



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

CRITERIO TERMODINÁMICO DE PROTECCIÓN CATÓDICA DE
ACERO ENTERRADO DE RESISTIVIDAD VARIABLE

TESIS

Que para obtener el título de:

ING. MECÁNICO

Presenta:

RODOLFO MARTÍNEZ DIEGO

Director de Tesis

Dr. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS





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.

Dedicatoria

A mis padres Francisco Martínez e Isabel Diego que siempre me han apoyado y han puesto toda su confianza en mí, además me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: Amor.

A quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme.

A quienes la ilusión de su vida ha sido convertirme en persona de provecho .y a quienes nunca podre pagar todos sus desvelos, ni aun con la riqueza mas grande del mundo.

A mis Abuelos que siempre me ha querido y apoyado como a un hijo. ¡Gracias por estar siempre conmigo!

A mi hermano Francisco y su familia (Rebe y Santiaguito) de los que siempre he recibido apoyo y aliento para alcanzar mis objetivos.

A Sandy por su amor incondicional y por ser el motor que necesito para alcanzar mis metas. ! Te AMO nena !

A mis amigos, por estar conmigo en los momentos importantes de mi vida, en especial a Jesús Brito (El Brito), Jonathan Sánchez (El Rana) y Mario A. Márquez (El Costeño) porque luchamos juntos para superar los obstáculos frecuentemente presentados en la facultad, y por todos esos momentos agradables que pasamos, dignos de ser recordados.

Contenido

INTRODUCCIÓN. [1-6].....	4
Objetivos.....	5
Objetivo General:.....	5
Objetivo particular:	5
Hipótesis.....	5
Capítulo 1. Antecedentes y Conceptos fundamentales.....	6
1.1 Problemática Actual. [7].....	6
1.2 Informes diversos. [7]	6
1.2.1 Seguridad del Abasto - Instalaciones confiables. [7].....	6
1.2.2 Departamento de Transporte de Estados Unidos. [7].....	7
1.2.3 Impactos ambientales por fugas y derrames. [7]	8
1.3 Fundamentos de Corrosión. [8].....	10
1.3.1 Corrosión. [8].....	10
1.3.2 Ánodo. [8].....	10
1.3.3 Cátodo. [8].....	10
1.3.4 Electrolito. [8].....	11
1.3.5 Electrodo. [8].....	11
1.3.6 Celdas de corrosión. [13].....	11
1.3.7 Termodinámica de la corrosión. [8].....	12
1.3.8 Cinética de la corrosión. [8].....	12
1.3.9 Teoría del potencial mixto. [14].....	12
1.3.10 Series galvánicas. [14].....	13

1.3.11 Ecuación de Nernst. [14]	13
1.3.12 Diagramas de Pourbaix. [24, 25]	14
1.4 Marco Teórico. [9]	15
1.4.1 Definición de Protección catódica. [9]	15
1.4.2 Tipos de protección catódica. [9]	15
1.4.3 Protección catódica con corriente impresa. [9]	15
1.4.4 Criterios de protección catódica. [9]	16
1.4.5 Rectificadores. [15]	17
1.5 Mediciones. [9]	18
1.5.1 Medición de potenciales. [9]	18
1.5.2 Potencial tubo-suelo. [9]	18
1.5.3 Potencial natural. [9]	18
1.6 Resistividad del suelo. [9]	18
1.6.1 Medición de resistividades. [9,15]	18
1.7 Técnicas electroquímicas. [8,10 - 12]	21
1.7.1 Extrapolación de Tafel. [10]	24
1.7.2 Resistencia a la polarización (Rp). [10]	26
1.7.3 Ruido electroquímico (EN). [11-12]	26
Capítulo 2. Técnica Experimental.	29
2.1. Material.	30
2.1.1 Material para construcción de la celda experimental.	30
2.1.2 Material para experimentación.	31
2.1.3 Desarrollo.	32
2.1.4 Celda electroquímica	35

2.1.5 Realización de pruebas	35
Capitulo 3. Análisis de resultados.	37
3.1 Análisis estructural del Acero.	38
3.1.1 Composición Química.	38
3.1.2 Análisis Microestructural.	39
3.2 Resultados de resistividad del medio.	42
3.3 Análisis de los resultados con Resistencia a la polarización.	43
3.4 Análisis de los resultados con Extrapolación de Tafel.	49
3.5 Determinación del potencial termodinámico de protección catódica.	58
3.6 Análisis de los resultados de Rp y EN a pruebas de campo.	68
Capitulo 4. Conclusiones.	76
Capitulo 5. Bibliografía.	78

INTRODUCCIÓN. [1-6]

El estudio de sistemas de ductos bajo protección catódica ha sido tema de investigación a lo largo de décadas debido a la complejidad de las variables que intervienen en el proceso. Adicionalmente, cuando una línea de acero se encuentra recubierta y se presentan fallas de delaminación (desprendimiento del recubrimiento), el problema de corrosión se torna serio ya que la aplicación y monitoreo de los sistemas convencionales de protección se ven limitados por alta resistencia eléctrica en el “crevice” (corrosión por resquicios) entre el acero y el recubrimiento. Si con lo anterior se toma en cuenta el efecto de disoluciones que contengan compuestos de CO_3^{2-} y HCO_3^- con temperatura, el problema de diseño de protección se hace más complejo. En soluciones salinas que contengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes temperaturas, la corrosión del acero se ve manifestada por picaduras que afectan notablemente la protección catódica del sistema. Estas picaduras se origina por arriba del potencial de picado, sin embargo, se ha encontrado que cuando existe un cambio de pH en la solución, las picaduras pueden desarrollarse inclusive por debajo del potencial de picado, afectando con ello el nivel de protección catódica suministrado. Se ha propuesto que este comportamiento está regulado tanto por la hidrólisis de la solución dentro de la picadura como por la velocidad de difusión de los iones hidróxilo dentro de la misma.

Se ha reportado en la literatura que la pérdida de adhesión resulta directamente a partir de las reacciones electroquímicas en la intercara metal-recubrimiento provocadas por la aparición de iones hidróxilo en la intercara metal – recubrimiento. Estos iones OH^- debilitan, por hidrólisis y saponificación, la fuerza adhesiva entre el metal y el recubrimiento, dando como consecuencia la formación de ampollamiento y la delaminación catódica, la cual se ve incrementada por el efecto de la temperatura.

Con base en lo anterior, el efecto de la temperatura en el diseño de protección catódica ha tomado mucho interés ya que ésta determina el desempeño de protección en la estructura enterrada. Recientemente se ha caracterizado el comportamiento de una línea de conducción con el nivel de protección requerido bajo condiciones específicas de temperatura (25 – 90°C) a potencial de -0.85 mv (Cu/CuSO₄). Sin embargo, existen diversos factores por estudiar en la caracterización del efecto de la temperatura en protección catódica, como lo es la influencia directa del crudo en los ductos de transporte.

Objetivos.

Objetivo General:

Evaluar el efecto de la temperatura del interior y exterior de un ducto en la demanda de corriente necesaria para protegerlo de la corrosión mediante técnicas electroquímicas de corriente directa, con la finalidad de establecer una correlación entre las condiciones de operación con el nivel de protección aplicada.

Objetivo particular:

Identificar, analizar y caracterizar distintas respuestas obtenidas por distintas técnicas electroquímicas en la corrosión de un ducto a nivel de laboratorio y un ducto real (campo-PEMEX), tomando las siguientes consideraciones.

1. El efecto de la temperatura del interior y exterior de un ducto (no recubierto) en un intervalo entre 10°C hasta temperaturas 50°C.
2. El efecto de la resistividad del medio en función de la temperatura.
3. El efecto de polarización catódica a valores de protección de acuerdo a las condiciones obtenidas por los puntos 1 y 2.

Hipótesis.

- Se espera que al incrementar la temperatura en el interior del ducto la demanda de corriente necesaria para protegerlo de la corrosión aumente debido a un aumento en la cinética de la velocidad de oxidación del metal.

Capítulo 1. Antecedentes y Conceptos fundamentales.

1.1 Problemática Actual. [7]

En estructuras o tuberías de acero enterradas o sumergidas existen muchas formas de corrosión, producidas por diferentes causas que inciden en el deterioro del metal. Diversos factores afectan sustancialmente el tipo y la velocidad de corrosión en una estructura en contacto con el suelo o con los diferentes ambientes que lo rodean.

En una tubería de transporte de hidrocarburos y sus derivados, se puede presentar el fenómeno de la corrosión tanto externa como internamente.

De diciembre de 2006 a mayo de 2010, Petróleos Mexicanos (Pemex) registró 649 fugas en su red ductos en el país, de las que 215 (33%) han ocurrido en Tabasco; es decir, más de una tercera parte. De acuerdo con el “Registro de Fugas de Pemex Exploración y Producción”, las causas son, en su mayoría, por falta de mantenimiento, lo que provoca **corrosión** de la tubería, vandalismo, fallas y desgaste de material, erosión, explosiones, deflagraciones, alta presión y golpes.

El gas es el material que más se derrama por las fugas, así como aceite, petróleo crudo y agua congénita, según el documento elaborado por la subdirección de Seguridad Industrial y Protección Ambiental de Pemex. El pozo activo Cinco Presidentes, ubicado en el municipio tabasqueño de Huimanguillo, es donde más fugas se han registrado: 131 desde finales de 2006 y principios de 2010. Siguen los municipios de Comalcalco, con 36 fugas; Centla, con 25; Paraíso, con 10; Macuspana, con 9, y otras cuatro a lo largo del litoral tabasqueño. De las 215 fugas registradas en Tabasco, 78 fueron por corrosión exterior de las tuberías; 70 por vandalismo; 28 por corrosión interior; 26 por fallas de material; tres por erosión; dos por desgaste, dos por golpes; una por explosión, una por “represionamiento” de sistema; una por alta presión; una por deflagración; una por falla operativa y una más por otra causa. En diciembre de 2006 hubo nueve fugas en ductos de Pemex en Tabasco; en 2007 la cifra se disparó a 96; 74 en 2008, 34 en 2009 y dos hasta mayo de 2010.

1.2 Informes diversos. [7]

1.2.1 Seguridad del Abasto - Instalaciones confiables. [7]

La confiabilidad de los activos constituye la base, junto con la seguridad de las operaciones, en la que descansa la rentabilidad del negocio y su sustentabilidad. Respecto al tema de la administración de la confiabilidad por medio del Sistema de PEMEX Confiabilidad y el Programa de Administración Integral de Ductos, en el año 2008 se lograron avances significativos en la contención y reducción de paros no programados de las plantas de proceso.

Para PEMEX Gas y Petroquímica Básica se redujo de 1.4 a 1.3%, en PEMEX Refinación fue de 4.1 a 2.7% y en Pemex Petroquímica paso de 2.6 a 2.5%; PEMEX Exploración y Producción, que se mide a nivel equipo, mejoró de 9.0 a 7.1%. La incidencia de fugas y derrames en ductos se redujo en 24%. Estos logros se ven reflejados gracias a nueva infraestructura para distribución de productos/hidrocarburos que se han generado en los años 2008 y 2009. Tabla1.1.

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

Tabla 1.1 Infraestructura para la distribución de productos / hidrocarburos

1.2.2 Departamento de Transporte de Estados Unidos. [7]

El Departamento de Transporte de Estados Unidos (DOT) estableció una serie de criterios para comparar el desempeño de las empresas petroleras en materia de fugas en ductos de transporte de hidrocarburos, (sin considerar extracción clandestina). Utilizando estos criterios, PEMEX se encuentra por debajo de la media internacional equivalente a una fuga anual por cada mil kilómetros, es decir PEMEX tiene un índice de 0.21. Aun cuando la tendencia de fugas atribuibles a PEMEX ha venido decreciendo, la principal causa de las fugas es **la corrosión**. Debido a esto en 2009 se llevo a cabo un proyecto relacionado con la mejora en la eficacia de los programas de mantenimiento y operación de ductos, obteniéndose entre otros resultados, la determinación de 151 tareas críticas y el diseño de una estrategia para implementar un sistema de administración de competencias. La tendencia de fugas en ductos de transporte en el periodo 1989-2009 ha mostrado una tendencia favorable a disminuir.

En tal sentido, se diseño el “Plan de Administración de Integridad de Ductos” (PAID) que consiste en la integración de información, bases de datos referentes a ductos, así como de almacenamiento, para poder segmentar, clasificar el impacto y definir así las zonas de alta

consecuencia (ZAC) socio ambiental, para posteriormente poder evaluar el riesgo, la confiabilidad y cuestionar si se valoraron todas las amenazas mediante una planeación logística en donde valúa la integridad en cuanto a la eliminación de defectos, clasificación y servicio. Todo esto con el objetivo de elaborar planes y programas de mantenimiento y mitigación de riesgo. Acorde con lo que indica el PAID, se han identificado causas, ejecutado programas de mantenimiento y mitigación, asimismo se ha dado capacitación y entrenamiento al personal, como proceso complementario. En enero de 2010, el Subcomité de Exploración y Explotación de Hidrocarburos de la SENER estuvo en condiciones de aprobar la NOM-027-SESH-2010 para la Administración de Integridad de Ductos de Recolección y Transporte de Hidrocarburos.

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

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

Tabla 1.2 Montos de Inversión de Pemex en los años 2006-2009 y 2010

1.2.3 Impactos ambientales por fugas y derrames. [7]

Durante 2009, PEMEX experimento un decremento del 34% de su tendencia estadística de accidentes del 2008 al 2009. Petróleos Mexicanos sufrió dos incidentes graves durante el 2009, uno ocurrió en instalaciones de PEP y otro en instalaciones de PREF. El primero tuvo lugar en el oleoducto de 16" de diámetro, localizado en el municipio de Cunduacan en el estado de Tabasco, debido a la ruptura del ducto que resulto en el derrame de 15 Mil barriles de crudo.

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

Las fugas y derrames con mayor impacto durante 2009 son las siguientes:

Tabla 1.3.

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

Tabla 1.3 Derrames accidentales más relevantes en el 2009

Por todo lo anterior es necesario seguir realizando estudios para prevenir accidentes provocados por corrosión y aunque Pemex ha logrado disminuir el número de derrames, todavía hay mucho camino que recorrer. Es por eso la razón del estudio de la influencia de la temperatura interior y exterior de un ducto desnudo con flujo de crudo real para poder determinar las condiciones adecuadas de demanda de corriente requerida para condiciones de protección catódica por corriente impresa, y con esto bajar todavía mucho más el número de incidentes.

1.3 Fundamentos de Corrosión. [8]

1.3.1 Corrosión. [8]

La corrosión se puede definir como la degradación del metal a causa de la acción del medio ambiente en que se encuentre. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones químicas del material con el ambiente bajo condiciones de exposiciones determinadas.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza *electroquímica*, siendo un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica (reducción de especies), un electrolito (conductor iónico) y un conductor eléctrico. Resulta imprescindible la presencia de estos cuatro elementos para que este tipo de corrosión pueda existir.

Existen muy diversos mecanismos por los cuales puede desarrollarse el proceso corrosivo. 1 El metal bien puede disolverse lentamente y llegar a transformarse totalmente en otra especie (Corrosión uniforme). 2 Asimismo, los metales, bajo ciertas condiciones, pueden formar grietas y romperse catastróficamente y súbitamente al estar sujetos simultáneamente a un medio agresivo ya un esfuerzo mecánico moderado (Corrosión bajo tensión). 3 También pueden ser atacados muy localizadamente en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a éstas deficientes en sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo (corrosión por picaduras). 4 Los metales también pueden sufrir de fatiga con la consecuente pérdida de resistencia cuando son sometidos a esfuerzos periódicos (corrosión, fatiga) o 5 fragilizarse súbitamente y ser inoperativos (fragilidad por hidrogeno).

1.3.2 Ánodo. [8]

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

1.3.3 Cátodo. [8]

El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

1.3.4 Electrolito. [8]

Un electrolito es una solución que conduce la electricidad. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Éstos, son átomos cargados positiva o negativamente o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución.

1.3.5 Electrodo. [8]

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos. Los electrodos pueden consistir en dos diferentes tipos de metal. En el electrodo negativo (ánodo) es donde tiene lugar la corrosión mientras que en el positivo se desarrolla la reducción de especies del sistema.

1.3.6 Celdas de corrosión. [13]

Cuando dos metales distintos que tienen reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora (electrolito), y son conectados eléctricamente entre sí, se tendrá un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al material anódico con una diferencia de electrones y trayendo como consecuencia la disolución (corrosión) de este último. Los componentes básicos para que este proceso ocurra son: dos electrodos metálicos eléctricamente conductores (por ejemplo Fe y Al), un medio acuoso donde existan iones conductores de la corriente eléctrica (solución de NaCl), y para cerrar el circuito un conductor eléctrico que una los dos electrodos conductores (alambre de aluminio). Figura 1.1.

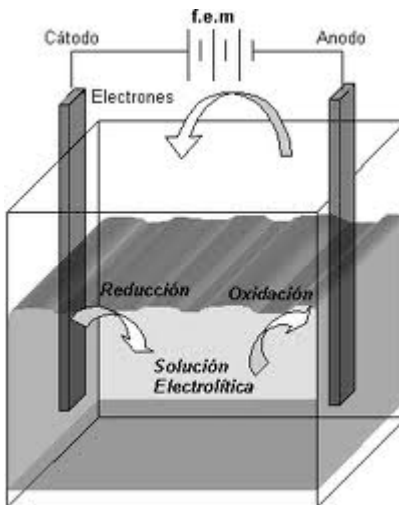


Figura 1.1 Celda electroquímica

Así el material anódico (Fe) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de aluminio) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro – aluminio. Cada metal posee una estructura atómica diferente y como consecuencia una reactividad eléctrica local a través de la interface metal y el medio que lo rodea. Al entrar en contacto con estos dos metales se crea una diferencia de potencial eléctrico que hace que se mueva el flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie del material de Fe ceden electrones y se convierten en átomos cargados positivamente (iones Fe^{2+}) los cuales al interaccionar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Debido a la diferencia de potencial creada, los electrones viajan por el circuito conductor externo hacia el cátodo (Fe). Ahí los electrones en exceso, presentes en la superficie catódica se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. A este tipo de actividad electroquímica se le conoce como acción galvánica, la cual constituye el principio de las llamadas pilas secas.

1.3.7 Termodinámica de la corrosión. [8]

La termodinámica de la corrosión nos puede indicar una posibilidad de reacción, pero jamás nos dirá nada acerca de la velocidad con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible.

1.3.8 Cinética de la corrosión. [8]

La cinética de la corrosión es la que nos da los factores que afectan la velocidad del proceso.

1.3.9 Teoría del potencial mixto. [14]

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

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

Un material metálico es, aunque sea monofásico, un conglomerado de unidades estructurales o granos metálicos con retículos cristalinos con diferentes orientaciones y parámetros dimensionales y superficies de contacto entre ellos (límites o bordes de grano), de características especiales, esta

situación fuerza una distribución de energías heterogéneas, que se traduce en diferentes potenciales electroquímicos entre las unidades estructurales y de estas con relación a los bordes de grano.

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

1.3.10 Series galvánicas. [14]

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

1.3.11 Ecuación de Nernst. [14]

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

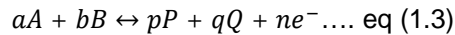
El cambio de la energía libre que acompaña a la reacción puede expresarse en función del potencial y de la constante de la ley de acción de masas por las ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots \text{eq (1.1)}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \dots \dots \text{eq (1.2)}$$

Donde ΔG es el cambio de la energía libre; n es el número de electrones implicados en la reacción; F el Faraday (96.500 C), cantidad de electricidad necesaria para el depósito o corrosión de un equivalente gramo; E es el potencial al que tiene lugar el proceso; ΔG_0 el cambio de energía libre en condiciones normales y K la constante de la ley de acción de masas.

Considere un sistema redox cualquiera:



Tomando en cuenta $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$ se llegaría a la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P)^p(Q)^q}{(A)^a(B)^b} \dots \text{eq (1.4)}$$

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P)^p(Q)^q}{(A)^a(B)^b} \dots \text{eq (1.5)}$$

Expresión muy útil, el potencial E es un parámetro de acceso experimental sencillo. El valor E en cada momento nos permitiría, por comparación con el correspondiente a condiciones normales, E^0 , conocer en qué sentido se desplazara una reacción redox cualesquiera. Aplicado a las reacciones de corrosión servirá para conocer en qué condiciones tiene lugar y en cuales no existe tal riesgo.

1.3.12 Diagramas de Pourbaix. [24, 25]

Las reacciones de corrosión son importantes, pues en las condiciones en las que se forman productos solubles, es de esperar corrosión, mientras que la formación de productos insolubles pueden entorpecerla, llegando incluso a proteger el metal por pasivación. Esta información puede reducirse en forma gráfica en diagramas potencial-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, tales diagramas se pueden construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en los productos de solubilidad de diversos compuestos metálicos. En un diagrama de Pourbaix como el que se muestra en la figura 1.2, se distinguen tres tipos fundamentales de líneas, con significados diferentes: las horizontales, las verticales y las oblicuas.

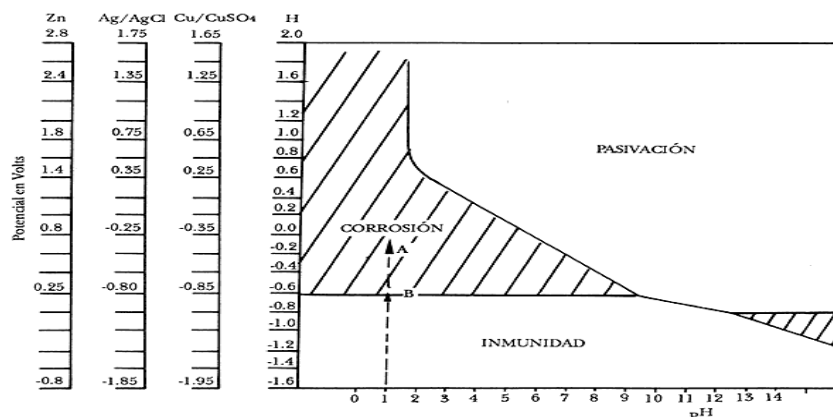


Figura 1.2 Diagrama de Potencial- pH para el hierro a 25°C [8].

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

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

Los diagramas de Pourbaix solo ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/solución, sin permitir la predicción de las velocidades de reacción, estos diagramas son muy útiles para conocer la dirección espontanea de las reacciones, estimar la naturaleza de los productos de corrosión y Predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

1.4 Marco Teórico. [9]

1.4.1 Definición de Protección catódica. [9]

Procedimiento eléctrico para proteger las estructuras metálicas enterradas o sumergidas contra la corrosión exterior, el cual consiste en establecer una diferencia de potencial para que convierta a las estructuras metálicas en cátodo, mediante el paso de corriente eléctrica directa proveniente del sistema de protección seleccionado.

1.4.2 Tipos de protección catódica. [9]

Existen dos tipos de sistemas de protección catódica que pueden utilizarse individualmente o combinados y son:

- Por medio de corriente impresa*.
- Por medio de ánodos galvánicos o ánodos de sacrificio.

**En este proyecto solo se utilizó la protección catódica por corriente impresa, por lo cual solo veremos este tipo de protección en este capítulo.*

1.4.3 Protección catódica con corriente impresa. [9]

Este sistema requiere de una fuente de corriente directa y un electrodo auxiliar (ánodo) o grupo de ánodos inertes que integran la cama anódica, situado a cierta distancia de la estructura a proteger. La terminal positiva de la fuente de corriente directa se conecta a la cama anódica y la negativa a la estructura a proteger, de este modo la corriente fluye del ánodo a través de la estructura.

La corriente externa disponible es impresa en el circuito constituido por la estructura a proteger y la cama anódica. La dispersión de la corriente eléctrica en el electrolito se efectúa mediante la ayuda del ánodo o ánodos inertes cuyas características y aplicación dependen del electrolito.

Los ánodos para corriente impresa pueden ser de grafito, fierro fundido con alto contenido de silicio, plomo-plata, platino, aceros, etc.

Los ánodos se instalan enterrados o sumergidos y, según el tipo de material, desnudos o empaquetados con rellenos especial.

1.4.4 Criterios de protección catódica. [9]

Para proteger catódicamente a las tuberías enterradas y/o sumergidas se debe cumplir, como mínimo, con uno de los criterios siguientes:

Para ello se recomienda las técnicas de medición indicadas en el código NACE-TM-0497-1997.

- Un potencial tubo/suelo (catódico) mínimo de -850 mV, medido respecto de un electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado (Cu/CuSO₄), en contacto con el electrolito. La determinación de este voltaje se debe hacer con la corriente eléctrica de protección aplicada.
- Un potencial de protección tubo/suelo (catódico) de -950 mV, cuando el área circundante de la tubería se encuentre en condiciones anaerobias y estén presentes bacterias sulfato-reductoras. Para una interpretación válida se debe efectuar la corrección a que haya lugar debido a la caída de voltaje originada durante la medición.
- Un cambio de potencial de polarización mínimo de -100 mV, medido entre la superficie de la tubería y un electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado (Cu/CuSO₄) en contacto con el electrolito.

Este cambio de potencial de polarización se debe determinar interrumpiendo la corriente eléctrica de protección y midiendo el abatimiento de la polarización. Al interrumpir la corriente eléctrica ocurre un cambio inmediato de potencial. La lectura del potencial después del cambio inmediato se debe usar como base de la lectura a partir de la cual se mide el abatimiento de la polarización.

Los periodos de suspensión de corriente eléctrica de protección durante los cuales se puede realizar dicha medición están en el rango de 0.1 a 3.0 segundos.

Los criterios de protección anteriores están desarrollados bajo condiciones de temperatura ambiente, por lo que a bajas o elevadas temperaturas se tienen que hacer modificaciones y ajustes al sistema de protección.

1.4.5 Rectificadores. [15]

Los aparatos que permiten el paso de la corriente en un solo sentido se conocen con el nombre de rectificadores. Estos aparatos se alimentan con corriente alterna. Si se trata de un rectificador monofásico (figura 1.3), estará constituido por un transformador monofásico T, alimentado en el primario a 110 o 220 V (tensión de la red de distribución). La tensión de salida puede ajustarse según las necesidades. Un puente monofásico reductor P, compuesto por cuatro diodos o grupos de diodos de selenio o silicio. Este puente reduce las dos alternancias de la corriente monofásica. El selenio es mas barato, pero también es más frágil que el silicio. Un voltímetro permite controlar la tensión de salida y un amperímetro la intensidad total.

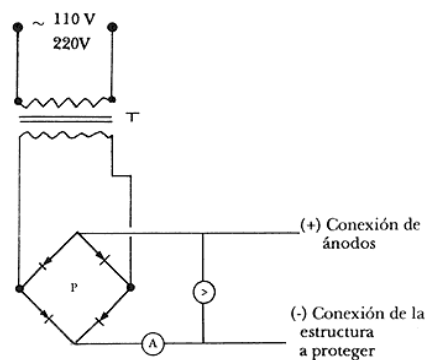


Figura 1.3 Esquema de un transformrectificador monofásico.

La tensión de salida puede ser regulada con ayuda de regletas o por medio de un “variac”, el cual permite una regulación continua desde el cero al valor máximo.

Cuando se necesitan intensidades altas de corriente es más económico utilizar rectificadores alimentados con corriente trifásica de 380V.

1.5 Mediciones. [9]

1.5.1 Medición de potenciales. [9]

Con la medición de potenciales se determina la diferencia de tensión entre una estructura metálica y el medio que la rodea mediante un electrodo de referencia, la cual permite fijar las condiciones de diseño de un sistema de protección catódica, así como para el control y mantenimiento de un sistema en operación.

Los equipos para la medición de potenciales estructura-electrolito deben ser de al menos 10 mega ohm de impedancia de entrada.

1.5.2 Potencial tubo-suelo. [9]

Es la diferencia de tensión entre una estructura metálica enterrada o sumergida y un electrodo de referencia en contacto con el electrolito. Cuando existe una diferencia de potencial en los dos extremos de un material conductor, fluye a través de éste a una corriente eléctrica. La unidad de medición que se utiliza para el potencial es el voltio.

1.5.3 Potencial natural. [9]

Es la diferencia de tensión entre una estructura metálica en su estado natural y un electrodo de referencia en contacto con un electrolito.

1.6 Resistividad del suelo. [9]

Es la resistencia eléctrica específica de un material y su unidad se expresa en ohm-cm. La resistividad del terreno depende de su estructura, de las dimensiones de las partículas que lo constituyen, de su porosidad, permeabilidad, de la humedad y de los iones presentes. Además, esta resistividad puede variar notablemente con las estaciones del año, la precipitación pluvial, y al actividad agrícola e industrial, etc.

1.6.1 Medición de resistividades. [9,15]

Se debe obtener un perfil integral de resistividades de los DDVs (derecho de vía) en periodos de 5 a 10 años, con el fin de realizarlo al mismo tiempo que los potenciales a intervalos cercanos. Las mediciones de resistividad se realizarán cada 100 metros. Se podrá utilizar cualquier método siempre y cuando tenga valores representativos entre 1.5 y 3 metros de profundidad. Tabla 1.4

0-1000 Ω -cm	Altamente corrosivos.
1001-5000 Ω -cm	Corrosivos
5001-10000 Ω -cm	Poco corrosivos
10001 Ω -cm en adelante	Muy poco corrosivos

Tabla 1.4 Clasificación de medios corrosivos en función de su resistividad

La resistividad de un suelo determinado es igual numéricamente a la resistencia que ofrece el terreno contenido en un cubo de 1 cm de arista, que se mide entre las caras opuestas del cubo (véase la figura 1.4).

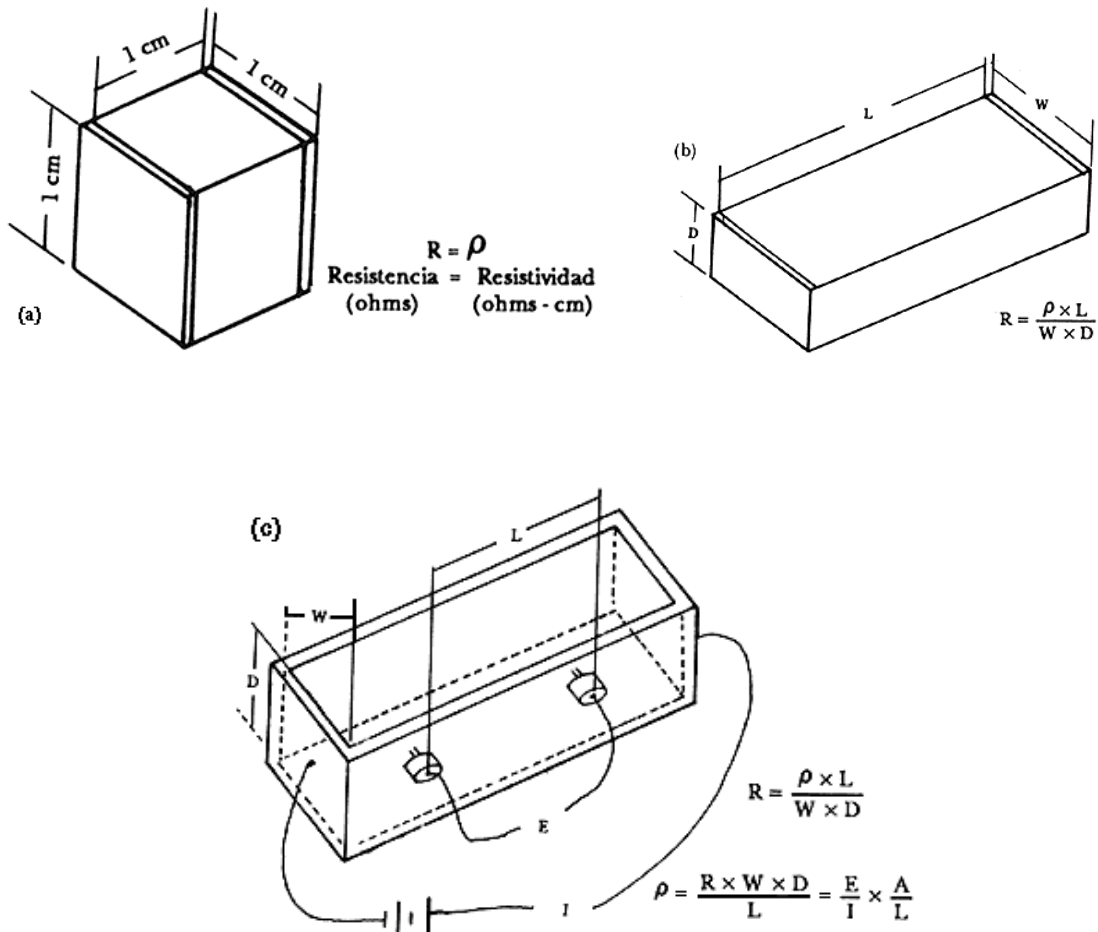


Figura 1.4. (a) La resistividad (ρ) en Ω -cm es numéricamente igual que la resistencia (R) en ohms en un cubo de un cm de arista. (b) Resistencia de un sólido rectangular. (c) Caja de suelo (Soilbox).

La resistencia de un sólido rectangular está dada por:

$$R = (\rho * L) / (W * D) \dots \text{eq (1.6)}$$

en donde **W**, **L** y **D** son las dimensiones (en cm), como se ve en la figura 1.4, y **ρ** es la resistividad (en Ω -cm) para que las unidades sean consistentes. La resistencia entre dos terminales de forma y tamaño cualquiera, en contacto con un terreno, está determinada por la relación entre el tamaño y la distancia entre las terminales y por la resistividad del suelo.

1.7 Técnicas electroquímicas. [8,10 - 12]

En este capítulo se explicarán las Técnicas de Extrapolación de Tafel o de Intersección (ET) y Resistencia a la Polarización (Rp) para el estudio de la corrosión que fueron las que se utilizaron para el desarrollo de este proyecto. Así también se anexa la técnica de Ruido electroquímico (EN) que nos servirá para la comparación de los resultados que obtuvimos en el laboratorio con pruebas de campo realizadas en el estado de Tabasco.

Las técnicas electroquímicas ofrecen una manera rápida de acelerar el proceso de corrosión a un sistema metálico. Por ejemplo, pueden ser utilizadas para incrementar o controlar el potencial de oxidación en un ambiente y revelar características específicas de un material. Las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para medir la velocidad de corrosión del material sin retirar al espécimen de su entorno o sin perturbarlo. Las técnicas electroquímicas son muy atractivas debido a que arrojan resultados casi instantáneos, aun a perturbaciones muy bajas.

Densidad de corriente de corrosión. Las velocidades de corrosión son generalmente expresadas en unidades de penetración, mm que se degrada un metal (corrosión homogénea) o una cantidad de materia perdida por unidad de tiempo. Esta última puede ser equiparada a un promedio de penetración si la densidad y el área del metal son conocidas. Las velocidades de penetración son expresadas generalmente en milímetros por año (mm/año) y (mp/año), mientras la perdida de masa por unidad de área es expresada en g/m^2d ($1g/m^2d=10mg$ de peso perdido/ d^2 /día (mdd)). Las velocidades de corrosión son calculadas a partir de la densidad de corriente mediante las leyes de Faraday. La conversión entre la velocidad de penetración del metal, CR, y la densidad de corriente de corrosión está dada por la siguiente ecuación:

$$CR= K_1 i_{corr} ((eq\ wt) / \rho) \dots eq (1.7)$$

Donde:

i_{corr} : es la densidad de corriente de corrosión.

ρ : densidad de la aleación.

eq wt: es el equivalente en peso de la aleación.

K_1 : es una constante que depende de las condiciones mostradas en la tabla 1.5.

La relación de masa perdida por unidad de área, MR, y la densidad de corriente está dada por una expresión similar:

$$MR= K_2 i_{corr} eq\ wt \dots eq (1.8)$$

De la misma manera los valores de K_2 varían según el sistema de unidades utilizado, tabla 1.5.

Velocidades de penetración	i_{corr}	Densidad ρ	K_1	K_2
mm/año	A/m^2	Kg/m^3	327.1	0.8954
mm/año	$\mu A/m^2$	g/cm^3	3.27E-03	-

Tabla 1.5

La velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de la siguiente serie de factores de conversión:

$$V_{corr} = i_{corr} (A) \times (C / 1 A-S) \times 1 / F (1eq / 96500 C) \times 1 / n (mol / \#eq) \times PM (\#g / mol) \times 1 / \rho (1cm^3 / \#g) \times 1 / A_r (1 / cm^2) = mm/año... eq (1.9)$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión en mm/año.

i_{corr} = es la corriente representada en amperes (A).

C= Coulombs.

F= Constante de Faraday= 96500 Coulombs

1/n= indica que a un mol le corresponde cierto numero de equivalentes químicos (#eq) de cada elemento.

PM= Peso molecular en gramos por mol.

ρ = Densidad.

A_r = Área en cm^2 .

En la electroquímica, al flujo de electrones generados por la reacción de oxidación, el cual es igual al flujo de electrones consumidos por la reducción, se llama corriente de intercambio, i_0 , siendo una característica de un metal en estado estacionario. Cada interface tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee la interface metal – solución para soltar y aceptar electrones. Cuando i_0 es muy grande existe una mayor facilidad para la transferencia de carga, y viceversa. Como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud, pero con sentido opuesto no habrá flujo de electrones neto.

$$I_{catódica} = I_{ánodica} = i_0... eq (1.10)$$

Cualquier desviación que haya de la condición en estado estacionario, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificara las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciendo un flujo neto de electrones. El flujo de electrones propiciará que los potenciales de cada una de las fases desvíen su valor inicial, a esto se le llama polarización

Un diagrama de Evans (Figura 1.5), Está construido por la representación de curvas de corriente potencial o $\log i$ – potencial, para los procesos anódicos y catódicos, sobre el mismo esquema, sin tener en cuenta el signo de la corriente.

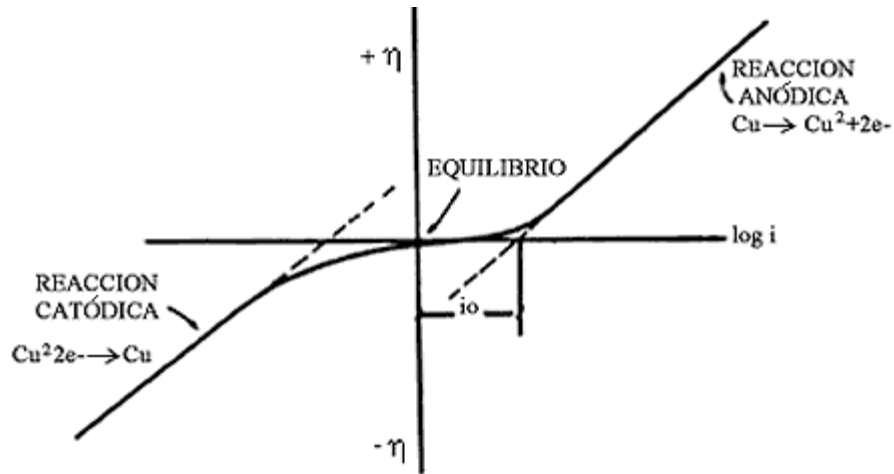


Figura 1.5 Diagrama de Evans Sistema de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

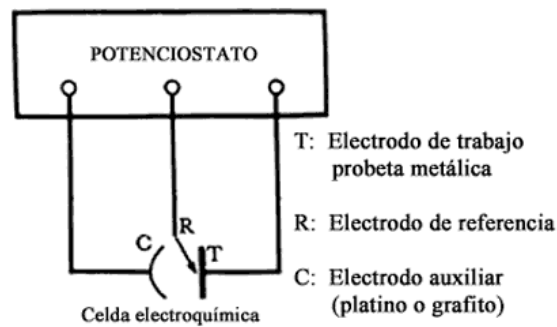


Figura 1.6 Potencióstato.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

1.7.1 Extrapolación de Tafel. [10]

En 1905, Tafel encontró que la corriente equivalente para la velocidad de reacción de un simple electrodo sobre la superficie de un metal esta dada por el potencial del metal

$$E = a + b \log i \dots \text{eq (1.11)}$$

Donde E es el potencial del electrodo (WE), i es la densidad de corriente de la reacción electroquímica, a y b son constantes. La constante b en esta ecuación esta referida a la pendiente de Tafel y se expresa usualmente en mv/ década, a representa la ordenada al origen.

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la siguiente ecuación:

$$\eta = b \log (i / i_{\text{corr}}) \dots \text{eq (1.12)}$$

$$\eta = b (\log i^+ - \log i_{\text{corr}}) \dots \text{eq (1.13)}$$

La ecuación corresponde al modelo general de una recta que a su vez se asemeja a la ecuación (1.11). La representación gráfica de η vs $\log i$ debe ser una recta de pendiente b y ordenada en el origen $b \log (i_{\text{corr}})$. Las pendientes de Tafel β_a y β_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación grafica siguiente: Figura 1.7.

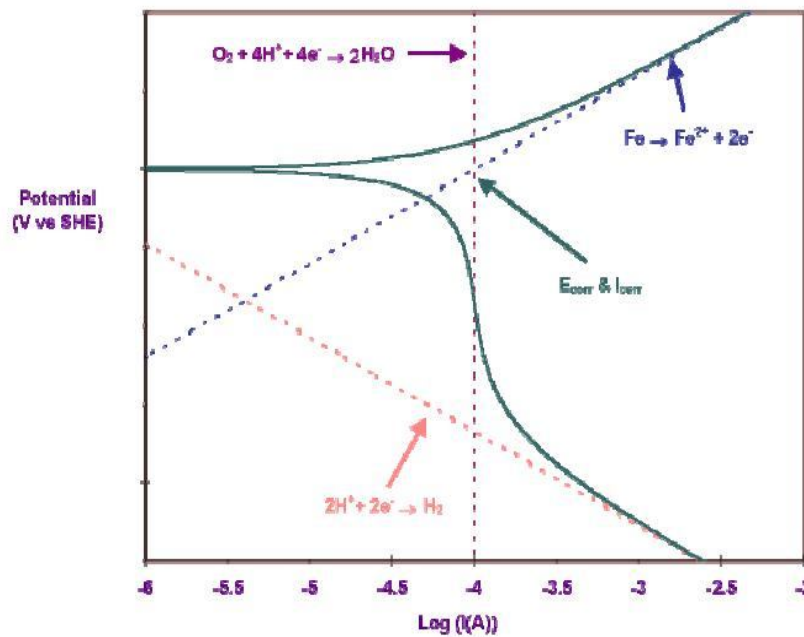


Figura 1.7 Extrapolación de Tafel

La siguiente técnica puede ser utilizada para medir la velocidad de corrosión por extrapolación de las pendientes anódica y catódica de Tafel.

Experimentalmente el electrodo de trabajo (WE) se polariza como un mínimo 300 mv en sentido catódico y anódico con respecto al potencial del circuito abierto, de ésta manera pueden ser tomados los suficientes puntos para trazar una línea recta (pendientes) tanto de la rama catódica como de la anódica, hasta que las dos líneas se interpreten. Así la corriente de corrosión (i_{corr}) puede ser extrapolada con ayuda del potencial de corrosión (E_{corr}).

La extrapolación lineal entre E y log (i) a E_{corr} corresponde a una reacción controlada por transporte de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión (i_{corr}). Una polarización mayor de alrededor de 1 V por rama electroquímica, puede dar mayor información sobre los mecanismos de activación, de pasivación, de traspasivación por el caso de la parte anódica, y de corriente limite con la evolución de hidrogeno y/o oxigeno en la rama catódica.

Se puede caracterizar la velocidad de barrido de la siguiente forma: Una velocidad de barrido de 60 mv/h generalmente es aplicada para aplicar las regiones donde se desarrolla una intensa actividad anódica, mientras que una velocidad de barrido de menor indicaría posibles regiones de actividad anódica. Un barrido rápido minimiza la formación de una capa pasiva, mientras que una velocidad de barrido cercana a cero promueve una estabilidad electroquímica en la superficie metálica, siempre y cuando el ambiente corrosivo no modifique las condiciones del metal.

1.7.2 Resistencia a la polarización (R_p). [10]

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

$$R_p = B / i_{corr} \dots \text{eq (1.14)}$$

$$i_{corr} = B (i_{net} / \Delta E) = B / R_p \dots \text{eq (1.15)}$$

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

$$B = b_a b_c / (2.303 (b_a + b_c)) \dots \text{eq (1.16)}$$

En donde b_a y b_c pertenecen a las corrientes anódicas y catódicas respectivamente, referidas a un sistema de medición de décadas (medidas en una década).

Se deben de tomar algunas consideraciones en el diseño y en el análisis de las mediciones de la Resistencia a la polarización, ya que pueden ser causantes de errores en el cálculo de la velocidad de corrosión. Las equivocaciones son debidas a: la elección de una correcta velocidad de barrido de las medidas potenciodinámicas, abandono de la resistencia de la solución (caída óhmica), y a experimento de polarización no lineal.

1.7.3 Ruido electroquímico (EN). [11-12]

El ruido electroquímico (EN) es una herramienta útil para la comprensión de varios aspectos de corrosión. Una de las características de la medición del EN es que la información que se obtiene es sin perturbar el sistema a medir. La alta sensibilidad de la técnica permite la detección de la iniciación de la corrosión localizada sobre superficies de metales pasivados.

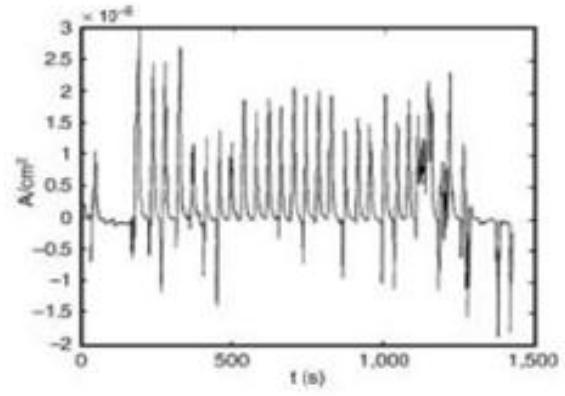
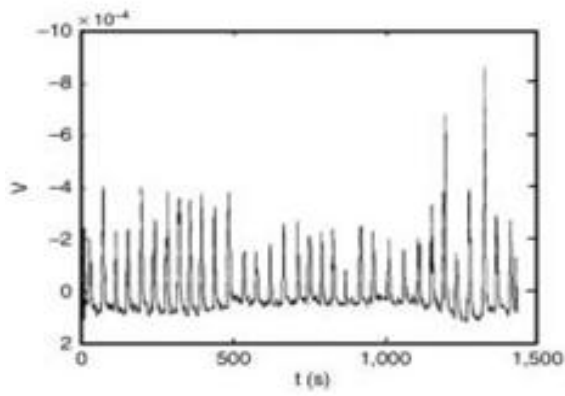
El EN consiste de una generación espontánea de fluctuaciones de la corriente y el potencial. Para la aplicación de esta técnica electroquímica es necesario tener un equipo capaz de registrar datos de potencial y/o corriente en periodos de tiempo entre 0.25 a 1.25 segundos. Los datos obtenidos durante un periodo de tiempo son llamados series de tiempo.

El EN tiene varias aplicaciones:

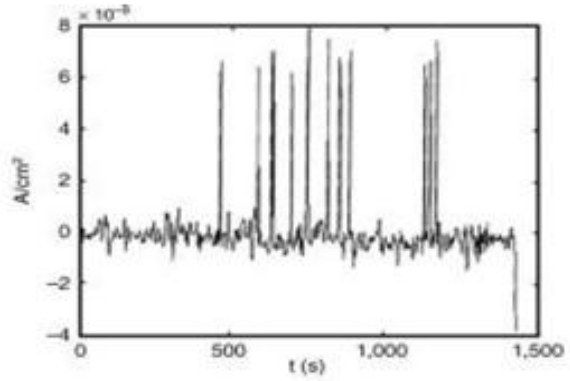
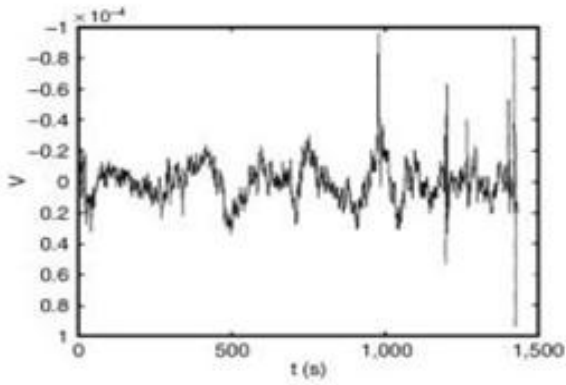
- Flujo de carga en la difusión y en las reacciones electroquímicas.
- Deterioro, destrucción y recuperación de la película de la intercara metal -solución.
- Evolución de gas durante las reacciones de corrosión.

En la recolección de información concerniente al proceso de corrosión, las mediciones de potencial y de corriente de EN son desarrolladas en sistemas de corrosión libre. Existen tres formas típicas, generadas por diferentes tipos de corrosión representadas por distintas señales de EN de potencial y de corriente.

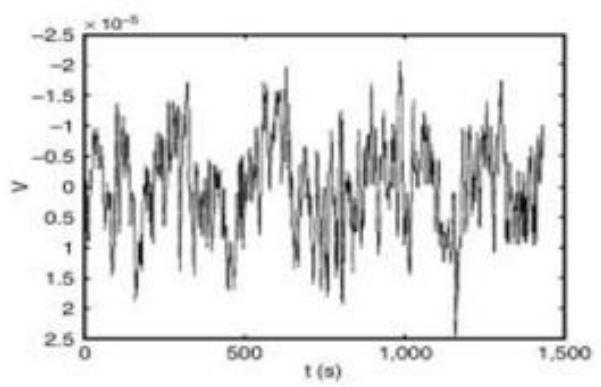
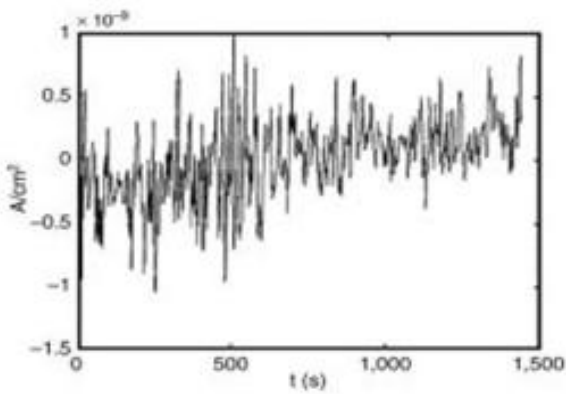
- a) Tipo 1, Figuras (1.8) a y b, El EN generado consiste en fluctuaciones de una alta amplitud con una alta velocidad de repetición. **Corrosión Localizada.**
- b) Tipo 2, Figuras (1.9) a y b, Es una combinación del tipo 1 y de pequeñas oscilaciones en la amplitud de onda. **Corrosión Mixta.**
- c) Tipo 3 Figuras (1.10) a y b, las series de tiempo son formadas de pequeñas oscilaciones. **Corrosión General o Uniforme.**



(a) Figura 1.8 Corrosión Localizada (b)



(a) Figura 1.9 Corrosión Mixta (b)



(a) Figura 1.10 Corrosión General (b)

Con el análisis de las anteriores series de tiempo, parece indicar que los mecanismos de reacción desarrollados sobre la superficie del metal tienen diferente grado de estabilidad, produciendo un ataque corrosivo con diferentes morfologías. El EN del primer tipo es asociado con la corrosión por picadura, mientras las señales del EN tipo 3 corresponden a una corrosión uniforme, equivalente a un estado de pasivación.

Cuando el rompimiento de la capa pasiva y la repasivación son el mecanismo dominante en el proceso de corrosión por picadura (tipo 1), las series de tiempo de EN presentan una oscilación con alta frecuencia y creciente amplitud. Este ruido puede manifestarse como la iniciación de picaduras. Todos estos fenómenos pueden estar asociados con la formación de películas pasivas inestables.

El tipo 2 corresponde a una corrosión mixta, representada por una transición de estado de alta a baja periodicidad, claramente mostrada en la señal de la corriente de EN.

Capítulo 2. Técnica Experimental.

De acuerdo a la necesidad de cumplir con el objetivo de esta investigación, se diseñó una celda experimental que ayudo a simular el medio en el que se encuentran inmersos los ductos que se utilizan para transportar hidrocarburos en la zona de Tabasco y que además cumple con la matriz experimental propuesta. Tabla (2.1).

Condición	10°C	25°C	50°C
Ducto Desnudo	Rp	Rp	Rp
	ET	ET	ET
	Protección	Protección	Protección
	Catódica	Catódica	Catódica

Tabla 2.1 Matriz Experimental.

Se ocuparon tres tramos de ducto que fueron nuestros electrodos de trabajo en la celda experimental, los cuales fueron expuestos a una condición de temperatura diferente cada uno. Esta exposición fue durante 20 días en los cuales se les realizaron pruebas de Resistencia a la polarización (Rp) y Extrapolación de Tafel (ET) cada 24 horas utilizando un Voltalab Potenciostato / Galvanostato. Al terminar cada prueba respecto al tiempo establecido, se cambiaba el ducto para continuar con la siguiente condición. Este cambio se debió a que las pruebas con la técnica de Extrapolación de Tafel son destructivas y el resultado de los ensayos electroquímicos se vería afectado si se utilizara el mismo electrodo de trabajo.

Se utilizó un tramo más de ducto para la protección catódica, este tramo sirvió para las tres condiciones de temperatura diferentes.

2.1. Material.

2.1.1 Material para construcción de la celda experimental.

- 1 pecera de cristal templado de 48.3cm de largo x 30.2cm de ancho x 25cm de altura.
- 1 contenedor de 20 litros para el crudo.
- 1 bomba de engranes SENTINEL de 1hp de potencia (Caudal 537 lts / hr) que hará que circule el crudo dentro del ducto.
- 4 metros de manguera de alta temperatura de ½ pulgada de diámetro.

- 3 Kg de yeso (para la realización de tapas del ducto).
- 1 llave de paso.
- Herramienta diversa para realizar ajustes o arreglar desperfectos.
- 19 litros de crudo que fue extraído del Pozo activo integral Samaria – Luna, Tabasco. Y cuyas propiedades Físicas se muestran en la tabla 2.2.

Caracterización de aceite crudo	
Propiedades físicas	Cantidades
PESO ESPECIFICO (60/60°F)	0.871
PESO ESPECIFICO (20/4°C)	0.868
GRAVEDAD API (60/60°F)	31.0
VISCOSIDAD S.S.U. (21.1°C) 69.9°F	68.0
VISCOSIDAD S.S.U. (37.8°C) 100°F	46.9
VISCOSIDAD CINEMATICA (37.8°C CTS)	6.33
VISCOSIDAD DINAMICA (37.8°C CP.)	5.41
TEMPERATURA DE INFLAMACION (°C)	-5.0
AGUA & (CENTRIFUGACION)	10.0
SEDIMENTO & (CENTRIFUGACION)	TRAZAS
AGUA POR DESTILACION	N/D
SALINIDAD (LMBS.)	2903
AZUFRE TOTAL (%PESO)	1.618
PARAFINA TOTAL (%PESO)	3.770
PUNTO DE ANILINA (°F)	160.0
FACTOR DE CARACTERIZACION	11.6
PODER CALORIFICO BRUTO	19380

Tabla 2.2 Caracterización de aceite Crudo.

2.1.2 Material para experimentación.

- 3 ductos de acero API X52 Acabado superficial Granallado, de distintas longitudes, 10 cm $\varnothing_{interior}$,11.5 cm $\varnothing_{exterior}$ y 7mm de espesor. Foto 2.1.



Foto 2.1 Ducto de acero API X-52

- 30cm de alambre de cobre que fue cortado en 3 segmentos de 10cm para después cada pedazo ser soldado a cada uno de los ductos.
- 1 electrodo de referencia de la marca JENWAY de los llamados calomelanos (saturado con KCl).
- 1 barra de chatarra de hierro de 9mm de diámetro y 21cm de longitud que nos servirá como electrodo auxiliar.
- 1 kg de Cloruro de sodio (NaCl).
- 31 litros de agua
- 2 resistencias para calentar agua.
- 2 soportes universales que sostendrán los electrodos (referencia y auxiliar).
- 3 cables Caimán – Caimán que estarán conectados del Voltalab a los electros (trabajo, referencia y auxiliar).
- Computadora de escritorio.
- Voltalab PGP 201 POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT. Foto 2.2



Foto 2.2 Voltalab PGP 201 Potentiostat / Galvanostat

- Programa VoltaMaster 4, que es el que utilizaremos para tomar las lecturas de R_p y Extrapolación de Tafel.
- 1 termómetro de mercurio para monitorear la temperatura del circuito.
- 1 Rectificador Jarco Modelo REA 25 / 25-1. Foto 2.3.



Foto 2.3 Rectificador Jarco Modelo REA 25 / 25-1

2.1.3 Desarrollo.

Preparación del ducto que consta de los siguientes pasos:

- Se elaboraron tapas de yeso para el ducto con un molde casero. Fotos 2.4 y 2.5.



Foto 2.4



Foto 2.5

- Las tapas se desbastaron para que pudieran ser adaptadas al ducto, se sellaron con silicón. Y ya puestas las tapas de yeso se conectaron las mangueras de alta temperatura que también fueron selladas con silicón. Fotos 2.6 y 2.7.



Foto 2.6

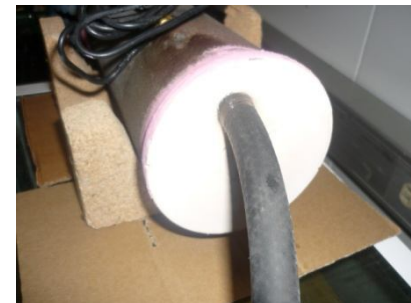


Foto 2.7

- Se soldó el alambre de cobre al ducto para tomarlo como electrodo de trabajo. Foto 2.8.
- Al ducto se le colocó un torniquete para que las tapas soporten la presión de la bomba. Foto 2.9.



Foto 2.8



Foto 2.9

Construcción de la celda experimental:

- Se conectó el contenedor del crudo a la bomba de engranes. Foto 2.10.



Foto 2.10 Conexión contenedor de crudo a bomba de engranes.

- Se conectó la bomba de engranes a una de las mangueras que está a un extremo del ducto, que se encuentra colocado dentro de la pecera, la manguera que se encuentra en el otro extremo se coloca en el contenedor de crudo para que recircule el crudo y así cerrar el circuito para la recirculación del crudo. Foto 2.11.



Foto 2.11 Conexión de todo el sistema

2.1.4 Celda electroquímica

- ❖ Se preparo una solución de 31 litros de agua con 1 kg de cloruro de sodio (NaCl) para lograr una concentración de 0.55 M. Esto se hizo con la finalidad de que el sistema tuviera una resistividad muy baja.

Peso molecular del NaCl:

$$\text{Na} = 23 \text{ M}$$

$$\text{Cl} = 35 \text{ M}$$

$$\text{Na} + \text{Cl} = 23\text{M} + 35\text{M} = 58 \text{ M}$$

Aplicando la formula

$$M = n / v = m / Pm * V$$

$$M = 1000\text{g} / (58 \text{ g} / \text{mol} * 31 \text{ lts}) = 0.55 \text{ g} / \text{mol}$$

- ❖ La celda electroquímica esta constituida por el electrodo de trabajo (ducto), el electrodo de referencia (Calomel), el electrodo auxiliar (chatarra de hierro) y estos últimos están sumergidos dentro de la pecera que contiene la solución de NaCl que hace la función de electrolito.
- ❖ Se conecto la celda electroquímica por medio de los cables caimán – caimán al Voltalab y al programa VoltaMaster 4 para realizar las lecturas.

- ❖ Para tomar las medidas de de 50 grados a la pecera se le colocaron dos resistencias que calentaron la solución hasta llegar a la temperatura deseada y para las lecturas de 10 grados se llenaron botellas de la misma solución que esta en la pecera y se congelaron para así poder bajar la temperatura de la celda hasta los 10°.

2.1.5 Realización de pruebas

- ✓ Para la realización de la pruebas se tomaron en cuenta las siguientes observaciones:
 - Hacer las conexiones necesarias.
 - Revisar que las conexiones estén secas.
 - No hacer uso del celular.
 - Con ayuda de la bomba de engranes mantener un flujo constante dentro del ducto durante 30 minutos.
 - Después de que el flujo se mantuviera por media hora, mantener la bomba apagada durante la realización de la pruebas.
 - En el caso de la pruebas de 50°, después de calentar el agua con las resistencias, desconectarlas y sacarlas del agua.

- ✓ Para las pruebas cambiaron las propiedades de cada uno de los ductos a trabajar: Tabla 2.3.

	Área (cm ²)	Peso molecular (g/mol)	No de Valencias	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de Exposición (°C)
Ducto 1	1137.5	55.847	2	7.97	25
Ducto 2	923.62	55.847	2	7.97	50
Ducto 3	933.83	55.847	2	7.97	10

Tabla 2.3 Propiedades de los ductos utilizados.

- ✓ El primer experimento que se realizo fue el Ducto sumergido a temperatura ambiente, Este ensayo se efectuó durante 20 días en los cuales se tomaban las lecturas de Rp Y ET cada 24 horas se continuó con la prueba de 50°C y por ultimo la de 10°C, estos dos últimos experimentos también se desarrollaron durante 20 días.
- ✓ Simultáneamente al inicio de cada cambio de temperatura se hicieron la pruebas de resistividad del medio en el que están sumergidos los ductos.
- ✓ El procedimiento comienza con la técnica de Rp, ya que esta es no destructiva y no perturba mucho el sistema. Este ensayo se realizo utilizando el programa VoltaMaster 4.

- ✓ Por último se efectuó la técnica de Extrapolación de Tafel (ET).

Nota: Cabe mencionar que para las tres ductos, Los parámetros de la prueba de Rp y ET fueron los mismos, lo único que cambio en los datos fue el área.

- ✓ El último paso fue aplicar la protección catódica por corriente directa con el rectificador a los ductos expuestos a las diferentes temperaturas. Este último se desarrollo después de finalizar los 20 días de cada prueba y de establecer los parámetros para aplicar la protección catódica con los resultados obtenidos con la técnica electroquímicas. Foto 2.12.



Foto 2.12 Aplicación de Protección Catódica por corriente Impresa a los electrodos de trabajo.

Capítulo 3. Análisis de resultados.

De acuerdo al objetivo tanto general como particular de este proyecto se lograron Identificar y analizar distintas respuestas obtenidas por dos técnicas electroquímicas (Rp y ET) en la corrosión de un ducto (no recubierto), expuesto a resistividades diferentes en función de la temperatura a nivel laboratorio y nivel de campo.

3.1 Análisis estructural del Acero.

3.1.1 Composición Química.

Al iniciar este proyecto se indicó que el acero del ducto era un API X-52 ya que este es uno de los aceros más utilizados para la construcción de tuberías por la industria del petróleo, como el caso de Petróleos Mexicanos, para el transporte de hidrocarburos. Sin embargo, al realizar el estudio de -composición química por medio de espectroscopia de emisión de chispa al ducto testigo (figura 3.1) se constató que el acero que fue proporcionado es un **API 5L X-56** [18] y no un **API X-52** [19], aunque de igual forma cumple con los requerimientos establecidos por Pemex en su documento normativo CID-NOR-N-SI-0001.

Estructura de un ducto testigo							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%	%	%
0.2556	0.0937	0.597	0.0265	0.0090	0.0309	0.0321	0.0235
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
%	%	%	%	%	%	%	%
0.0086	0.0084	0.0323	0.0000	0.0021	0.0000	0.0051	98.9

Figura 3.1 Composición química de un ducto sin exponer a experimentación

Estructura Ducto expuesto a 10°C							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%	%	%
0.2589	0.3528	0.868	0.0156	0.0049	0.0410	0.0402	0.0474
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
%	%	%	%	%	%	%	%
0.0164	0.0081	0.1890	0.0000	0.0036	0.0000	0.0050	98.1

Figura 3.2 Composición química del ducto expuesto a temperatura de 10°C

Estructura Ducto expuesto a 25°C							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%	%	%
0.2876	0.1193	0.614	0.0265	0.0091	0.0305	0.0327	0.0253
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
%	%	%	%	%	%	%	%
0.0075	0.0101	0.0346	0.0000	0.0021	0.0004	0.0052	98.8

Figura 3.3 Composición química del ducto expuesto a temperatura de 25°C

Estructura Ducto expuesto a 50°C							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%	%	%
0.2605	0.3088	0.903	0.0193	0.0067	0.0693	0.0744	0.0590
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
%	%	%	%	%	%	%	%
0.0193	0.0081	0.1374	0.0003	0.0034	0.0014	0.0054	98.1

Figura 3.4 Composición química del ducto expuesto a temperatura de 50°C

Estructura API 5L X-56			
Mn	P	S	C
%	%	%	%
1.35	0.04	0.050	0.26

Figura 3.5 Composición química del acero API 5L X-56 [18]

Las figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran las composiciones de los ductos expuestos a 10°C, 25°C y 50°C respectivamente. Con este tipo de análisis se corrobora que los ductos utilizados en la experimentación pertenecen al mismo tipo de acero. Con esta información los resultados electroquímicos son comparables al tratarse del mismo sustrato.

3.1.2 Análisis Microestructural.

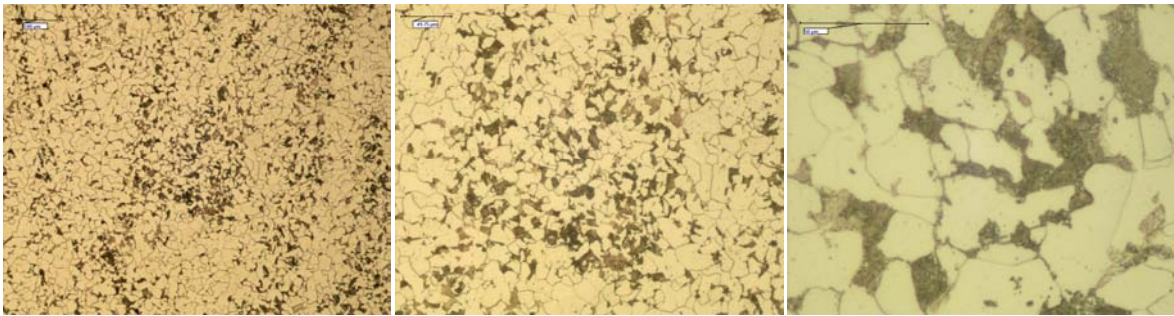


Figura 3.6 Microestructura 100X, 200X y 1000X Ducto testigo.

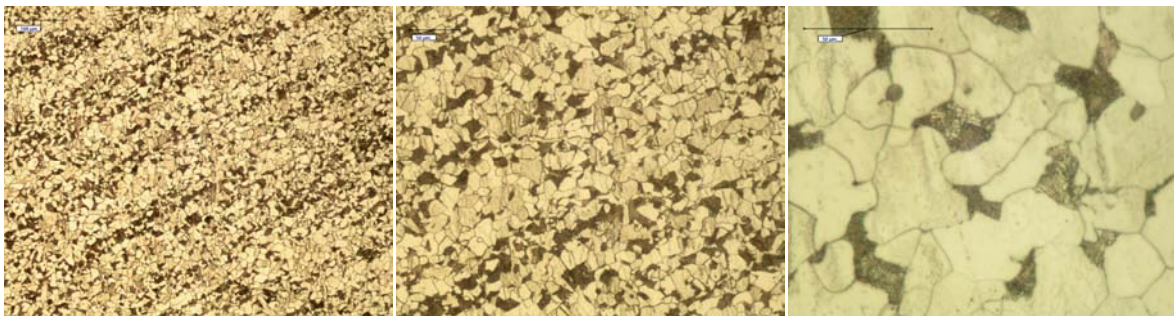


Figura 3.7 Microestructura 100X, 200X y 1000X Ducto expuesto a 10°C.

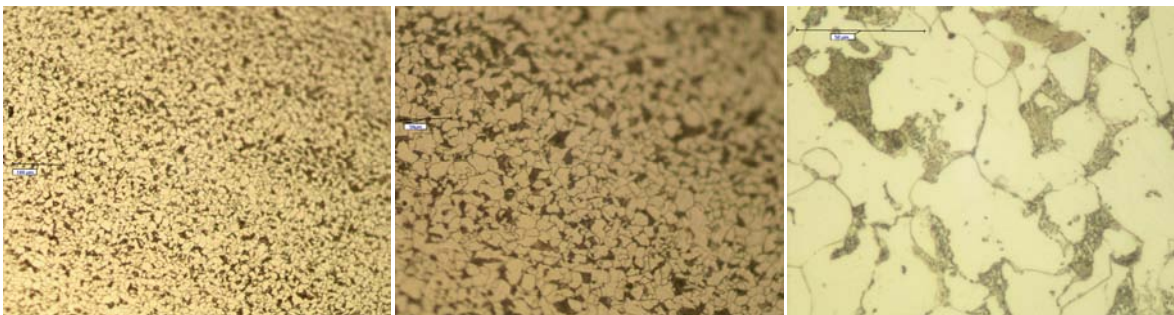


Figura 3.8 Microestructura 100X, 200X y 1000X Ducto expuesto a 25°C.

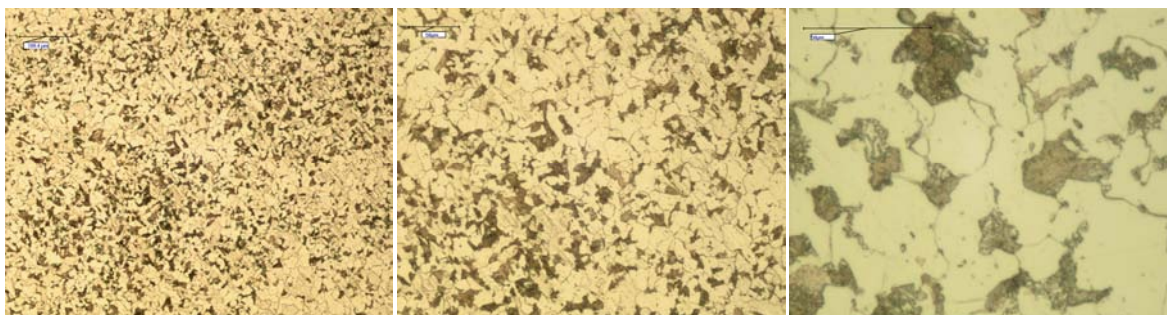


Figura 3.9 Microestructura 100X, 200X y 1000X Ducto expuesto a 50°C.

De la figura 3.6 a la 3.9 se muestran las metalografías obtenidas con microscopía óptica a una ampliación de 100X, 200X y 1000X, respectivamente, en las cuales se observan las distintas fases del ducto que se utilizó como testigo (figura 3.6) así como las de los ductos que estuvieron sometidos a pruebas electroquímicas. Estas microestructuras revelan una matriz sólida y una morfología bifásica: una zona de granos de ferrita proeutectoide en color claro y una zona de perlita en color oscuro.

Después de comparar las microestructuras de los ductos expuestos a las distintas temperaturas al cabo de 20 días de experimentación sujetas a alta polarización, se puede observar que no hubo cambios en éstas ya que la microestructura guarda la misma relación en tamaño y forma. Para el caso de las fotos de la figura 3.7, se observa el efecto de la extrusión-laminación ya que la dirección de deformado mecánico se aprecia claramente a 100X y 200X; este efecto se ve reflejado en los granos alargados-curvos que se observan a 1000X. Así mismo, en estas micrografías se aprecia que los mismos granos no presentan la misma relación de geometría entre ellos.

Por todo lo anterior se puede resumir que el acero utilizado puede caracterizarse basándose tanto en composición como en microestructura y en los ensayos electroquímicos como un acero microaleado hipoeutectoide con altas resistencias a altas temperaturas y condiciones de polarización en corrosión, lo que es consistente con lo reportado en la literatura [23].

3.2 Resultados de resistividad del medio.

Como se indicó en el capítulo 2.1.4 se preparó una solución con una concentración de 0.55 M. Esto se hizo con el objetivo de tener una disolución muy agresiva que simulara las condiciones marinas estándares y así lograr incrementar las reacciones de transferencia de carga. Las pruebas para medir la resistividad del medio se hicieron con ayuda de un Soilbox (Fig.3.10) junto con un resistometro marca MC Miller análogo. Los resultados de las resistividades de acuerdo a la temperatura se muestran en la Tabla 3.1.



Figura 3.10 Medición de resistividades

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

Tabla 3.1 Resistividades del medio de acuerdo a la temperatura

Como se puede observar en la tabla anterior, la resistividad del medio disminuyó a medida que se incrementó la temperatura, pero ya que este factor no ejerce una diferencia tan marcada entre una temperatura y otra, este comportamiento indica que el cambio de resistividad es pequeño, y de acuerdo a la literatura y con respecto a la tabla 1.4 todas las resistividades que se obtuvieron se clasifican como altamente corrosivas [9,15]. Este nivel de corrosión (tabla 3.1) se debió más a la alta concentración molar de la disolución donde estuvieron inmersos los ductos que al aumento mismo de la temperatura. Debido a que la resistividad iónica es el inverso de la conductividad [16,17], ésta aumenta o disminuye con la temperatura debido principalmente al cambio de la viscosidad del medio.

3.3 Análisis de los resultados con Resistencia a la polarización.

Como se mencionó anteriormente la primera prueba que se realizó fue la de Resistencia a la polarización por lo cual serán estos resultados los primeros en analizarse.

Los datos de Rp que se obtuvieron al realizar las pruebas se muestran en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4.

Estos datos se obtuvieron directamente del programa VoltaMaster 4 después de finalizar la misma.

Las velocidades de corrosión se calcularon con las siguientes formulas:

$$i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) = \frac{\beta_a(\text{mV}) \cdot \beta_c(\text{mV})}{2.3(\beta_a(\text{mV}) + \beta_c(\text{mV})) \cdot R_p(\text{ohm} \cdot \text{cm}^2)}$$

$$V_{\text{corr}}\left(\frac{\text{mm}}{\text{año}}\right) = \frac{10(\text{mm/cm}) \cdot i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) \cdot \text{peso molecular (gr)} \cdot [365(\text{dia/año}) \cdot 24(\text{hrs/dia}) \cdot 3600(\text{seg/hrs})]}{\text{valencia(No unidades)} \cdot \text{Densidad}(\text{gr/cm}^3) \cdot 96500(\text{C})}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Coulombs}$$

Las β_a y β_c se tomaron de las pendientes tanto del ramal catódico como del anódico de las graficas obtenidas con la técnica de Extrapolación de Tafel.

A manera de ejemplo se muestra el cálculo de la velocidad de corrosión para el ducto expuesto a 10°C a un tiempo de 288 hrs.

$$i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) = \frac{0.509(\text{mV}) \cdot 0.209(\text{mV})}{2.3(0.509(\text{mV}) + 0.209(\text{mV})) \cdot 2875.4(\text{ohm} \cdot \text{cm}^2)} = 2.24034e^{-5} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$V_{\text{corr}}\left(\frac{\text{mm}}{\text{año}}\right) = \frac{10\left(\frac{\text{mm}}{\text{cm}}\right) \cdot 2.24034e^{-5}\left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right) \cdot 55.847(\text{gr}) \cdot \left[365\left(\frac{\text{dia}}{\text{año}}\right) \cdot 24\left(\frac{\text{hrs}}{\text{dia}}\right) \cdot 3600\left(\frac{\text{seg}}{\text{hrs}}\right)\right]}{2(\text{eq}) \cdot 7.97(\text{gr/cm}^3) \cdot 96500(\text{C})} = 0.256483 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

Velocidad de Corrosión calculada por la técnica de Rp, Ducto expuesto a 10°C			
Horas	RP (ohm x cm²)	i_{corr} (A/cm²)	V corr Rp (mm/año)
0	2016.45	1.28939E-05	0.147615573
24	1755.7	1.48089E-05	0.169538886
48	1475.3	1.76235E-05	0.201761962
72	1978.4	1.31419E-05	0.150454621
96	2105.1	1.23513E-05	0.141399184
120	1874.3	1.38718E-05	0.158810982
144	703.4	1.59911E-05	0.183073635
168	1377.5	1.88748E-05	0.216086695
192	1738.9	1.4952E-05	0.171176849
216	1858.5	1.39898E-05	0.16016111
240	1975.3	1.31626E-05	0.150690742
264	2171.6	1.19727E-05	0.137069176
288	2875.4	2.24034E-05	0.256483722
312	1341.6	1.93798E-05	0.221868979
336	1798.7	1.44549E-05	0.165485864
360	1505.3	1.72723E-05	0.197740931
384	1579.32	1.64628E-05	0.188473155
408	1970.4	1.31953E-05	0.151065481
432	1451.1	1.79174E-05	0.205126747
456	1505.7	1.72677E-05	0.197688399
480	1232.7	2.10919E-05	0.241469476

Tabla 3.2 Tabla de datos obtenidos con Rp, ducto expuesto a 10°C

Velocidad de Corrosión calculada por la técnica de Rp, Ducto expuesto a 25°C			
Horas	RP (ohm x cm²)	i_{corr} (A/cm²)	V corr Rp (mm/año)
0	459.8	5.65463E-05	0.647367166
24	611.6	4.25114E-05	0.486689704
48	632.5	4.11067E-05	0.470607783
72	735	3.53741E-05	0.404978807
96	838.4	3.10115E-05	0.355032708
120	824.1	3.15496E-05	0.361193329
168	941.3	2.76214E-05	0.316221633
192	963.9	2.69738E-05	0.308807369
216	1078.3	2.4112E-05	0.276045092
240	1185.9	2.19243E-05	0.250998754
264	1301	1.99846E-05	0.228792792
288	1009.5	2.57553E-05	0.294858269
336	1168.1	2.22584E-05	0.254823579
360	1168.7	2.22469E-05	0.254692755
384	1090.8	2.38357E-05	0.272881759
408	945.1	2.75103E-05	0.314950188
504	1080.6	2.40607E-05	0.275457545
528	1047.9	2.48115E-05	0.284053271

Tabla 3.3. Tabla de datos obtenidos con Rp, ducto expuesto a 25°C

Velocidad de Corrosión calculada por la técnica de Rp, Ducto expuesto a 50°C			
Horas	RP (ohm x cm ²)	i _{corr} (A/cm ²)	V corr Rp (mm/año)
0	264.5	9.82987E-05	1.125366438
24	228.9	0.000113587	1.300390663
48	325.6	7.98526E-05	0.914187416
72	269.8	9.63677E-05	1.103259536
96	332.5	7.81955E-05	0.895216309
120	698.5	3.72226E-05	0.426140906
144	303.6	8.5639E-05	0.980432881
168	258.8	0.000100464	1.150152329
192	165.9	0.000156721	1.794209902
216	658.2	3.95017E-05	0.452232487
288	233.4	0.000111397	1.275318864
312	432.9	6.00601E-05	0.687593954
336	323.6	8.03461E-05	0.919837524
456	411.5	6.31835E-05	0.723352182

Tabla 3.4. Tabla de datos obtenidos con Rp, ducto expuesto a 50°C

Con los resultados que se obtuvieron de las velocidades de corrosión de cada una de las temperaturas y sacando un promedio para cada una de ellas, (tabla 3.5), se observa que el ducto expuesto a 10°C se corroe casi 0.2 mm en un año, mientras que a 25°C el ducto presenta una velocidad de corrosión promedio de 0.3 mm al año y a 50°C de casi 1 mm al año.

Temperatura °C	Promedio V corr (mm / año)
10°	0.185732212
25°	0.336580695
50°	0.981977957

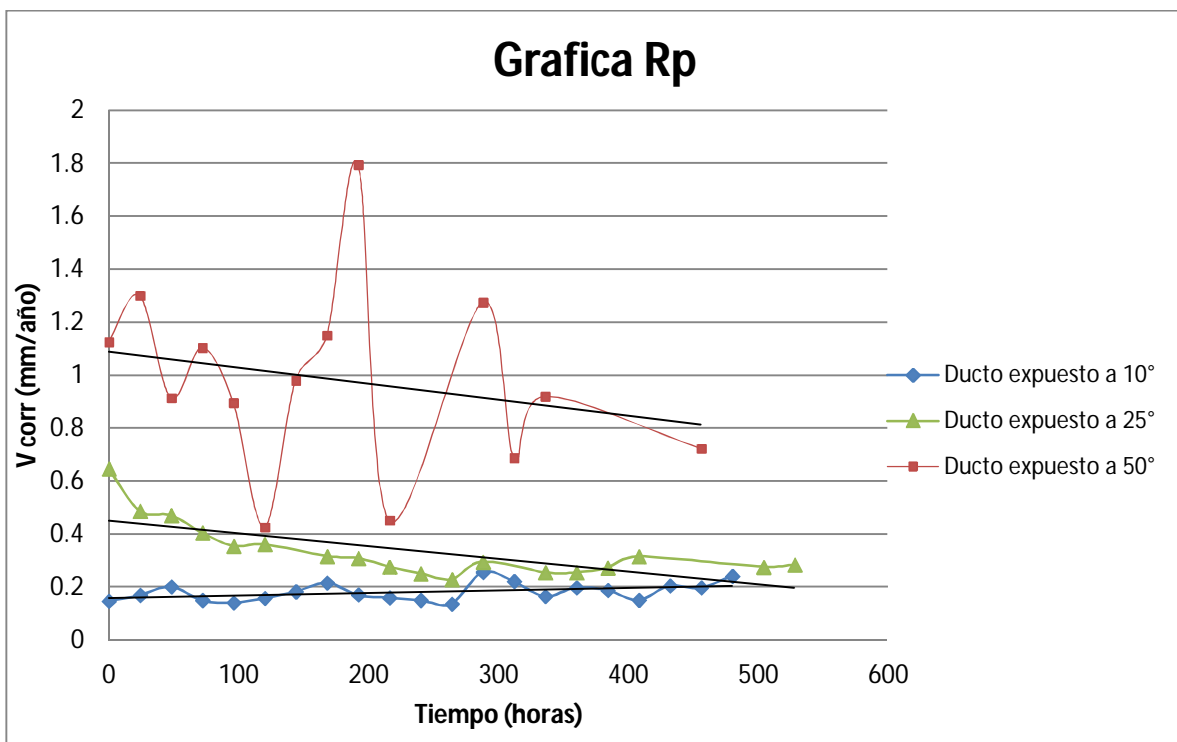
Tabla 3.5 Promedios de las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de Resistencia a la polarización

El fenómeno anterior se puede observar mejor en la grafica 3.1, en la que se puede ver como a mayor temperatura es mayor también la oxidación del metal, y con esto se verifica lo planteado en la hipótesis.

La velocidad de corrosión aumenta con la temperatura gracias al factor cinético de la agitación térmica que señala que a mayor temperatura mayor velocidad de reacción. Esta velocidad ayuda a que se incremente la transferencia de carga tal y como lo describe la ecuación de Arrhenius [16,17].

$$k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

Donde k es la velocidad de reacción, A se le denomina factor de frecuencia o factor pre-exponencial, Q es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura. Por lo anterior, al incrementar la temperatura de reacción la velocidad de transferencia de carga aumenta y con ello la velocidad de corrosión.



Grafica 3.1 Vcorr vs Tiempo de las tres condiciones (técnica de Rp)

La gráfica 3.1 muestra que a temperaturas altas, conforme va transcurriendo el tiempo, la velocidad de corrosión tiende a disminuir, mientras que a temperaturas bajas la velocidad de corrosión suele ser constante con una ligera tendencia a subir. Esto se debe al tipo de producto de corrosión que se genera, ya que a altas temperaturas el ducto genera una capa de óxido homogénea que parece proteger parcialmente el tubo haciendo que la velocidad de corrosión disminuya en función del tiempo (figura 3.11). Sin embargo, a temperaturas bajas el tipo de corrosión al ser menor sugiere que los productos de corrosión no interfieren en la protección del acero ya que no ralentizan la velocidad de corrosión en el transcurso de los 20 días de experimentación. Los óxidos de hierro desarrollados en el acero no cubrieron toda la superficie metálica mostrando con ello un tipo de corrosión más localizada (figura 3.12).



Foto 3.11 Corrosión a altas temperaturas

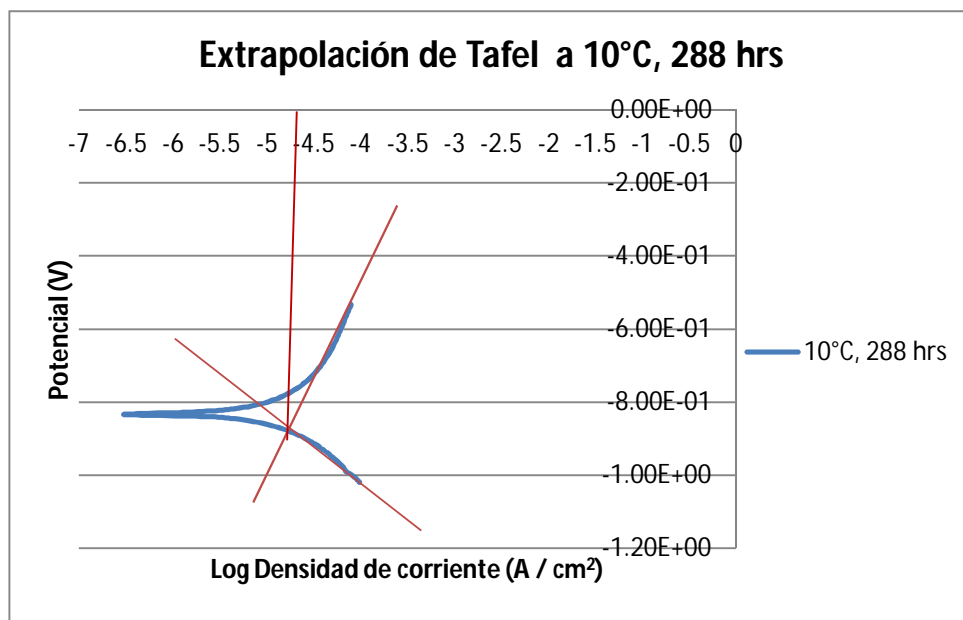


Foto 3.12 Corrosión a bajas temperaturas

3.4 Análisis de los resultados con Extrapolación de Tafel.

La segunda técnica electroquímica que se realizó fue la de Extrapolación de Tafel siguiendo las consideraciones teóricas revisadas en la literatura [10].

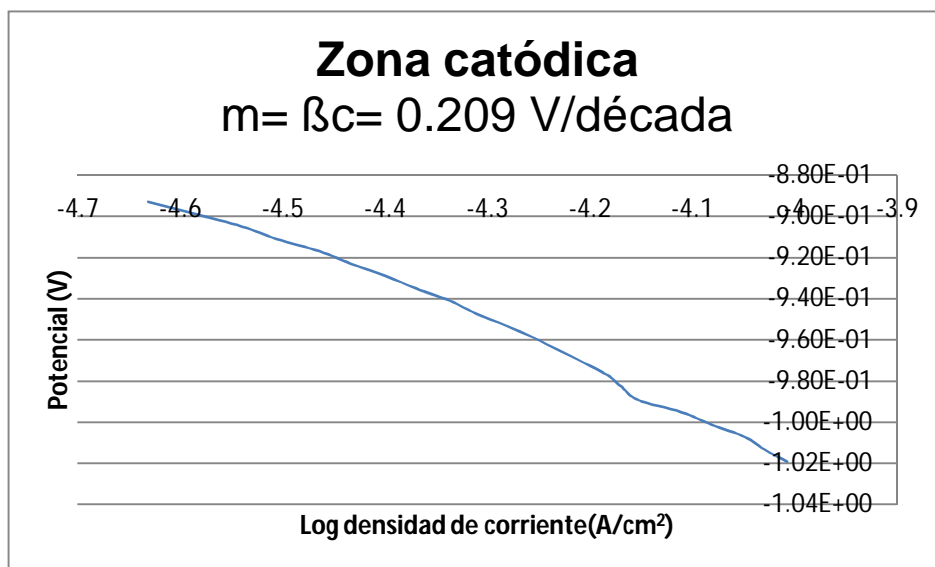
De acuerdo a los parámetros establecidos por la tabla 2.3, experimentalmente los electrodos de trabajo se polarizaron alrededor de 300 mV en sentido catódico y 300 mV en sentido anódico con respecto al potencial del circuito abierto (Calomel). De esta manera se obtuvieron los suficientes puntos para poder realizar la extrapolación de Tafel, que consistió en trazar una línea recta (pendientes) tanto de la rama catódica como de la anódica hasta que las dos líneas se interceptaran para leer la respectiva corriente de corrosión en el eje X. A continuación se muestra un ejemplo del ducto desnudo a 10°C con 288 hrs de exposición para demostrar cómo se realizó el procedimiento (gráfica 3.2).



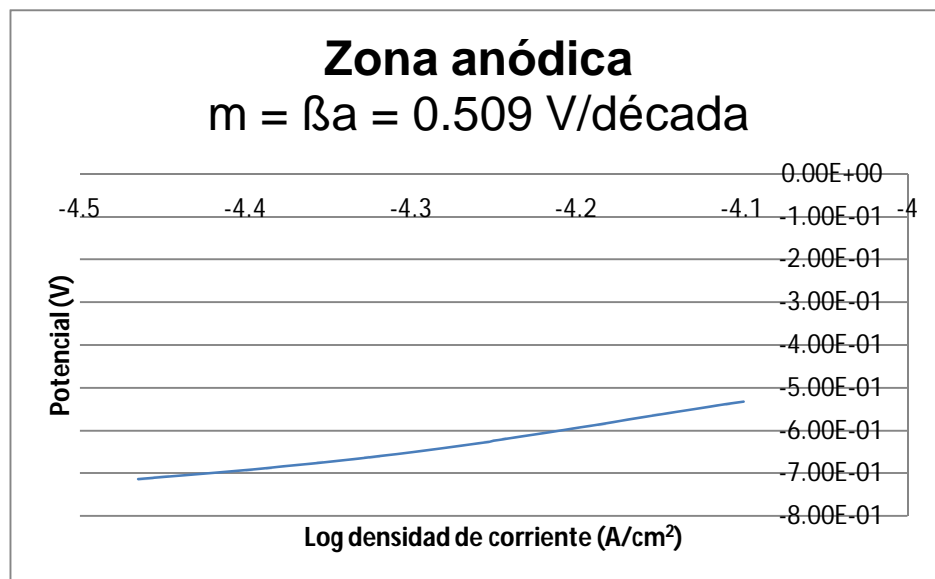
Grafica 3.2 Curva de extrapolación de Tafel de ducto a 10°C, 288 horas.

También se obtuvieron las pendientes de los puntos que se tomaron al trazar las rectas en la rama anódica y catódica para que estas fueran utilizadas como β_a y β_c en la fórmula para sacar la i_{corr} de la ecuación de Stern-Geary en la técnica de R_p .

Las gráficas 3.3 y 3.4 muestran las ramas de las zonas catódicas y anódicas respectivamente de las curvas de Tafel del mismo ducto expuesto a 10°C con 288 hrs de exposición; así mismo, también se muestran las pendientes de dichas graficas.



Gráfica 3.3 Zona Catódica de curva de Tafel de ducto a 10°C, 288 horas



Gráfica 3.4 Zona anódica de curva de Tafel de ducto a 10°C, 288 horas

Graficando todos los resultados obtenidos de cada ducto también se obtuvieron las velocidades de corrosión utilizando las siguientes formulas:

$$i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) = \frac{10^{-I}}{\text{Area del ducto (cm}^2)}$$

Donde **I**, es el punto del log de densidad de corriente que dio al interceptar el ramal catódico con el anódico.

$$V_{\text{corr}} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{10(\text{mm/cm}) \cdot i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) \cdot \text{peso molecular (gr)} \cdot [365(\text{día/año}) \cdot 24(\text{hrs/día}) \cdot 3600(\text{seg/hrs})]}{\text{valencia(No unidades)} \cdot \text{Densidad}(\text{gr/cm}^3) \cdot 96500(\text{C})}$$

También con el dato de **I** obtenido del ducto expuesto a 10°C y 288 hrs se muestra a continuación cómo fue obtenida la velocidad de corrosión e indicar el procedimiento de cálculo de todas las velocidades de corrosión de los electrodos de trabajo.

$$i_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2) = \frac{10^{-4.6}}{933.83 \text{ cm}^2} = 2.68e^{-8} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

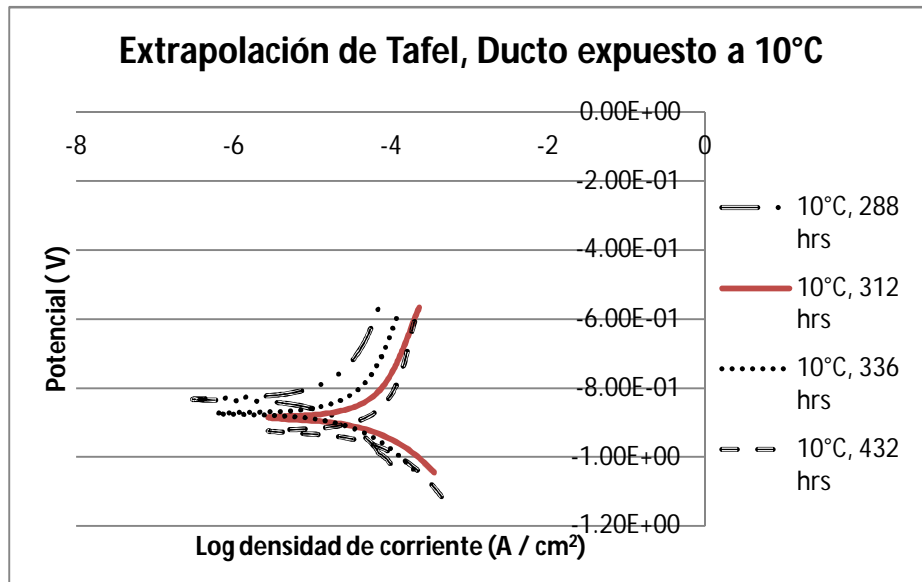
$$V_{\text{corr}} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{10 \left(\frac{\text{mm}}{\text{cm}} \right) \cdot 2.68e^{-8} \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right) \cdot 55.847 \text{ (gr)} \cdot [365 \left(\frac{\text{día}}{\text{año}} \right) \cdot 24 \left(\frac{\text{hrs}}{\text{día}} \right) \cdot 3600 \left(\frac{\text{seg}}{\text{hrs}} \right)]}{2(\text{eq}) \cdot 7.97(\text{gr/cm}^3) \cdot 96500(\text{C})} = 0.00030685 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

Los datos del electrodo de trabajo de cada una de las condiciones se muestran en las tablas 3.6, 3.7 y 3.8.

V corr ET, Ducto expuesto a 10°C			
Horas	I	i corr ET	V corr ET (mm/año)
0	4.2	6.75E-08	0.000772849
24	4.5	3.38E-08	0.000386997
48	4.5	3.38E-08	0.000386997
72	4.8	1.69E-08	0.000193498
96	4.8	1.69E-08	0.000193498
120	4.2	6.75E-08	0.000772849
144	4.1	8.50E-08	0.000973217
168	4.6	2.68E-08	0.00030685
192	4.8	1.69E-08	0.000193498
216	4.5	3.38E-08	0.000386997
240	4.3	5.36E-08	0.000613699
264	4.6	2.68E-08	0.00030685
288	4.6	2.68E-08	0.00030685
312	4.4	4.26E-08	0.000487754
336	4.5	3.38E-08	0.000386997
360	4.2	6.75E-08	0.000772849
384	4.3	5.36E-08	0.000613699
408	4.5	3.38E-08	0.000386997
432	4.1	8.50E-08	0.000973217
456	4.2	6.75E-08	0.000772849
480	4.2	6.75E-08	0.000772849

Tabla 3.6 Tabla de del ducto expuesto a 10°C

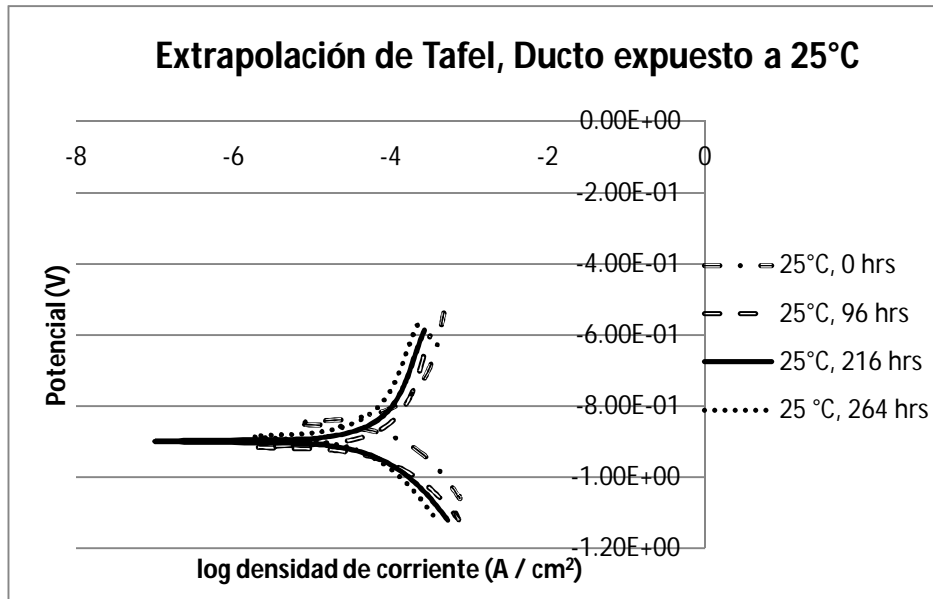
A continuación se muestra en la grafica 3.5 y 3.6 las extrapolaciones de Tafel de las horas de trabajo donde se puede apreciar que a diferentes tiempos de exposición, las extrapolaciones fueron diferentes, ya que el potencial de corrosión varió todo el tiempo. Este comportamiento seguramente es atribuido a la perturbación realizada en el ducto, es decir, el sobrepotencial aplicado pudo afectar la naturaleza electroquímica del acero, por lo que al término de la experimentación del día en cuestión, el material sufrió un desplazamiento respecto al del día anterior; por ello, los cambios de potencial de corrosión (OCP) reflejaron la situación real del acero. Sin embargo, sólo en la grafica 3.7 el comportamiento de las curvas casi en todas las horas de exposición fue muy similar tanto en el potencial como en la densidad de corriente obtenida, con lo que se evidencia que el sistema a mayores temperaturas (50°C) resulta electroquímicamente más activo originando una transferencia de carga similar a lo largo de los 20 días de exposición pese a la polarización aplicada.



Grafica 3.5. Comparación de graficas a diferentes tiempos de exposición del ducto expuesto a 10°C

Velocidad de corrosión, Ducto expuesto a 25°C			
Horas	I	i corr ET	V corr ET (mm/año)
0	3.8	1.39E-07	0.001591496
24	3.9	1.10E-07	0.001259457
48	3.9	1.10E-07	0.001259457
72	3.9	1.10E-07	0.001259457
96	4.0	8.79E-08	0.001006421
120	4.0	8.79E-08	0.001006421
168	4.1	6.98E-08	0.000799183
192	4.0	8.79E-08	0.001006421
216	4.2	5.54E-08	0.000634309
240	4.2	5.54E-08	0.000634309
264	4.3	4.40E-08	0.000503783
288	4.0	8.79E-08	0.001006421
336	4.1	6.98E-08	0.000799183
360	4.3	4.40E-08	0.000503783
384	4.2	5.54E-08	0.000634309
408	4.1	6.98E-08	0.000799183
504	4.2	5.54E-08	0.000634309
528	4.2	5.54E-08	0.000634309

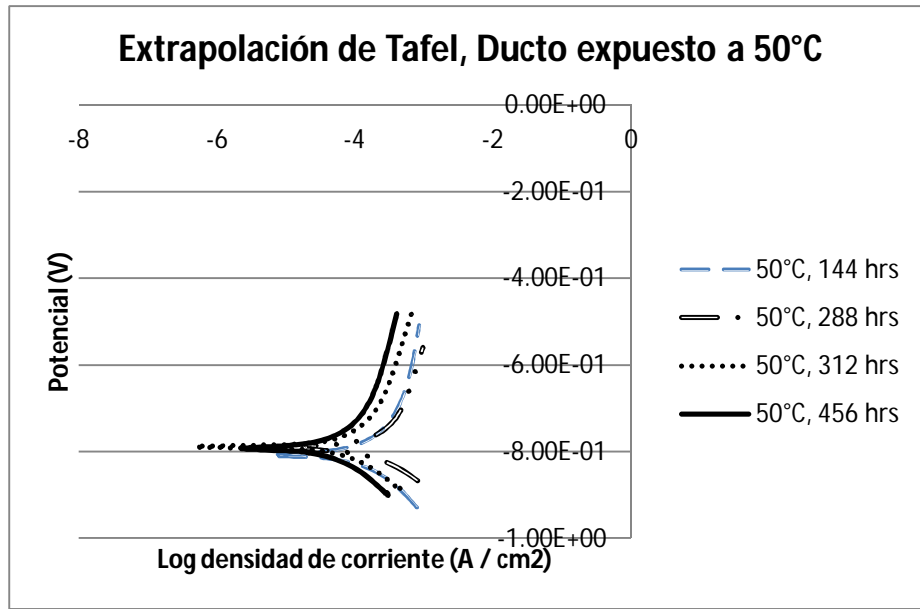
Tabla 3.7 Tabla de datos obtenidos con ET, ducto expuesto a 25°C



Gráfica 3.6. Comparación de graficas a diferentes tiempos de exposición del ducto expuesto a 25°C

V corr ET, Ducto expuesto a 50°C			
Horas	l	i corr ET	V corr ET (mm/año)
0	3.6	2.71E-07	0.003102845
24	3.6	2.71E-07	0.003102845
48	3.5	3.42E-07	0.003915768
72	3.6	2.71E-07	0.003102845
96	3.5	3.42E-07	0.003915768
120	3.5	3.42E-07	0.003915768
144	3.6	2.71E-07	0.003102845
168	3.6	2.71E-07	0.003102845
192	3.5	3.42E-07	0.003915768
216	3.6	2.71E-07	0.003102845
288	3.5	3.42E-07	0.003915768
312	3.9	1.36E-07	0.001557147
336	3.9	1.36E-07	0.001557147
456	4.1	8.60E-08	0.000984667

Tabla 3.8 Tabla de datos del ducto expuesto a 50°C



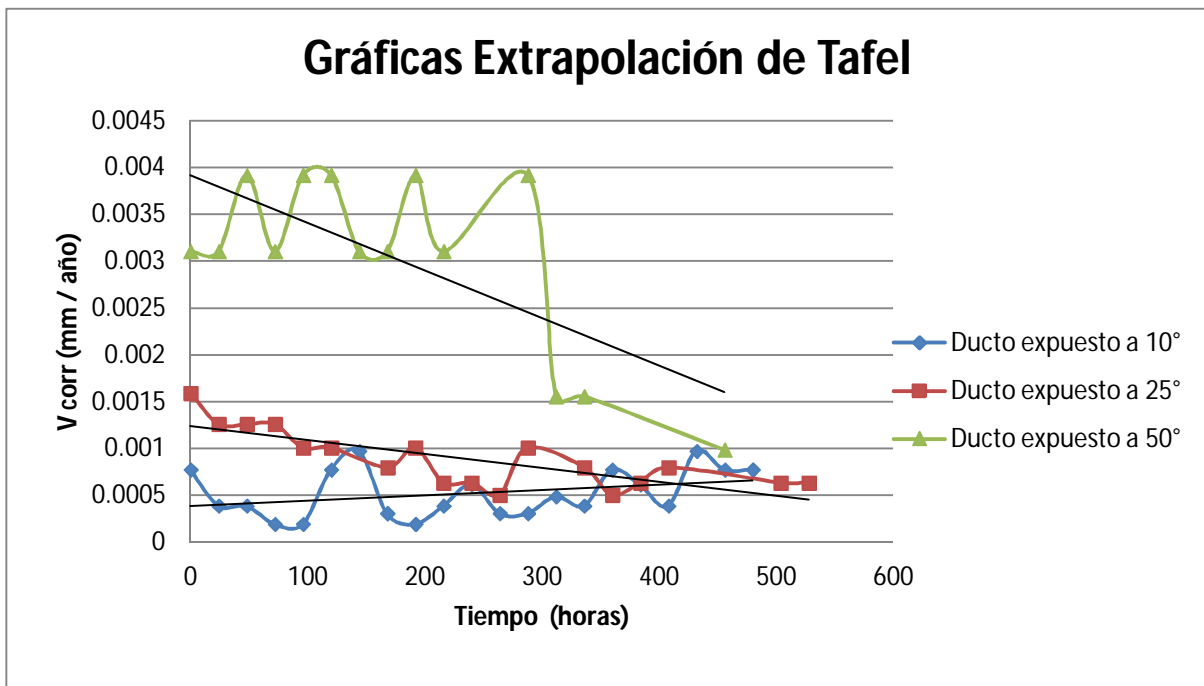
Grafica 3.7. Comparación de graficas a diferentes tiempos de exposición del ducto expuesto a 50°C

Con las pruebas de extrapolación de Tafel se obtuvo un promedio de velocidades de corrosión (tabla 3.9) que de manera similar con la técnica de Rp, estas velocidades de corrosión aumentaron conforme se incrementó la temperatura en la que estuvieron expuestos los ductos. Sin embargo, con esta técnica de extrapolación de Tafel las velocidades de corrosión fueron mucho menores en comparación con la técnica de resistencia a la polarización. Esto se deriva de la alta polarización que sufrieron los ductos con la técnica que al ser destructiva provocaron una oxidación severa que formó una capa de herrumbre abundante en todo el electrodo de trabajo pudiendo haber funcionado parcialmente como protector de la corrosión, mientras que con la técnica de Rp al perturbar un rango tan pequeño, los óxidos formados provinieron de la corrosión libre que dejaron mayor áreas de exposición del metal desnudo [10].

Temperatura °C	Promedio V corr Cp (mm / año)
10	0.000521993
25	0.000887345
50	0.003021062

Tabla 3.9 Promedios de las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de extrapolación de Tafel

En la gráfica 3.7 se observa que a medida que se incrementó la temperatura las velocidades de corrosión exhibieron una tendencia más positiva. Este comportamiento indicó una mayor actividad electroquímica lo que favoreció una menor resistencia a la corrosión que se reflejó en mayores velocidades de disolución. Esta tendencia electroquímica se corroboró con los datos obtenidos de R_p y de velocidad de corrosión que fueron consistentes con lo analizado en la tabla 3.4.



Gráfica 3.7 V_{corr} vs Tiempo de las tres condiciones de temperatura

La gráfica 3.7 que presenta a el comportamiento de la velocidad de corrosión contra el tiempo con la técnica de Extrapolación de Tafel, muestra el mismo comportamiento en las tendencias que con la técnica de R_p , que a temperaturas altas conforme transcurrió el tiempo, la velocidad de corrosión tuvo una tendencia a disminuir, mientras que a temperaturas bajas la velocidad de corrosión fue constante con una ligera tendencia a subir.

3.5 Determinación del potencial termodinámico de protección catódica.

Entre los objetivos principales de este trabajo es proponer los potenciales de protección termodinámicos para cada temperatura de trabajo a partir de las curvas de polarización. A continuación se harán las aproximaciones necesarias para establecer dicha determinación.

Antes de hacer cualquier cálculo es preciso establecer por qué se asume que a mayor temperatura el potencial de protección debe ser mayor al propuesto por la norma RP0169-96 [20] de -850 mV vs. Cu/CuSO₄. Este hecho se justifica a través de los cálculos de potencial estándar realizados con la ecuación de Nernst, que establece que al variar la temperatura de operación, el potencial libre de corrosión (OCP) tiende a ser más catódico respecto al de temperatura ambiente. Por tal razón, resultaría consistente proponer que el potencial de protección también sufriría un desplazamiento catódico similar, aunque no en la misma proporción, ya que a mayor temperatura el comportamiento cinético propuesto por Butler-Volmer no es lineal.

A 10°C con una actividad (≈ concentración) de Fe²⁺ de 10⁻⁴, propuesto por Pourbaix [10], el potencial estándar del Fe (elemento mayoritario del acero) es:

$$E'_{Fe/Fe^{2+}}(10^{\circ}C) = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(a_{Fe^{2+}}) = -0.447 + 2.3 \frac{8.314 \frac{J}{mol} \times 283.15K}{2 \times 96500 C} \log(10^{-4})$$

$$= -0.559V_{ENH} = \mathbf{-0.800V_{ECS}}$$

De esta misma forma se calcula el potencial teórico estándar a la temperatura de 25°C y 50°C.

$$E'_{Fe/Fe^{2+}}(25^{\circ}C) = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(a_{Fe^{2+}}) = -0.447 + 2.3 \frac{8.314 \frac{J}{mol} \times 298.15K}{2 \times 96500 C} \log(10^{-4})$$

$$= -0.565V_{ENH} = \mathbf{-0.806V_{ECS}}$$

$$E'_{Fe/Fe^{2+}}(50^{\circ}C) = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(a_{Fe^{2+}}) = -0.447 + 2.3 \frac{8.314 \frac{J}{mol} \times 323.15K}{2 \times 96500 C} \log(10^{-4})$$

$$= -0.575V_{ENH} = \mathbf{-0.816V_{ECS}}$$

La Figura 3.2 presenta esta variación en potencial indicando que a mayor temperatura mayor el potencial de electrodo (catódico) para asegurarse tener el mínimo estado de corrosión posible. Sin embargo, estos valores son **teóricos** bajo condiciones controladas, por ello la necesidad de calcularlos de forma experimental asumiendo una actividad de hierro constante, ya que si se modifica tanto temperatura como actividad de Fe²⁺ en disolución, la matriz experimental se multiplica considerablemente. Si el potencial obtenido a partir de resultados experimentales (curvas de polarización) está por debajo (más catódico) del teórico indica que el sistema a esa temperatura requiere de esa condición mínima de potencial para estar protegido.

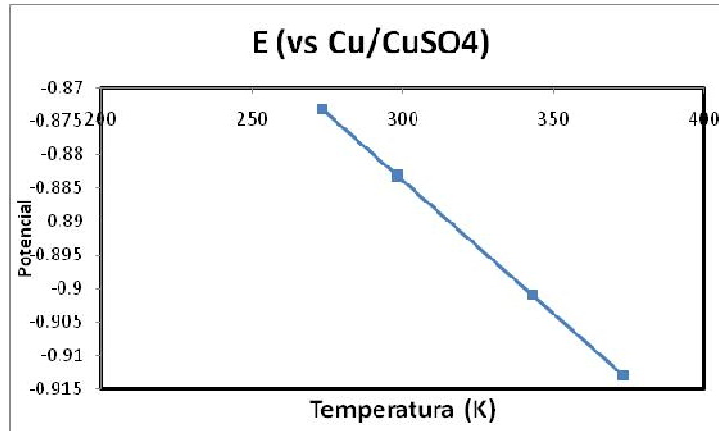
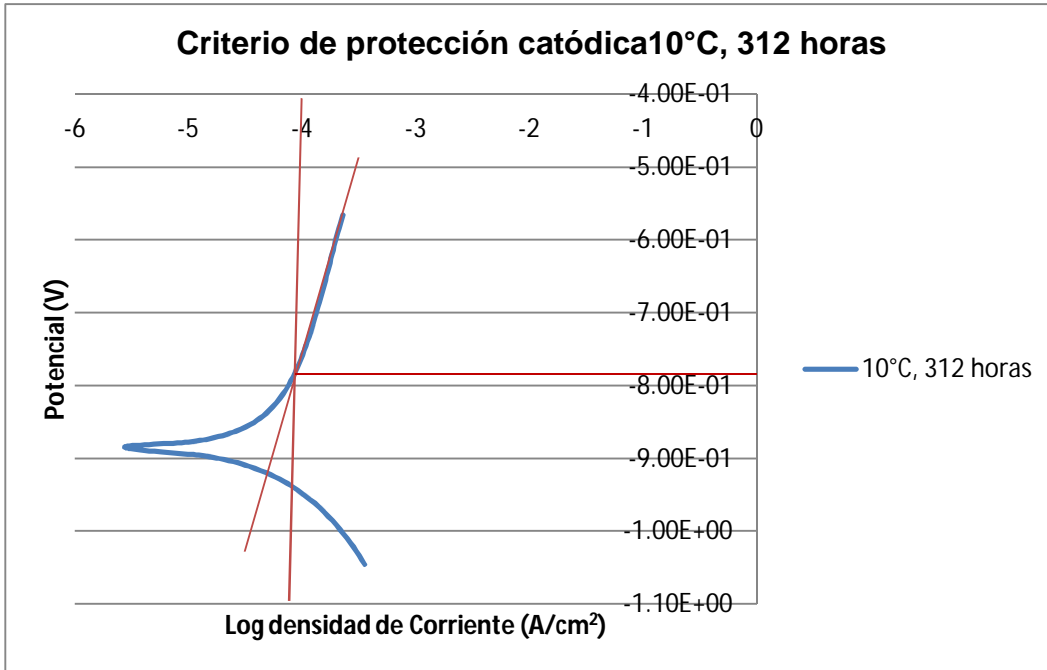
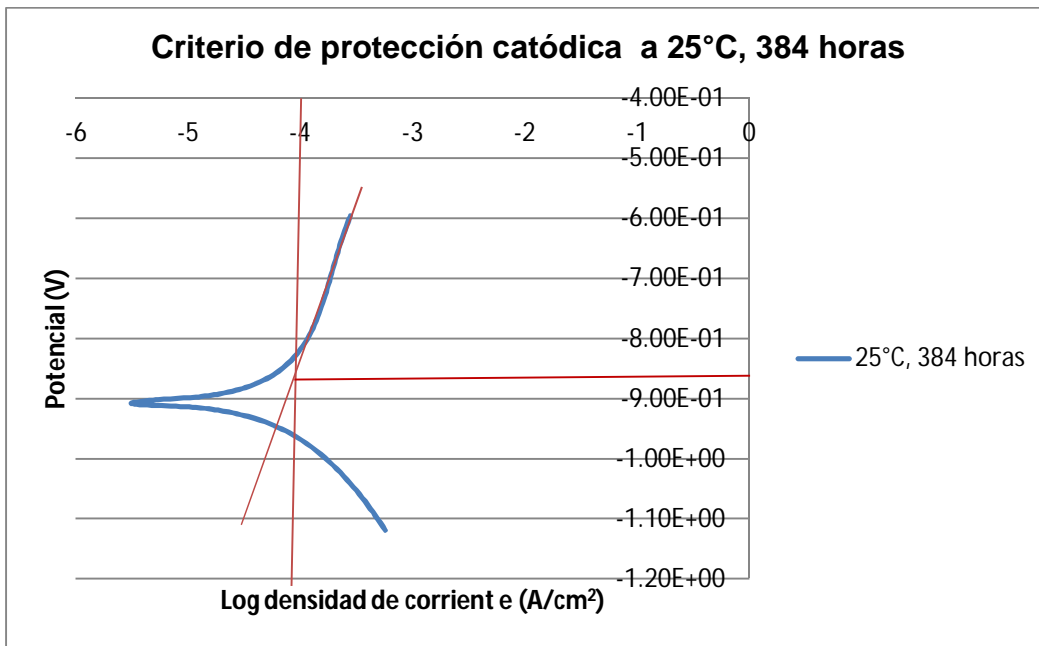


Figura 3.2 Potencial de equilibrio en función de la temperatura

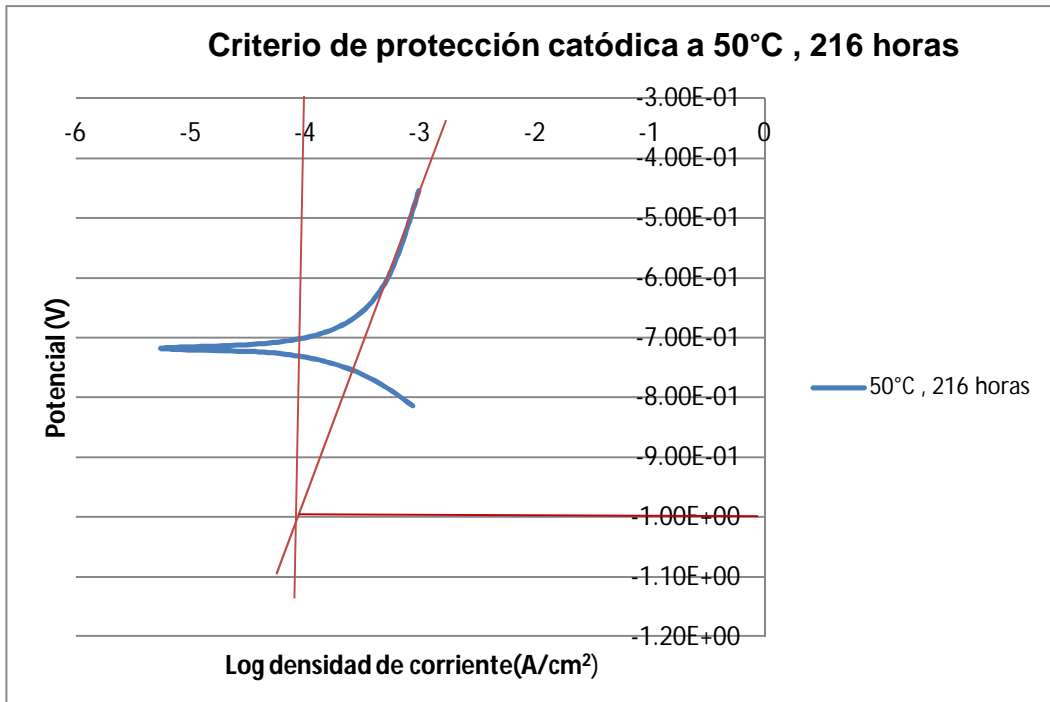
A continuación se presentan las curvas de polarización experimental (una por cada temperatura) con sus respectivas determinaciones en potencial de protección (Gráficas 3.8, 3.9 y 3.10). Para dicha evaluación se ha tomado como criterio una densidad de corriente de 10^{-4} (A/cm²) para todos los casos extraída del criterio propuesto por Kim et al., [21] que representa la condición mínima de corrosión esperada en el sistema de acero dando con ello una velocidad de corrosión de ~0.5 mpy. El intervalo recomendado para asegurarse condiciones mínimas de transferencia de carga es entre 10^{-4} y 10^{-6} A/cm²; sin embargo, la experimentación obtenida no permitió realizar la condición límite de 10^{-6} ó $1 \mu\text{A/cm}^2$ debido a que los potenciales de protección resultaban altamente catódicos (muy negativos), llegando a valores de alta sobreprotección lo que representaba una situación adversa por la reacción de reducción de hidrógeno.



Grafica 3.8 Criterio de protección catódica a 10°C



Gráfica 3.9 Criterio de protección catódica a 25°C



Gráfica 3.10 Criterio de protección catódica a 50°C

En las gráficas 3.8, 3.9 y 3.10 se muestra el potencial de protección obtenido de forma experimental para cada una de las temperaturas de un solo día; sin embargo, esta valoración se realizó con cada una de las gráficas obtenidas durante los 20 días de experimentación de cada ducto, por lo que las gráficas anteriores son representativas de toda la secuencia experimental.

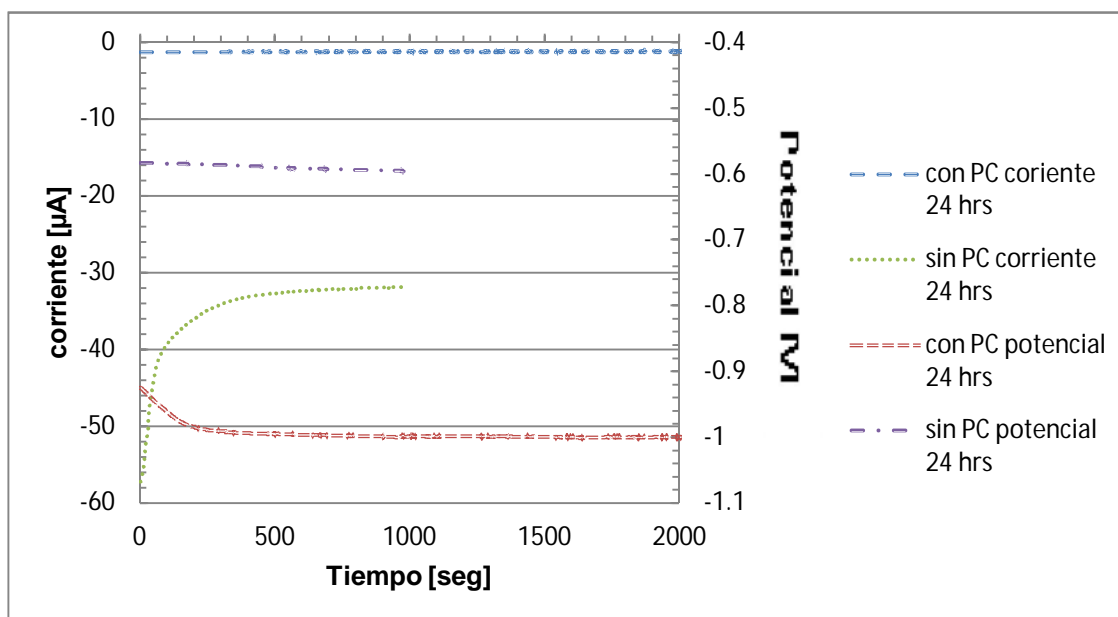
En la tabla 3.10 se muestran los promedios de las determinaciones en potencial de protección para cada una de las temperaturas de exposición de los ductos.

Temperatura °C	Promedio determinaciones de potencial de protección (V)
10	-0.728
25	-0.891
50	-1.047

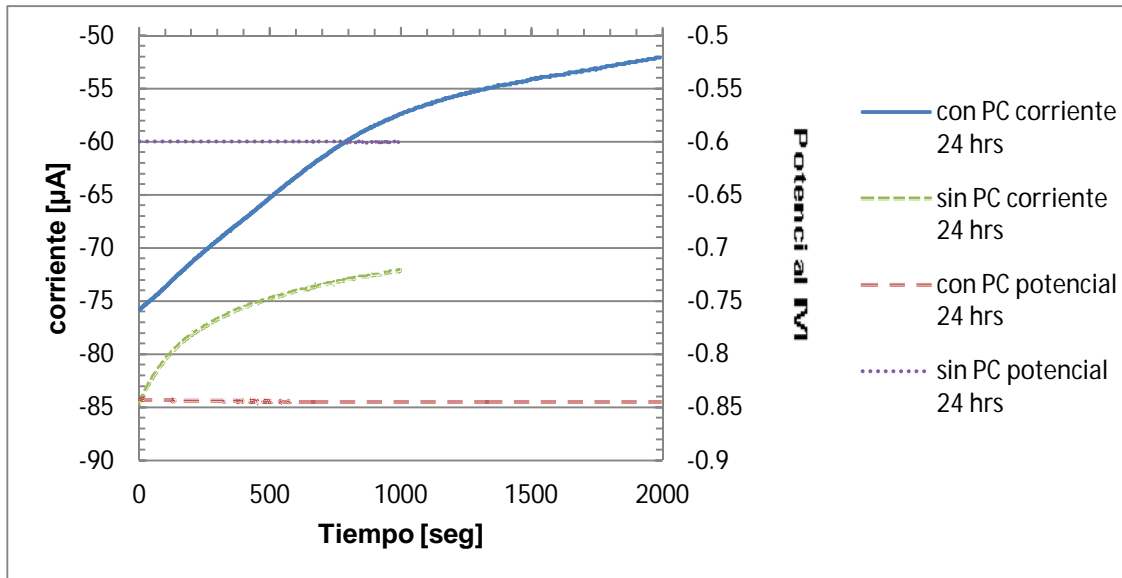
Tabla 3.10 Promedio de las determinaciones de protección catódica a cada temperatura

Observando las determinaciones de los niveles de protección de forma experimental de potenciales de protección para cada temperatura, se puede observar que los niveles de protección entre las tres temperaturas sí es mucho más marcada que el obtenido por el nivel teórico, más aún, estos valores de potencial de protección catódica son ligeramente mayores que lo recomendado, para el caso de 25°C de -0.85 V (Cu/CuSO₄) fue de -0.897 (V); este resultado es muy similar, más sin en cambio, estos resultados demuestran que una menor temperatura como a 10°C el nivel de protección que necesita el ducto es aproximadamente de -0.728 (V) mientras que a una temperatura mayor como 50°C los ductos necesitan una condición mínima de -1.047 (V) para estar confiablemente protegido.

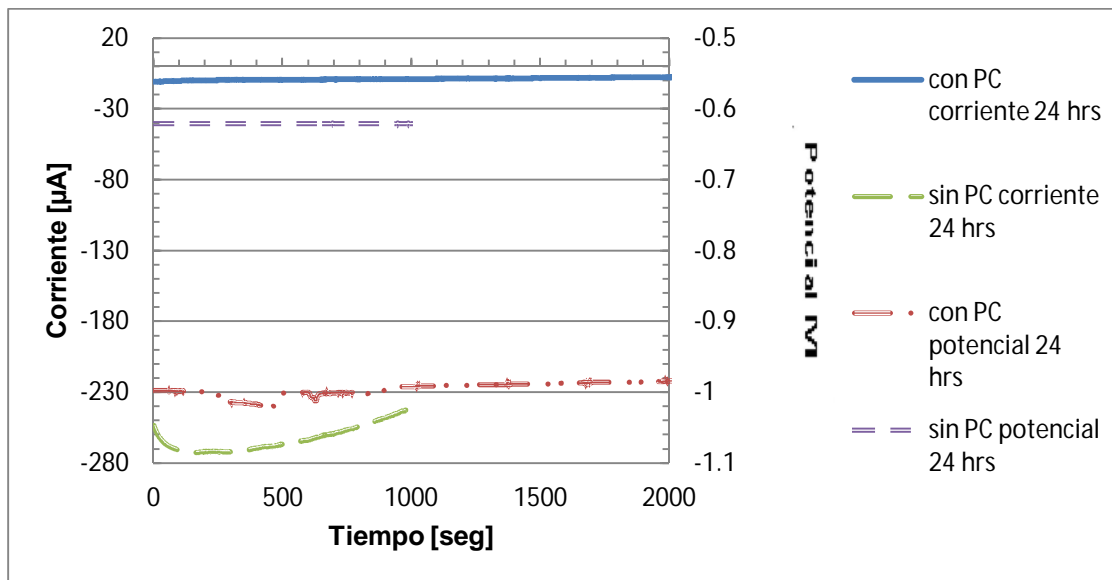
Con base en el criterio de protección que se determinó experimentalmente, se corroboró que dicho juicio refleja una condición mínima de transferencia de carga. Cabe mencionar que esta parte del proyecto se realizó en conjunto con otra investigación de tesis del grupo de trabajo de CENISA [22], el cual determinó las velocidades de corrosión en un ducto de la misma naturaleza que este proyecto pero efectuando pruebas electroquímicas con la técnica de ruido electroquímico. Estas medidas se realizaron a un ducto desnudo con los criterios de potencial de protección determinadas en la sección anterior de este trabajo para corroborar el efecto del nivel de protección. A continuación se muestran los resultados con y sin protección catódica para cada temperatura.



Gráfica 3.11. Serie de tiempo con y sin protección catódica. 24 hrs. Primer día de pruebas. 10°C



Gráfica 3.12. Serie de tiempo con y sin protección catódica. 24 hrs. Primer día de pruebas. 25°C.



Gráfica 3.13. Serie de tiempo con y sin protección catódica. 24 hrs. Primer día de pruebas. 50°C.

Es importante mencionar que se tuvieron problemas técnicos con el rectificador, por lo que no se logró estabilizar el potencial de protección de acuerdo a los criterios obtenidos. El potencial en el rectificador oscilaba en el rango de -0.900 y -1.00 V, por lo que para la temperatura más baja, el potencial aplicado estuvo ligeramente más negativo que lo establecido. Este potencial de protección al compararlo de manera general con la tabla 3.11 de condiciones de protección, se enmarca en la zona de sobreprotección ligera.

El proyecto de tesis con el que se trabajó conjuntamente la parte de protección catódica, se observó que de la grafica 3.11 a la 3.12 es evidente que la protección catódica en el electrodo de trabajo se realizó satisfactoriamente, ya que se puede observar un posicionamiento en los potenciales del ducto en zonas más catódicas alrededor de -0.9 y -1 volt, con lo que aseguramos que la protección catódica está funcionando, ya que al ser éstos más catódicos que los potenciales de protección calculados, los potenciales quedan enmarcados en la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix para el hierro. De igual manera que el potencial, el ducto sometido a protección catódica, muestra una mucho menor corriente de salida que al evaluarla junto con el potencial para determinar resistencia de ruido (R_n) para posteriormente calcular sus respectivas velocidades de corrosión (ecuación de Stern-Geary), resulta que todas las velocidades fueron muy bajas.

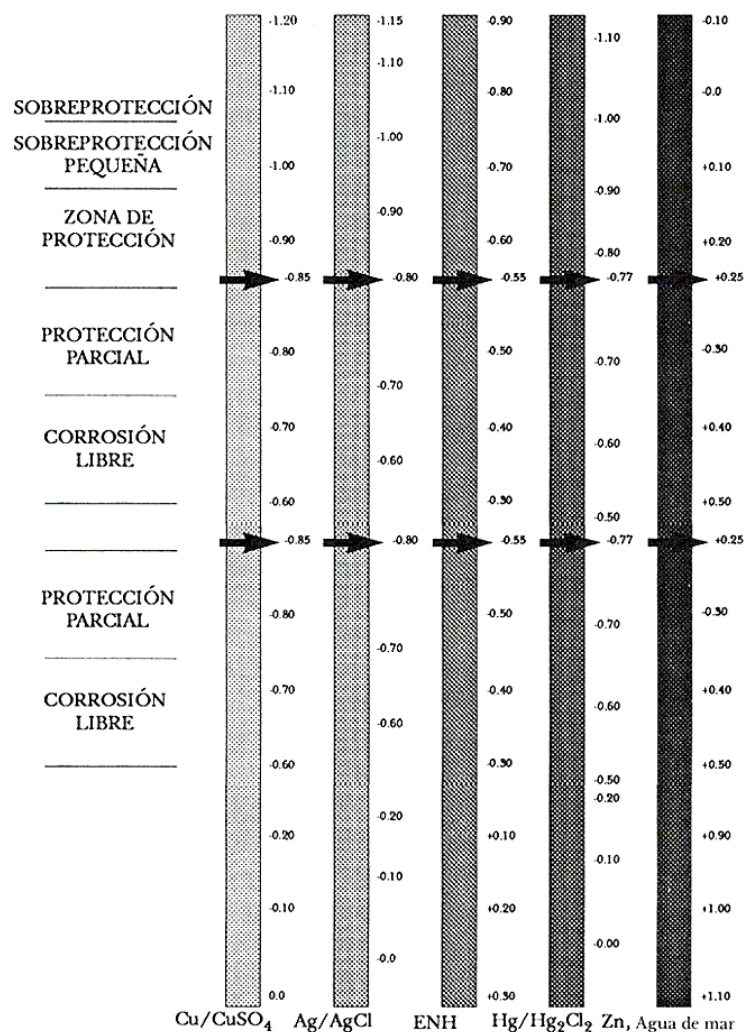
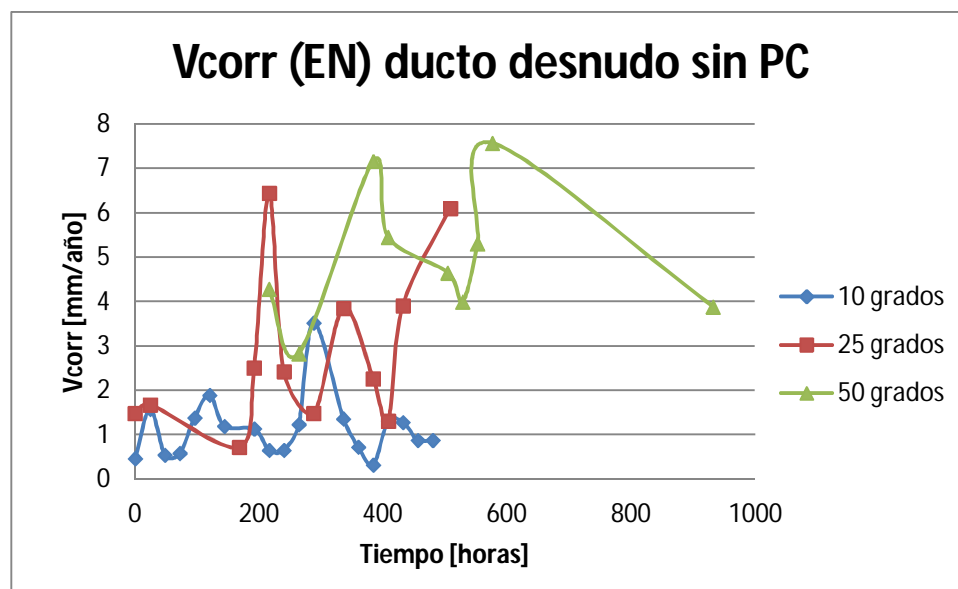


Tabla 3.11 Equivalencia aproximada entre las escalas de potencial relativas a los electrodos de referencia utilizados en protección catódica, con indicación de los intervalos de corrosión, protección y sobreprotección

En las gráficas 3.14 y 3.15 se realiza el comparativo de las velocidades de corrosión de los ductos con y sin protección catódica con ruido electroquímico. Esta comparación se realizó con las velocidades de corrosión sin protección catódica que se obtuvieron con la técnica EN de un ducto desnudo aportadas por el proyecto de tesis en paralelo a éste [22]. Las velocidades de corrosión con protección catódica también son las del mismo ducto desnudo. Esta comparación se puede visualizar de mejor manera por separado ya que las escalas de cada gráfica tienen una diferencia muy amplia.

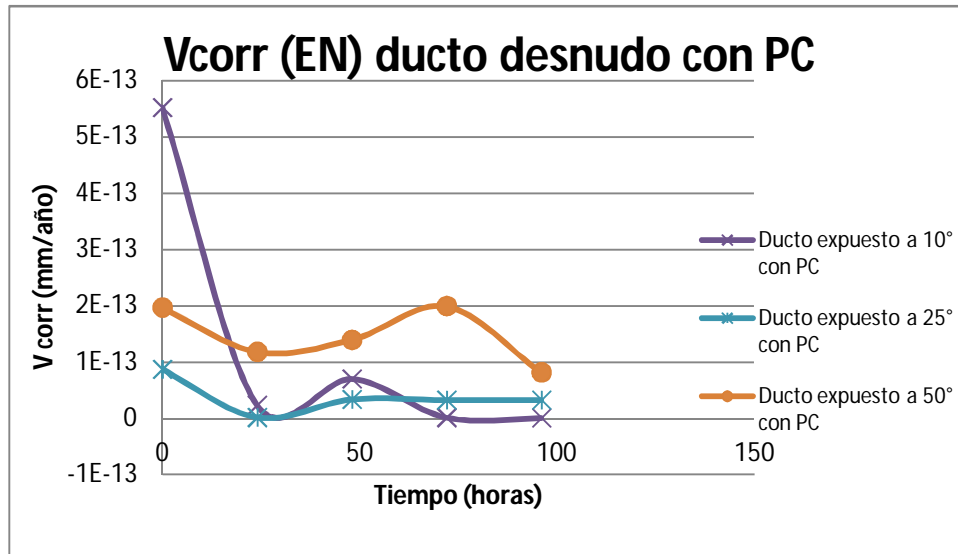
En la gráfica 3.14 se observa que el comportamiento de las velocidades de corrosión del electrodo de trabajo tiene variaciones en función del tiempo de experimentación, lo que indica una alta inestabilidad del sistema sobre todo a 50°C. A esta temperatura se evidencia la mayor velocidad de corrosión precedida por la de 25°C y finalmente por la de 10°C. Estos datos son consistentes con los resultados anteriores en los que se ha demostrado la intensidad del mecanismo de corrosión en función de la temperatura en condiciones de circuito abierto (OCP).



Grafica 3.14 Velocidades de corrosión con ruido electroquímico de ductos sin protección catódica a temperaturas variables.

Por otro lado, la gráfica 3.15 comprueba el efecto de la protección aplicada al acero para las tres temperaturas. Resulta claro que las velocidades de corrosión obtenidas no tienen ni en comportamiento ni en grado de magnitud comparación con los datos sin protección catódica. Las velocidades de corrosión de esta condición tienen valores promedio alrededor de $1E-13$ mm/año, lo que significa un decremento total en la transferencia de carga del sistema.

Así mismo, también se puede observar que el comportamiento de las tres temperaturas en función del tiempo tiende a ser lineal, con lo que se comprueba que el efecto de la protección catódica es estable a lo largo del tiempo. Aunque hay una pequeña variación en la velocidad de corrosión en las tres temperaturas, prácticamente la magnitud y los valores son los mismos.



Grafica 3.15 Velocidades de corrosión con ruido electroquímico de ductos con protección catódica a temperaturas variables.

3.6 Análisis de los resultados de Rp y EN a pruebas de campo.

Como se indicó anteriormente, los resultados de las pruebas de laboratorio serán comparados con pruebas de campo de ductos en servicio real, para establecer correlaciones entre las mediciones de laboratorio con las de campo.

Cabe mencionar que las pruebas se hicieron a ductos recubiertos y con protección catódica con las técnicas electroquímicas de Rp y Ruido electroquímico (EN) para no perturbar el sistema real y así obtener valoraciones reales de campo. Por criterios de normativa los ductos de transporte de petróleos mexicanos no pueden estar sin recubrir, por lo que no fue posible encontrar un tubo desnudo y aplicar las mismas técnicas de este trabajo.

Las técnicas electroquímicas sólo fueron aplicadas a ducto expuestos a temperatura ambiente y otro a temperatura de 67°C. Estos resultados serán los únicos que podrán ser comparados ya que no se pudo encontrar ningún ducto expuesto a una temperatura menor de 10°C. Sin embargo, existen líneas de tubos que están menos que a 10°C, sólo que en la región de Villahermosa (Tabasco) – Reforma (Chiapas), no se encontraban disponibles.

En la tabla 3.12 se muestran los resultados de la técnica de Rp. Estos resultados fueron obtenidos de la misma manera que los resultados de las pruebas de laboratorio.

Temperatura °C	RP (ohm x cm ²)	i _{corr} (A/cm ²)	V corr Rp (mm/año)
25	11107	2.34087E-06	0.026799264
67	63780	4.07651E-07	0.004666971

Tabla 3.12 Datos obtenidos con Rp en ductos de Campo (Zona de Villahermosa, Tabasco)

Para el cálculo de la velocidad de corrosión con ruido electroquímico se utilizaron todas las lecturas de serie de tiempo en corriente y en potencial. Las condiciones experimentales fueron: una lectura cada 0.5 segundos durante un lapso de 20 minutos en cada uno de los ductos en servicio; el cálculo se hizo con las siguientes formulas:

$$Rn = \frac{\text{Desv Estandar Poencial (V)}}{\text{Desv estandar Corriente } \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right)}$$

$$i_{corr} = \frac{0.026}{R_n}$$

$$V_{corr} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{10(\text{mm/cm}) \cdot i_{corr}(\text{A/cm}^2) \cdot \text{peso molecular (gr)} \cdot [365(\text{dia/año}) \cdot 24(\text{hrs/dia}) \cdot 3600(\text{seg/hrs})]}{\text{valencia(No unidades)} \cdot \text{Densidad}(\text{gr/cm}^3) \cdot 96500(\text{C})}$$

En la tabla 3.13 se muestran los resultados de velocidad de corrosión de ruido electroquímicos que se obtuvieron en cada uno de los ductos.

Temperatura °C	R _n	i _{corr}	V corr EN (mm/año)
25	6.03E+03	4.31E-06	0.04993478
67	3.17E+04	8.20E-07	0.00938868

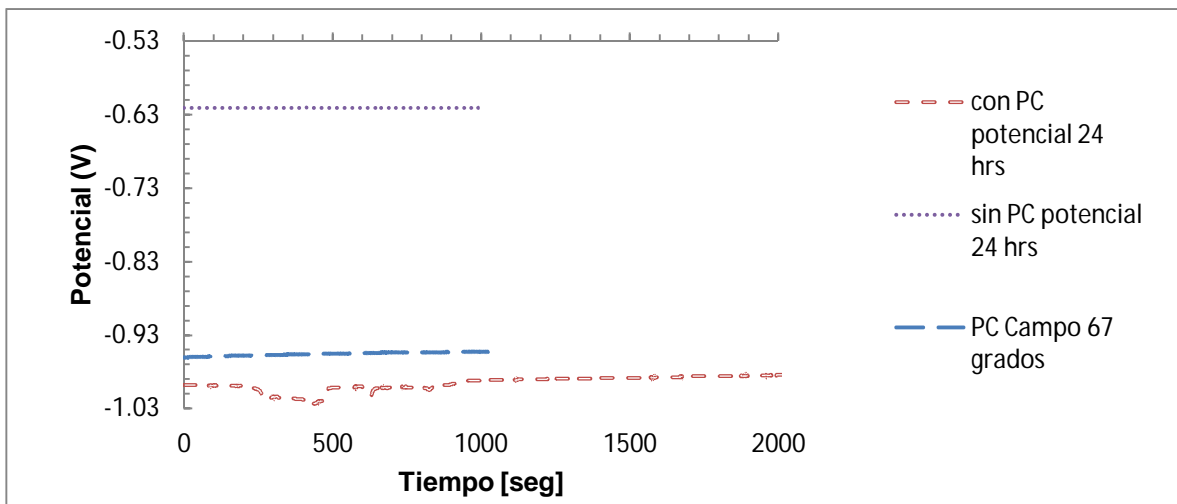
Tabla 3.13 Datos Obtenidos con EN ductos en servicio

Los resultados de la velocidad de corrosión que se obtuvieron tanto con Rp como con EN son muy parecidos, mostrando que el ducto que está trabajando a una temperatura de 25°C se corroe más rápido que el que está expuesto a 67°. Este fenómeno puede deberse a diferentes factores: a) el ducto a 67°C está mejor protegido catódicamente y 2) la resistividad del suelo a 67°C sea mayor que la del ducto a 25°C por la misma temperatura.

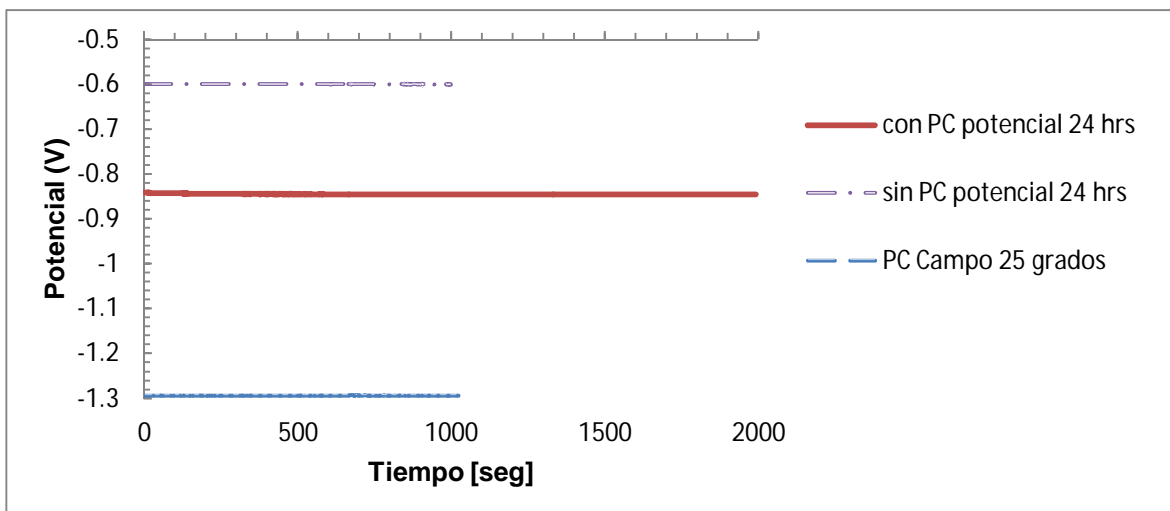
Para realizar una comparación entre las pruebas de Rp y EN de laboratorio con las técnicas de EN y Rp de campo se ocuparon nuevamente los resultados de la tesis que se realizó en paralelo a este proyecto [22], ya que esta realizó el estudio por Ruido electroquímico a nivel laboratorio de un ducto recubierto protegido catódicamente en el cual se determinaron las velocidades de corrosión del mismo. En esta comparación se puede observar que la velocidad de corrosión de los ductos de trabajo en servicio (pruebas de campo) es de 0.0499 mm/año a temperatura ambiente y a 67°C es de 0.0093 mm/año lo que indica que este último ducto al tener una velocidad de corrosión tan pequeña está protegido adecuadamente mientras que el ducto a temperatura ambiente puede presentar problemas en el nivel de corriente suministrada, es decir, que la corriente no es homogénea en todo el ducto, presentando regiones en las que el acero no está del todo protegido. Esta situación es común cuando el recubrimiento de ducto se encuentra dañado en el que se pueden encontrar defectos que demandan mayor densidad de corriente. Comparando los resultados de protección catódica con los realizados a nivel laboratorio, se comprueba que en

estos últimos existe una transferencia de carga muy cercana a 0 A, lo que indica una velocidad de corrosión despreciable, por lo que se asegura que todo el tubo estuvo homogéneamente protegido. Las condiciones de campo no aseguran que toda la red del ducto esté totalmente al mismo potencial, por lo que las variaciones de transferencia de carga varían en función de la distancia, por ello los resultados difieren entre sí. En otras palabras, el ducto de laboratorio está controlado por el tamaño pequeño, pero en campo las dimensiones de los ductos no.

En las graficas 3.16 y 3.17 se comparan los datos de ruido en potencial de los ductos en servicio con los potenciales de los ductos con y sin protección catódica de laboratorio a temperatura ambiente y a temperaturas de más de 50°C. Se puede observar claramente que el ducto en servicio a 67°C tiene un potencial de protección menor al potencial determinado experimentalmente (gráfica 3.16). Esta ligera disminución en el potencial de protección causaría una menor eficiencia en la protección del ducto a medida que transcurre el tiempo en servicio. En la misma gráfica se evidencia la magnitud del potencial sin protección catódica que está en condiciones anódicas respecto a los otros dos.



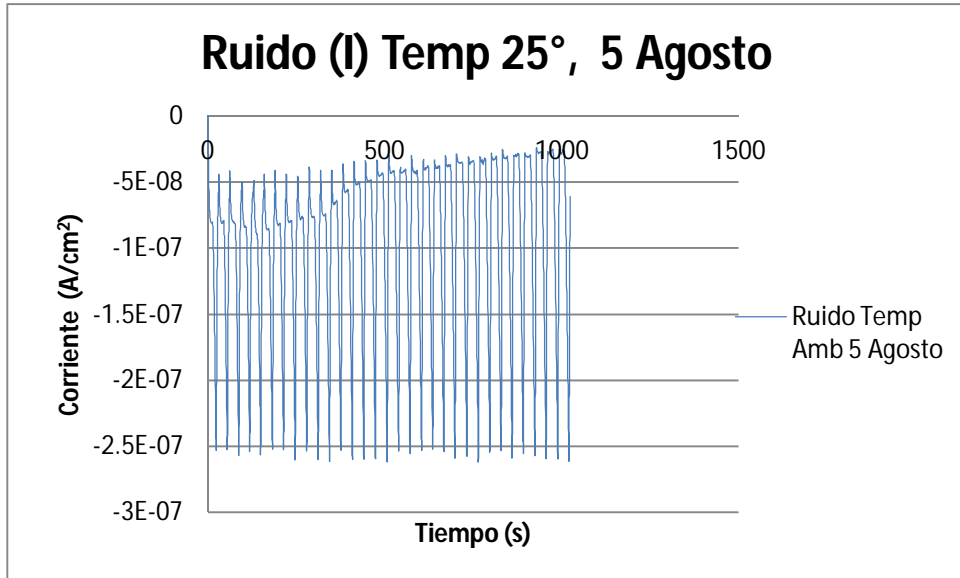
Gráfica 3.16 Potenciales de ductos recubiertos con y sin PC en laboratorio y ducto recubierto con PC de campo a temperaturas altas (>50°C).



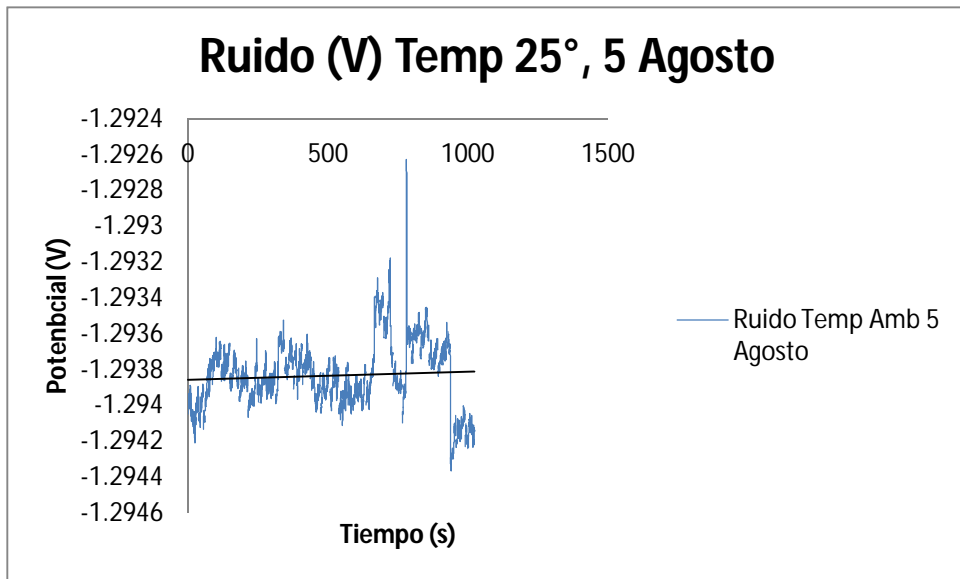
Gráfica 3.17 Potenciales de ductos recubiertos con y sin PC en laboratorio y potenciales de ducto recubierto con PC de Campo a temperatura ambiente

Se aprecia en la gráfica anterior que la condición de protección catódica del ducto en Campo está sobreprotegida de acuerdo al criterio termodinámico experimental y teórico. El valor promedio de potencial fue alrededor de -1.3 V. Este valor de sobreprotección puede basarse en el hecho de que el poste de medición del ducto en Campo se encontraba a unos 100 metros de distancia del rectificador de la protección catódica. Es sabido que en Campo, los potenciales de protección cercanos a las tomas de corriente son mayores por el hecho de asegurarse que la caída de potencial se atenúe en función de la distancia, es decir, se aseguran que el potencial de protección sea el mínimo a grandes distancias, aunque éste sea elevado en las conexiones con el rectificador. De los problemas que puede acarrear esta sobreprotección en esta zona (-1.3V) es la delaminación catódica (desprendimiento del recubrimiento) junto con el desprendimiento intenso de hidrógeno, lo que origina daño no solamente en el revestimiento sino en la integridad estructural del acero. Sin embargo, la solución a este problema que se reflejaría en el ámbito económico sería la de instalar más rectificadores a lo largo de la línea.

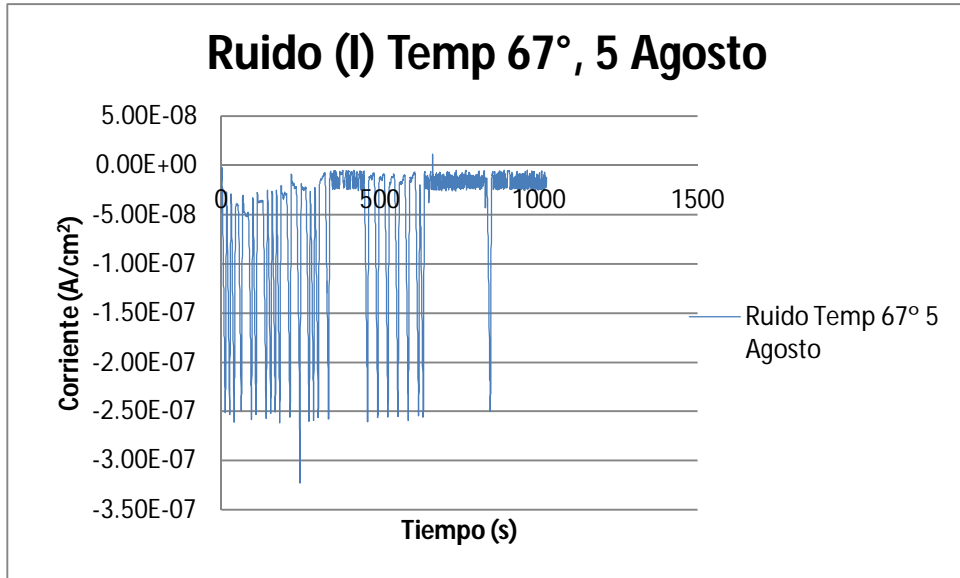
Por otro lado, también se graficaron de manera individual los datos obtenidos con ruido tanto de potencial y corriente de los dos ductos en servicio, con la finalidad de observar el tipo de corrosión que presentaron así como observar las tendencias de los potenciales.



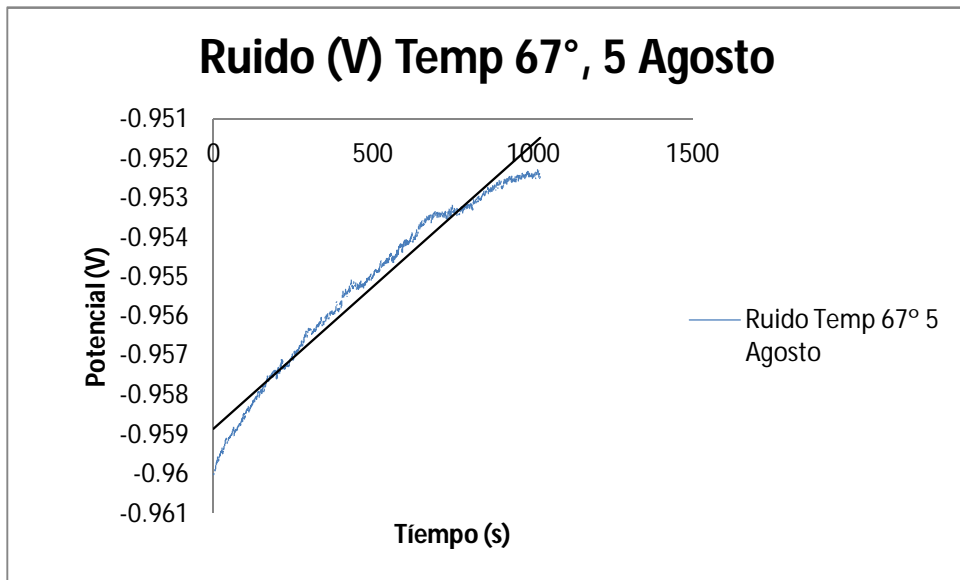
Gráfica 3.18 Ruido (I) Temperatura Ambiente



Gráfica 3.19 Ruido (V) Temperatura ambiente



Gráfica 3.20 Ruido (I) a 67°C



Gráfica 3.21 Ruido (V) a 67°C

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

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

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

Primero se muestra el cálculo del índice de localización del ducto a 25°C y posteriormente el del ducto a 67°C a manera de ejemplo.

$$I.L. = \frac{6.59e^{-8}}{\sqrt{(-7.65e^{-8})^2 + (6.59e^{-8})^2}} = \mathbf{0.65}$$

$$I.L. = \frac{6.81e^{-8}}{\sqrt{(-2.15e^{-8})^2 + (6.81e^{-8})^2}} = \mathbf{0.95}$$

Índice de Localización – I.L.	Tipo de Mecanismo
0.001 < I.L. < 0.01	Corrosión uniforme
0.01 < I.L. < 0.1	Corrosión Mixta
0.1 < I.L. < 1.0	Corrosión localizada

Tabla 3.14 Tipo de corrosión de acuerdo al índice de localización

De acuerdo con los resultados obtenidos con el índice de localización (tabla 3.14

) y apoyándonos en las interpretaciones de la graficas de ruido en corriente (gráficas 3.18 y 3.20), se obtiene que existen fluctuaciones de una alta amplitud con una alta velocidad de repetición variable [11,12], que determinan que el tipo de corrosión que sufren los ductos en servicio tanto a temperatura ambiente como a una temperatura de 67°C, sea de naturaleza localizada, lo cual es consistente con el ducto estudiado en el laboratorio que indica también que el índice de localización obtenido corresponde a mecanismo de corrosión por picadura. Por otro lado, las gráficas de ruido en potencial indican que el criterio de protección catódica a temperatura de 25°C

corresponde en un rango entre -1.2 V (ECS) mientras que el de 67°C tiene una magnitud entre -0.96 V a -0.95V (ECS).

Estos datos indican que el ducto a temperatura ambiente presenta sobreprotección mientras que el de 67°C tiene un nivel adecuado de potencial. Cabe indicar que los tubos recubiertos que están sujetos a sobrepotenciales catódicos tienen el inconveniente de desarrollar con el tiempo la des adhesión del recubrimiento, es decir, se favorece lentamente el mecanismo llamado delaminación catódica [1], lo que origina un deterioro considerable del producto. Lo anterior exige, como ya se comentó, el desarrollo de defectos que originan ataque intenso a lo largo de todo el ducto. Adicionalmente es preciso señalar que la tendencia del potencial a 25°C es lineal, lo que indica que pese a que el sistema exhibe mayor velocidad de corrosión, ésta es constante a lo largo del tiempo, es decir, los niveles de corrosión son similares, en cambio, a 67°C, la tendencia es anódica, lo que significa que con el paso del tiempo, el sistema tiende a desarrollar una condición más anódica. En ambos casos, el potencial presenta oscilaciones discretas de amplitud pequeña de milésimas volts.

Para el caso del ducto recubierto evaluado en el laboratorio, se obtuvo que el valor promedio de los índices de localización fue de 0.161, 0.127 y 0.12 para 10°, 25° y 50, respectivamente. Lo anterior indica que el tipo de mecanismo de corrosión que sufrieron estos ductos también fue de naturaleza localizada.

Capítulo 4. Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que:

1. Con el análisis químico que se realizó a los ductos de trabajo, se encontró que la composición nominal corresponde a un acero API 5L X-56 y no un acero API X-52 como se había planteado en un principio de la investigación. Se partió del hecho que era un API X-52 porque es el material que se le suministra al activo de mantenimiento en Reforma, Chiapas de Petróleos Mexicanos. Sin embargo, aún y cuando corresponde a la clasificación de API-X56, este acero también cumple con los requerimientos mecánicos-electroquímicos que establece la normativa de Pemex, por lo que no existe ningún problema en usar uno u otro.
2. Se verificó que la resistividad del medio disminuyó a medida que se incrementó la temperatura; sin embargo, esta variación no ejerció una diferencia marcada en el nivel de corrosión obtenido. Por lo tanto, más que la variación de resistividad fue la diferencia en temperaturas, el factor que afectó directamente a la velocidad de corrosión. Se evidenció que mayor temperatura mayor la transferencia de carga y mayor el potencial de corrosión en sentido catódico.
3. Con base en los resultados presentados se ha demostrado que el efecto del incremento de la temperatura repercute directamente en los niveles de protección catódica requeridos, ya que a mayor temperatura de operación mayor la demanda de corriente aplicada y por ende mayor el potencial de protección catódico. Sin embargo, a temperaturas bajas se requiere una demanda de corriente mucho menor lo que deriva en un ahorro de energía. Esta información evidencia que el criterio de protección estándar a temperatura ambiente, que es de $-0.85V$ ($CuSO_4$) no es aplicable a elevadas ni a bajas temperaturas. Adicionalmente se establece que la predicción de potencial estándar realizada por el criterio termodinámico de la ecuación de Nernst representa una aproximación de las condiciones reales; por lo tanto, es preciso obtener el potencial de protección vía resultados experimentales.
4. Se evidencia que las técnicas de Rp y Extrapolación de Tafel en las pruebas de laboratorio muestran confiabilidad en los resultados ya que las dos técnicas registraron cambios sensibles en función de la temperatura y resistividad de trabajo. Aunque existe una diferencia muy marcada entre las velocidades de corrosión que se determinaron con una y otra técnica, esta diferencia se debe a la naturaleza de polarización de ambas técnicas y no a las limitaciones de las mismas, ya que las tendencias en el comportamiento de la velocidad de corrosión en el tiempo presentan estrecha correlación.

5. En las pruebas de campo también se evidencian que las pruebas de R_p y ruido electroquímico son confiables ya que los resultados de velocidad de corrosión que se determinaron son consistentes entre sí.
6. Con base en los resultados de velocidades de corrosión entre las pruebas de campo se evidenció que los niveles de protección catódicos no están sujetos a la norma RP0169-96 que indica que los ductos necesitan un potencial de -0.85 V (Cu/CuSO_4) para estar adecuadamente protegidos. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el laboratorio. Sin embargo, el potencial de protección aplicado en campo presenta más oscilaciones por las dimensiones de trabajo y por factor de seguridad que por criterios termodinámicos.
7. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación aportan información relevante acerca de los diferentes criterios de protección catódica en ductos en función de la temperatura. La protección catódica no debe ser la misma ya que los requerimientos de transferencia de carga son distintos.

Capitulo 5. Bibliografía.

1. D. A. Daikow., G. J. Van Boven., M. J. Wilmott. Polarization Under Disbonded Coatings: Conventional and Pulsed Cathodic Protection Compared. *Materials Performance* 7 (1998).
2. R. N. Parkins., C. S. O'dell., R. R. Fessier. Factor affecting the potential of galvanostatically pipeline steel in relation to scc in $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$ Solutions. *Corrosion Science*. 24,4 (1984) 343-374.
3. J. F. Henriksen. The Corrosion and protection of steel in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminated with NaCl. *Corrosion Science*, 20,11-12 (1980) 1241-1249.
4. Jung-Gu Kim., Yong- Wook Kim. Cathodic Protection Criteria of Thermally Insulated Pipeline in Soil. *Corrosion Science* 43,11 (2001) 2011-2021.
5. H. Leidheiser Jr, W. Wang, L. Igetoft, *Prog. Org. Coat.* 11 (1983) 19.
6. A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann. *Corr. Sci.* 41, (1999) 579.
7. Informe 09 Responsabilidad Social PEMEX.
8. Joan Genescá / Javier Ávila. Más allá de la herrumbre. La Ciencia para todos Vol 9. Fondo de cultura económica. México. Segunda edición. 1986.
9. Estudio de campo y diseño de un sistema de protección catódica con corriente impresa para un oleoducto de 4"Ø del derecho de vía chunel - batería vernet.
10. Symposium on Electrochemical techniques for corrosion. *Electrochemical techniques for corrosion engineering*. Boston 1986. Editor R. Baboin. National association of corrosion engineers.
11. M.A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá, E. García. Oscillation and chaos in pitting corrosion of steel. (San Antonio TX: NACE , 1999, paper 193).
12. Abdulmajeed A. Alawadhi. Electrochemical noise signature nalysis using power and cross- spectral densities. (San Antonio TX: NACE, 1999, paper 193).
13. T. Rosenqvist. *Fundamentos de Metalurgia extractiva*. Limusa. México 1987.
14. Otero Huerta Enrique. *Corrosión y Degradación de los Materiales*. Síntesis. 2001.

15. Joan Genescá / Javier Ávila. Más allá de la herrumbre II. LA lucha contra la corrosión. La Ciencia para todos. Fondo de cultura económica. México. Segunda edición. 1997.
16. <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/conductimetria>
17. Teoría Electromagnética, Séptima Edición, William H. Hayt - John A. Buck, Mc Graw Hill. 2011.
18. Volume 1 Properties and selection: Irons Steels and high performance Alloys. ASM International.
19. Microstructure and Characterization of API 5L X-52 Pipeline Steel Samples. Zambrano-Rengel G.E. Acosta D.R.
20. NACE Standard RP0169-96 item No. 21001.
21. Jung-Gu Kim, Yong-Wook Kim. Corr. Sci. 43 (2001) 2011.
22. Jesus Brito Pérez. Tesis "Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L-X52 en condiciones de temperatura variable". Facultad de Ingeniería UNAM.
23. W:B Lee, S.G Hong, C.G Park, S.H Park (2002) "Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of hot-Rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb And Mo". Metall Mater. Trans. A. 33: 1689-1698.
24. José A. Gonzales Fernández. Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. Consejo superior de investigaciones científicas, centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Grafipren.
25. Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez. Corrosión de metales y degradación de materiales. CIENVESTAV. 2009