiciones, una diferencia de 5 °C puede generar dos escenarios diferentes de corrosión. Las películas que se forman a bajas temperaturas son de manera general más porosas, particularmente en las cercanías a la superficie metálica, sin embargo, a temperaturas elevadas se puede obtener una película muy densa y protectora.

El efecto de las película protectoras que se forman a bajas temperaturas, usualmente incrementa la rapidez de las reacciones catódicas y también se incrementa la rapidez de corrosión. A medida que la temperatura va aumentando, mucho más carbonato de hierro se embebe en la película de carburo, dando lugar a otros mecanismos de pasivación del metal. Sin embargo, a temperaturas elevadas, se forman películas densas y protectoras de carbonato de hierro en las cercanías a la superficie. La película formada reduce la rapidez de corrosión a valores menores de 0.02 mm/año en cuestión de horas [8].

1.4.1.3.3 Efecto de la presión parcial de CO₂ en la formación de la película de FeCO₃ [3]

En el caso de la corrosión en medios dulces, libre de películas protectoras, un incremento de la presión parcial de CO₂ generalmente produce un incremento en la rapidez de corrosión. Aunque bajo otras condiciones, el incremento en la presión parcial de CO₂ es favorable para la posible formación de una película protectora de carbonato de hierro.

A valores elevados y constantes de pH se produce un incremento en la concentración de CO₃²⁻ produciendo una alta sobresaturación que acelera la precipitación y formación de la película protectora.

Los incrementos en la presión parcial de CO₂ además de generar altas rapidezces de corrosión, también promueven un rápido crecimiento de una película protectora en todos los casos. Valores altos en la presión parcial de CO₂ están acompañados de una rápida formación de la película protectora de carbonato de hierro.

1.4.1.3.4 Efecto de la concentración de Fe^{2+} en la formación de la película de $FeCO_3$ [3]

La concentración de hierro (II) en la solución corrosiva es otro factor importante para la formación de la película protectora de $FeCO_3$. El incremento de la concentración de Fe^{2+} resulta en una gran sobresaturación, la cual consecuentemente genera una acelerada precipitación y promueve una mayor tendencia de crecimiento en la superficie del acero. La concentración de carbonato de hierro no afecta la rapidez de corrosión cuando no se ha formado una película de productos de corrosión, es decir, al tiempo cero.

El hierro que permanece disuelto en el seno de la solución toma una importante relevancia, pues al mezclarse con el CO_3^{2-} , producto de incrementos en la presión parcial de CO_2 y elevados valores de pH, genera un incremento en la sobresaturación del carbonato de hierro, el cual es muy importante para la formación de la película de carbonato de hierro en el acero. La cinética de precipitación del carbonato de hierro se sabe que es muy lenta y permite una concentración mayor de iones Fe^{2+} de los que pueden ser predecidos a partir del equilibrio termodinámico. Esta condición se le llama sobresaturación [29].

1.4.1.3.5 Efecto de la velocidad del flujo en la formación de la película de $FeCO_3$ [3]

Altas velocidades en el flujo del fluido están asociadas con grandes turbulencias y por lo mismo a una mayor mezcla de las sustancias en el seno de la solución. Esto afecta tanto a la rapidez de corrosión como a la rapidez de precipitación del carbonato de hierro.

Antes de la formación de cualquier película protectora se generan altas rapidez de corrosión, debido a que tanto el transporte de las especies catódicas hacia la superficie metálica, como el de los iones Fe^{2+} desde la superficie hacia el seno del electrolito, se ven incrementados por efecto del flujo turbulento, provocando una baja concentración de los iones ferrosos en la superficie metálica. Esto resulta en un bajo valor de la sobresaturación y por ende una baja rapidez de precipitación. Ambos efectos contribuyen a una menor protección de la película protectora a elevadas velocidades de flujo.

La velocidad del flujo tiene dos efectos principales en la formación de la película protectora y en la rapidez de corrosión. Primero, evita la rápida formación de las películas de producto de corrosión y desacelera su crecimiento, por reducir la sobresaturación local. Segundo, el flujo puede dañar localmente la película protectora, causando un ataque localizado, especialmente del ataque tipo meseta. Cuando la película es poco adherente a la superficie el efecto de la velocidad del flujo en la corrosión localizada es más serio.

1.4.1.4 Películas de carbonato de hierro más carburo de hierro [2]

Este tipo de películas es el más comúnmente encontrado en los aceros al carbono y bajo carbono cuando se exponen a corrosión dulce. Durante la corrosión por CO_2 la capa de cementita se comporta como la zona catódica (resistente a la corrosión), y embebido en ella se encuentra el carbonato de hierro. Así, la estructura de la película depende de dónde y cuándo los cristales de carbonato precipitaron en el sustrato. De esta manera se revelan dos escenarios posibles. En el primer escenario, si la siderita se precipita directamente y se integra con la fase de carburo, entonces se ha formado una película de productos de corrosión protectora y estable que puede soportar severas condiciones de flujo. En el segundo escenario, la formación inicial de la capa de cementita en la superficie sellada por una película parcial de FeCO_3 , muy cercano al límite exterior del carburo de hierro, puede generar una película no protectora. En contraste, si la fase de cementita sella a la película de carbonato formada en contacto con el metal, se genera un recubrimiento poroso en donde se puede disolver la capa de FeCO_3 , por efecto de la acidificación en los huecos de la película.

Entonces, la estructura de las películas de carburo y carbonato de hierro juegan un papel importante en la formación y protección de las películas protectoras de productos de corrosión, estando esto influenciado por el contenido de carbono y el tamaño y distribución de los carburos, los cuales además son dependientes de la microestructura del acero.

1.5 Electrodo de cilindro rotatorio

El movimiento de los fluidos pueden influenciar de manera significativa los mecanismos de corrosión y por lo tanto también la rapidez de corrosión. Esta influencia puede ocurrir, por ejemplo, cuando la rapidez de corrosión está influenciada parcial o totalmente por el mecanismo de transferencia de masa de los reactivos a la superficie o los productos desde la superficie metálica en corrosión, igual que por el choque de partículas reaccionantes contra la superficie. Silverman [30] ha demostrado que cuando la rapidez de transferencia de masa es la etapa que controla la rapidez global en el proceso de corrosión, la rapidez de corrosión puede en teoría ser calculada desde el proceso de transferencia de masa tomando en cuenta las siguientes restricciones: una geometría dada, un ambiente determinado y los gradientes de concentración entre las especies que están en la superficie metálica y las que están en el seno de la solución y los gradientes de concentración de la especie limitante.

El transporte de masa se ve facilitado y la polarización por concentración se reduce en un electrodo sujeto a un proceso de corrosión cuando se incrementa la convección. El electrodo de cilindro rotatorio resulta difícil para el análisis matemático estricto, debido a que produce un movimiento de fluido caótico, por lo que se ha recurrido a datos experimentales, aproximaciones empíricas y aproximaciones de las relaciones desarrolladas para flujos laminares. Una de estas aproximaciones que ha sido utilizada satisfactoriamente en los estudios de corrosión controlada por polarización por concentración es una ecuación típica para el transporte de masa en un electrodo de cilindro rotatorio de radio r propuesta por Eisenberg y col. [31]

$$i_l = 0.062nFCr^{0.4}D^{0.65}v^{-0.34}\omega^{0.7} \quad (23)$$

Puede notarse que la i_l es proporcional a $\omega^{0.7}$. El flujo laminar en el electrodo de cilindro rotatorio ECR, no aumenta la rapidez del transporte de masa, porque el líquido se mueve en círculos paralelos a la superficie, sin componentes en su movimiento vertical. Por otro lado, la turbulencia comienza en los electrodos de cilindro rotatorio en niveles muy bajos de velocidades de rotación, del orden de 10 ó 20 rpm para electrodos de tamaños típicos utilizados en el laboratorio.

Se ha encontrado que para un RCE, la transición entre el flujo laminar y el flujo turbulento ocurre a bajas velocidades de rotación. Esta transición se ha sugerido que ocurre a valores del número de Reynolds, Re , de aproximadamente 200.

A bajas velocidades de flujo, la rapidez de corrosión es completa o parcialmente controlada por la 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 rapidez de corrosión se incremente conforme se incrementa la velocidad de flujo. A altas velocidades, la transferencia de masa es mucho más rápida que la rapidez de la reacción de transferencia de carga en la superficie del metal. Como resultado se observa un control activacional en todo el proceso de corrosión.

En el flujo turbulento, las partículas no tienen una trayectoria definida, se mueven en un completo caos, 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. Una característica del flujo turbulento es la existencia de elementos en los que el flujo se mueve muy rápido. Estos elementos son conocidos como "eddies" o remolinos. Los "eddies" se forman en la transición cuando el movimiento de un fluido laminar se rompe y pasa a ser fluido turbulento. Se sabe que a distancias más alejadas de las paredes se forman "eddies" mas grandes. En esta zona la influencia de la viscosidad del fluido es despreciable, así, la disipación de energía ocurre cuando los "eddies" grandes transfieren su energía a los más pequeños.

La forma más conveniente de manejar los datos experimentalmente es por medio de números adimensionales. Para el electrodo de cilindro rotatorio se utilizan tres números adimensionales.

Número de Reynolds, Re . El cual se define por la relación entre las fuerzas inerciales y la viscosidad en un fluido.

$$Re = \frac{ul}{\nu} \quad (24)$$

u representa una velocidad característica del fluido del sistema y ν es la viscosidad cinématica del fluido.

Número de Schmidt, Sc. Es un número asociado a las propiedades de transferencia de masa del fluido. Relaciona las fuerzas inerciales con las fuerzas difusivas.

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{\nu}{D_i} \quad (25)$$

D_i es el coeficiente de difusión de la especie i en el fluido

Número de Sherwood, Sh. Se asocia con el coeficiente de transferencia de masa (k) de una especie i en el fluido.

$$Sh_i = \frac{k_l l}{D_i} \quad Sh_i = \frac{k_l l}{D_i} \quad (26)$$

Para sistemas electroquímicos controlados por transporte de masa, la densidad de corriente límite de difusión se puede expresar como.

$$i_{lim} = 0.079 \ln FC_h d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} u_{RCE}^{0.7} \quad (27)$$

Para un proceso controlado por difusión, la i_{lim} se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$i_{lim} = nkF \Delta C \quad (28)$$

donde ΔC es el gradiente de concentraciones. Así, el coeficiente de transferencia de masa k se puede obtener a partir de i_{lim} utilizando métodos electroquímicos de acuerdo con:

$$k_i = \frac{i_{lim}}{nFCO_i} \quad (29)$$

De esta manera, el número de Sherwood puede escribirse de acuerdo con la densidad de corriente límite como:

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i} l}{nFD_i C_{O_i}} \quad (30)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, C_{O_i} es la concentración de la especie i en seno de la solución. Cuando la reacción global de corrosión está limitada por la transferencia de masa, la rapidez de corrosión es igual a la corriente límite de difusión

$$\text{Rapidez de corrosión } n = i_{diff} = KnF^* \Delta C \quad (31)$$

En 1954, Eisenberg y col. [25] publicaron un estudio sobre las características de la transferencia de masa en un electrodo de cilindro rotatorio y determinaron la relación entre la densidad de corriente medida de una especie electroactiva i en solución i_{lim} , y la velocidad de rotación del RCE (u_{RCE}). Esta relación está dada por la ecuación 25.

Capítulo 2.

2.1 Matriz Experimental.

Los principales objetivos que se plantean en este trabajo de tesis son los siguientes:

1. Determinar el efecto que diferentes concentraciones de ácidos carboxílicos (ácido fórmico y ácido acético), tienen sobre la rapidez de corrosión del acero bajo condiciones de pH y temperatura en las que la película protectora de carbonato de hierro es estable. (pH 6.6, Temperatura de 80°C).
2. Determinar como los ácidos carboxílicos no-disociados afectan la formación e integridad de la película protectora de carbonato de hierro.
3. Determinar si existe influencia de los ácidos carboxílicos (fórmico y acético) en el tipo y la morfología de la película protectora de carbonato de hierro.

Tabla 2. Matriz y condiciones experimentales.

Solución electrolítica	Agua deionizada + 3 % peso NaCl
Material de prueba (electrodo de trabajo)	Acero al carbono X-65
Temperatura	80°C
Presión parcial de CO ₂	0.52 bar a 80°C
pH	6.6
Velocidad rotación RCE	1000 rpm
Concentración inicial de Fe ²⁺	10 ppm
Sobresaturación	32
[R-COOH] no- dissociado	18 y 90ppm
Tiempo de exposición (horas)	240
Resistencia a la polarización	Desde -5mV a 5mV (vs E _{corr})
Impedancia AC	± 5mV vs E _{corr} . Desde 1mHz a 100 KHz

Bajo esta propuesta de tesis experimental se desea conocer el efecto que los ácidos orgánicos tienen en la corrosión del acero X-65 inducido por CO₂ en la formación e integridad de la película de carbonato de hierro. Se decidió utilizar una solución de NaCl al 3% como solución corrosiva, para comparar los resultados obtenidos con otros

trabajos previamente reportados en la literatura. Trabajar a 80° y un pH de 6.6. favorece la precipitación del carbonato de hierro, tal como lo muestra el diagrama de Pourbaix, figura 2, y es reportado por Dugstad [8]. La velocidad de rotación del ECR de 1000 rpm se utilizó para trabajar en condiciones de regimen turbulento. Esta velocidad de rotación de 1000 rpm representa en las dimensiones de este electrodo de cilindro rotatorio, una velocidad del fluido de 0.6 m/s. Para promover que el carbonato de hierro se depositara en la superficie metálica se adicionaron 10 ppm de iones ferrosos, Fe^{2+} , que representan una sobresaturación de 32. Con el fin de evaluar durante tiempos de exposición prolongados y así tener una mejor aproximación, se llevaron a cabo experimentos de 240 horas de duración. Para determinar la rapidez de corrosión se utilizó la técnica de resistencia a la polarización, R_p . La técnica de impedancia se utilizó para conocer la resistencia debida a la caída óhmica.

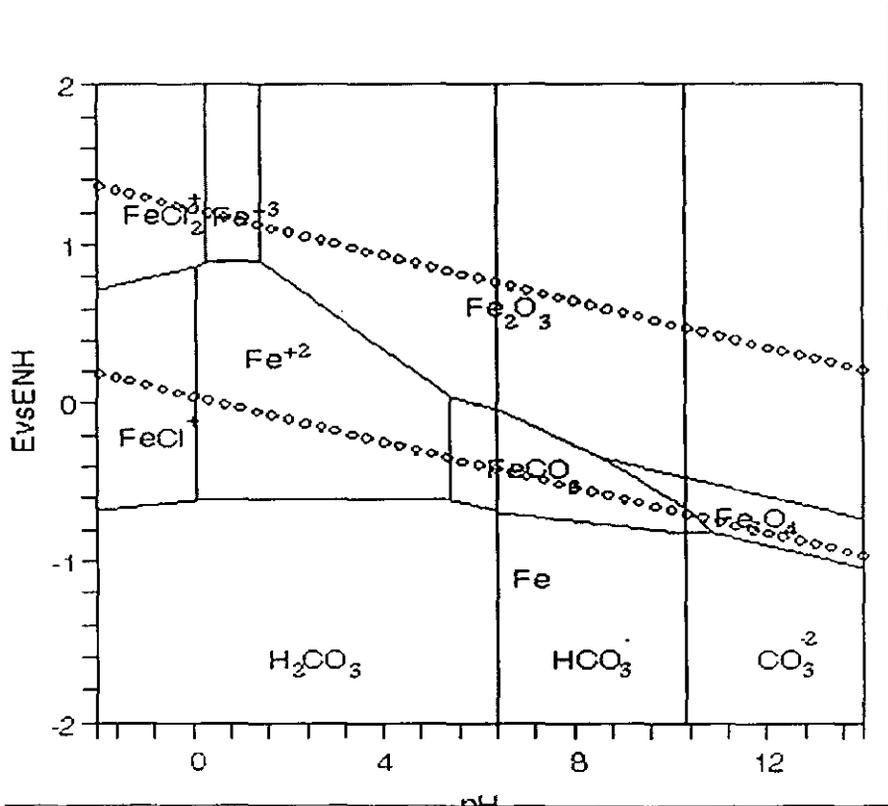


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O-Cl-CO₂ a 80 °C

Capítulo 3

3.1. Procedimiento experimental.

Una celda electroquímica de tres electrodos fue utilizada en todos los experimentos electroquímicos. La representación esquemática de la misma se muestra en la figura 3. El electrodo de trabajo (ET) fue un acero X-65 utilizado como electrodo de cilindro rotatorio ECR, con las siguientes dimensiones, 1.2 cm de diámetro y 1.42 cm de longitud. El área total expuesta fue de 5.4cm². La tabla 3 muestra la composición del acero X-65. Un alambre de platino dispuesto de manera concéntrica se utilizó como contraelectrodo (CE). El electrodo de referencia (ER) fue un electrodo saturado de Ag/AgCl el cual se conectó al sistema externamente mediante un capilar de Luggin. El electrolito fue una solución al 3% en peso de NaCl (99.7% puro) preparada con agua desionizada. Burbujeo con CO₂ gas se utilizó para desoxigenar el sistema durante una hora previa al inicio del experimento, manteniéndose el mismo durante toda la duración del experimento. La temperatura utilizada fue de 80°C ± 1°C, la cual se mantuvo constante utilizando una parrilla de calentamiento combinada con un agitador magnético. La parrilla de retroalimentación estuvo conectada con un termopar tipo J inmerso en el electrolito y el agitador magnético se utilizó para obtener un electrolito uniforme.

Tabla 3. Composición química del acero X-65 (%peso)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	V	P	S	Fe
0.05	0.31	1.26	0.042	0.039	0.033	0.04	0.013	0.012	Bal.

Cuando el sistema estuvo completamente desoxigenado y saturado con CO₂, se adicionó el ácido orgánico correspondiente a cada experimento (ácido acético o ácido fórmico) directamente en el seno de la solución (Tabla 4). Para corroborar que la adición de los ácidos fue la adecuada se compara el valor de pH experimental con el valor de pH teórico. Se realizó un experimento con solo CO₂ para evaluar la rapidez de corrosión en condiciones naturales en la formación de la película de carbonato de hierro.

Tabla 4. Disociación de ácidos orgánicos a pH 6.6.

	concentración total de Ácido orgánico (ppm)	Ácido orgánico libre (ppm)
Ácido acético	1000	18
Ácido formico	10110	18
Ácido acético	5000	90
Ácido formico	50550	90

Los experimentos se realizaron a un valor de $\text{pH} = 6.6$, el cual fue registrado con un pH-metro marca Oamkor empleando un electrodo de pH Cole Palmer de AgCl dentro del electrolito. Para alcanzar el pH deseado se le adicionó NaHCO_3 y para mantenerlo constante se adicionaron a la solución pequeñas cantidades de HCl ó NaHCO_3 cuando era necesario.

Las muestras de acero X-65 fueron pulidas utilizando papel de carburo de silicio (SiC) del número 220, 240, 400, 600 sucesivamente ya que la precipitación de la película de carbonato de hierro es muy sensible a las condiciones de la superficie, por lo que es importante mantener la superficie de la pieza homogénea y libre de impurezas al momento de montarla en el dispositivo experimental.

Una vez desoxigenado el sistema se le agregaron 10 ppm de Fe^{2+} mediante la disolución de cristales de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua deionizada y desoxigenada con burbujeo de CO_2 , por un intervalo de 40 minutos para evitar la oxidación a Fe^{3+} . Esta concentración, 10 ppm de Fe^{2+} , se refiere al valor inicial de hierro en el electrolito, ya que durante los primeros días del experimento la concentración se incrementa y al finalizar el experimento la concentración de Fe^{2+} es apenas mayor a 0.5 ppm. Para la adición de las 10 ppm de Fe^{2+} al sistema, se disuelven 1.8 g de cristales de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua deionizada y desoxigenada con CO_2 ; después 4 ml de esta solución son adicionados al sistema cuando la temperatura y el pH estén controlados en los valores deseados y el electrodo de trabajo se encuentre dentro del electrolito.

Al momento de colocar la muestra dentro de la celda se conectó inmediatamente al potencióstato para iniciar las mediciones electroquímicas. Al final de la exposición las muestras fueron removidas de la celda, secadas inmediatamente con n-isobutanol y

colocadas en un desecador con menos del 40% de humedad relativa, para un futuro análisis por MEB de la película.

3.2 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas que se realizaron para los experimentos fueron, la técnica de resistencia a la polarización lineal (R_p) medida a través del tiempo y barridos *potenciodinámicos* para conocer el comportamiento electroquímico de los diferentes ácidos orgánicos. Todas las técnicas electroquímicas fueron aplicadas utilizando un potencióstato de la marca Gamry Instruments conectado a una computadora personal con su correspondiente software de análisis y procesamiento de datos.

El potencial de corrosión se midió inmediatamente después de la inmersión del electrodo de trabajo en el sistema. El sistema alcanzó un estado estacionario después de transcurridos 15 minutos de su inmersión.

Los barridos potenciodinámicos fueron utilizados para evaluar parámetros cinéticos. Esta es una técnica que utiliza los datos obtenidos provenientes de una polarización anódica y catódica que representan dos ramas con sus respectivas pendientes, la rama anódica con pendiente: $\beta_a = \left[\frac{(1-\alpha) * F}{(2.303 * (RT))} \right]$ y la rama catódica $\beta_c = \left[\frac{-\alpha * F}{(2.303 * (RT))} \right]$

Los barridos potenciodinámicos que se efectuaron fueron bajo condiciones de no formación de la película protectora de carbonato de hierro, pH 4, 25°C de temperatura, 1000 rpm de velocidad del electrodo de cilindro rotatorio, presión parcial de CO₂ de 0.96 bar, 100 ppm de ácido orgánico no-disociado (ácido acético o ácido fórmico o ácido propiónico).

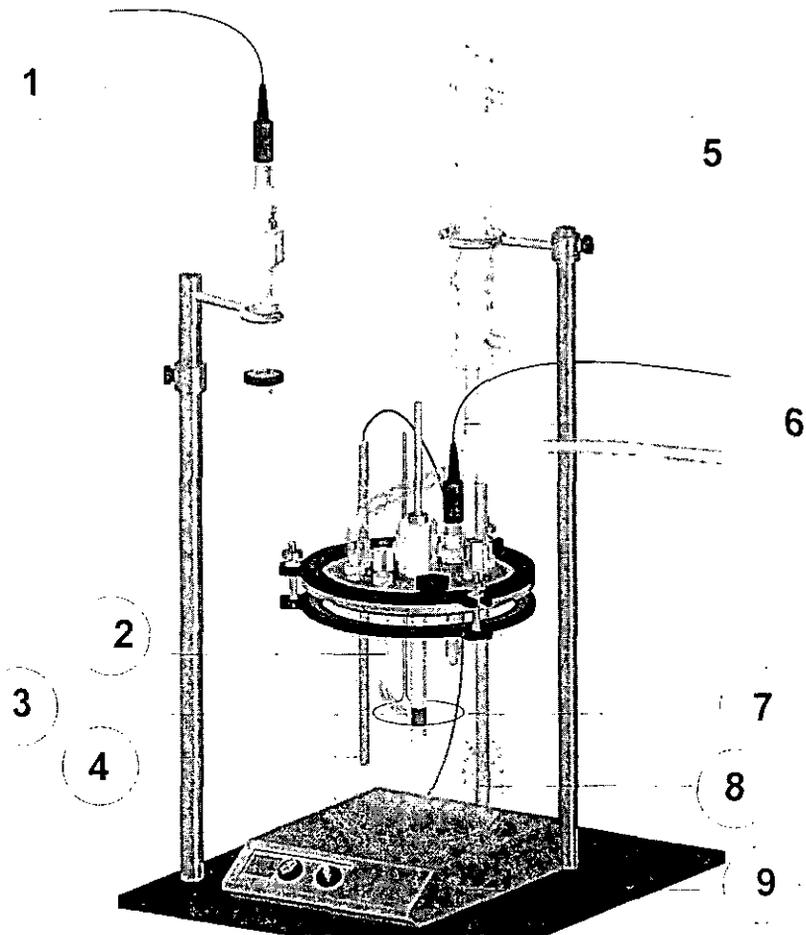
El barrido potenciodinámico se realizó a partir del potencial de corrosión, primero en sentido catódico, aplicando una polarización máxima de -0.600 V y la polarización anódica fue de 0.200V. La velocidad de barrido fue de 0.1 mV/s. La compensación por caída óhmica se realizó manualmente.

La técnica de resistencia a la polarización lineal, por ser una técnica sencilla y ser una función lineal del potencial de electrodo al aplicar una densidad de corriente en valores cercanos al cero, no perturba el sistema. En esta técnica el potencial de corrosión se utiliza como un potencial de referencia. La pendiente de esta polarización lineal se relaciona con parámetros cinéticos del sistema como:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i_{apl}} \right) = \left[\frac{[\beta_a * \beta_c]}{(2.303 * (i_{corr}) * (\beta_a + \beta_c))} \right] \quad (32)$$

La pendiente de la curva de polarización lineal $\left(\frac{\Delta E}{\Delta i_{apl}} \right)$ es principalmente controlada por la i_{corr} y es relativamente poco sensible a cambios en los valores de β_a y β_c . Como se muestra en la ecuación 32, asumiendo valores típicos de las pendientes $\beta_a = 0.04$ V/dec y $\beta_c = 0.120$ V/dec, se puede calcular la rapidez de corrosión del sistema. [13] Aunque la exactitud de esta aproximación no siempre es suficiente, provee mediciones rápidas, por lo que permite observar y determinar cambios rápidos de la velocidad de corrosión. Las mediciones de R_p se realizaron a partir de polarizar el electrodo de trabajo ± 5 mV desde el E_{corr} haciendo barridos de 0.1 mV/s.

La compensación por caída óhmica se hizo manualmente a partir de los valores obtenidos mediante la técnica de impedancia de corriente alterna. Las mediciones de impedancia se realizaron al inicio de cada experimento aplicando un potencial AC de 5 mV alrededor del potencial de corrosión del electrodo de trabajo, utilizando un intervalo de frecuencia de 1 mHz a 10 kHz. Los valores de resistencia a la solución típicos corresponden con la siguiente grafica de Nyquist.



1. Electrodo de referencia, 2.Capilar de Luggin,
3. Electrodo de trabajo, 4.Termopar, 5.Condensador,
6. pH-metro, 7.Contra-electrodo, 8. Entrada de CO2,
9. Parrilla de calentamiento.

Figura 3. Celda electroquímica utilizada en la experimentación (Imagen: Corrosion Center-Ohio University).

3.3 Análisis postexperimental.

Para el análisis postexperimental se hizo uso del microscopio electrónico de barrido, MEB, para evaluar las características de la película protectora. Todas las piezas presentan una película de productos de corrosión. Una vez terminado el experimento (10 días) para cada condición particular, la muestra fue retirada inmediatamente, enjuagada con alcohol para después secarla con una pistola de aire. Las piezas secas fueron montadas en resina epóxica, figura 4, manteniendo una mitad de la pieza expuesta al medio para después evaluar la parte frontal y las condiciones cristalinas de la película de producto de corrosión de FeCO_3 . Con la mitad de la muestra que queda embebida en el epóxico se mide el espesor y características de la sección transversal de la película de carbonato de hierro por microscopía electrónica.

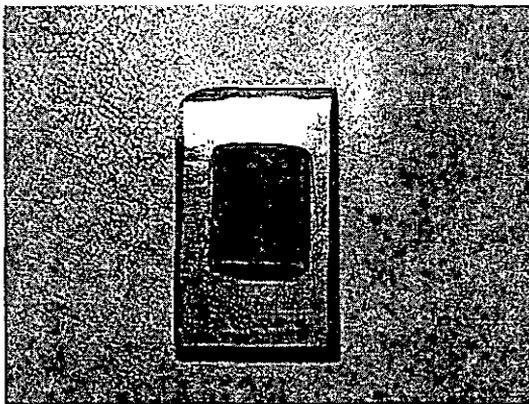


Figura 4. Muestra montada en resina epóxica para evaluación en MEB.

3.3.1 Área bajo la curva. [32]

Con la intención de evaluar el daño por corrosión a partir de conocer el espesor de metal perdido, se propuso la evaluación del área bajo la curva de todas las gráficas de rapidez de corrosión contra el tiempo. El método numérico utilizado, corresponde a una fórmula de integración de Newton-Cotes. Las fórmulas de Newton-Cotes son fórmulas

de integración numérica muy comunes. Estas se basan en una estrategia que reemplaza una tabla de datos con alguna función de aproximación.

$$\int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b f_n(x) dx \quad (33)$$

donde $f(x)$ es un polinomio de la forma:

$$f_n(x) = a_0 + a_1x + \dots + a_{n-1}x^{n-1} + a_nx^n \quad (33)$$

donde n es el orden del polinomio.

La integral también puede aproximarse de acuerdo con una serie de polinomios aplicados sobre la función en los datos del segmento en longitudes constantes. Se puede utilizar un orden de polinomios grande para el mismo propósito y para generar una mejor aproximación.

Para el caso particular del análisis de las curvas de rapidez de corrosión vs. tiempo, se utilizó la regla de Simpson 3/8. En las reglas de Simpson (1/3 y 3/8), se utilizan polinomios de ordenes de magnitud mayores que si se trabajara con la regla del trapecoide. Esto ayuda a obtener una mejor aproximación en el resultado final. De manera general la regla de Simpson 3/8 es una aproximación que utiliza polinomios de Lagrange de tercer orden, que producen esta forma de la ecuación.

$$I = \frac{3h}{8} [f(x_0) + 3f(x_1) + 3f(x_2) + f(x_3)] \quad (35)$$

donde h es:

$$h = \frac{(b-a)}{3} \quad (36)$$

la regla de Simpson 3/8 entonces tambien puede escribirse de acuerdo a:

$$I = \underbrace{(b-a)}_{\text{espectar}} \underbrace{\frac{f(x_0) + 3f(x_1) + 3f(x_2) + f(x_3)}{8}}_{\text{altura_promedio}} \quad (37)$$

Capítulo 4

4 Resultados experimentales.

4.1 Barridos potenciodinámicos con ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico.

Diferentes ácidos orgánicos (ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico) fueron caracterizados mediante barridos potenciodinámicos para conocer el efecto electroquímico que éstos presentan en la rapidez de corrosión del acero, bajo un proceso de corrosión inducido por CO₂. Las condiciones experimentales fueron condiciones de no formación de película protectora, pH = 4, temperatura 25°C, 1000 rpm de velocidad de rotación del ECR, presión parcial de CO₂ de 0.96 bar, y 85 ppm de ácido orgánico no disociado fueron adicionados al sistema según se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Disociación de ácidos orgánicos a pH 4, temperatura = 25°C, $\omega=1000$ rpm

R-COOH	Concentración total de ácido orgánico adicionada al sistema (ppm)	Concentración de ácido orgánico no-disociado adicionado al sistema (ppm)
Ácido acético (CH ₃ -COOH)	100	85
Ácido fórmico (HCOOH)	236	85
Ácido propiónico (CH ₃ -CH ₂ -COOH)	96	85

La figura 5 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para la solución de NaCl con CO₂ conteniendo ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico. El potencial de corrosión del acero X-65 bajo la influencia de los tres ácidos está alrededor de los -0.590 V vs. Ag/AgCl saturado. En el comportamiento de los tres ácidos en la reacción anódica, no se observan mayores cambios en la zona de corrosión del acero. En la rama catódica que corresponde a 85 ppm de ácido fórmico no-disociado, la

zona del control activacional aparece ligeramente desplazada hacia valores mayores que en los ácidos acético y propiónico. por lo tanto se acelera la rapidez de corrosión, como se indica en la figura 6, La densidad de corriente límite corresponde a valores muy cercanos para los tres ácidos, $i_{lim}=7.0 \text{ A/m}^2$ para el ácido propiónico, $i_{lim}=7.6 \text{ A/m}^2$ para el ácido acético y $i_{lim}=10.0 \text{ A/m}^2$ para el ácido fórmico. El ácido acético y el ácido propiónico presentan comportamientos catódicos muy similares, tanto en la zona tafeliana como en la i_{lim} , por lo tanto sólo se realizaron experimentos para evaluar el efecto del ácido fórmico, por ser el de mayor disociación y del ácido acético que es el de mayor importancia industrial, en la formación de integridad de la película de productos de corrosión de carbonato de hierro.

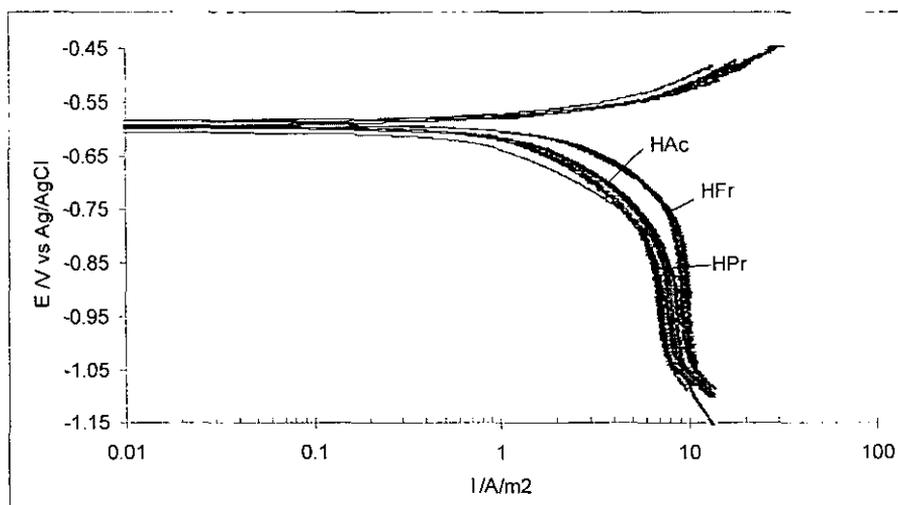


Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámicas con 85 ppm de diferentes ácidos carboxílicos no-disociado (acético, fórmico y propiónico) a pH 4, 25°C, 100 rpm, $P_{\text{CO}_2}=0.96 \text{ bars}$. Iniciadas después de 1 hora.

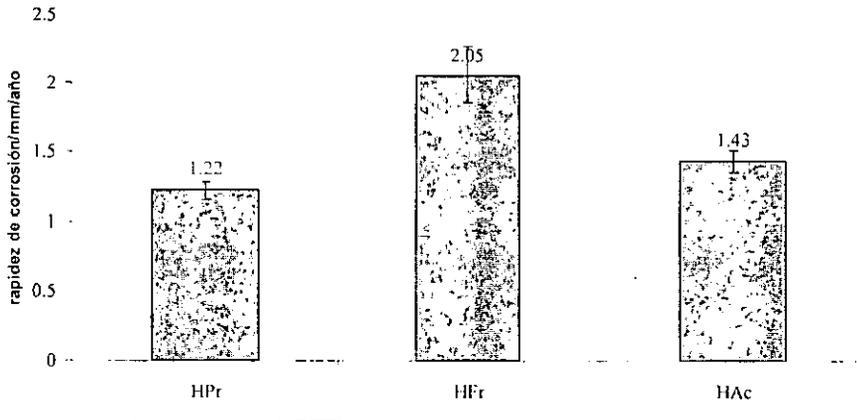


Figura 6. rapidez de corrosión de los ácidos carboxílicos, evaluados a pH 4, 25°C, 100 rpm, $P_{CO_2}=0.96$ bars. Iniciadas después de 1 hora. Los valores de i (A/m^2) para los tres ácidos: HPr=1.05A/m², HFr=1.76A/m², HAc=1.23 A/m².

El efecto que los ácidos carboxílicos tienen sobre el proceso de corrosión del acero X-65, se observa con claridad en la figura 5, cuando los ácidos orgánicos son adicionados al sistema, se observa una zona tafeliana mas prolongada que cuando solo CO₂ se encuentra en el sistema, igualmente podemos observar que los valores de potencial no cambian sustancialmente entre los ácidos orgánicos manteniendose con el valor de -0.590V. Así de la figura 5 podemos inferir que los ácidos orgánicos solo actuan como una fuente extra de iones H⁺, ya que el proceso es claramente un proceso tafeliano cuando existen ácidos carboxílicos en el sistema.

4.2 Efecto de los ácidos acético y fórmico en la formación e integridad de la película protectora de carbonato de hierro.

Para la formación de la película protectora de carbonato de hierro en la superficie metálica es necesario un alto valor de pH, y temperatura, además de una concentración de Fe²⁺ y CO₃²⁻ que exceda la solubilidad límite. Los experimentos que se realizaron fueron a un pH de 6.6, temperatura de 80°C y con adiciones de Fe²⁺ de 10 ppm para facilitar la formación de la película protectora de carbonato de hierro. La tabla 6 de valores de sobresaturación a 80°C de temperatura y pH 6.6 muestra las cantidades de hierro adicionados para alcanzar el valor de sobresaturación deseado.

Tabla 6. Sobreaturación del sistema a diferentes concentraciones de Fe(II), pH 6.6 y 80°C.

ppm Fe(II)	M	SS
10	0.000179	32
20	0.000358	64
30	0.000537	96
40	0.000716	129
50	0.000895	161

Estos valores de sobresaturación se calculan a partir de la ecuación 8:

para pH 6.6, temperatura 80°C y $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.78 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Tomando en cuenta la fuerza iónica de la solución el $K_{sp\text{FeCO}_3} = 1.54 \cdot 10^{-10}$, y siendo la concentración de hierro (II) 10 ppm $= 1.79 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Entonces la sobresaturación, SS = 32.

En el primer experimento sólo gas CO_2 fue adicionado al sistema para conocer las condiciones naturales de formación de la película de carbonato de hierro. En la siguiente serie de experimentos, 18 y 90 ppm de ácido acético no-disociado fueron agregadas al sistema, ver tabla 5. En los últimos experimentos, las cantidades libres de ácido fórmico, ver tabla 5, se añadieron a la celda electroquímica, para conocer el efecto que la cantidad y el tipo de ácido tienen sobre la formación e integridad de la película protectora. En todos estos experimentos se mantuvo la temperatura, el pH, la velocidad de rotación y la sobresaturación constantes.

4.2.1 Experimento base, sin adición de ácidos orgánicos.

El experimento base se realizó sin la adición de ácidos orgánicos y con 10 ppm de Fe^{2+} , para determinar la rapidez de corrosión y las características estructurales de la película de carbonato de hierro sin la adición de ácidos orgánicos, con lo cual se podrá comparar directamente el efecto que los ácidos orgánicos tendrán en la rapidez de corrosión y en la formación de la película de FeCO_3 .

La figura 7 muestra las curvas de rapidez de corrosión vs. tiempo sin ningún efecto de los ácidos orgánicos. Las condiciones experimentales son: la presión parcial de CO_2 a

80°C es 0.54 bars, 10 ppm de Fe^{2+} , pH 6.6 y velocidad de rotación de 1000 rpm durante diez días de experimentación.

En la curva se observa cómo la rapidez inicial de corrosión, obtenida a partir de los valores de R_p , es de 1.73 mm/año, la cual comienza al tiempo cero a descender hasta casi la mitad del valor inicial, 0.8 mm/año, manteniendo durante las primeras cinco horas la misma pendiente de desaceleración ($-0.14 \frac{\text{rapidezdecorrosión}}{\text{horas}}$). A partir de este momento la velocidad de corrosión disminuye lentamente, alcanzando un valor de 0.35 mm/año en aproximadamente los dos primeros días de exposición. Un nuevo cambio en la pendiente a ($-0.03 \frac{\text{rapidezdecorrosión}}{\text{horas}}$) asemeja una precipitación en masa, [8] a partir de la cual se alcanza una rapidez de corrosión de 0.03 mm/año hasta el final de la prueba. La película de $FeCO_3$ se forma a las cincuenta horas de exposición y no se observa ningún tipo de daño en la película, ya que la rapidez de corrosión no presenta variaciones sustanciales durante todo el resto de la prueba. También se presentan los valores de $1/R_p$, figura 8.

En la figura 9, se presentan las micrografías del acero X-65, tomadas con a) 200X y b) 400X en MEB. Las micrografías de la sección frontal muestran una película densamente cubierta por cristales cúbicos homogéneos de carbonato de hierro. Las dimensiones de los cristales están en el orden de las 5 μm , por lo tanto se supone que se tiene una película delgada y altamente protectora. Esto se puede apreciar en la figura 10, que corresponde a una imagen de la vista transversal de la película de carbonato de hierro. En esta figura, el espesor de la película protectora está aproximadamente entre los 2 μm y los 4 μm y de acuerdo con Crolet y col [7] corresponde una capa protectora. En esta micrografía no se aprecia ningún indicio de ataque localizado.

Una estimación del área bajo la curva, obtenida de la gráfica de la rapidez de corrosión, se propone para conocer si existe alguna correlación entre el metal perdido y el espesor de la película protectora. La figura 11 muestra el espesor aproximado que la pieza perdió durante el experimento, unas líneas colocadas en la imagen transversal de la muestra, ilustran la cantidad de metal perdido promedio en el experimento.

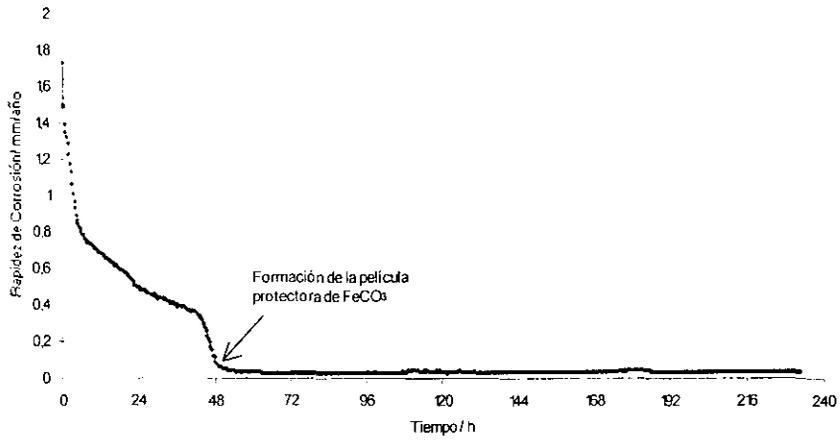


Figura 7. Rapidez de corrosión de un acero X-65 en un electrolito que no contiene ácidos orgánicos. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). La rapidez de corrosión al tiempo cero es 1.73mm/año. Después de 48 h ha precipitado la película de carbonato de hierro.

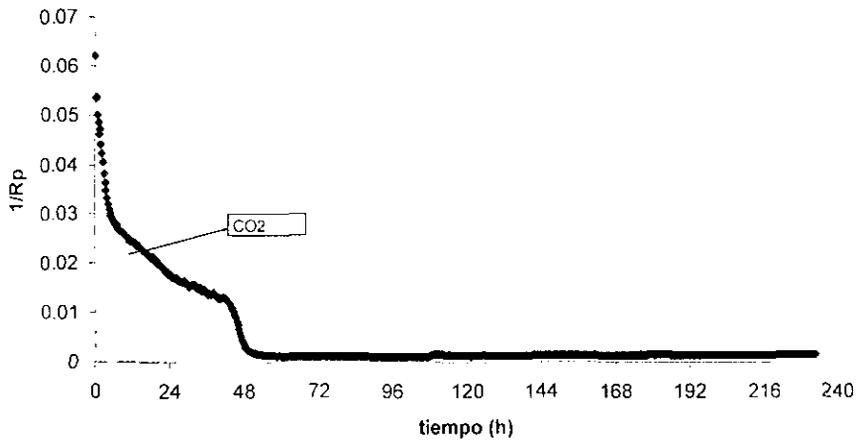


Figura 8. Valor de $1/R_p$, de un acero X-65 en un electrolito que no contiene ácidos orgánicos. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54$ bars), resistencia a la solución $R_s = 1.98$ ohms.

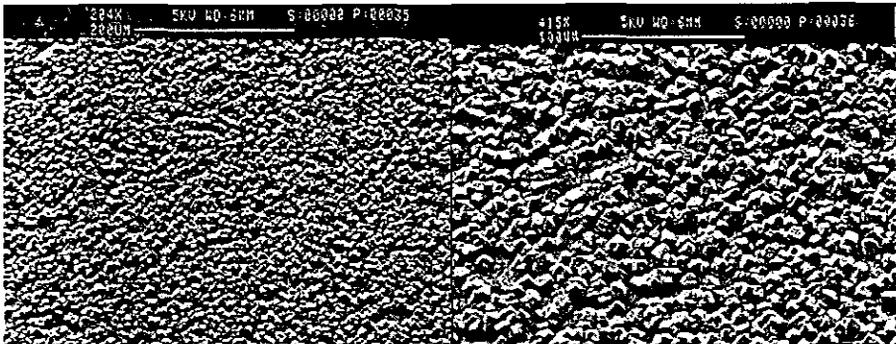


Figura 9. Micrografías correspondientes a la vista frontal de la película de carbonato de hierro (pH 6.6, 80°C , SS = 32, $[\text{Fe}^{2+}] = 10$ ppm, 1000 rpm, presión parcial de $\text{CO}_2 = 0.54$ bars, sin ácido orgánico). A) magnificación de 200X, B) magnificación de 400X.

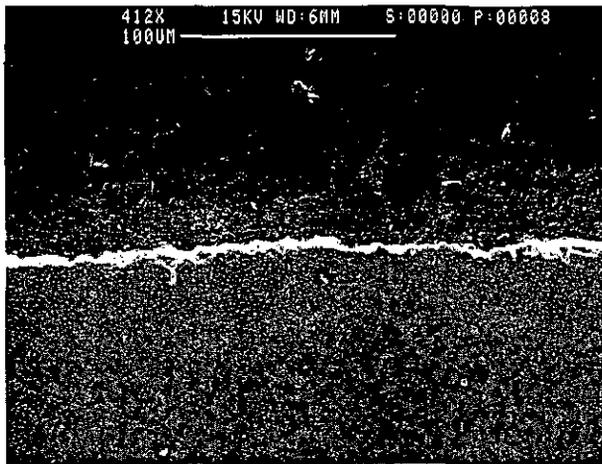


Figura 10. Vista transversal de la película de carbonato de hierro (pH 6.6, 80°C, SS=32, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, 1000 rpm, presión parcial de $CO_2=0.54$ bars, sin ácido orgánico). a) magnificación de 400X.

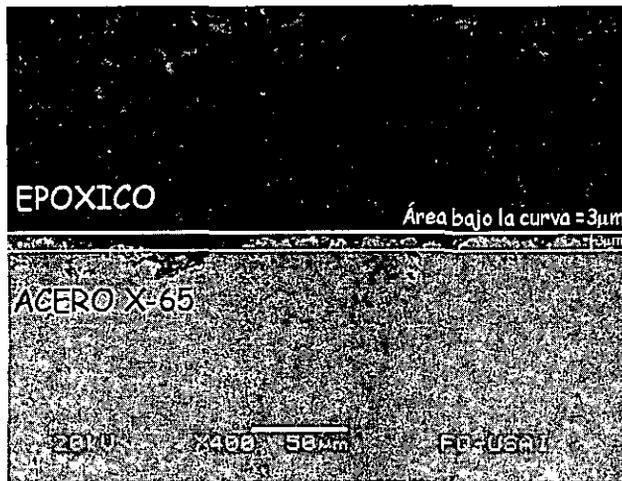
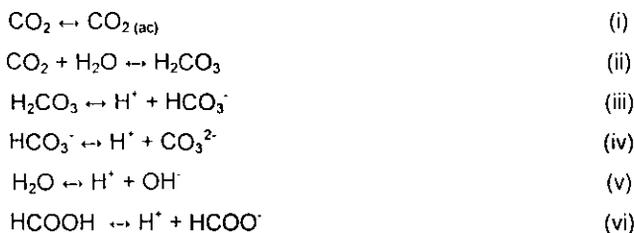


Figura 11. Espesor aproximado de metal perdido calculado mediante un método numérico a partir de la gráfica de rapidez de corrosión.

4.2.2 Adición de ácidos orgánicos.

Para comprobar si la adición de los ácidos orgánicos al sistema se realizó adecuadamente, se realizó una comparación entre el valor experimental registrado inmediatamente después de la adición de los ácidos con el valor teórico del pH calculado a través de equilibrar las especies participantes en el sistema, para lo cual se propusieron las siguientes reacciones al equilibrio [32].



Estas seis ecuaciones involucran nueve especies diferentes. Si en el sistema se conoce la presión parcial de CO_2 , se puede proponer un valor de pH y la concentración de ácido orgánico adicionado al sistema. De esta forma, se propone el siguiente balance iónico, para el cálculo del pH [33].

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCOO}^-] \quad (38)$$

La figura 12 muestra cómo los valores de pH experimental y teórico presentan una buena concordancia para las cuatro concentraciones de ácidos orgánicos evaluadas. Se considera que existe una buena concordancia entre los valores experimentales en relación con los teóricos, si éstos tienen una diferencia de pH menor a 0.1 unidades. Con base en este resultado se puede decir que la adición de ácidos orgánicos al sistema fue adecuada.

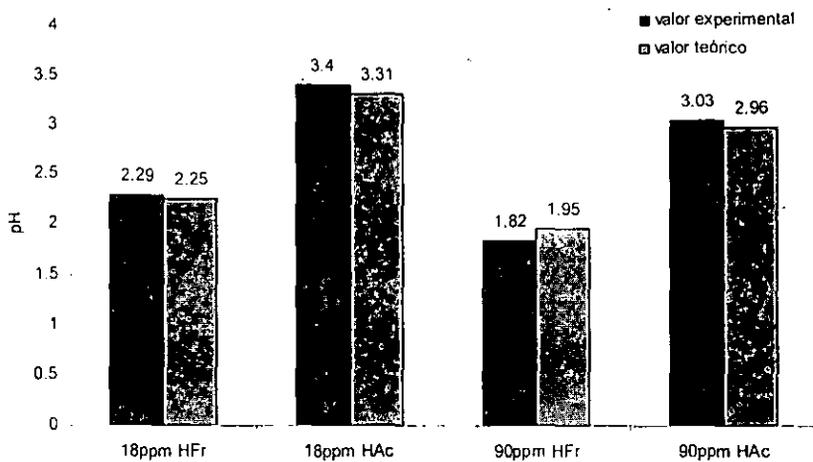


Figura 12. Comparación entre pH teórico y experimental.

4.2.2.1 Adición de 18 ppm de ácido acético no-disociado

En la figura 13 se presentan los valores de las rapidezces de corrosión del sistema, con CO_2 puro y con 18 ppm de HAc libre, calculadas a partir de la R_p . Se observa con claridad el efecto que el ácido acético tiene sobre la rapidez de corrosión del acero X-65 y el tiempo que tarda en formarse la película de FeCO_3 , en relación con el comportamiento del acero en soluciones libres de ácido.

La rapidez de corrosión al tiempo cero para ambos sistemas, puro CO_2 y 18 ppm de ácido acético libre, está en valores de 1.73mm/año, y 1.4mm/año respectivamente. El sistema con 18 ppm de HAc libre muestra una disminución repentina durante las primeras horas de medición, pero después aumenta alcanzando un valor máximo de 1.2 mm/año, para comenzar a descender inmediatamente de manera constante hasta alcanzar una rapidez de corrosión de 0.03 mm/año en 85 horas de exposición.

Comparando ambos sistemas durante las primeras cinco horas de prueba, se aprecia que para alcanzar la misma rapidez de corrosión, es necesario más tiempo para el sistema con HAc que el sistema con puro CO_2 , es decir, cuando la velocidad de corrosión en el sistema con 18 ppm de HAc es de 1.15 mm/año han transcurrido 7

horas, mientras que en el sistema con puro CO_2 cuando han pasado 3 horas es cuando presenta el mismo valor en la velocidad de corrosión, lo cual indica que cuando hay ácido acético en el sistema la velocidad de corrosión es mayor al inicio de la prueba, además de incidir en el tiempo de formación de la película de carbonato de hierro, retardando su formación por cerca de 30 horas, alcanzando una rapidez de corrosión de 0.02mm/año en 85 horas después de iniciado el experimento. La curva $1/R_p$ se aprecia en la figura 14

Las micrografías, figura 15, muestran el claro efecto que el ácido acético tiene en las características morfológicas de la película de FeCO_3 formada, cuando se añaden 18ppm de HAc no disociado al sistema se observa un incremento en el tamaño de los cristales de carbonato de hierro. Mientras que en el sistema natural, sin adicionar ácido acético al sistema, el cristal mide 5 μm , en el sistema con 18 ppm de HAc, el tamaño del cristal es de aproximadamente 10 μm CO_2 y con 18 ppm de HAc libre. μm .

De la misma manera que el ácido acético tiene una clara influencia en las características cristalográficas de la película de FeCO_3 , en la figura 16 se muestra un incremento importante en el espesor de la película protectora de productos de corrosión. Mientras que en el sistema libre de HAc el espesor es de aproximadamente 2-4 μm , en el sistema con 18 ppm de HAc libre es de 9 μm . En la figura 16 no se observa alguna evidencia de ataque localizado. El tipo de corrosión que se presenta en la zona característica de la muestra es corrosión generalizada.

En la figura 17 se presenta una comparación entre el espesor perdido durante los diez días de exposición con el espesor de la película protectora. Se observa una buena correspondencia entre el espesor de la película y el espesor perdido obtenido mediante el cálculo del área bajo la curva de la figura 13.

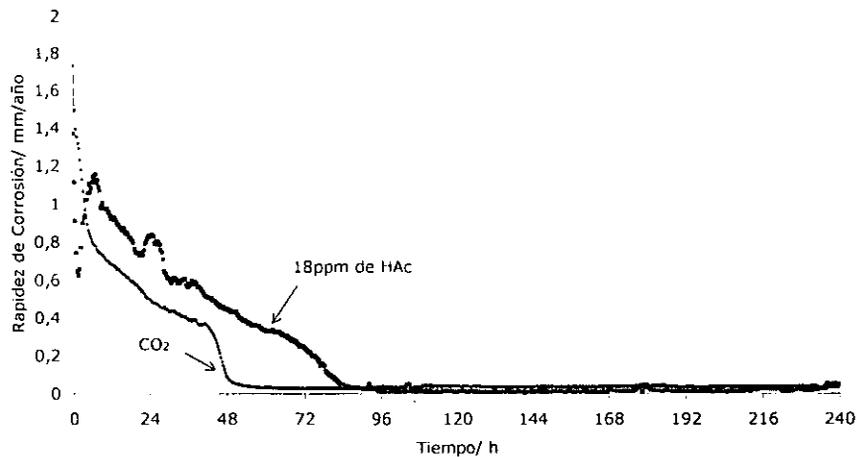


Figura 13. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars), valores de corrosión a $t=0$ es de 1.4mm/año, y la película de carbonato de hierro se forma a las 85 horas de iniciado los experimentos.

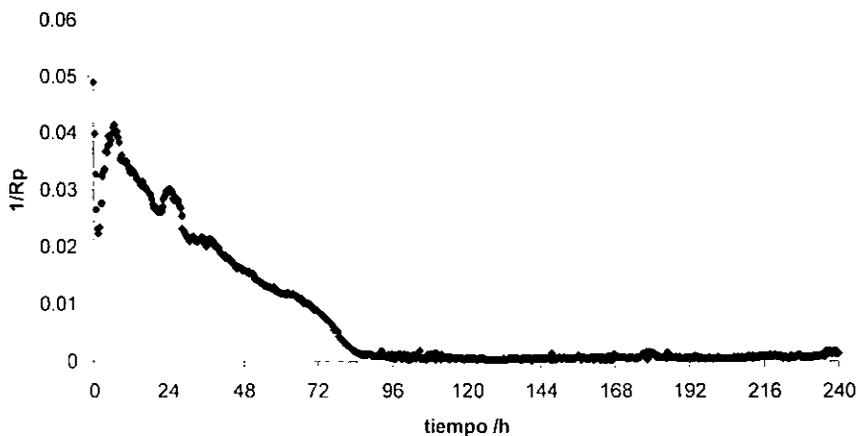


Figura 14. valor de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS=32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars). valor de resistencia a la solución $R_s = 3.26$ ohms

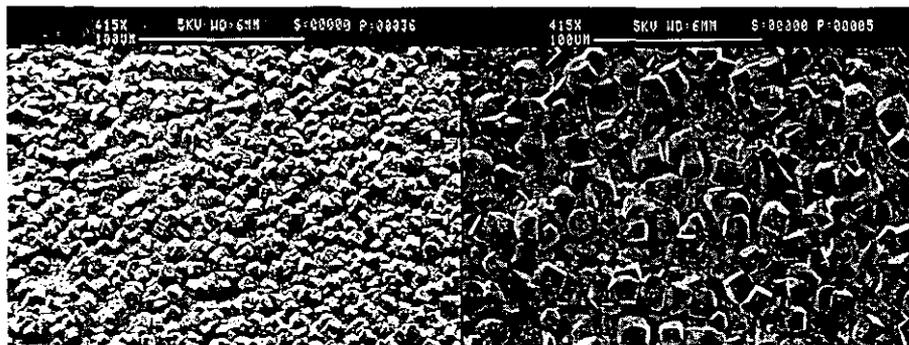


Figura 15. Micrografías correspondientes a una vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO_2 . b) Inmerso en un electrolito con 18ppm de ácido acético no- disociado (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, $\text{SS} = 32$, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

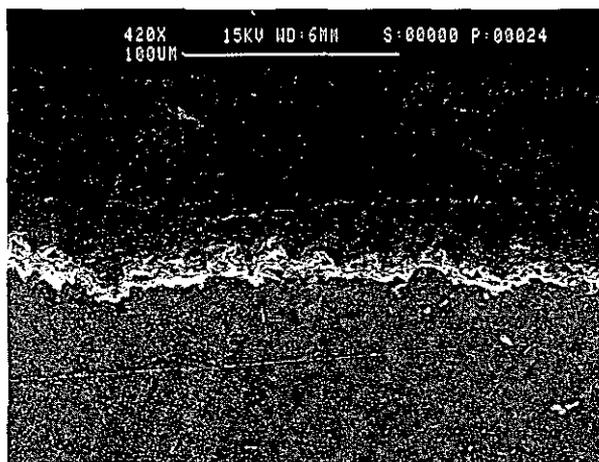


Figura 16. Micrografía correspondiente a la vista transversal de la película de FeCO_3 tomada a 400X, con 18ppm de ácido acético no disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, $\text{SS}=32$, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

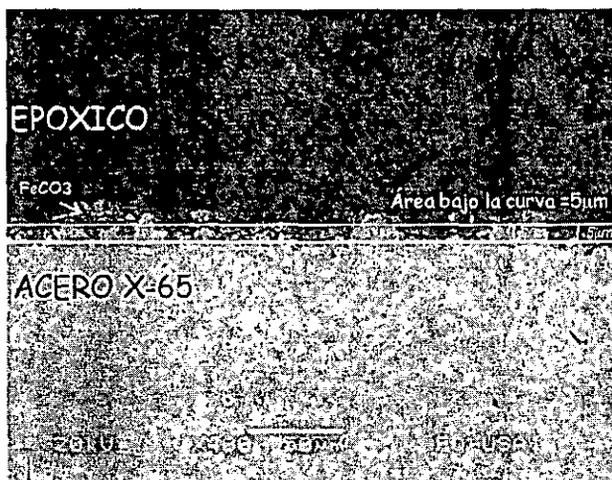


Figura 17. Espesor aproximado de metal perdido, cuando está inmerso en 18 ppm de HAc no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de velocidades de corrosión. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10$ ppm, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54$ bars).

4.2.2.2 Adición de 90 ppm de ácido acético no-disociado.

En la figura 118 se observa el comportamiento que el acero X-65 presenta cuando está inmerso en un electrolito que contiene ácido acético, 90 ppm de ácido libre, 5000 ppm de ácido acético total, además de mostrar las rapidezces de corrosión del acero X-65 en CO_2 y con 18 ppm de HAc libre.

La rapidez de corrosión inicial del acero bajo las tres diferentes condiciones. Puro CO_2 18 ppm de HAc libre y 90ppm de HAc libre. Se encuentra en valores muy cercanos a 1.5 mm/año, sin embargo, cuando 90 ppm de HAc se encuentran en el sistema, se aprecia un incremento importante en la rapidez de corrosión hasta alcanzar un valor de 9.5 mm/año en 20 horas de transcurrido el experimento. El incremento en la rapidez de corrosión con 90 ppm de HAc, aumenta en el inicio de manera constante hasta el valor máximo y desciende después en dos pasos, a partir de las 20 horas y hasta las 40 se aprecia una desaceleración en la rapidez de corrosión. A partir de las 40 horas y hasta que la rapidez de corrosión alcanza su valor mínimo, ésta desciende de manera constante, para después no sufrir ninguna alteración en su valor durante el resto del experimento.

Una clara diferencia se observa en el comportamiento del acero cuando 90 ppm de ácido acético se adicionan al sistema con relación a las 18 ppm de ácido libre. Cuando el sistema tiene 18 ppm de ácido libre, el comportamiento es relativamente similar al sistema natural, sin ácido orgánico, salvo por retardar la formación de la película de FeCO_3 por alrededor de treinta horas y presentar rapidezces de corrosión ligeramente mayores, pero cuando el sistema contiene 90 ppm de ácido libre, la rapidez de corrosión tiene un incremento sustancial. Sin embargo, la rapidez de corrosión alcanza el mínimo valor aproximadamente al mismo tiempo que cuando el sistema tiene 18 ppm de HAc. El incremento inicial en la rapidez de corrosión se debe a la concentración del ácido y además al flujo del fluido en el sistema, una velocidad de 1000 rpm del RCE.

En la figura 20 las micrografías del acero expuesto en 90ppm de ácido orgánico y sin ácido orgánico, muestran un claro e importante crecimiento de los cristales, 25 μm , con relación al sistema con puro CO_2 , el cual presenta una zona con un crecimiento denso de pequeños cristales, de dimensiones 5 μm , de carbonato de hierro. Por otro lado, en el acero en contacto con la solución que contiene 90 ppm de HAc libre, se aprecia una película con poco crecimiento de cristales de FeCO_3 en la superficie del metal. Sin embargo, de acuerdo con la figura 21, la superficie del metal se encuentra protegida. La figura 18 indica que la rapidez de corrosión está cercana a cero, esto debido ya sea al crecimiento de los productos de corrosión o por la fuerte alcalinidad que la capa límite pueda tener cercana a la superficie, debido a la tortuosidad del transporte de los productos y reactivos por la formación de los productos de corrosión (carburo y carbonato de hierro) en la superficie metálica.

En la figura 21 se evalúa el espesor de la capa de productos de corrosión formada, 40 – 50 μm . Este espesor es mayor al que tenía la capa de los productos de corrosión formados cuando el sistema contenía 18 ppm de ácido acético libre, 9 μm , y solo CO_2 , 2 - 4 μm . El aumento en el espesor de la capa de los productos de corrosión puede ser debido a la aparición del carburo de hierro, Fe_3C , el cual es una película insoluble que presenta una cristalografía del tipo hojuelas y representa el esqueleto del acero [7].

Esta imagen transversal, Figura 21, permite ver que la película presenta dos fases diferentes, una más clara que la otra, las cuales fueron identificadas por Dugstad [8], como carburo de hierro embebido en carbonato de hierro. En esta figura es importante

identificar que el estrato que se encuentra inmediatamente después de la superficie metálica pudiera ser carburo de hierro, el cual es una película no protectora, sin embargo, el carbonato de hierro se puede depositar en los poros de la cementita, entrando en contacto con el metal. Este tipo de película se comporta como una película protectora de FeCO_3 , la cual no genera un par galvanico entre la película y la superficie del acero [7].

El espesor de la capa de productos de corrosión fue comparado, de la misma manera que las anteriores, con los milímetros perdidos por el metal durante el tiempo de exposición de la pieza en el sistema. La figura 22 ilustra cómo el espesor de la película protectora y la aproximación de la cantidad de milímetros perdidos, obtenida por la medición del área bajo la curva de la figura 18, tienen una buena concordancia.

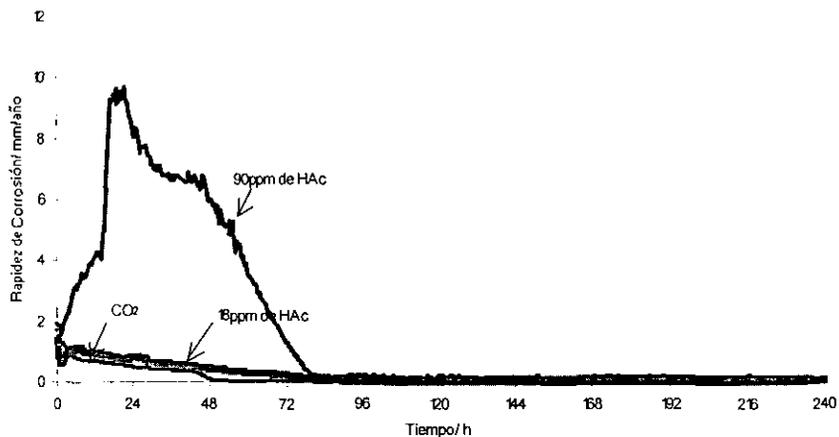


Figura 18. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90 ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ ppm}$, SS=32, 1000rpm, $\text{PCO}_2 = 0.54 \text{ bars}$). corrosión al tiempo cero 1.92 mm/año, tiempo al que se forma la película de carbonato de hierro 85 horas

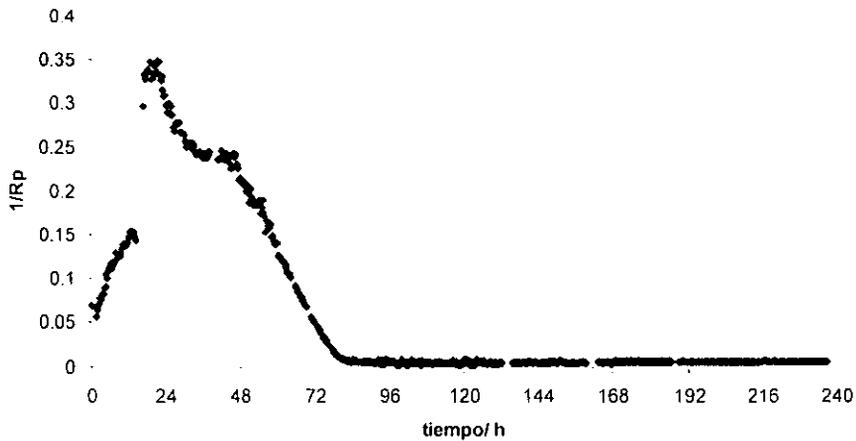


Figura 19. valores de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido acético no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10ppm$, SS=32, 1000rpm, $P_{CO_2} = 0.54bars$). valor de la resistencia a la solución $R_s = 6.13ohms$

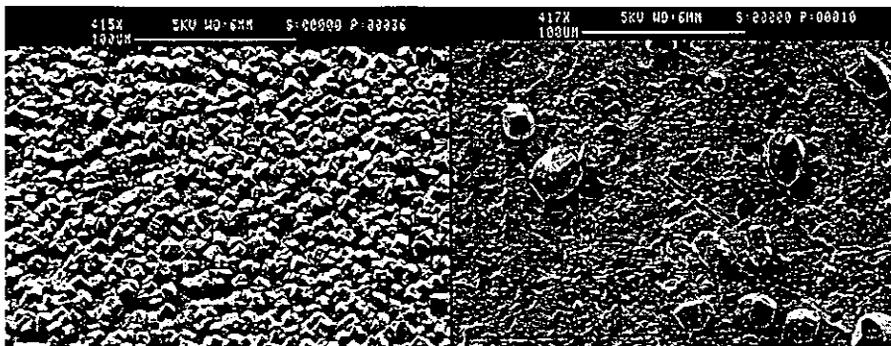


Figura 20. Micrografías que presentan una vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO_2 . b) Inmerso en un electrolito con 90 ppm de ácido acético no-disociado (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10ppm$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54bars$).

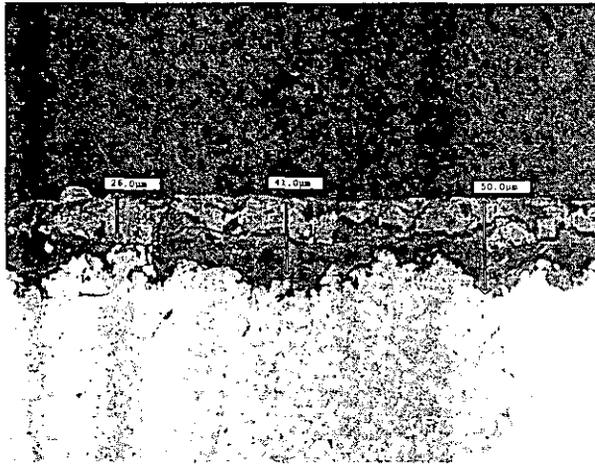


Figura 21. Vista transversal de la película de FeCO_3 con 90 ppm de ácido acético no disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

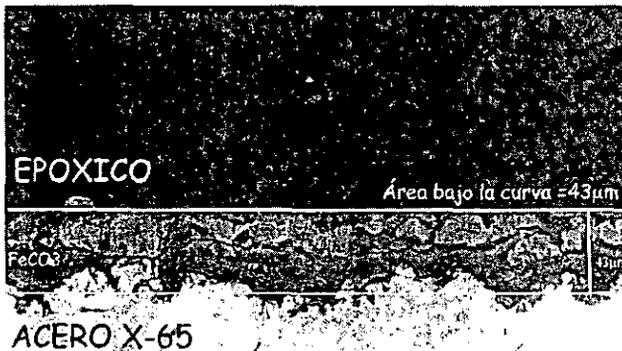


Figura 22. Espesor aproximado de metal perdido, cuando está inmerso en 90 ppm de HAc no disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de rapidez de corrosión. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

4.2.2.3 Adición de 18 ppm de ácido fórmico no disociado.

El ácido fórmico, HFr, es el más corrosivo de los ácidos orgánicos débiles, además de ser el de más fuerte disociación, con un valor de pKa de 3.75. En la curva 23 se muestra la rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito que contiene 18 ppm de ácido fórmico no disociado comparado con un sistema en donde solo se encuentra CO₂ disuelto en el electrolito.

En la curva de rapidez de corrosión del ácido fórmico se observa una tendencia a aumentar la rapidez de corrosión desde el principio del experimento, donde a partir de un valor al tiempo cero de 1mm/año, aumenta hasta un valor aproximado de 2.5 mm/año después de 20 horas de exposición. Durante un intervalo de 7 horas ese valor de corrosión se mantiene con la misma tendencia invariable, para posteriormente descender de manera constante hasta un valor de 0.4 mm/año en cinco días, después de los cuales un cambio brusco en la pendiente lleva al sistema a alcanzar la rapidez de corrosión mínima, la cual se mantiene sin ninguna alteración durante el resto del experimento. Por este comportamiento final se puede inferir que el acero X-65 no sufre durante el periodo de tiempo de duración del experimento una activación producto de algún daño que el ácido fórmico pudiera tener sobre la película de carbonato de hierro.

En comparación con el sistema que sólo contiene CO₂, y el sistema con 18 ppm HAc, se observa una mayor influencia del ácido fórmico ya que este tiene un claro efecto en la rapidez de corrosión. Durante la primera mitad del experimento hay un aumento en la rapidez de corrosión y en el tiempo en el que la película de FeCO₃ se alcanza a formar, alrededor de dos días cuando no hay ácido orgánico y tres días con ácido orgánico

Una rapidez de corrosión mayor implica que una alta cantidad de Fe²⁺ se encuentra disuelto en el sistema. lo cual favorece la formación de una densa y protectora capa de productos de corrosión de FeCO₃. En la figura 25 b se puede apreciar como existe un crecimiento cristalino más denso y homogéneo, producto de la mayor cantidad de sobresaturación de Fe²⁺ en el sistema. Comparando las dimensiones de los cristales formados en este caso con las cristalitas formadas en puro CO₂ y con 18 ppm de HAc, los cristales formados en un ambiente con 18 ppm de HFr presentan un tamaño ligeramente mayor a los cristales formados en sistemas con puro CO₂, 5 µm, sin

embargo, en una comparación directa entre los dos ambientes con la misma cantidad pero diferente tipo de ácido, los cristales que crecieron inmersos en ambientes con HAc presentan un mayor tamaño, 10 μ m, en relación con los cristales formados en HFr, 7 μ m. También se observa una diferencia en la densidad cristalina del carbonato de hierro en el acero cuando estos dos ácidos se agregan en las mismas cantidades. Cuando el HFr es adicionado al sistema se desarrolla una película más densa que cuando se añade HAc a la solución de prueba, Figura 26.

En la Figura 27, el espesor de la película de carbonato de hierro, 20-30 μ m, tiene un importante crecimiento en comparación a la película que se forma cuando solo CO₂ se encuentra en el ambiente, e incluso cuando 18 ppm de HAc se encuentran en el sistema. La micrografía muestra una película donde sólo se aprecia una sola fase, FeCO₃, y no hay ningún tipo de cementita embebida en la película como se observaba en la micrografía con 90 ppm de HAc. Este tipo de película es extremadamente protectora, y sólo si la película de carbonato de hierro fallase, pudiera haber algún tipo de redisolución, por efecto de una acidificación, de los cristales de FeCO₃, que podrían generar la *formación de una película porosa no protectora*. La adición de 18 ppm de ácido fórmico, bajo las condiciones de temperatura, pH, y presión parcial de CO₂ del experimento no son capaces de causar algún daño en la integridad de la película protectora.

Para comparar el espesor del electrodo de trabajo que se perdió durante el experimento, se propuso y desarrolló un análisis por un método numérico para conocer el área bajo la curva que corresponde a 18 ppm de HFr de la figura 23. El valor que este análisis numérico arroja es muy similar al espesor de la película de carbonato de hierro que se formó en la superficie del metal, Figura 28.

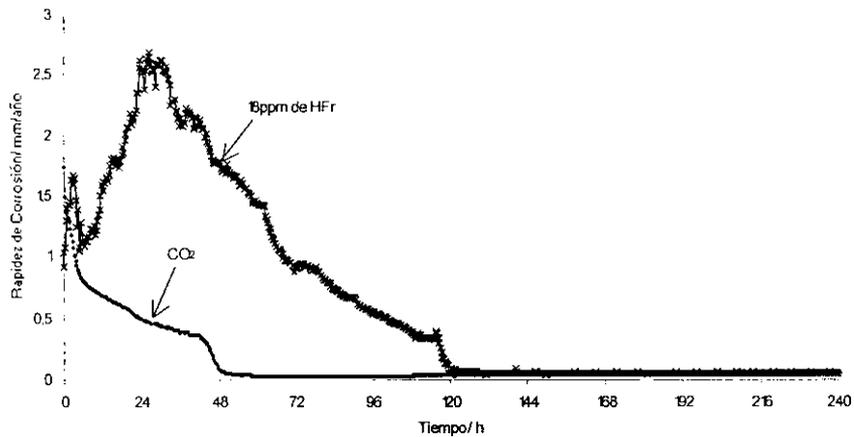


Figura 23. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$). rapidez de corrosión a $t=0$, 1 mm/año. La película de protectora de productos de corrosión se forma a las 120 horas de iniciado el experimento.

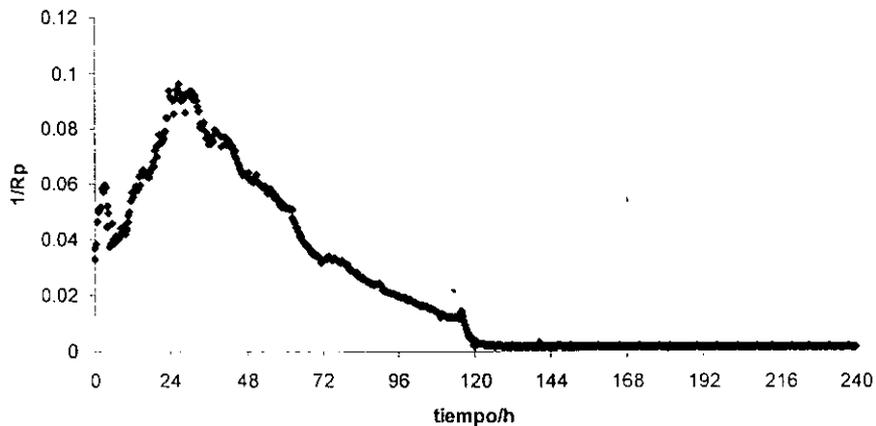


Figura 24. Valores de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$). valor de la resistencia a la solución. $R_s=5.5\text{ohms}$

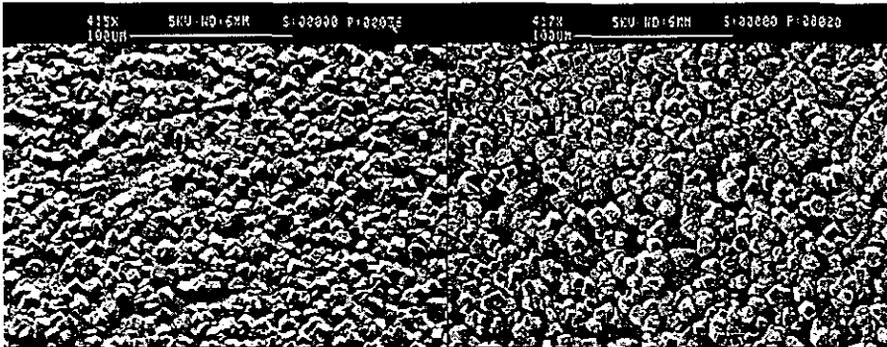


Figura 25. Micrografías que presentan la imagen frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un sistema libre de ácido orgánico, puro CO_2 . b) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no- disociado (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, $\text{SS} = 32$, 1000 rpm , $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

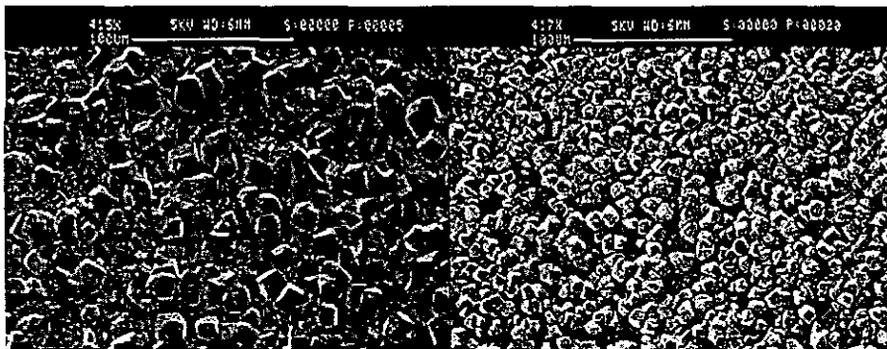


Figura 26. Micrografías de la vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido acético, b) Inmerso en un electrolito con 18 ppm de ácido fórmico no- disociado (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, $\text{SS} = 32$, 1000 rpm , $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

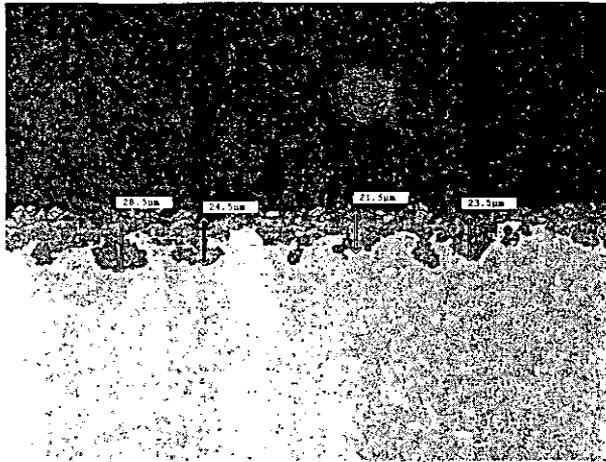


Figura 27. Vista transversal tomada a 400X, de la película de FeCO_3 con 18 ppm de ácido fórmico no disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ ppm}$, $\text{SS} = 32$, 1000 rpm , $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{ bars}$).

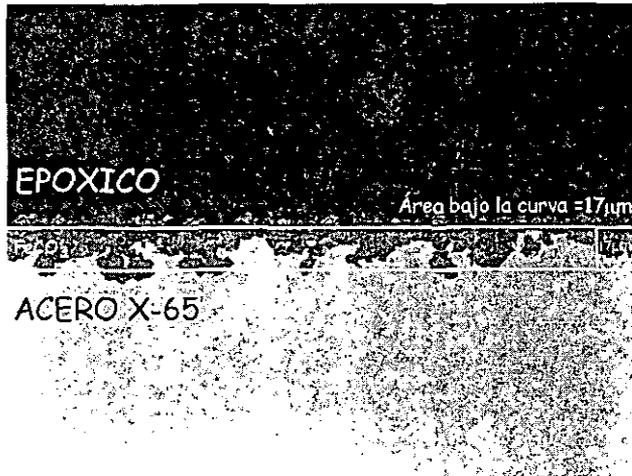


Figura 28. Espesor aproximado de metal perdido cuando está inmerso en 18 ppm de ácido fórmico no-disociado. calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de rapidez de corrosión. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ ppm}$, $\text{SS} = 32$, 1000 rpm , $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{ bars}$).

4.2.2.4 Adición de 90ppm de ácido fórmico no disociado.

Cuando el sistema contiene 90 ppm de ácido fórmico no disociado, que representan 50550 ppm de ácido fórmico total adicionado al sistema, de acuerdo con la tabla 5, tal cantidad de iones H^+ , además de la velocidad de flujo del RCE de 1000 rpm, se traducen en una rapidez de corrosión muy elevada al inicio del experimento y durante el tiempo en que todavía no hay una precipitación de la película de productos de corrosión. Esta predicción se cumple cabalmente, y se muestra en la figura 29, donde al inicio del experimento la rapidez de corrosión tiene un valor de 4 mm/año, el cual representa el valor máximo cuando se comparan las rapidezces de corrosión de las cuatro diferentes condiciones experimentales estudiadas.

En la gráfica de la Figura 29 se comparan las curvas de rapidez de corrosión entre el sistema con puro CO_2 en el electrolito y el sistema con 90 ppm de HFr libre. La diferencia en las rapidezces de corrosión iniciales es dos veces mayor en el ambiente con 90 ppm de HFr con respecto a puro CO_2 . Mientras el experimento continua, la rapidez de corrosión aumenta, hasta aproximadamente 8 mm/año en el primer día de exposición. A partir de este momento y durante las siguiente 36 horas el valor de la rapidez de corrosión no se mantiene en una tendencia constante, sino en un comportamiento fluctuante. Después de las primeras 60 horas, aproximadamente, de iniciado el experimento, la rapidez de corrosión comienza a disminuir de manera constante, hasta alcanzar el mínimo valor que es de 0.03 mm/año.

Este comportamiento en forma de fluctuaciones, que además es muy prolongado, sugiere que el metal continua sufriendo un proceso de corrosión, porque las condiciones no son propicias para promover el inicio de la precipitación en la superficie del metal. Sin embargo, a los tres días, aproximadamente dos días más que en los casos anteriores, comienza a caer la rapidez de corrosión de manera constante, apuntando a que una película de carbonato de hierro se ha formado en la superficie del metal. La figura 31b muestra que la película que se ha formado no es una película compuesta únicamente de cristales de carbonato de hierro, como en los casos anteriores con 18 ppm de ácido orgánico y puro CO_2 , sino que es una película superficial amorfa similar al carburo de hierro, Fe_3C , que también es un compuesto eléctricamente conductor como

el acero, donde cristales de FeCO_3 se depositan en la superficie misma de la película antes mencionada.

Esta capa que se formó en el electrodo de trabajo bajo estas condiciones, indica la formación de una película porosa, que por sus características no parece capaz de comportarse como una película protectora. Sin embargo, en esta situación convergen dos teorías, una de las cuales apunta a que los cristales de carbonato de hierro se depositan en los huecos que la película de Fe_3C va dejando y así la capa de productos de corrosión se comporta como una capa protectora evitando un par galvánico entre el acero y la película no protectora. La segunda teoría propone la pasivación del metal por debajo de la capa de productos de corrosión. Esto sucede cuando se ha evitado la formación de un par galvánico y donde sólo existe difusión y no electromigración, de esta manera el líquido que está en contacto directo con el metal incrementa su pH y así el metal se pasiva por debajo de la película protectora, evitando que continúe el proceso de corrosión.

En comparación con los cristales de FeCO_3 que se han formado en un medio donde no hay ácidos orgánicos en el sistema, de manera general, como lo reporta Nafday [4], los cristales que se forman cuando hay presencia de ácidos orgánicos presentan un incremento en su tamaño, figura 31 y entre mayores cantidades de ácido haya en el medio, los cristales alcanzan un mayor crecimiento, según se reporta en el presente trabajo. De esta manera, los cristales de FeCO_3 que crecen sin influencia de ácidos orgánicos alcanzan tamaños aproximados de 5 μm , mientras que los cristales que crecen en sistemas con 90 ppm de ácido orgánico alcanzan tamaños de hasta 35 μm , como en el caso de las soluciones acuosas con 90 ppm de HFr libre en el sistema.

En la figura 32 se observan las dimensiones del espesor de la película, 55-65 μm , la cual es 10 μm mayor que la que crece en un medio con 90 ppm de HAc. En esta figura se aprecia una sola fase, por lo que pareciera no haber incrustaciones o mezcla de productos de corrosión como sucedió con las películas formadas con 90 ppm de HAc. Sin embargo, en este tipo de capas de productos de corrosión que no son protectoras, el espesor no parece tener una influencia decisiva, salvo por dificultar el transporte de las especies desde o hacia la superficie metálica, lo cual no quiere decir que sea una

película protectora. Una mayor influencia es la que pueda tener la presencia o ausencia del carbonato de hierro en la superficie del acero.

En la figura 33 se hizo una aproximación, a partir del cálculo del área bajo la curva de la figura 29, que corresponde a 90 ppm de HFr, de los milímetros perdidos durante el tiempo de exposición y se comparó con el espesor de la capa de productos de corrosión. En la figura se muestra una buena convergencia entre el espesor de la película y la aproximación de los milímetros perdidos a partir de un método numérico.

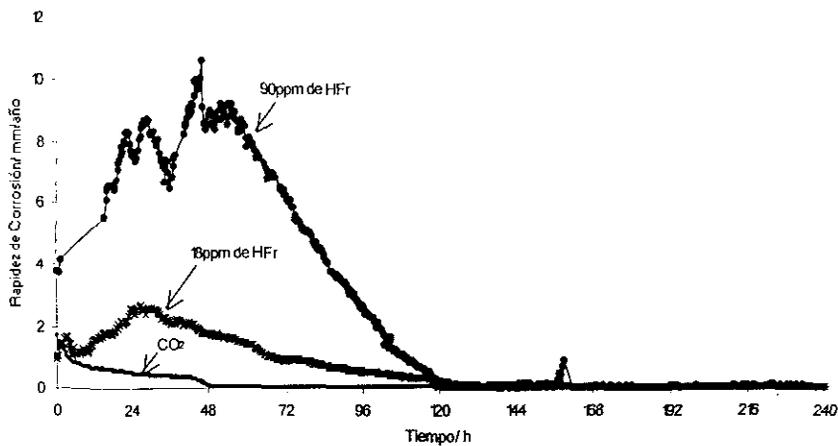


Figura 29. Rapidez de corrosión del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10ppm$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54bars$). velocidad de corrosión al tiempo cero es 3.77mm/año, el tiempo de formación de la película protectora es de 120 horas después de iniciado el experimento.

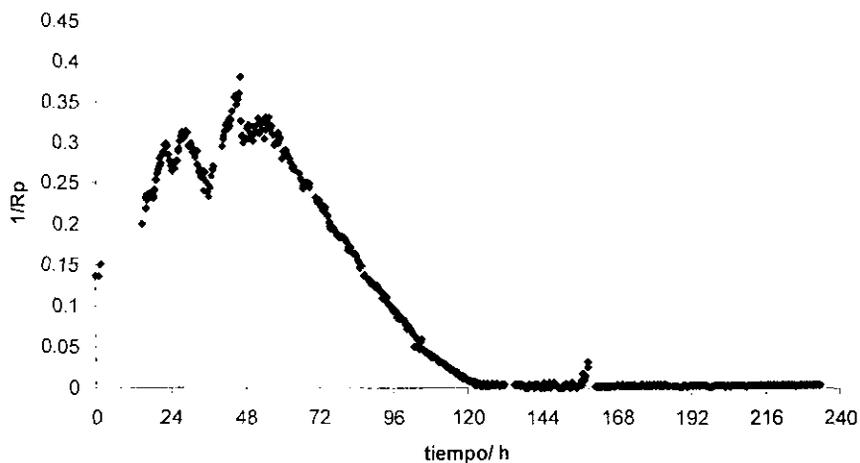


Figura 30. Valores de $1/R_p$ del acero X-65 inmerso en un electrolito con 90ppm de ácido fórmico no-disociado. (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10ppm$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54bars$). Resistencia a la solución=4.55ohms.

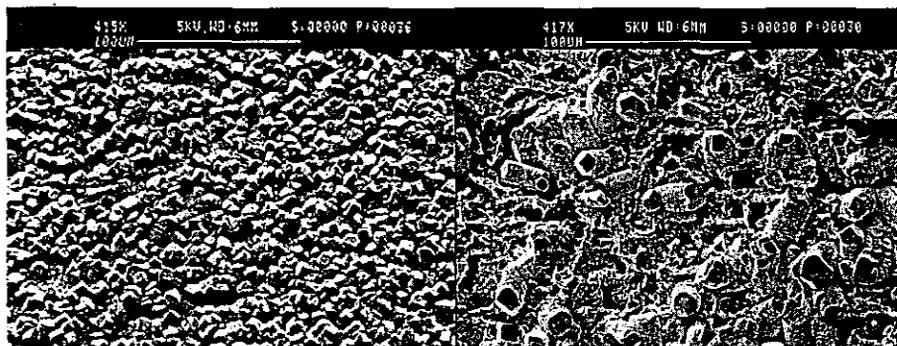


Figura 31. Micrografías de la vista frontal de la película protectora de carbonato de hierro en el acero X-65, tomadas a 400X. a) Inmerso en un electrolito con puro CO_2 , b) Inmerso en un electrolito con 90 ppm de ácido fórmico no-disociado (pH 6.6, 80°C, $[Fe^{2+}] = 10ppm$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{CO_2} = 0.54bars$).

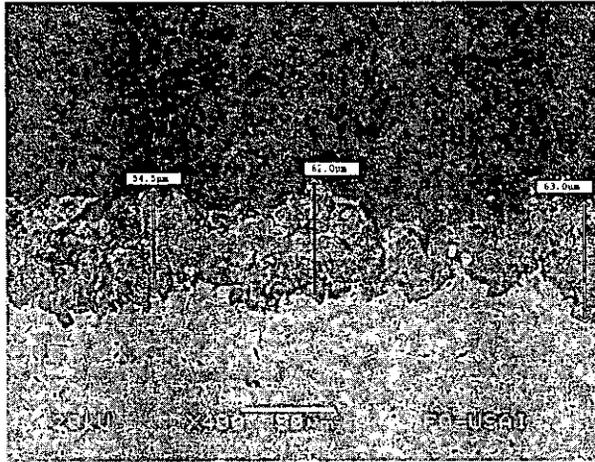


Figura 32. Vista transversal tomada a 400X, de la película de FeCO_3 con 90 ppm de ácido fórmico no disociado. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

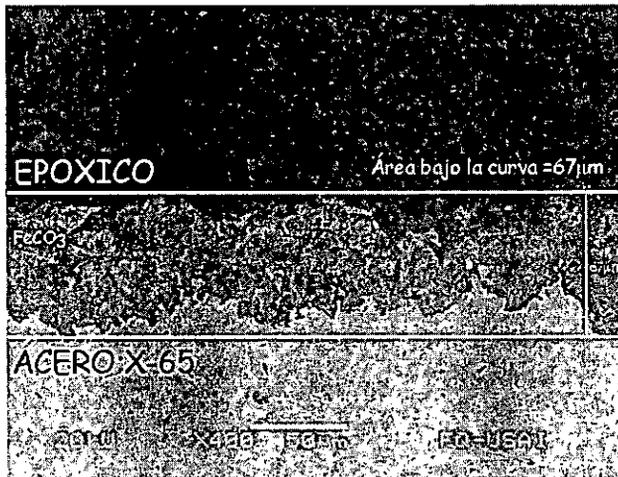


Figura 33. Espesor aproximado de metal perdido, cuando esta inmerso en 90 ppm de ácido fórmico no-disociado, calculado mediante un método numérico, regla de Simpson de 3/8, a partir de la gráfica de velocidades de corrosión. (pH 6.6, 80°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, SS = 32, 1000 rpm, $P_{\text{CO}_2} = 0.54\text{bars}$).

Capitulo 5

5 Resumen de resultados.

En la figura 34, se muestra una grafica comparativa de las rapidezces de corrosión de las condiciones estudiadas en este trabajo – puro CO₂, 18ppm y 90 ppm de ácido acético libre y 18ppm y 90ppm de ácido fórmico libre. En la figura se observa que el ácido fórmico es un ácido más corrosivo que el ácido acético, como ya se habia mencionado, tanto a bajas concentraciones-18ppm- como a altas concentraciones-90ppm.

Las rapidezces de corrosión iniciales, tiempo cero, para todas las condiciones enunciadas se enlistan en la tabla 7. en la grafica tambien es claro el tiempo que tarda en formarse la película de productos de corrosión para cada condición estudiada. Asi para la condición natural, puro CO₂, la película tarda en formarse 2 días, aproximadamente treinta horas despues se forma la película para las condiciones que contiene ácido acético y finalmente a los 5 días de exposición la película de productos de corrosión se forma en los sistemas con ácido fórmico. Para las cinco condiciones evaluadas la rapidez de corrosión al final de la exposición tiende a cero, por lo que podemos concluir que bajo las condicones estudiadas la película de productos de corrosión que se forma es una película protectora. Al cabo de 240 horas de exposición, no existe evidencia de algun tipo de daño que los ácidos carboxílicos puedan ejercer en la integridad de la película protectora.

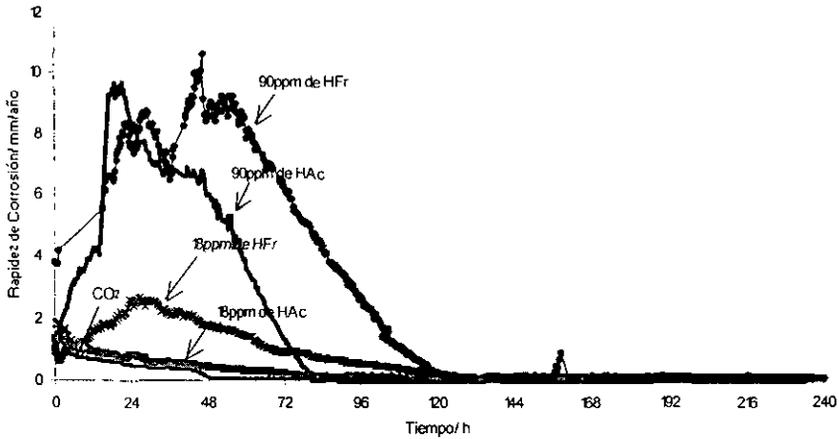


Figura 34. Rapideces de corrosión del acero X-65 inmerso en ácidos carboxílicos libres y puro CO₂. (pH 6.6, 80°C, [Fe²⁺] = 10ppm, SS = 32, 1000 rpm, P_{CO₂} = 0.54bars).

Tabla 7. Rapideces de corrosión, resistencias a la solución y tiempo de formación de la película protectora para cada condición estudiada.

Condición experimental	Rapidez de corrosión inicial/ mm/año	Valor de resistencia a la solución /ohms	Tiempo en el que se formó la película de FeCO ₃ / h
Puro CO ₂	1.73	1.98	3.26
18ppm de ácido acético libre	1.4	3.26	85
90ppm de ácido acético libre	1.92	6.13	85
18ppm de ácido fórmico libre	1	5.5	120
90ppm de ácido fórmico libre	3.77	4.5	120

Las características de las películas de productos de corrosión de todos los sistemas se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Características de las películas de productos de corrosión

Condicion experimental	Características protectoras de película. (t=240h)	Características morfológicas de la película	Espesor de la película / μm	Espesor promedio de la película (area bajo la curva) / μm
Puro CO_2	Película protectora	Crecimiento de cristales de FeCO_3 de $5\mu\text{m}$ cubren la superficie metálica	2-4	3
18ppm de ácido acético libre	Película protectora	Crecimiento de cristales de FeCO_3 de $10\mu\text{m}$, cubre la superficie metálica	9-13	5
90ppm de ácido acético libre	Película protectora	Escasos cristales en la superficie. El tamaño de los cristales de FeCO_3 es de $25\mu\text{m}$, no cubre la superficie metálica y se observa un sustrato homogéneo.	40-50	43
18ppm de ácido fórmico libre	Película protectora	Mayor cantidad de cristales en comparación con 18ppm de HAc libre. El tamaño de los cristales de FeCO_3 es de $7\mu\text{m}$, la superficie metálica queda cubierta	20-30	17
90ppm de ácido fórmico libre	Película protectora	Escasos cristales en la superficie. El tamaño de los cristales de FeCO_3 es de $38\mu\text{m}$, no cubren la superficie metálica y se observa un sustrato amorfo similar a Fe_3C .	50-60	67

Propuesta de mecanismo de corrosión y de formación de la película de carbonato de hierro cuando existe ácido fórmico en el sistema

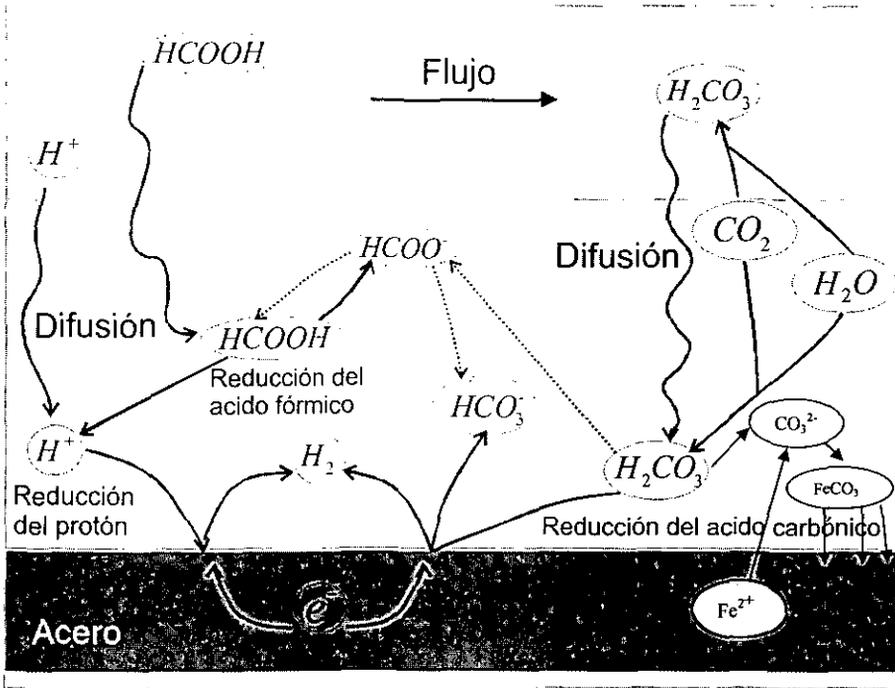


Figura 35. Transporte de masa de los protones, del ácido carbónico y del ácido fórmico en la capa límite de difusión y formación del carbonato de hierro como el paso determinante en el proceso de corrosión por CO_2

Capítulo 6

6 Conclusiones.

Se ha estudiado el efecto de los ácidos orgánicos (ácido fórmico y ácido acético) en la corrosión del acero X-65 en un medio sobresaturado con CO_2 , y en la formación de la película protectora de productos de corrosión (FeCO_3 , Fe_3C , $\text{FeCO}_3+\text{Fe}_3\text{C}$), en una celda de vidrio, utilizando un electrodo de cilindro rotatorio y una concentración de 10 ppm de Fe^{2+} para promover la formación de la película protectora. Se realizaron una serie de experimentos, con y sin ácidos orgánicos, con el fin de comparar el efecto de las cantidades y tipos de ácidos orgánicos. A partir de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Se encontró que el efecto de 90ppm de ácidos orgánicos aumentan la rapidez de corrosión al tiempo cero (3.77 mm/año, para el ácido fórmico y 1.92mm/año para el ácido acético) del acero X-65, con respecto a CO_2 (1.73mm/año)
- Al final de los experimentos, después de 240 horas de exposición, no se observa ninguna diferencia entre las cantidades y tipos de ácidos en la rapidez de corrosión del acero, bajo todas las condiciones la rapidez de corrosión final es menor a 0.03mm/año.
- La adición de 18ppm de ácido orgánico libre (fórmico y acético), tiene una influencia favorable en la formación de la película protectora, producto de la mayor cantidad de iones Fe(II) y una menor concentración de especies corrosivas (H^+ , HFr , H_2CO_3 .)
- La adición de 90 ppm de ácido fórmico libre, genera una película porosa de carburo de hierro con crecimiento de cristales de carbonato de hierro en la superficie de la cementita. Sin embargo, al final del experimento, esta película generó una buena protección debido a la alcalinización del líquido en contacto con el metal.
- No se encontró evidencia de algún tipo de ataque localizado en la corrosión del acero por CO_2 cuando existe ácido orgánico en la solución corrosiva.

Bibliografia

- [1] A. Dugstad "The importance of FeCO_3 Supersaturation on the CO_2 Corrosion of carbon steel," Corrosion 92. paper No 14 (Houston TX: NACE 1992).
- [2] M.B Kermanf, A. Morshed "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production- A Compendium" Corrosion science and engineering 2003
- [3] S. Netic and L.J.Lee, , "A Mechanistic Model for CO_2 Corrosion with Protective Iron Carbonate Films-Part 3: Film Growth Model", Corrosion, Volume 59, No.5, 2003, p 616-628
- [4] O. Nafday "Film Formation and CO_2 Corrosion IN THE Presence OF Acetic Acid", Master of Science Thesis, Ohio University, august 2004.
- [5] Hakon Leth-Olsen, " CO_2 Corrosion of Steel in Formate Brines for Well Applications," Corrosion 04. paper No 04357 (Houston TX: NACE 2004)
- [6] J.L. Crolet, M.R. Bonis, "The role of Acetate Ions in CO_2 Corrosion," Corrosion/83, paper no.160 (Houston, TX: NACE, 1983).
- [7] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Netic "Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers" CORROSION SCIENCE March 1998
- [8] A. Dugstad "Mechanism of Protective Film Formation During CO_2 Corrosion of Carbon steel" CORROSION/98 paper No 31 (Houston: TX, 1998).
- [9] K. Videm, A. Dugstad, "Corrosion of Carbon Steel in Aqueous CO_2 environment", Materials Performance, March 1989, p 63-67.
- [10] W.Schwent. West Korros. 25 (1974): p.643.
- [11] C. de Waard and D.E. Williams, "Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines", (1975): p. F1-1.
- [12] K. George, "Electrochemical Investigation of CO_2 Corrosion of Mild steel in the Presence of Acetic acid", Master of Science Thesis, Ohio University, March 2003.
- [13] Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, "Corrosion Engineering, " 2nd edition, McGraw Hill (1978).
- [14] R.H. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 50th ed, McGraw-Hill, 1984.

-
- [15] Gunaltun, D. Larrey, "Correlation of Cases of Top of Line Corrosion With Calculated Water Condensation Rates", CORROSION/2000, Paper No. 71, (Houston, TX: NACE International 2000).
- [16] J.D. Garber, R.S. Perkins, V.R. Jangama, R.R. Alapati, "Calculation of Downhole pH and Delta pH in the Presence of CO₂ and Organic Acids," Corrosion/96, paper no.176 (Houston, TX: NACE, 1996)
- [17] W. Carthers, Y. Kharaka, "Aliphatic Acid Anions in Oil Field Waters-Implications for Origin of Natural Gas," American Association of Petroleum Geological Bulletin, Vol.62, p.2441-2453
- [18] T. Barth, "Organic Acids and Inorganic Anions in Waters from Petroleum Reservoirs, Norwegian Continental Shelf: a Multivariate Statistical Analysis and Comparison with American Reservoir Formation Waters," Applied Geochemistry, Vol.6 (1991); p.1-15
- [19] D.A.Schock, J.D. Sudbury, "Prediction in of corrosion in oil and gas wells", World Oil, Vol 133 No 5 p. 180, 1951.
- [20] S.D. Day, M.T. Whalen, K.J. King, G.A. Hust, L.L. Wong, J.C. Estill and R.B. Rebak, "Corrosion Behaviour of Alloy 22 in Oxalic Acid and Sodium Chloride Solutions," Corrosion 60, 9 (2004): p.804-814.
- [21] B. Hedges, L.McVeigh, "The Role of Acetate in CO₂ Corrosion: The Double Whammy", CORROSION/1999, Paper No. 21, (Houston, TX: NACE International, 1999)
- [22] J-L. Crolet, N. Thevenot, and A. Dugstad, "Role of Free Acetic Acid on the CO₂ Corrosion of Steels," CORROSION/1999, Paper No. 24, (Houston, TX: NACE International, 1999)
- [23] Y.K. Kharaka, "Solmineq 88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions", Alberta Research Council, Menlo Park, CA, 1989.
- [24] Kim Myung Hwa, Kim Chang Shik, Lee Haeng Woo, Kim Keon, "Temperature Dependence of Dissociation Constants for Formica Acid and 2,6-dinitrophenol in Aqueous Solutions up to 175°C," *Journal of the Chemical Society*, 92(24), (1996): p.4951-4956.

-
- [25] D. Sidorin, "The Influence of Acetate on the Corrosion of Steel in CO₂ Saturated Brines", Master of Philosophy Thesis, September 2003, University of Southampton, U.K
- [26] R. Nyborg, "Initiation and Growth of Mesa Corrosion Attack During CO₂ Corrosion of Carbon steel", Corrosion/1998, paper No.48, (Houston, TX: NACE International, 1998)
- [27] "Effect of Flow on the Corrosion Mechanism of Different API Pipeline Steel Grades in NaCl Solutions Containing CO₂," Corrosion/2004, Paper No. 04651, (Houston, TX: NACE International, 2004)
- [28] S. Rajappa, R. Zhang, M.Gopal, Corrosion/98, paper No 26 (Houston TX; NACE International 1998)
- [29] E.W.J. Van Hunnick, B.F.M. Pots and E.L.J.A. Hendriksen, "The Formation of Protective FeCO₃ Corrosion Product Layers in CO₂ Corrosion," Corrosion/1996, Paper No. 6, (Houston, TX: NACE International, 1996)
- [30] D.C. Silverman, "The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity-Sensitive Corrosion-A Review," Corrosion 60, 11 (2004): p.1003.
- [31] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, J Electrochemical Society, Vol. 101 (1954): p 306.
- [32] Steven C. Chapra and Raymond P. Canale, "Métodos numéricos para ingenieros," cuarta edición, Mc Graw Hill (2003), p.630-632.
- [32] M. Nordsveen, S. Netic, R. Nyborg and A. Stangeland, "A Mechanistic Model for CO₂ Corrosion with Protective Iron Carbonate Films-Part 1:Theory and Verification," Corrosion, Volume 59, No.5, 2003, p 443-456.
- [33] J.D. Garber, R.S. Perkins, V.R. Jangama, R.R. Alapati, "Calculation of Downhole pH and Delta pH in the Presence of CO₂ and Organic Acids," Corrosion/96, paper no.176 (Houston, TX: NACE, 1996).