



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
QUÍMICA – CORROSIÓN

**EFFECTO DEL FLUJO Y DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO EN EL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE  
UN ACERO 1018 EN SALMUERAS SATURADAS CON CO<sub>2</sub>.**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

PRESENTA:

**BRENDA CAROLINA GALICIA AMARO**

TUTOR

JUAN GENESCÁ LLONGUERAS  
Facultad de Química, UNAM.

MÉXICO, D. F. MAYO 2013.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín  
Secretario: M. en I. Vianey Torres Mendoza  
Vocal: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Gonzalo Galicia Aguilar  
2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras

**Lugar donde se realizó la tesis:**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
EDIFICIO "D"  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
LABORATORIO DE CORROSIÓN

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS



-----  
**FIRMA**

## ***DEDICATORIA***

*Para las personas que me dieron la vida, mis padres.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para realizar mis estudios de maestría.*

*Al Doctor Juan Genescá Llongueras, por asesorar esta tesis y por compartir sus conocimientos y experiencia.*

*A todos los integrantes del Departamento de Metalurgia, principalmente al grupo de Corrosión, por haberme brindado su apoyo y asesoría para el desarrollo de esta tesis.*

*A mi familia y amigos, por haberme motivado a seguir adelante y apoyado en los momentos difíciles.*

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>vii</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	<b>viii</b>
<b>OBJETIVO</b>	<b>ix</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>x</b>

## **CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES**

1.1	Fenomenología del proceso de corrosión en aceros	1
1.1.1	Reacciones electroquímicas de corrosión	2
1.1.2	Cambios de energía libre en una reacción electroquímica	2
1.1.3	Ecuación de Nernst	3
1.1.4	Diagrama de Pourbaix	3
1.2	Cinética de la corrosión	4
1.2.1	Ecuación de Tafel	4
1.2.2	Potencial de corrosión o potencial mixto	6
1.2.3	Polarización y sobrepotencial	7
1.2.4	Curvas de polarización	9
1.3	Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión.	10
1.3.1	Método de extrapolación de Tafel	11
1.3.2	Resistencia a la polarización lineal (Rp)	12
1.3.3	Técnica de impedancia electroquímica (EIS)	14
1.4	Procesos controlados por transferencia de masa	17
1.4.1	Flujo de fluidos	17
1.4.2	Análisis de flujo turbulento	20
1.4.2.1	Análisis adimensional de flujo turbulento	24

1.4.3	Efecto del flujo en la corrosión	25
1.4.4	Electrodo cilíndrico rotatorio	26
1.4.4.1	Expresiones de transferencia de masa para el electrodo cilíndrico rotatorio	27
1.5	Corrosión de aceros en soluciones acuosas que contienen ácido sulfhídrico y bióxido de carbono	28
1.5.1	Modelo del equilibrio líquido vapor de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> O	28
1.5.2	Investigaciones previas relacionadas con el H <sub>2</sub> S y el CO <sub>2</sub>	32

## **CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL**

2.1	Materiales	36
2.2	Equipo	36
2.3	Montaje experimental	36
2.4	Preparación del electrodo y la solución electrolítica	37
2.5	Experimentación electroquímica	39
2.5.1	Medición del potencial de corrosión	39
2.5.2	Medición de la resistencia a la polarización	40
2.5.3	Medición de curvas de polarización catódicas	40
2.5.4	Medición de curvas de polarización anódicas	40
2.5.5	Espectroscopia de impedancia electroquímica	40

## **CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1	Predominancia de especies	42
3.2	Potencial de corrosión de acero 1018	45
3.3	Curvas de polarización catódicas	46
3.4	Resistencia a la polarización	52
3.5	Pendientes anódicas	53
3.6	Velocidades de corrosión por Rp y Tafel	54
3.7	Resistencia a la transferencia de carga (impedancia)	56
3.8	Velocidades de corrosión calculadas a partir de Rtc	57

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
---------------------	-----------

## **BIBLIOGRAFÍA**

## RESUMEN

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se ha valorado en el 3% del PIB. Este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.

El  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  son las especies corrosivas más importantes y contra las cuales es necesario actuar. El  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  son especies químicas que están en equilibrio en las tres fases del petróleo: agua, líquido y gas. El presente trabajo contribuye al entendimiento del efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de corrosión interna de ductos en medios dulces (que contienen principalmente  $\text{CO}_2$ ), a través del estudio de un acero 1018 inmerso en una solución acuosa de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$  3%) saturada con  $\text{CO}_2$ , el cual se analiza con tres técnicas electroquímicas: Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, con la finalidad de conocer su corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), el comportamiento de su cinética catódica, anódica y determinar si el mecanismo de corrosión es controlado por activación, difusión o mixto. Las pruebas se realizaron de forma estática y dinámica. El flujo turbulento se obtiene con un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) a distintas velocidades de rotación (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Las pruebas también se llevaron a cabo con 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Se obtuvo un aumento de la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) cuando las condiciones de flujo cambiaron de estáticas a dinámicas. El flujo afecta el mecanismo catódico y presenta un comportamiento de densidad de corriente límite. Se obtuvo un régimen controlado principalmente por difusión en el medio saturado únicamente con  $\text{CO}_2$ . Al agregarse 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , se presenta



un régimen mixto y la parte activacional adquiere mayor importancia al aumentar la velocidad de rotación del ECR.

El  $H_2S$  afecta tanto la cinética catódica como anódica del proceso. Debido a la alta disolución del  $H_2S$  en medio acuoso, se genera una gran cantidad de sulfuro ácido que es adsorbido uniformemente en la superficie del electrodo e impide la oxidación del metal a bajas velocidades. A velocidades superiores a 3000 rpm, es posible que ésta capa protectora no sea uniforme, de tal manera que acelera la corriente de corrosión.

## ABSTRACT

The effects of corrosion in industry annually produce important economic losses: in industrialized countries has been valued at 3% of GNP. This percentage may be taken on the equivalent value of oil and gas industry to reach an approximate quantification of its economic effects.

CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are the major corrosive species and action is required against them. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are chemical species that are in equilibrium in all three phases of the oil: water, liquid and gas. This work contributes to understanding the effect of H<sub>2</sub>S in the process of internal corrosion of pipelines in fresh media (containing mainly CO<sub>2</sub>) in the study of a 1018 steel immersed in an aqueous solution of sodium chloride (NaCl 3%) saturated with CO<sub>2</sub>, which is analyzed with three electrochemical techniques: polarization curves, polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy, to know their corrosion current ( $i_{\text{corr}}$ ), the kinetic behavior of the cathode and anode and to determine whether the mechanism corrosion is controlled by activation, diffusion or mixed. Tests are performed in static and dynamic conditions. The turbulent flow is obtained with a rotating cylinder electrode (RCE) at different speeds (1000, 3000, 5000 and 7000 rpm). The tests are also carried out with 10 ppm of H<sub>2</sub>S.

It was obtained an increase in the corrosion current ( $i_{\text{corr}}$ ) when flow conditions change from static to dynamic. Flow affects the corrosion mechanism and develops a cathodic current density limit. It was observed a regime mainly controlled by diffusion in the CO<sub>2</sub>-saturated medium. When added 10 ppm of H<sub>2</sub>S, the system has a mixed control and the activational behavior becomes more important as the speed of rotation of the ECR is increased.

H<sub>2</sub>S affects both the cathodic and anodic kinetics of the process. Due to the high dilution of the H<sub>2</sub>S in aqueous media, it generates a large amount of sulfur acid is adsorbed uniformly on the electrode surface and prevents oxidation of

metal at low speeds. At speeds above 3000 rpm, it is possible that this protective layer is not uniform, by this way accelerates the corrosion current.

## INTRODUCCIÓN

La corrosión se puede definir como el deterioro de un material, generalmente un metal, generado al reaccionar con el medio que lo rodea. En la industria del petróleo nacional, a pesar de existir procesos para eliminación de contaminantes, los hidrocarburos conservan agentes agresivos que afectan la integridad de los ductos. Entre estos agentes se encuentran el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que al disolverse en agua forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), y el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), cuyo efecto por separado es una corrosión más rápida.

Mantener los conductos en condiciones óptimas para su operación y seguridad, es fundamental. Lo anterior se logra mediante el monitoreo y pruebas realizadas en laboratorio para determinar las medidas de control y prevención necesarias.

Mediante el presente trabajo se pretende contribuir al entendimiento del efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de corrosión interna de ductos en medios dulces (que contienen principalmente  $\text{CO}_2$ ) con el estudio de un acero 1018 inmerso en una solución acuosa de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$  3%) saturada con  $\text{CO}_2$ , el cual se analizará con tres técnicas electroquímicas: Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, para conocer su corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), el comportamiento de su cinética catódica, anódica y determinar si el mecanismo de corrosión es controlado por activación, difusión o mixto. Las pruebas se realizan de forma estática y dinámica. El flujo turbulento se obtiene con un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) a distintas velocidades de rotación (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). Además se realizarán pruebas con 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , para determinar su efecto en la corrosión por  $\text{CO}_2$ .

## **ANTECEDENTES**

El CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S son las especies corrosivas más importantes y contra las cuales es necesario actuar. El CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S son especies químicas que están en equilibrio en las tres fases del petróleo: agua, líquido y gas.

Actualmente existen discrepancias en cuanto al efecto del H<sub>2</sub>S en la corrosión por CO<sub>2</sub>.

La mayor parte de las investigaciones realizadas hasta la fecha están enfocadas al análisis en condiciones estáticas. La investigación de este proceso no se ha dado de manera sistemática ya que se han presentado estudios a distintas presiones, temperaturas y tipos de acero.

Conforme avanza la investigación se ha incorporado su estudio en condiciones dinámicas, principalmente desarrollado circuitos cerrados los cuáles requieren altos montos de inversión.

Se pretende emplear las ventajas del Electrodo de Cilindro Rotatorio para estudiar el efecto de la velocidad y del H<sub>2</sub>S en la corrosión del acero por CO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

## **OBJETIVO**

Evaluar el efecto que tienen 10 ppm de H<sub>2</sub>S en la cinética catódica y anódica del proceso electroquímico de corrosión de un acero 1018 en salmuera saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y de flujo turbulento.

### **Objetivos particulares**

Determinar la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) por medio de curvas de polarización anódica y catódica, resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica, para evaluar el comportamiento y mecanismo de corrosión de la cinética catódica a un acero 1018 inmerso en una solución acuosa de NaCl saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estática y dinámica.

Evaluar el efecto de 10 ppm de H<sub>2</sub>S en el comportamiento y mecanismo de corrosión de un acero 1018 inmerso en una solución acuosa de NaCl saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estática y dinámica.

## HIPÓTESIS

Se espera un efecto de inhibición a la corrosión con la presencia de 10 ppm de H<sub>2</sub>S, que afectará el mecanismo de corrosión. Por lo tanto habría un cambio en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y disminuirá la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) en todas las condiciones de flujo.

# Capítulo 1.

## ANTECEDENTES

---

### 1.1 FENOMENOLOGÍA DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE ACEROS

Los problemas por corrosión afectan gran cantidad de industrias, entre las que se encuentran la naval, química, del papel, construcción, alimentaria, plantas termonucleares y geotérmicas. Por muchos años este problema está adquiriendo importancia en la industria petrolera, principalmente en sistemas de ductos y depósitos de gas crudo.

El primer estudio fue reportado en 1949 por HH. Uhlig, quien estimó el costo total de corrosión, considerando el costo de materiales y métodos relacionados con el control de la corrosión. El costo anual fue estimado en 5,500 millones de dólares, es decir, 2.1% del producto interno bruto (PIB). Los resultados finales de un estudio de Battelle-NBS en 1975 estimaron que el costo de la corrosión metálica era de 70 mil millones de dólares anuales (4.2% del PIB) y que 10 mil millones podrían haberse evitado mediante técnicas anti-corrosivas.

En 2001, CCTechnologies, en cooperación con NACE International, estimaron que los costos de la corrosión en Estados Unidos eran de alrededor de 276 mil millones de dólares al año, aproximadamente el 4% del PIB. Actualmente, el impacto económico de la corrosión en México se desconoce; pero si se estimara similar al de los países desarrollados como Estados Unidos, el costo de la corrosión en México sería del 4% del PIB.

La corrosión de un metal ocurre espontáneamente como un deterioro debido a la interacción con el medio ambiente -cediendo energía- y regresa a su estado combinado. Por ello, se considera que la corrosión es el proceso inverso a la extracción de metales.

A continuación se exponen de manera breve los fundamentos termodinámicos y cinéticos involucrados en este proceso electroquímico.



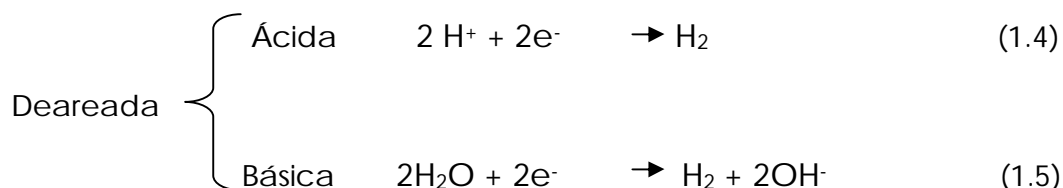
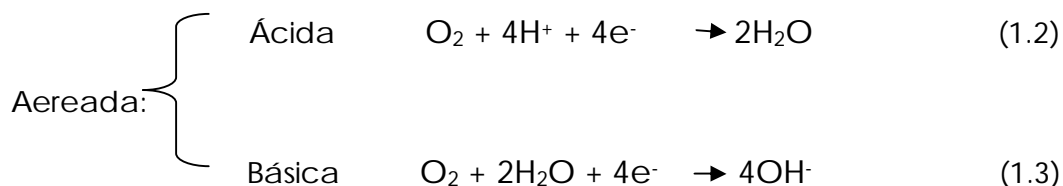
### 1.1.1 Reacciones electroquímicas de corrosión

En términos de consumo y producción de electrones, en un proceso de corrosión metálica, la velocidad de reacción de oxidación es igual a la velocidad de reacción de reducción<sup>1</sup>. Siendo M la representación de un metal, las reacciones de oxidación y reducción en corrosión, pueden ser expresadas en forma general como:

Reacción anódica



Reacciones catódicas



### 1.1.2 Cambios de energía libre en una reacción electroquímica

El cambio de energía libre que acompaña a una reacción electroquímica está asociado al potencial de electrodo y puede ser calculado por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{para una reacción anódica}) \quad (1.6)$$

$$\Delta G = nFE \quad (\text{para una reacción catódica}) \quad (1.7)$$

Donde: n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (9.6485309E4 C/mol) y E es el potencial del electrodo. Las ecuaciones 1.6 y 1.7 muestran que E está directamente relacionado con el cambio de energía libre de una reacción electroquímica y, por consiguiente, puede ser una medida para poder predecir si esta reacción sucede o no espontáneamente.

Finalmente, el cambio de energía libre, que es una función de estado, es independiente de la forma o camino seguido por la transformación y no sirve para predecir la velocidad de reacción, sino que sólo refleja su tendencia a producirse y su dirección.

### 1.1.3 Ecuación de Nernst

Al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución, la energía libre del sistema variará, de la misma manera variará el potencial de electrodo. Esta variación del potencial de electrodo puede ser estimada mediante la ecuación de Nernst<sup>3</sup>.

Considerando la ecuación (1.1), la ecuación de Nernst correspondiente a esta media celda será:

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + 2.303 \frac{R^*T}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (1.8)$$

Donde  $E_{M/M^{n+}}^0$  es el potencial estándar y  $a_{M^{n+}}$  es la actividad del ión metálico.

### 1.1.4 Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix para el hierro (Fe) toman en cuenta los equilibrios que pueden suceder entre un metal puro y el agua pura, en condiciones de presión y temperatura estándar. Los equilibrios son representados como líneas rectas, en función del pH de la solución (eje horizontal) y del potencial del electrodo (eje vertical). La construcción de estos diagramas está basada en la ecuación de Nernst.

Los diagramas de Pourbaix para el hierro (Fe) indican regiones de pH y potencial en los cuales:

1. Región de Corrosión. Es la región de pH y E donde la forma termodinámicamente estable del metal (forma iónica o disuelta) será en solución. Con estas condiciones, es posible que la corrosión se lleve a cabo. Región de las especies  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $HFeO_2^-$ .
2. Región de inmunidad. La forma sólida del metal es termodinámicamente estable. En esta región el metal no sufrirá daño por corrosión. Región de la especie Fe.
3. Región de Pasivación. La formación de un producto sólido óxido o hidróxido es termodinámicamente estable. Si el producto sólido formado se adhiere a la superficie metálica en forma compacta y uniforme, probablemente la corrosión se vea disminuida debido a la presencia de este producto sólido. Región de la especie  $Fe(OH)_3$ .

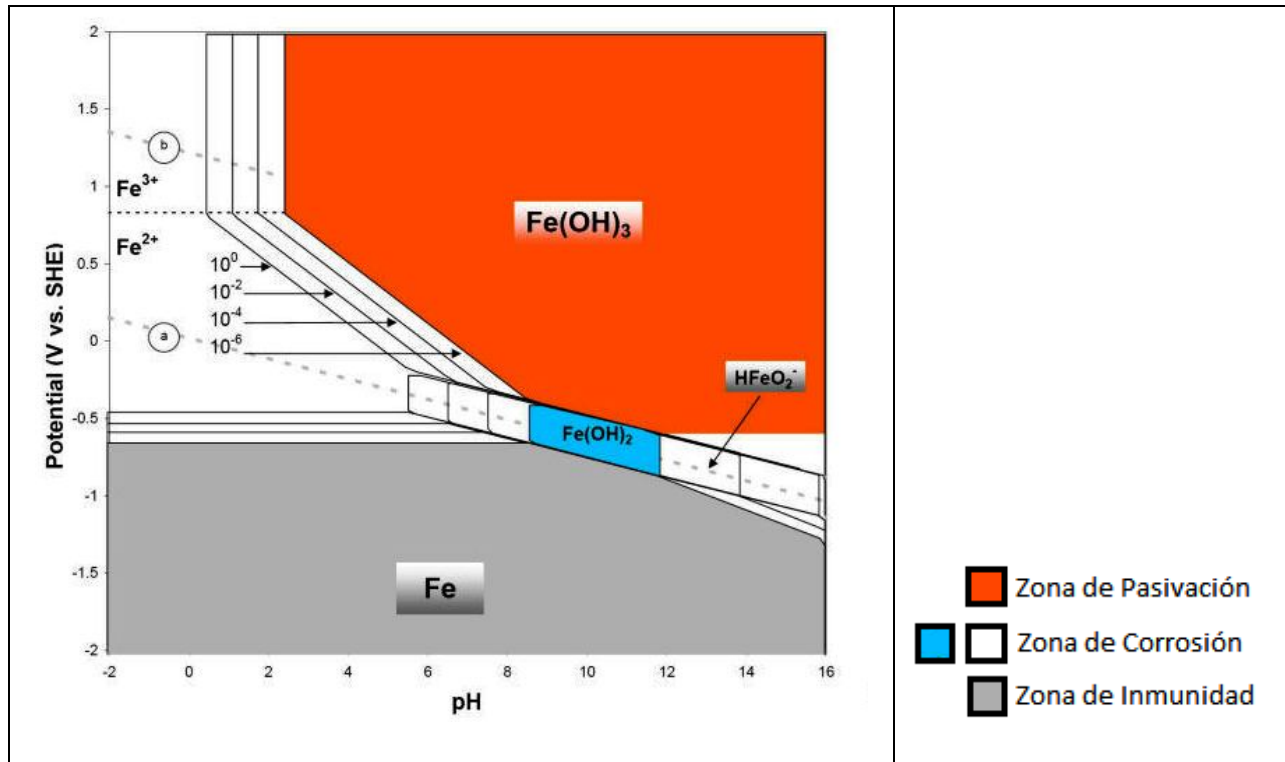


Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix para el Hierro en medio acuoso. <http://www.corrosion-doctors.org/Thermo/ironE-pH.htm>

## 1.2 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La cinética de la corrosión permite estimar la velocidad a la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro de velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ). Con este parámetro se puede realizar predicciones referentes a la vida útil de un material, equipo o estructura.

### 1.2.1 Ecuación de Tafel<sup>3</sup>

La relación entre la corriente total ( $i_t^*$ ) y el sobrepotencial ( $\eta^*$ ), está dada por la ecuación de Tafel, la cual presenta una relación lineal empírica entre  $i_t^*$  y  $\eta^*$ . Siendo  $a$  y  $b$  valores constantes, la ecuación de Tafel es:

$$\eta^* = a + b \log i_t^* \quad (1.9)$$

Esta ecuación es una línea recta con ordenada al origen " $a$ " y pendiente " $b$ ", la última literal, también se le denomina como pendiente de Tafel.

La ecuación de Tafel es válida únicamente en los procesos electroquímicos o de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas a través de la interfase metal-electrolito. Por lo tanto, todos los procesos de corrosión que

obedecen a la ecuación de Tafel se definen como procesos controlados por "activación" o "transferencia de carga".

Si la reacción de la ecuación 1.9 está controlada por la transferencia de carga, la dependencia de la densidad de corriente de reducción ( $i_{c,z}$ ) y la densidad de corriente de oxidación ( $i_{a,z}$ ) con el sobrepotencial ( $\eta^*$ ), está dado por las siguientes ecuaciones:

$$i_{c,z} = i_{0,z} \exp\left(-\frac{\eta^*}{\beta_{c,z}}\right) \quad (1.10)$$

$$i_{a,z} = i_{0,z} \exp\left(-\frac{\eta^*}{\beta_{a,z}}\right) \quad (1.11)$$

Donde los coeficientes de Tafel,  $\beta_{c,z}$  y  $\beta_{a,z}$ , están definidos como:

$$\beta_{c,z} = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (1.12)$$

$$\beta_{a,z} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (1.13)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia (o de simetría) y generalmente tiene un valor entre 0 y 1.

Las expresiones que relacionan las pendientes anódicas y catódicas de Tafel ( $b_{a,z}$  y  $b_{c,z}$ , respectivamente) con los parámetros  $\beta_{a,z}$  y  $\beta_{c,z}$  son:

$$b_{a,z} = 2.303 \beta_{a,z} \quad (1.14)$$

$$b_{c,z} = 2.303 \beta_{c,z} \quad (1.15)$$

Cuando la interfase es desplazada en dirección anódica, la constante "a" de la ecuación de Tafel, es igual a:

$$a = \left[ -\frac{R^* T}{\alpha F} \ln i_{0,z} \right] \quad (1.16)$$

Cuando la interfase es desplazada en dirección catódica, la constante "a" de la ecuación de Tafel es igual a:

$$a = \left[ -\frac{R^* T}{(1-\alpha) F} \ln i_{0,z} \right] \quad (1.17)$$

La  $i_t^*$  que fluye en un sistema está dada por la expresión de "Butler-Volmer", la cual describe un proceso electroquímico que está controlado por transferencia de carga.

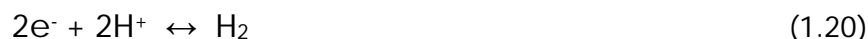
$$i_t^* = i_{c,z} - i_{a,z} = i_{0,z} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{R^* T} \eta^*\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{R^* T} \eta^*\right) \right\} \quad (1.18)$$

## 1.2.2 Potencial de corrosión o potencial mixto<sup>4</sup>

El proceso de corrosión adquirirá espontáneamente el potencial denominado "potencial de corrosión" o  $E_{\text{corr}}$ . En este potencial, la suma de las corrientes de oxidación correspondiente a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la suma de las corrientes de reducción.

Este potencial es diferente al potencial de equilibrio ( $E_{M/Mn+}$ ) descrito por la ecuación de Nernst (ecuación 1.8), debido a que la reacción de reducción y oxidación son distintas. Esta diferencia entre la reacción de reducción y la reacción de oxidación, que caracteriza a los procesos de corrosión, es la razón por la cual el  $E_{\text{corr}}$  se le considera como "potencial mixto".

Considerando el caso de la disolución del zinc (Zn) en ácido clorhídrico (HCl) diluido (ver figura 1.2.), el metal se disuelve espontáneamente ocurriendo al mismo tiempo la formación de hidrógeno gaseoso.



Donde la reacción de oxidación de Zn, está asociada a una densidad de corriente de oxidación ( $i_a$ ), mientras que la reacción de reducción de  $\text{H}^+$  está asociada a una densidad de corriente de reducción ( $i_c$ ). En condiciones espontáneas la corriente total ( $i_t$ ) del proceso es igual a cero, lo cual implica que en  $E_{\text{corr}}$  la velocidad a la cual sucede la oxidación del Zn y la reducción de  $\text{H}^+$ , expresadas como densidades de corriente ( $i_a$  y  $i_c$ , respectivamente) son de igual magnitud.

En  $E_{\text{corr}}$ :

$$i_a = i_c \quad (1.21)$$

Por consiguiente, en  $E_{\text{corr}}$  la corriente total ( $i_t$ ) es cero.

$$i_a - i_c = i_t = 0 \quad (1.22)$$

Por lo tanto, si se considera que en un proceso de corrosión sólo es posible medir la corriente total, la cual está directamente relacionada con la velocidad de corrosión, entonces sólo se puede medir la velocidad de corrosión de manera indirecta.

### 1.2.3 Polarización y sobrepotencial<sup>4</sup>

La **polarización** de una interfase metal-electrolito puede entenderse como el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos de sobrepotencial.

El **sobrepotencial** ( $\eta$ ) es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito al ser polarizada desde su  $E_{\text{corr}}$  hasta su valor de potencial distinto ( $E$ ) y se define como:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (1.23)$$

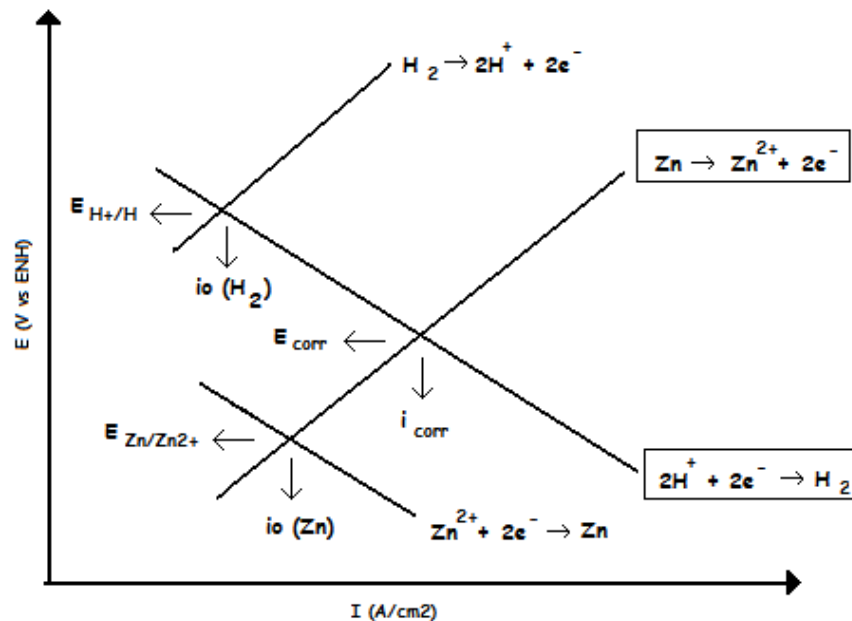


Figura 1.2. Representación gráfica de las reacciones electroquímicas coexistentes en el sistema de corrosión zinc en ácido diluido. Donde  $i_0(\text{H}_2)$  e  $i_0(\text{Zn})$  son la corriente de intercambio del hidrógeno y del zinc, respectivamente,  $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$  y  $E_{\text{H}^+/\text{H}}$  son los potenciales del zinc y del hidrógeno en equilibrio con sus iones,  $E_{\text{corr}}$  es el potencial mixto o de corrosión, e  $i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión.

Algunos tipos de polarizaciones son:

- *Polarización por activación* ( $\eta_{act}$ ). En este tipo de polarización, la etapa determinante o paso más lento de la reacción es la transferencia de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito. La polarización por activación es la energía necesaria para vencer la resistencia del paso más lento. En este tipo de polarización, la velocidad de reacción medida por la densidad de corriente, es una función logarítmica descrita por la ecuación de Tafel.
- *Polarización por concentración* ( $\eta_{dif}$ ). Cuando la especie electroactiva o reactivo catódico es suministrado de forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, el transporte de masa de esta especie electroactiva puede ser el paso más lento del proceso corrosivo. El proceso de difusión de una especie electroactiva  $Z^+$ , y su reducción a  $Z$ , se realiza a través de varios pasos, primeramente el ión  $Z^+$  se difunde del seno de la solución a la superficie del electrodo (proceso de transporte de masa), ya en la superficie del electrodo el ión  $Z^+$  se puede reducir (proceso de transferencia de carga). La densidad de corriente de reducción ( $i_{c,Z^+}$ ) asociada con la difusión de  $Z^+$  está dada por la primera ley de Fick de difusión.

$$i_{c,Z^+} = nF \frac{D_{Z^+}}{\delta_m} (C_{ss,Z^+} - C_{s,Z^+}) \quad (1.24)$$

Donde  $D_{Z^+}$  es el coeficiente de difusión del ión  $Z^+$ ,  $\delta_m$  es el espesor de la película de difusión,  $C_{ss,Z^+}$  es la concentración de iones  $Z^+$  en el seno de la solución y  $C_{s,Z^+}$  es la concentración del ión  $Z^+$  en la superficie del electrodo.

Como la reducción de los iones  $Z^+$  se lleva a cabo en la superficie del electrodo, la concentración de estos iones podría tender a cero y la densidad de corriente podría llegar a tener un valor limitante o una "densidad de corriente límite" ( $i_{lim,Z^+}$ ). La primera ley de Fick de difusión define la densidad de corriente límite debido a la difusión de los iones  $Z^+$  como:

$$i_{lim,Z^+} = nF \frac{D_{Z^+}}{\delta} C_{ss,Z^+} \quad (1.25)$$

En la ecuación 1.25, se observa que la  $i_{lim,Z^+}$  es una función de la temperatura y las condiciones hidrodinámicas del sistema, esto, debido a que  $D_{Z^+}$  es una función de la temperatura y  $\delta$  puede verse afectado por el movimiento del electrolito. Si el coeficiente de transferencia de masa del ion  $Z^+$  ( $k_{Z^+}$ ) está definido por:

$$k_{Z^+} = \frac{D_{Z^+}}{\delta} \quad (1.26)$$

Entonces la ecuación 1.25 puede ser expresada como:

$$i_{lim,Z+} = nFk_{Z+} C_{ss,Z+} \quad (1.27)$$

- *Polarización por resistencia* ( $\eta_{res}$ ). Cuando el metal se cubre de capas de productos de corrosión no conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial por efecto de caída óhmica (IR) entre la superficie del metal y el electrodo de referencia.
- *Polarización combinada* ( $\eta_{comb}$ ). Sobre el electrodo se dan de manera simultánea varios tipos de polarización, aunque generalmente sólo una de ellas suele predominar sobre las otras. La polarización total sería:

$$\eta_{comb} = \eta_{act} + \eta_{dif} + \eta_{res} \quad (1.28)$$

En soluciones acuosas, la polarización por resistencia puede despreciarse generalmente en las proximidades de  $E_{corr}$ . En la mayoría de los procesos de corrosión se presentan tanto  $\eta_{act}$  como  $\eta_{dif}$ . Entonces, el sobrepotencial total está dado por:

$$\eta_{comb} = \eta_{act} + \eta_{dif} \quad (1.29)$$

#### 1.2.4 Curvas de Polarización

Al polarizar un metal en contacto con un electrolito circulará por la interfase metal-solución una corriente total. Midiendo esta corriente neta a cada valor de potencial o viceversa, y representando gráficamente la relación del potencial con el logaritmo de la corriente es posible obtener una curva de polarización anódica del metal. Esta curva adoptará formas diferentes de acuerdo al proceso corrosivo anódico que imponga el paso más lento en el sistema de corrosión en el estudio.

Si se polariza el metal negativamente, y se realiza la representación gráfica del potencial como función del logaritmo de la corriente, se obtiene la curva de polarización catódica del metal. Al igual que en las curvas de polarización anódicas, la curva adoptará distintas formas dependiendo del proceso corrosivo catódico (polarización por concentración o por difusión) que sea el paso más lento en el sistema.



La obtención experimental de curvas de polarización puede realizarse de varias maneras:

- a) Potenciostática. El potencial se mantiene constante y se mide la variación de la corriente que circula en el sistema.
- b) Galvanostática. Es cuando la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.
- c) Potenciodinámica. En este método el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente del sistema.
- d) Galvanodinámica. La corriente que circula en el sistema se hace variar de manera uniforme con el tiempo y se registra el cambio correspondiente que sufre el potencial.

Sabiendo que en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) la suma de las corrientes anódicas es igual a la suma de las corrientes catódicas, se puede determinar mediante el método de Extrapolación de Tafel la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). En la figura 1.3. ( sección 1.3.1, Método de extrapolación de Tafel) se puede observar las curvas anódicas y catódicas, en las cuales, el paso más lento es la transferencia de carga. En la figura 1.4. ( sección 1.3.1, Método de extrapolación de Tafel), el proceso dominante de la curva de polarización anódica es la transferencia de carga, mientras que en la curva de polarización catódica, el proceso dominante es la difusión de alguna especie electroactiva.

### **1.3 Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ )<sup>5</sup>**

El estudio electroquímico de la corrosión, proporciona técnicas indirectas para determinar la  $V_{corr}$  de un metal o aleación inmerso en un medio corrosivo. Estas técnicas presentan ventajas sobre los métodos tradicionales usados para determinar  $V_{corr}$ , basados en pérdidas de peso.

Las técnicas pueden clasificarse de acuerdo a:

- 1) Técnicas de corriente directa. Por ejemplo la técnica de extrapolación de Tafel y la técnica de resistencia a la polarización.
- 2) Técnicas de corriente alterna. Por ejemplo la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
- 3) Técnicas sin perturbación externa. Por ejemplo la técnica de ruido electroquímico.

### 1.3.1 Método de extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial ( $\eta$ ) y la densidad de corriente ( $i$ ). Esta relación es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Este método se utiliza para determinar velocidades de corrosión mediante curvas de polarización anódica y/o catódica. Wagner y Traud<sup>1,3,5</sup> utilizaron este método para verificar la teoría de potencial mixto.

La extrapolación de Tafel es usada para polarizaciones mayores de 0.050 V, y al menos, hasta polarizaciones de 0.5 V en dirección anódica y catódica. El método no es más que la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta el valor de sobrepotencial igual a  $E_{\text{corr}}$ .

Es conveniente que la zona lineal en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándose en este punto de intersección, la  $i_{\text{corr}}$ .

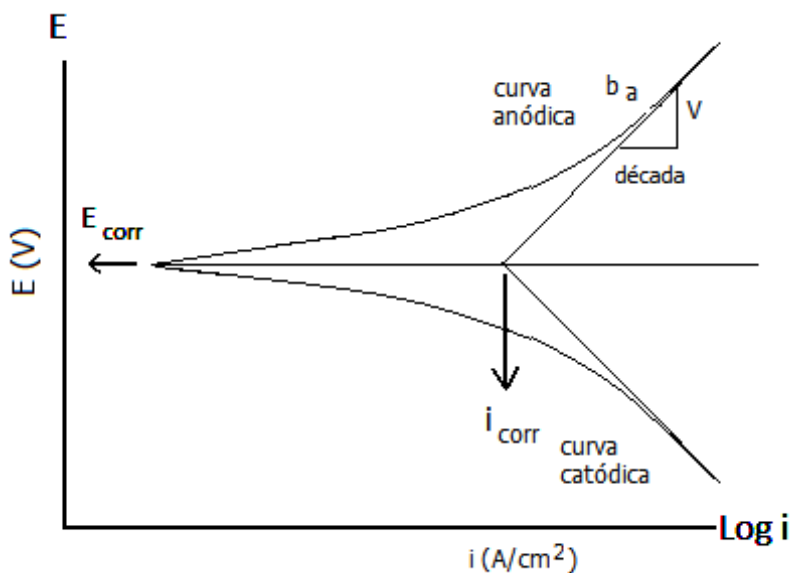


Figura 1.3. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de  $i_{\text{corr}}$ , donde los procesos anódico y catódico son controlados por activación;  $b_a$  es la pendiente de Tafel anódica (mV/década).

Cuando en un fenómeno corrosivo el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite. En la figura 1.4., se puede observar éste comportamiento del proceso catódico.

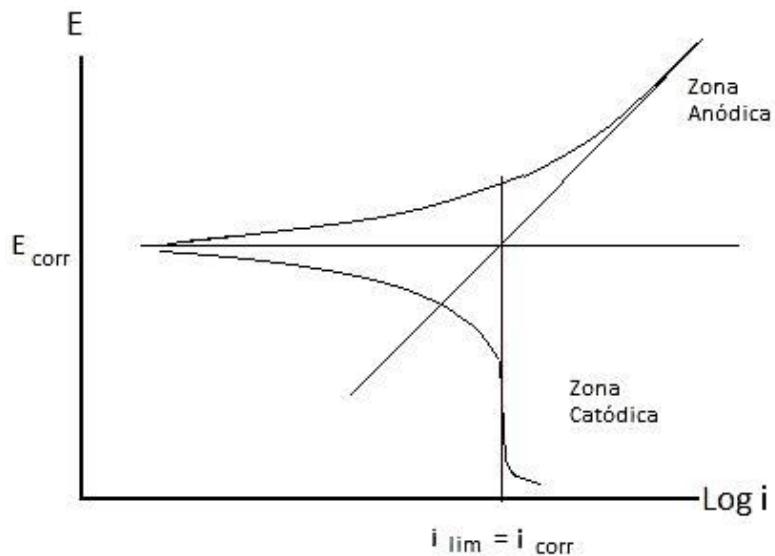


Figura 1.4. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la  $i_{corr}$  donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ).

### 1.3.2 Resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ )

El uso de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es común para la medición de la corrosión uniforme, ya sea en campo o en laboratorio.

Trabajos de Stern y Geary<sup>2,8</sup> mostraron que las curvas de polarización para un sistema de corrosión controlado por activación mediante polarización con valores cercanos a  $E_{corr}$ , la densidad de corriente aplicada tiene una relación aproximadamente lineal con el potencial. Bockris y colaboradores<sup>8</sup>, muestran que al graficar el potencial contra la densidad de corriente (polarización anódica y catódica) cerca del  $E_{corr}$  ( $\pm 5$  a  $\pm 20$ mV), la densidad de corriente es lineal con el potencial, y la pendiente de la curva lineal es la  $R_p$ .

Considerando las curvas de polarización anódica y catódica controladas por activación, de la figura 1.3., las curvas experimentales de polarización esperadas pueden ser derivadas de:

$$i_{aplic,c} = i_c - i_a \quad (1.30)$$

$$i_{aplic,a} = i_a - i_c \quad (1.31)$$

Donde  $i_{aplic,c}$  y  $i_{aplic,a}$  son las corrientes totales aplicadas para el proceso catódico y anódico respectivamente.

En un sistema de corrosión, donde el paso más lento es la transferencia de carga, los sobrepotenciales anódico ( $\eta_a$ ) y catódico ( $\eta_c$ ) pueden determinarse con las siguientes expresiones:

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{\text{corr}}} \quad (1.32)$$

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{\text{corr}}} \quad (1.33)$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  fueron descritas en las ecuaciones 1.14 y 1.15.

Convirtiendo las ecuaciones 1.32 y 1.33 a forma exponencial y sustituyendo en la ecuación 1.30, se tiene:

$$i_{\text{aplic},c} = i_{\text{corr}} \left( 10^{\frac{\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} \right) \quad (1.34)$$

Así,  $i_{\text{aplic},c}$  es la diferencia entre dos funciones exponenciales cuando  $\eta \rightarrow 0$ .

Rearreglando la ecuación 1.34 y diferenciando para obtener la ecuación de  $R_p$ :

$$R_p = \left[ \frac{\partial \eta}{\partial i_{\text{aplic}}} \right]_{\eta \rightarrow 0} = \frac{\Delta \eta}{\Delta i_{\text{aplic}}} \quad (1.35)$$

Así la pendiente de  $\frac{\Delta \eta}{\Delta i_{\text{aplic}}}$  es la resistencia a la polarización o  $R_p$ , la cual puede ser determinada por:

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (1.36)$$

Donde B es la constante de proporcionalidad o de Stern-Geary, y está definida por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (1.37)$$

La constante B puede obtenerse de manera experimental si se conocen las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$ , respectivamente).

### 1.3.3 Técnica de impedancia electroquímica<sup>5</sup>

En la teoría de corriente alterna, en comparación con la teoría de corriente directa, la frecuencia no es cero, por lo tanto de acuerdo a la ley de Ohm se tiene  $E = I Z$ , donde  $Z$  es definido como impedancia y es el equivalente en corriente alterna a la resistencia en corriente directa. La impedancia se mide en ohm.

Al poner la ecuación de corriente alterna como función de la frecuencia angular, así como  $I$  y  $E$  en función del tiempo ( $t$ ), se tiene<sup>3</sup>

$$Z(t) = E(t) / I(t) \quad (1.38)$$

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.39)$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.40)$$

Siendo  $\phi$  = ángulo de fase entre  $E(t)$  y  $I(t)$  y  $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega$  es la frecuencia en radianes por segundo y  $f$  es la frecuencia en Hertz.

Varios procesos en la superficie absorben energía en frecuencias discretas, esto causa que se retrase el tiempo y la medición del ángulo de fase, entre la excitación dependiente del tiempo y la señal de respuesta. Estos procesos pueden ser simulados por un circuito eléctrico resistivo-capacitivo.

Las componentes reales e imaginarias de una señal senoidal de corriente o de voltaje son definidas con respecto a la misma forma de onda de referencia. La componente real está en fase con la onda senoidal de referencia y la componente imaginaria está exactamente 90 grados fuera de la fase. Por convención matemática, para expresar cantidades en un sistema de coordenadas, tiene que ser múltiplos de  $I''$  (en el caso de potencial de  $E''$ ), o de valor de la coordenada imaginaria ( $j$ ), donde  $j = \sqrt{-1}$ .

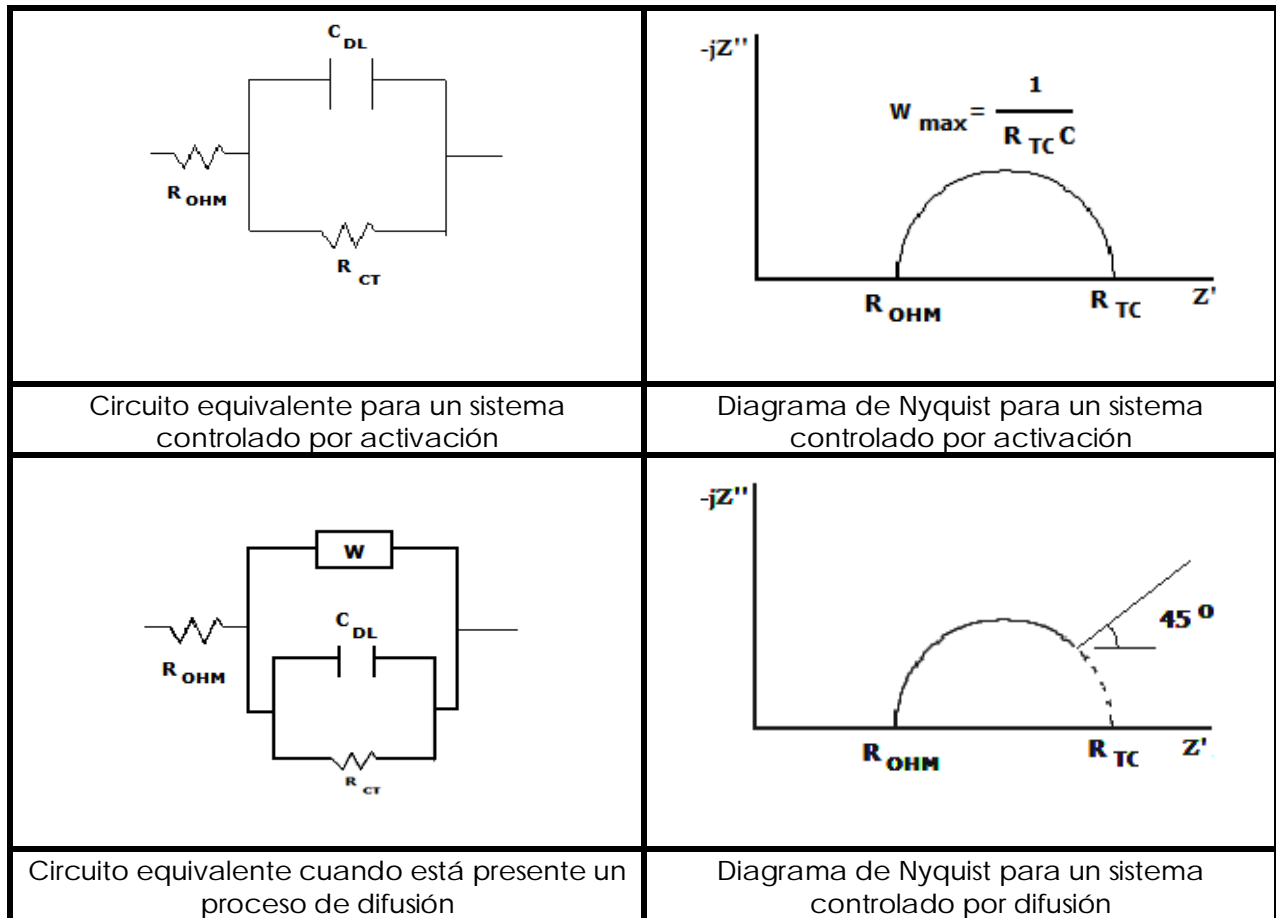


Figura 1.5. Diagramas de Nyquist y sus circuitos equivalentes.

Usando números complejos, un vector de corriente alterna y del voltaje puede ser definido como la suma de las componentes real e imaginaria.

$$I_{\text{total}} = I' + j I'' \quad (1.41)$$

$$E_{\text{total}} = E' + j E'' \quad (1.42)$$

El vector de la impedancia queda definido el cociente de los vectores del voltaje y corriente:

$$Z_{\text{total}} = \frac{E' + j E''}{I' + j I''} \quad (1.43)$$

Las expresiones para el vector resultante de la impedancia, así como su magnitud absoluta (tamaño del vector) están dadas por

$$Z_{\text{Total}} = Z' + j Z'' \quad (1.44)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.45)$$

El ángulo de fase puede ser definido por

$$\tan\varphi = \frac{Z'}{Z''} \quad (1.46)$$

La presentación de datos se puede dar de dos formas:

A. Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

B. Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\varphi$ ) en función de la frecuencia.

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

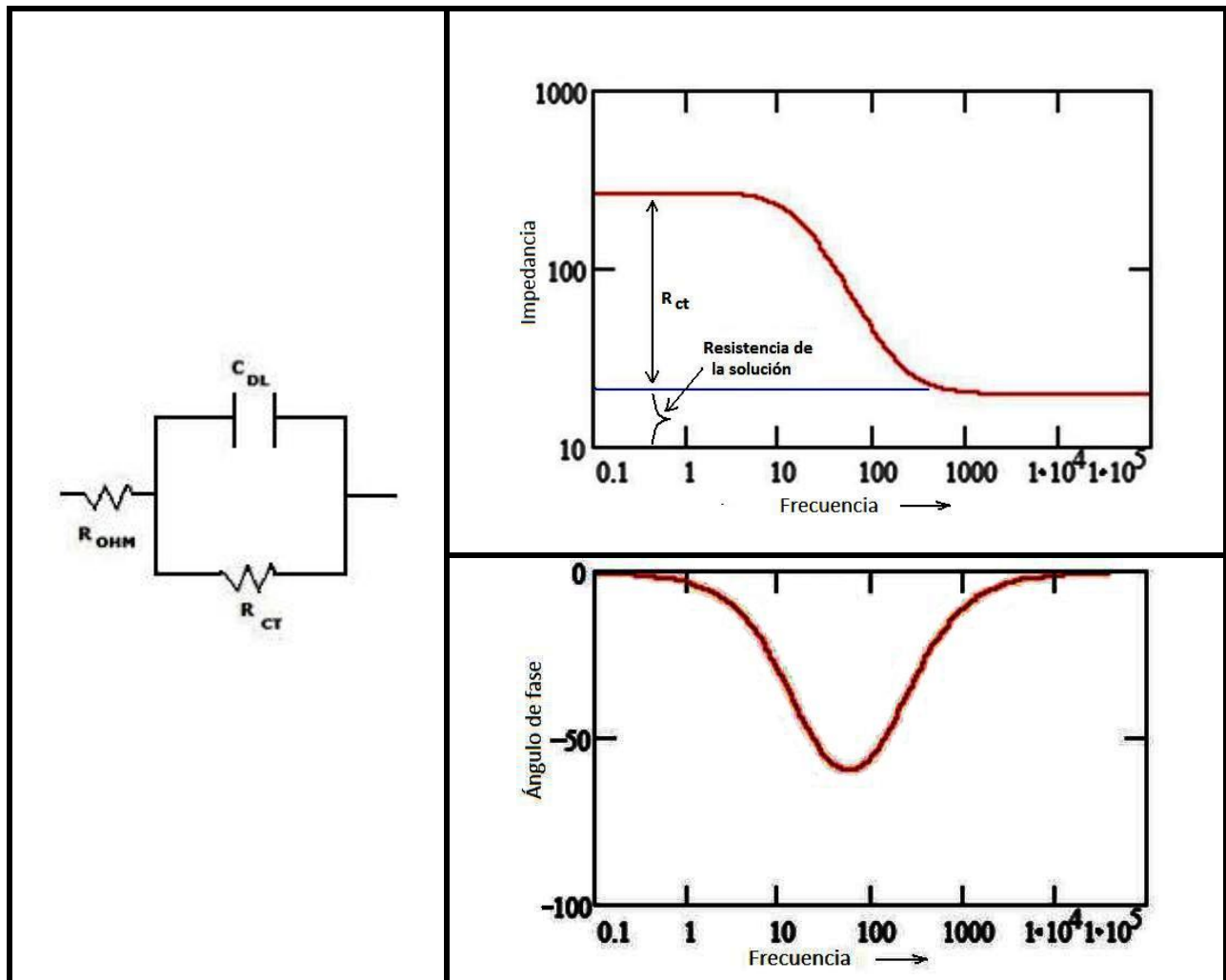


Figura 1.6. Diagramas de Bode y su circuito equivalente.

## 1.4 PROCESOS CONTROLADOS POR TRANSFERENCIA DE MASA<sup>5</sup>

En un proceso de corrosión que es controlado por difusión o por transferencia de masa, la reacción catódica alcanza una densidad de corriente límite de difusión ( $i_{lim,z+}$ ) por lo cual  $b_c \rightarrow \infty$ . En estos casos la  $i_{corr}$  puede ser determinada con la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 R_p} \quad (1.47)$$

En caso contrario, cuando la reacción anódica se ve influenciada por un proceso de pasivación,  $b_a \rightarrow \infty$ , la  $i_{corr}$  puede ser determinada por:

$$i_{corr} = \frac{b_c}{2.303 R_p} \quad (1.48)$$

### 1.4.1 Flujo de Fluidos<sup>7,10</sup>

#### FLUIDO

Un fluido es una sustancia -líquido o gas- que se deforma continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante, sin importar qué tan pequeño sea este esfuerzo.

#### REGÍMENES DE FLUJO

Cuando un fluido está en movimiento, las partículas que lo forman también sufren este movimiento. Durante el movimiento del fluido, estas partículas interactúan unas con otras, provocando con esto que diferentes fenómenos de transporte sucedan, tal es el caso de la transferencia de masa y momento de calor. El flujo de fluidos es caracterizado como régimen laminar, turbulento o de transición.

#### FLUJO LAMINAR

El movimiento del fluido puede ser descrito asumiendo que el fluido está formado por capas de moléculas y que estas capas se deslizan unas sobre otras. Las moléculas o pequeños paquetes moleculares se deslizan en una sola dirección y mantienen esta posición relativa con respecto a otras capas, es decir, en este régimen ninguna capa de moléculas se mezcla, ver figura 1.7.



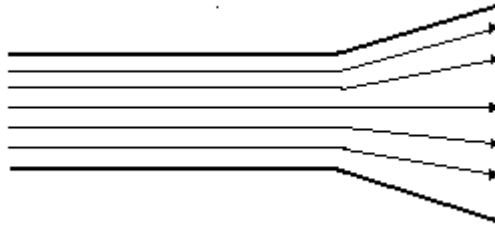


Figura 1.7. Esquema del flujo laminar.

### FLUJO DE TRANSICIÓN

El flujo laminar se transforma en flujo turbulento al aumentar el Reynolds. En este régimen las capas comienzan a mezclarse, y las partículas comienzan a moverse en forma aleatoria.

### FLUJO TURBULENTO

El flujo es totalmente aleatorio ya que el movimiento de las partículas es de tipo irregular y las capas de partículas formadas en el flujo laminar son destruidas por el movimiento o mezclado de dichas partículas en forma aleatoria. Bajo este régimen de flujo, la velocidad y presión en un punto en el espacio no son constantes con el tiempo.

Para analizar el flujo turbulento es importante analizar el movimiento de las partículas dentro del flujo, las cuales se mueven o mezclan de forma aleatoria. El movimiento de dichas partículas se realiza en forma de paquetes o remolinos ("eddies"). Los eddies son de tamaño variable y se mueven en forma aleatoria, provocando con esto el incremento de la transferencia de masa, momento y calor que ocurre en el fluido.

### NÚMERO DE REYNOLDS

El número de Reynolds ( $Re$ ) es un número adimensional, dependiente de la velocidad del fluido o de la velocidad de rotación del electrodo rotatorio y de una longitud ( $l$ ) característica del sistema hidrodinámico en estudio. El  $Re$  define el tipo de fluido (laminar o turbulento) que está ocurriendo en el sistema en estudio, donde:

$$Re = \frac{Ul}{\nu} \quad (1.49)$$

Donde  $U$  es la velocidad,  $l$  es el diámetro de la tubería o el diámetro del electrodo del sistema hidrodinámico en estudio, y  $\nu$  es la viscosidad cinemática.

La viscosidad cinemática está definida por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.50)$$

Los regímenes de flujo de fluidos dependen principalmente de la velocidad del fluido o de la velocidad de rotación del electrodo del sistema hidrodinámico en estudio, y que a dicha velocidad le corresponde un número de Reynolds (Re) específico. Además, al Re en el cual sucede el proceso de transición de flujo laminar a turbulento se le denomina número de Reynolds crítico ( $Re_{crit}$ ).

### ESFUERZO DE CORTE

Considerando un fluido entre dos platos paralelos de área  $A$ , separadas entre sí por una distancia pequeña  $y$ , donde el plato superior está fijo y el plato inferior se mueve en dirección del eje  $x$  (ver figura 1.8) con una velocidad  $V$ , a un tiempo  $t=0$ . Se sabe que el fluido adyacente a los platos puede tener la misma velocidad que cada uno de los platos; después el fluido adyacente al plato inferior se mueve con una velocidad  $V$ , mientras que el fluido adyacente al plato superior no tiene movimiento.

Una vez que transcurrió el tiempo, el fluido gana cantidad de movimiento (momento)  $y$ , finalmente, se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario. Una vez alcanzado este régimen, es preciso mantener el plato inferior a una velocidad constante  $V$ , para lo que se requiere una fuerza  $F$ ; además otra fuerza de la misma magnitud pero de sentido contrario para mantener fijo el plato superior.

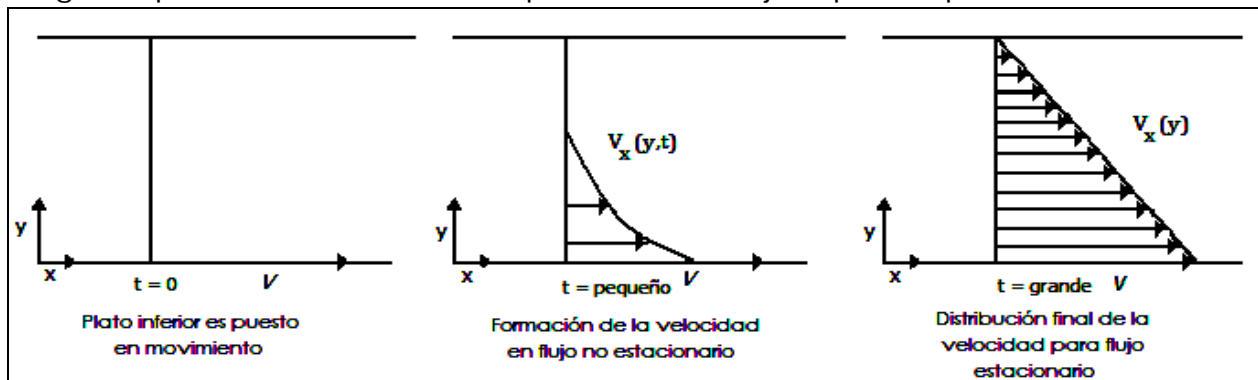


Figura 1.8. Flujo laminar del fluido entre dos platos.

En condiciones de flujo laminar en un estado estacionario, para el plato de área  $A$ , la fuerza es expresada como:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{y} \quad (1.51)$$

Donde  $y$  es la distancia entre los dos platos y  $\eta$  es la constante de proporcionalidad.

La fuerza por unidad de área ( $F/A$ ) es el esfuerzo de corte ( $\tau_{yx}$ ) del sistema. Entonces se tiene:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dV_x}{dy} \quad (1.52)$$

Donde  $\tau_{yx}$  se ejerce en la dirección x sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante y, por el fluido existente en la región donde y es menor, mientras que  $V_x$  es el componente x del vector velocidad del fluido.

Esta relación (ecuación 1.52) es conocida como la ley de Newton de la viscosidad y define la constante de proporcionalidad  $\eta$ , como la viscosidad  $\mu$ , entonces:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy} \quad (1.53)$$

Los fluidos que cumplen la ley de Newton se definen como fluidos newtonianos, y generalmente son todos los gases y líquidos sencillos como el agua. Los fluidos que no cumplen esta ley se les denomina fluidos No newtonianos, entre los que se encuentran las pastas, suspensiones polímeros de alto peso molecular.

De la ecuación 1.53 se observa que  $\tau_{yx}$  es directamente proporcional a la viscosidad ( $\mu$ ) del fluido. Los parámetros que afectan  $\mu$  pueden afectar directamente el valor de  $\tau_{yx}$ . El esfuerzo cortante en la pared del plato estático, cuando  $y=0$ , es conocido como el esfuerzo cortante de la pared ( $\tau_w$ ).

### 1.4.2 Análisis del Flujo Turbulento<sup>7</sup>

El primer trabajo sistemático del flujo turbulento fue realizado por Osborne Reynolds en 1883. Sus trabajos de flujo en tuberías incluían la transición del flujo laminar a turbulento.

En 1915 Taylor introdujo la idea de longitud de mezclado, la cual fue acreditada a Prandtl por el estudio completo que realizó de la misma. En 1920 Prandtl y Von Kármán desarrollaron teorías semi-empíricas de la turbulencia, siendo la más relevante la teoría de longitud de mezcla.

En 1921 Taylor<sup>7</sup> realizó estudios de la difusión turbulenta, introduciendo la idea de una función de correlación y la teoría de continuidad; esta última sentó las bases para la teoría estadística de la turbulencia.

Lewis Richardson, en 1921, propuso que la energía cinética turbulenta es transferida a lo largo de pequeños remolinos (eddies) hasta que éstos son destruidos.

### DISTRIBUCIÓN DE LA VELOCIDAD EN FLUJO TURBULENTO

Actualmente se cuenta con métodos directos y que describen el comportamiento del flujo laminar. En el caso del flujo turbulento se dispone de métodos empíricos que pueden calcular los perfiles de velocidad.

## FLUCTUACIONES Y MAGNITUDES DE TIEMPO AJUSTADO<sup>7</sup>

Las magnitudes y fluctuaciones de “tiempo ajustado” son aquellas ecuaciones de variación que están promediadas en un corto intervalo de tiempo. Por ejemplo,  $v_z$  es la distribución de la velocidad, mientras que  $\tilde{V}_z$  es la distribución de la velocidad promediada en un intervalo de tiempo o también llamada distribución de la velocidad en “tiempo ajustado”.

Antes de analizar el flujo turbulento desde el punto de vista analítico, se harán algunas consideraciones de la naturaleza física del flujo turbulento. Para la descripción acerca de la naturaleza física del flujo turbulento se emplea como base el flujo en un tubo de diámetro circular.

Se ha demostrado que para el flujo laminar en un tubo circular, la distribución de velocidad ( $v_z$ ), y la velocidad media de distribución  $\langle v_z \rangle$  están dadas por:

$$\frac{v_z}{v_{z,\max}} = \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]; \quad \frac{\langle v_z \rangle}{v_{z,\max}} = \frac{1}{2} \quad (1.54)$$

Donde  $v_z$  es la velocidad de distribución,  $\langle v_z \rangle$  es la velocidad promedio de distribución,  $v_{z,\max}$  es la velocidad de distribución máxima,  $R$  es el radio del tubo y  $r$  es una coordenada radial igual a  $\sqrt{x^2 + y^2}$ .

En el caso de flujo turbulento se ha demostrado experimentalmente que las magnitudes de tiempo ajustado ( $\tilde{V}_z$ ) y  $\langle \tilde{V}_z \rangle$  están dadas aproximadamente por:

$$\frac{\tilde{V}_z}{\tilde{V}_{z,\max}} = \left[ 1 - \frac{r}{R} \right]^{1/7}; \quad \frac{\langle \tilde{V}_z \rangle}{\tilde{V}_{z,\max}} = \frac{4}{5} \quad (1.55)$$

Estas expresiones son satisfactorias para el intervalo del número de Reynolds de  $10^4$  a  $10^5$ . En la figura 1.8 se puede observar la comparación de los perfiles de velocidad laminar y turbulenta.

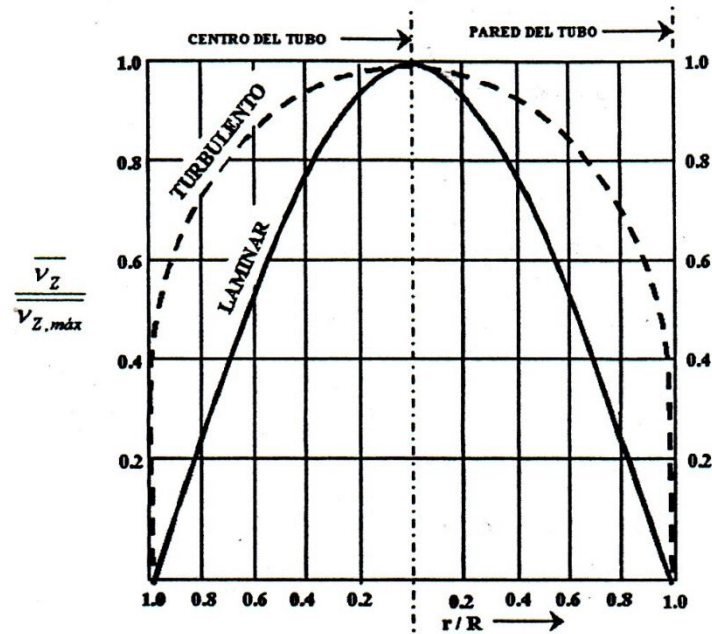


Figura 1.8. Comparación cualitativa de las distribuciones de velocidad para flujo turbulento y laminar.

Para tubos circulares, el flujo es laminar cuando el  $Re$  es menor que aproximadamente  $2.1 \times 10^3$ . Por arriba de este  $Re$  se puede mantener el movimiento laminar si los tubos son muy lisos y se evitan vibraciones, pero si se produce una perturbación en el sistema o aumenta la velocidad de flujo, el flujo se vuelve turbulento. Se consideran tres zonas en el flujo dentro de un tubo:

1. Capa límite laminar. En esta región el flujo es laminar y puede ser descrito por la ley de Newton de la viscosidad.
2. Región de transición. En esta región el grado de turbulencia aumenta constantemente, mientras que el laminar va desapareciendo.
3. Región de completo desarrollo del flujo. En esta región la distribución de la velocidad es completamente aleatoria, encontrándose únicamente flujo turbulento.

En la figura 1.9 se pueden observar las tres zonas formadas en el interior del tubo.

Suponiendo que la velocidad media aumenta lentamente, el componente axial de la velocidad se comportará como se indica en la figura 1.10.

La velocidad instantánea se puede expresar como la suma de la velocidad promedio  $\bar{v}_z$  y una velocidad de fluctuación  $v'_z$ .

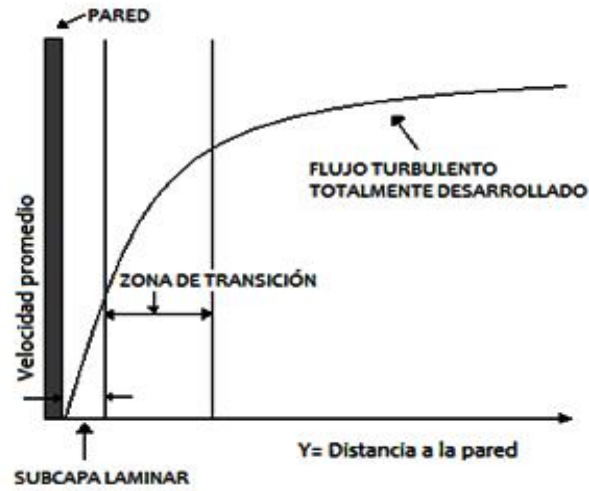


Figura 1.9 Distribución de la velocidad en la región próxima a la pared del tubo.

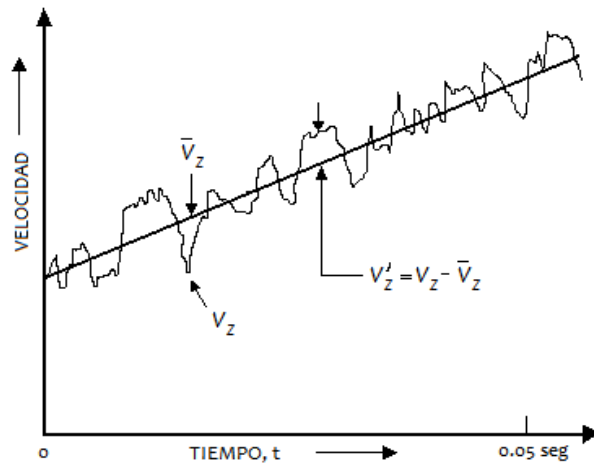


Figura 1.10. Oscilación del componente de velocidad alrededor de un valor medio.

De acuerdo a esto, es posible expresar los componentes de la velocidad instantánea como:

$$u = \bar{u} + u' \tag{1.56}$$

$$v = \bar{v} + v' \tag{1.57}$$

$$\omega = \bar{\omega} + \omega' \tag{1.58}$$

Donde  $u, v$  y  $\omega$  son componentes de velocidad en los ejes  $x, y, z$ .

### 1.4.2.1 Análisis adimensional de flujo turbulento<sup>11,12</sup>

De acuerdo a la teoría de semejanza, cualquier fenómeno físico puede ser representado en la forma de una relación entre números adimensionales.

Actualmente, el análisis mediante números adimensionales, es un método utilizado para el procesamiento de los datos experimentales obtenidos bajo condiciones de flujo turbulento y poder describir los procesos de transferencia de masa que ocurren en el sistema en estudio<sup>11,12,13</sup>.

Estos números adimensionales son un grupo de variables que pueden ser consideradas como representativas de ciertas características del fluido. Entre los números adimensionales más utilizados en el estudio de los fenómenos de corrosión bajo condiciones de flujo se tiene:

a) Número de Reynolds, Re.

Este número ya fue descrito en la sección 1.4.1.

b) Número de Schmidt, Sc.

El número de Schmidt define las propiedades de transporte de masa del fluido. Para una especie  $i$ ,

$$Sc_i = \frac{v}{D_i} \quad (1.59)$$

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

c) Número de Sherwood, Sh.

Este número está asociado con el coeficiente de transferencia de masa ( $k$ ) y es utilizado para describir los procesos de transferencia de masa de una especie en un proceso hidrodinámico.

$$Sh_i = \frac{k_i l}{D_i} \quad (1.60)$$

En el caso de un proceso de transferencia de masa influenciado por la difusión de una especie  $i$ , la densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ) y el coeficiente de transferencia de masa pueden ser relacionados de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_{bi}} \quad (1.61)$$

Donde:  $n$  son los electrones intercambiados en el proceso,  $F$  es la constante de Faraday y  $C_{b,i}$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución.

Sustituyendo la ecuación 1.61 en la ecuación 1.60, se tiene que:

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i}l}{nF D_i C_{b,i}} \quad (1.62)$$

d) Número de Stanton,  $St$

El número  $St$  está asociado con el coeficiente de transferencia de masa y es dependiente de la velocidad. Es más comúnmente empleado en los procesos de convección forzada.

$$St_i = \frac{k_i}{v} \quad (1.63)$$

### 1.4.3 Efecto del flujo en la corrosión

Un proceso de corrosión puede ser influenciado por el movimiento relativo entre el metal y el ambiente corrosivo. Este movimiento puede incrementar la transferencia de calor y de masa produciendo un incremento en la velocidad de corrosión,  $V_{corr}$ .

En caso de que el fluido presente partículas sólidas, el movimiento del fluido y de las partículas sólidas suspendidas provoca la remoción de películas de productos de corrosión y aumentarán el desgaste y/o erosión de la superficie del metal, lo cual también incrementa la  $V_{corr}$ .

La influencia del flujo sobre la corrosión de estructuras metálicas es muy compleja. Sin embargo, ha sido estudiada principalmente en la industria petrolera, donde el efecto del flujo y gases disueltos -principalmente  $H_2S$  y  $CO_2$ - en agua son de gran importancia<sup>14</sup>.

El tipo de flujo más común en procesos industriales es el flujo turbulento. La necesidad de describir el fenómeno de corrosión de metales bajo condiciones de flujo turbulento ha llevado a muchos investigadores a desarrollar sistemas hidrodinámicos, los cuales han tenido diferente grado de aceptación<sup>26-32</sup>.

Entre los sistemas hidrodinámicos se puede mencionar al Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR), los segmentos de tuberías, tuberías concéntricas, circuitos cerrados o "loops", los cuales han sido importantes en el estudio, mejora y comprensión de los procesos corrosivos que se desarrollan bajo condiciones de flujo turbulento.



#### 1.4.4 Electrodo cilíndrico rotario.

El uso del ECR como sistema de evaluación hidrodinámico ha tenido gran aceptación en el estudio de los fenómenos de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento<sup>15</sup>.

Se ha encontrado que para un ECR ubicado dentro de una celda concéntrica, la transición entre flujo laminar y flujo turbulento ocurre a bajas velocidades de rotación. Esta transición ocurre a un número de Reynolds equivalente a una velocidad periférica de 0.002m/s ( $\approx 38\text{rpm}$ ) para un cilindro de 0.01 m de diámetro, inmerso en un fluido de  $\nu = 1 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (por ejemplo agua pura).

Cuando el ECR, inmerso en un fluido, rota a velocidades muy bajas, el fluido se mueve en círculos concéntricos alrededor del cilindro (flujo laminar) y a medida que la velocidad de rotación aumenta, este patrón de flujo desaparece y aparecen otros conocidos como "vórtices de Taylor", momento en que el sistema se encuentra en condiciones de flujo turbulento. Estos vórtices intensifican la transferencia de masa, calor y momento del ECR.

Gabe y Walsh<sup>12</sup> en 1984 publicaron algunas características del ECR, las cuales se mencionan en la tabla 1.1.

CARACTERÍSTICA	ECR
Número de Reynolds Crítico, $Re_{crit}$	200
Dimensión Crítica, $x$ (ó $l$ )	Diámetro
Factor de fricción $f/2$ , para flujo turbulento	$0.079 Re^{-0.3}$
Correlación de transferencia de masa en flujo turbulento	$Sh = 0.079Re^{0.7}Sc^{0.356}$
Régimen de Flujo	Turbulento

Tabla 1.1 Características el Electrodo Cilíndrico Rotatorio.

Uno de los objetivos de usar en el laboratorio sistemas hidrodinámicos en evaluaciones de corrosión es el proporcionar una serie de criterios que ayuden a dar explicación del fenómeno de corrosión que sucede bajo condiciones reales. Para conseguir esto, se puede comparar el esfuerzo de corte de la pared ( $\tau_w$ ) obtenido en situaciones reales y un sistema hidrodinámico. Ya que se considera que cuando en dos sistemas hidrodinámicos se obtiene el mismo valor de  $\tau_w$  en un mismo régimen de flujo (turbulento o laminar), la velocidad de flujo próxima a la superficie y la transferencia de masa son semejantes.

### 1.4.4.1 Expresiones de transferencia de masa para el electrodo cilíndrico rotatorio, ECR.

ECR es una herramienta útil en el análisis de los procesos de transferencia de masa, de los efectos superficiales de películas de productos de corrosión y fenómenos de inhibición entre otros. En 1954, Eisenberg y sus colaboradores<sup>16</sup> estudiaron las velocidades de transferencia de masa de electrodos rotatorios de níquel usando el sistema ferri-ferrocianuro en una solución alcalina (solución de hidróxido de sodio saturada).

Estos investigadores basándose en la reacción de óxido-reducción de los iones  $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ , determinaron la relación entre la densidad de corriente límite de una especie electroactiva  $i$ , en solución ( $i_{lim,i}$ ), y la velocidad periférica del electrodo cilíndrico rotatorio ( $U_{ECR}$ ). La relación encontrada es representada por la siguiente expresión:

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} U_{ECR}^{0.7} \quad (1.64)$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/equivalente),  $C_{b,i}$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución (mol/cm<sup>3</sup>),  $d_{ECR}$  es el diámetro del ECR (cm),  $\nu$  es la viscosidad cinemática (cm<sup>2</sup>/s),  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  (cm<sup>2</sup>/s) y  $U_{ECR}$  es la velocidad periférica del ECR (cm/s). Las unidades de  $i_{lim,i}$  son A/cm<sup>2</sup>.

La ecuación 1.65 predice una relación lineal entre la  $i_{lim,i}$  medida y la velocidad del electrodo elevada a la potencia 0.7, a una temperatura constante:

$$i_{lim,i} = A U_{ECR}^{0.7} \quad (1.65)$$

Donde:

$$A = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} \quad (1.66)$$

Los estudios de análisis de flujo con el ECR indican que la longitud característica  $l$ , utilizada en los cálculos de los números adimensionales  $Re$  y  $Sh$ , es igual al diámetro del electrodo ( $d_{ECR}$ ). Entonces la ecuación 1.67 puede ser expresada en términos de números adimensionales<sup>214</sup>:

$$Sh_{i,ECR} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc_i^{0.356} \quad (1.67)$$

## 1.5 CORROSION DE ACEROS EN SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN ÁCIDO SULFÚDRICO Y BIÓXIDO DE CARBONO, H<sub>2</sub>S Y CO<sub>2</sub>.

### 1.5.1 El Modelo del Equilibrio líquido vapor de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O

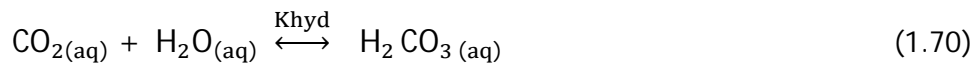
En soluciones acuosas diluidas de un sistema "abierto" con un exceso constante de una mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S<sup>19</sup>.

Condiciones del sistema abierto. Existe una presión parcial constante del dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno en la superficie del agua. Las reacciones de equilibrio líquido-vapor del dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se describen como:



Una vez que el dióxido de carbono se ha disuelto en agua, el CO<sub>2(aq)</sub> continúa con una serie de reacciones químicas:

Hidratación del dióxido de carbono disuelto:



Disociación del ácido carbónico:



Disociación del ión bicarbonato:



Cuando el sulfuro de hidrógeno se disuelve en agua,

Disociación del sulfuro de hidrógeno:



Disociación del ión HS<sup>-</sup>:



Debido a que todos los procesos ocurren en agua, la disociación del agua se incluye en el modelo:



Con las presiones parciales de ambas especies gaseosas en un sistema abierto, a ley de Henry puede aplicarse para calcular el equilibrio líquido-vapor para (1.68) y (1.69):

$$[\text{CO}_2]H_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \quad (1.76)$$

$$[\text{H}_2\text{S}]H_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1.77)$$

Donde  $[\text{CO}_2]$  y  $[\text{H}_2\text{S}]$  son las concentraciones de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno en la solución, respectivamente, y  $H$  es la constante de Henry.  $P_{\text{CO}_2}$  y  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  son las presiones parciales del dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, respectivamente.

Una vez que la concentración de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno se obtienen, las reacciones (1.70)-(1.75) pueden ser descritas por las constantes de equilibrio a continuación:

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.78)$$

$$K_{\text{ca}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1.79)$$

$$K_{\text{bi}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.80)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (1.81)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (1.82)$$

$$K_W = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.83)$$

Para el cálculo de concentraciones, se considera que no puede haber carga neta dentro de la solución, por lo tanto debe haber una relación de electro-neutralidad. Matemáticamente, se expresa como:

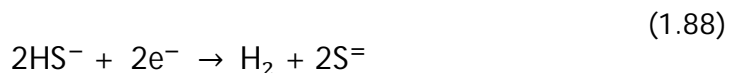
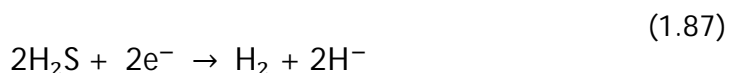
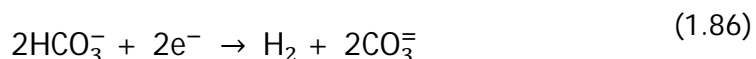
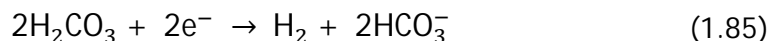
$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HS}^-] + 2 * [\text{S}^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2 * [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] \quad (1.84)$$

En un sistema cerrado, únicamente con  $\text{CO}_2$  disuelto, el  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  se generan mediante disociación a medida de que el pH se incrementa, mientras que la concentración de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  disminuye. A altos pH ( $\text{pH} > 10$ ), la concentración de

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> comienza a disminuir. Eventualmente la mayoría de las especies carbónicas se convierte en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Varias reacciones heterogéneas de transferencia electrónica se efectúan entre la superficie y las especies cuando las especies reactivas llegan a la superficie metálica. Basados en la literatura se supone el mecanismo dado por las reacciones que se muestran a continuación<sup>17-21</sup>.

Reacciones catódicas:



Reacción anódica:



La densidad de corriente para cada una de las anteriores reacciones electroquímicas está dada por la ecuación de Bultler-Volmer. Para la reacción de reducción del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se tiene:

$$i_{\text{H}_2\text{CO}_3} = i_{0,\text{H}_2\text{CO}_3} \exp \left[ \frac{-2\alpha F \eta_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{RT} \right] \quad (1.91)$$

$$i_{0,\text{H}_2\text{CO}_3} = 2FK_{e,\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}_2\text{CO}_3]_s \quad (1.92)$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{CO}_3} = E_{\text{corr}} - E_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (1.93)$$

Al sustituir las ecuaciones (1.92) y (1.93) en la ecuación (1.91) se obtiene la siguiente expresión para la densidad de corriente:

$$i_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2FK_{e,\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{H}_2\text{CO}_3]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{H}_2\text{CO}_3})}{RT}\right] \quad (1.94)$$

De manera similar se pueden escribir las ecuaciones para las densidades de corriente de las reacciones (1.86) a (1.90).

$$i_{\text{HCO}_3^-} = 2FK_{e,\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{HCO}_3^-})}{RT}\right] \quad (1.95)$$

$$i_{\text{H}_2\text{S}} = 2FK_{e,\text{H}_2\text{S}}[\text{H}_2\text{S}]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{H}_2\text{S}})}{RT}\right] \quad (1.96)$$

$$i_{\text{HS}^-} = 2FK_{e,\text{HS}^-}[\text{HS}^-]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{HS}^-})}{RT}\right] \quad (1.97)$$

$$i_{\text{H}^+} = 2FK_{e,\text{H}^+}[\text{H}^+]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{H}^+})}{RT}\right] \quad (1.98)$$

$$i_{\text{Fe}^{++}} = 2FK_{e,\text{Fe}^{++}}[\text{Fe}^{++}]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{Fe}^{++}})}{RT}\right] \quad (1.99)$$

Donde

$$K_{e,i} = K_{e,\text{HCO}_3^-} = 10^{\left(\frac{A_i}{T} - B_i\right)} \quad (1.100)$$

Los potenciales de equilibrio, se calculan por la ecuación de Nernst,

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \quad (1.101)$$

[O] representa los agentes oxidantes y [R] los reductores.

Por ejemplo, para la reacción global de reducción para el  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , se obtiene:

$$E_{\text{H}_2\text{CO}_3} = E_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_s^2}{[\text{HCO}_3^-]_s^2 [\text{H}_2]} \quad (1.102)$$

De manera similar se obtienen expresiones similares para las reacciones globales de reducción del  $[\text{HCO}_3^-]$  y  $[\text{H}^+]$  y la reacción global de oxidación del hierro.

La suma de las corrientes debidas a las reacciones catódicas debe ser igual a la suma de las corrientes que se deben a las reacciones anódicas. Esto es igual a la corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$ .

$$i_{\text{H}_2\text{CO}_3} + i_{\text{H}_2\text{S}} + i_{\text{HS}^-} + i_{\text{H}^+} + i_{\text{HCO}_3^-} = i_{\text{Fe}^{++}} = i_{\text{corr}} \quad (1.103)$$

Bajo condiciones de estado estacionario se supone que la suma de las velocidades de transferencia de masa de los reactivos es igual a la suma de las velocidades de las reacciones electroquímicas. Esto es válido para reacciones anódicas y catódicas. Para el  $\text{Fe}^{2+}$

$$2FK_{\text{des,Fe}^{++}}([\text{Fe}^{++}]_{\text{sup}} - [\text{Fe}^{++}]_s) = 2FK_{\text{e,Fe}^{++}}[\text{Fe}^{++}]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\text{corr}} - E_{\text{Fe}^{++}})}{RT}\right] \quad (1.104)$$

La suma de las velocidades de transferencia de masa es igual a la suma de las reacciones electroquímicas.

Con este modelo teórico se estima que la velocidad de corrosión depende linealmente de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  (no del porcentaje de  $\text{CO}_2$ ) y la velocidad del líquido.

La naturaleza de interacción del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  con aceros al carbono es compleja. De investigaciones realizadas por diferentes autores, se ha observado que las películas de productos de corrosión formadas sobre aceros templados pueden ser protectoras o conducir a una falla rápida. Esto se debe a que una película de sulfuro de Fe ( $\text{FeS}$ ) se formará si el  $\text{H}_2\text{S}$  es la especie predominante, o una capa de carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) -cuando el  $\text{CO}_2$  es el gas predominante en la mezcla.

### 1.5.2 Investigaciones previas relacionadas con el $\text{H}_2\text{S}$ y el $\text{CO}_2$ .

Sardisco, Greco y Wright<sup>65</sup> reportaron que a valores menores de  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  de 200 ppm, se reduce la velocidad de corrosión del acero-carbono expuesto a un medio acuoso saturado con  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y cuando  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  asciende hasta 1% se tienen efectos adicionales poco significativos. A concentraciones mayores, la velocidad de corrosión aumenta. A  $70$  y  $80^\circ\text{C}$ , pequeñas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  disminuyen la velocidad de corrosión.

*Efectos del pH.* Videm y Kvarekval<sup>68</sup>, reportan que a una atmósfera y 450 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  a un  $\text{pH}=4.18$  provoca un rápido aumento en el potencial de corrosión y una reducción drástica de la velocidad de la reacción anódica que originan películas protectoras. Las películas que se forman en presencia de cantidades muy pequeñas de sulfuro reducen mucho más la velocidad de la reacción anódica que las

reacciones catódicas. Se ha establecido que la  $P_{H_2S}$  en el rango de 130 a 550 ppm genera resultados divergentes en su resistencia a la polarización después de 1 día de exposición. Los resultados variaban entre 0.2 y 3 mm/año. Las cantidades más bajas de  $H_2S$  usualmente disminuían la velocidad de corrosión considerablemente. La divergencia se atribuye al rompimiento de las películas protectoras, a pesar de que el ataque aparenta ser uniforme a macro-escala.

Los experimentos desarrollados por dichos investigadores se llevaron a cabo a temperaturas de 70 y 80°C y presión de 1 atm. Se empleó un agitador magnético con flujo de 0.15m/s o 240 rpm. Los resultados obtenidos a pH = 4.2, presión parcial de 70 KPa de  $CO_2$ , que el potencial de corrosión del hierro (-0.75V vs ECS) se incrementó 40 mV en 1 min y 68mV a los 4 min de haber sido agregado 45 Pa de  $H_2S$  (450ppm) a 70°C. La adición de ácido sulfhídrico reduce la velocidad de disolución a un potencial por un factor de 10. Las reacciones catódicas sólo se afectaron un factor de 2. Al emplearse una constante para LPR de 20mV, las velocidades de corrosión uniforme obtenidas fueron 3.2mm/y para el hierro y 4mm/y para el acero. Después de 38 minutos de exposición, las velocidades de corrosión fueron de 0.33mm/y y 0.45mm/y, respectivamente, en función de LPR que corresponden a un 90% de eficiencia.

Por otro lado, el efecto es pequeño al agregar más sulfhídrico a materiales ya expuestos a una cantidad previa de éste y al incrementar la concentración, se incrementó el potencial de corrosión para el hierro y el del acero disminuyó por varios milivolts. Los cambios en las curvas de polarización y  $R_p$  son casi imperceptibles.

A un pH= 6 se ha encontrado que los efectos al ser añadido sulfhídrico son menores y diferentes. Al agregar 0.02mmol/L disminuye el potencial de corrosión del hierro 2mV y del acero 10mV en 15 s. Después de 75 min, las reducciones fueron de 16mV y 24mV para el hierro y el acero respectivamente. En contraste con los experimentos a pH = 4.2, no se observó disminución alguna en la velocidad de corrosión al agregarse el sulfhídrico.

*Efectos del tiempo.* Las investigaciones han mostrado que con una concentración 0.14mmol/L, las curvas de polarización varían de manera NO sistemática en función del tiempo. El acero sufrió corrosión localizada, lo cual explica el patrón desordenado. La forma de la curva de potencial en función del tiempo durante las corridas anódicas acota la presencia de picaduras. Las picaduras no se hicieron visibles debido a que las pruebas sólo duraron 1hr. En contraste con el acero, no se detectó mediante análisis microscópico corrosión localizada en el hierro expuesto a 0.14 mmol/L por 22 hrs. o a 0.12mmol/L durante 140hrs. Sin sulfhídrico los cambios ocurrieron de manera mucho más rápida, al presentarse un oscurecimiento al poco tiempo de que se iniciaban las pruebas.



*Influencia del H<sub>2</sub>S y pH en la velocidad de corrosión.* A 80°C, para acelerar la formación de películas de corrosión, se aplicó un potencial anódico desde 5 hasta 20 mV por encima del potencial de corrosión. En las pruebas con **pH=4.1**, la adición de H<sub>2</sub>S originó grandes diferencias en la velocidad de corrosión (fig7). Cuando únicamente se empleó CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión fue de 1.3mm/año. Al agregar pequeñas cantidades redujo la velocidad en gran medida. Las reducciones de corrosión se dieron con mayor frecuencia con las cantidades más pequeñas de H<sub>2</sub>S.

*Composición de las películas de corrosión.* Los más altos contenidos de sulfuro se presentaron en el pH más alto y con los contenidos de H<sub>2</sub>S más altos (56 Pa). El análisis indicó un contenido ligeramente mayor de azufre que de oxígeno. Sin embargo, esta técnica (rayos X) no se puede considerar cuantitativa para películas tan delgadas. No es posible determinar si el oxígeno está presente formando carbonatos u óxidos. La difracción de rayos X indicó la presencia de triolita (FeS, 60%), esmitita (Fe<sub>9</sub>S<sub>11</sub>, 10%) y siderita (FeCO<sub>3</sub>, 30%).

XRD ha indicado la presencia de FeS y FeCO<sub>3</sub>. Brown, Lee y Nesic <sup>20</sup> especulan que la película de sulfuro de hierro se remueve con mayor facilidad de las paredes de la tubería que la capa de carbonato. En condiciones turbulentas, la remoción de la película "protectora" puede darse y originar un incremento en la velocidad de corrosión y probablemente corrosión por picaduras. Se ha especulado que en condiciones que eviten la acumulación de productos de corrosión, la adición de 3ppm de H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa incrementa la velocidad de corrosión de los aceros AISI C 1018 y API 5L X-65. Mientras que la adición de 15 ppm o más de H<sub>2</sub>S tiende a retardar la corrosión. Las pruebas fueron desarrolladas a 60°C. En la mayoría de los casos, la velocidad de corrosión durante las primeras 4 horas es mayor que cuando se estabiliza en las 20 horas restantes.

Aunque la velocidad de corrosión disminuye casi el 30% en cada caso, comparando el valor obtenido al extrapolar el resultado de las primeras 4 horas a 24 y el valor al terminar las 24 horas, las tendencias son las mismas.

Comparando los resultados obtenidos en una fase y varias fases, la velocidad de corrosión es máxima en un flujo multifásico cuando la concentración de H<sub>2</sub>S es de 3ppm. A este fenómeno se le denomina "efecto H<sub>2</sub>S" de sistemas con cocientes altos de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Dicho efecto no se aprecia en flujo monofásico. ER y LPR han mostrado un incremento en la velocidad de corrosión entre el flujo de una fase y el de varias fases. ER muestra un incremento en la velocidad de corrosión al aumentar la velocidad del flujo tanto para flujo en una fase como para varias fases. LPR no muestra efecto alguno de la velocidad del flujo en la velocidad de corrosión.

*Análisis de superficie.* Mediante EDS se ha determinado determinó la existencia de azufre en la superficie de las muestras expuestas a estas condiciones. Mediante

cálculos empíricos se obtuvieron las velocidades de corrosión a partir de mediciones de ER y LPR, promediando los datos de las primeras 4 horas, a una velocidad de 1m/s (equivalente a 1600 rpm).

Kawasaki Steel<sup>71</sup> ha realizado pruebas con aceros inoxidables martensíticos 13Cr a soluciones de 3.5% de NaCl,  $p= 1\text{atm}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$  por 30 días a tres diferentes presiones. Él obtuvo que los aceros de baja aleación (C) se protegen por una baja concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  (0.5 a 0.2 mm/año). Aparentemente se forma una capa de sulfuro que protege al acero de un ataque posterior. Sin embargo, la resistencia del acero-carbono en  $\text{H}_2\text{S}$  es menor que en  $\text{CO}_2$ . Dado que el acero-carbono es susceptible a presentar corrosión por hendiduras a 0.007 atm de  $\text{H}_2\text{S}$ , se evidenció que el  $\text{H}_2\text{S}$  es un factor significativo para la presencia de crevice. Además remarcó que el  $\text{CO}_2$  actúa como inhibidor en las aleaciones (0.04 a 0.004 mm/año) e incrementa la velocidad (0.2 a 0.5 mm/año) en el acero-carbono, con respecto al aire a  $80^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 30 atm y únicamente  $\text{CO}_2$ , los aceros 13Cr pierden su ventaja en relación a los aceros de baja aleación al llegar a su temperatura crítica (a altas presiones). La temperatura crítica para el acero C-Cr es  $150^{\circ}\text{C}$  y para el acero Cr-Ni es  $250^{\circ}\text{C}$ .

En condiciones abiertas (sin  $\text{CO}_2$ , sin  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ disuelto), ambos tipos de acero 13Cr presentan corrosión por picaduras, y velocidades de corrosión mayores que la combinación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Lo anterior indica que la resistencia a la corrosión por los aceros 13Cr se afecta por la presencia de oxígeno.

Un dato importante de esto es que los aceros aleados son más susceptibles al crevice debido a la presencia de bajas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ .

# Capítulo 2.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 2.1. MATERIALES

Los materiales fueron los siguientes:

- Tres tubos de acero inoxidable 316 de 15 cm de longitud y 1.27 cm de diámetro externo.
- Seis válvulas de acero inoxidable 316 adaptables a tuberías de diámetro exterior de 1.27 cm.
- Seis mangueras especiales con resistencia a H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.
- Soporte metálico de 60cm x 5 cm x 1cm.
- Abrazaderas metálicas de 1.27cm
- Electrodo de trabajo, ET, constituido por muestras cilíndricas de acero 1018.
- Electrodo de referencia (ER) de calomel saturado (ECS).
- Electrodo auxiliar (EA) de acero inoxidable 316 L.
- Celda de vidrio de forma cilíndrica, diseñada con 7 boquillas en las cuales se pudieran colocar los distintos electrodos, medidores, tubos para la entrada y salida de gas.

### 2.2. EQUIPO

- Sistema de electrodo de cilindro rotatorio (ECR), marca PINE
- Potenciostato/Galvanostato marca GILL A.C. Instruments
- Medidor de pH y de temperatura marca OAKTRON 510
- Para el análisis de datos se empleó el software Zview.
- Computadora personal

### 2.3. MONTAJE EXPERIMENTAL

Se diseñó y se instaló un sistema de suministro de gases en una campana extractora del laboratorio de corrosión de la Facultad de Química de la UNAM. El procedimiento de instalación del sistema fue el siguiente:

- 1) Se perforaron tres entradas en la parte izquierda de la campana extractora para las tuberías de 1.27 cm.

- 2) Se ensambló por triplicado material de acero inoxidable 316 en el siguiente orden: a) tubo de 50cm, b) válvula, c) tubo de 20cm, d) válvula y e) tubo de 15 cm.
- 3) Se instaló un soporte metálico de 60cm x 5cm x 1cm que sostuvo los tres ensamblajes mencionados en el punto 2.
- 4) Se conectaron las mangueras para uso de distintos gases corrosivos en los dos extremos de cada uno de los ensamblajes mencionados en el punto 2.

Las mangueras del extremo izquierdo se fijaron con abrazaderas metálicas a tres tanques con distinto contenido de gas. Para este caso, los gases empleados fueron  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $CO_2 + 10 \text{ ppm } H_2S$ .

El sistema de suministro de gases y la celda electroquímica se instaló como se muestra en la Figura 2.1

#### 2.4. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO Y DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA.

Se tomó una sección de una barra de acero 1018. Esta muestra se maquinó y se obtuvieron diez piezas cilíndricas de 0.8cm x 1.2cm de diámetro exterior con un área de exposición total de 3.016cm<sup>2</sup>.

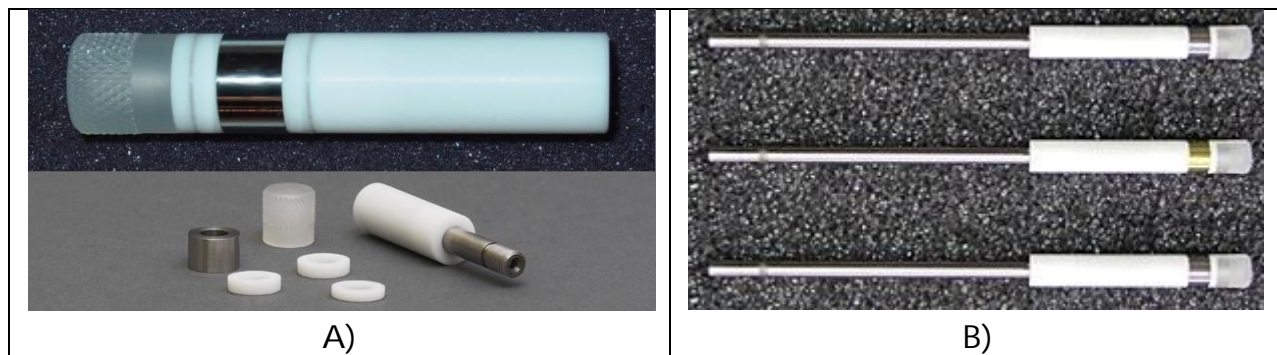


Figura 2.1 Fotografías del electrodo de cilindro rotatorio. A) Muestra y aislantes de teflón B) Muestra y aislantes montados en el eje. <http://www.phychemi.com/en/cp/class/?34.html>

Se pulieron todas las muestras con papel abrasivo de carburo de silicio del número 200, 400 y 600.

Todas las muestras se enjuagaron con agua corriente, agua destilada y finalmente con acetona.

Por último, se colocaron en un desecador para evitar su oxidación y/o contaminación.

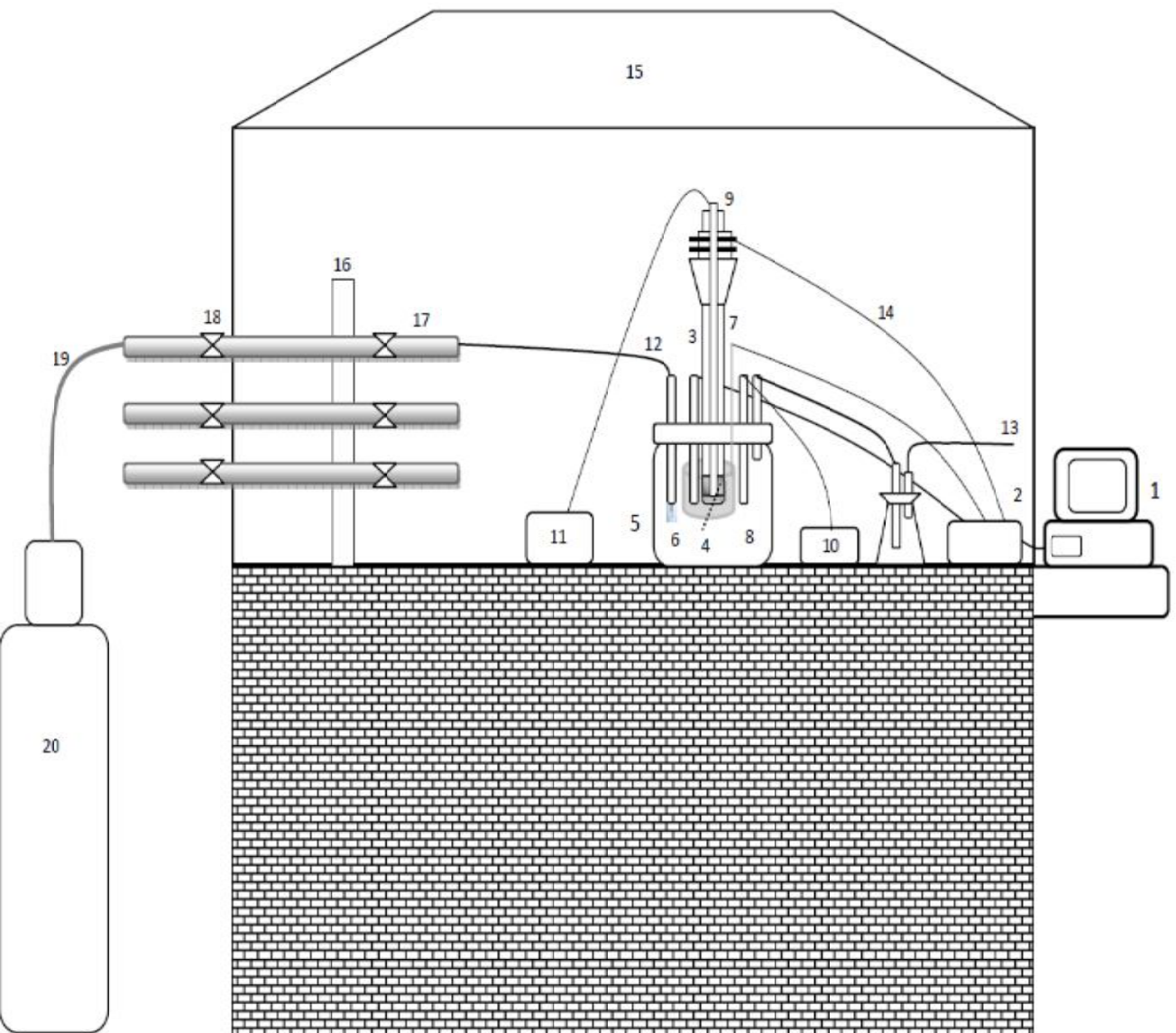


Figura 2.2 Diagrama del sistema instalado para el suministro de gases y celda electroquímica instalada con todos los dispositivos.

Componentes del esquema: 1) Ordenador 2) Potencióstato 3) Electrodo de Referencia 4) Electrodo de trabajo (acero 1018) 5) Celda de vidrio 6) Burbujeador de gases 7) Electrodo auxiliar (contra-electrodo) 8) Tubo de salida para gases no disueltos 9) Cilindro rotatorio 10) Medidor de pH 11) Regulador de velocidad del ECR 12) Tubo de entrada del gas 13) Tubo de salida de gases neutralizados 14) Conexión eléctrica entre el ECR y potencióstato 15) Campana extractora 16) Soporte metálico 17) Válvula reguladora de flujo 18) Tubos de acero inoxidable 19) Mangueras de alta resistencia 20) Tanque de gas.

## 2.5. EXPERIMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para estudiar el comportamiento electroquímico del acero 1018 en una solución de NaCl 3%, saturada con bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o con una mezcla gaseosa de  $\text{CO}_2$  + 10 ppm de ácido sulfhúrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), se aplicaron distintas técnicas (Resistencia a la polarización (Rp), Curvas de Polarización Catódica (PC), Curvas de Polarización Anódica (PA) e Impedancia (Imp)) por triplicado. Para llevar a cabo cualquiera de las técnicas anteriores, es indispensable determinar antes el potencial de corrosión (o equilibrio).

La matriz experimental fue la siguiente:

Velocidad de rotación (rpm) \ Concentración de $\text{H}_2\text{S}$ (ppm)	0	1000	3000	5000	7000
0	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp
10	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp	3 Rp, 3 PC, 3 PA, 3 Imp

### 2.5.1. Medición del potencial de corrosión.

En una celda de vidrio se colocó la solución electrolítica (agua destilada y NaCl al 3% en peso) y a) el burbujeador de gas, b) electrodo auxiliar (EA) de acero 316 L, c) medidor de pH, d) electrodo de referencia ER de calomel saturado, ECS y e) un tapón de goma. Ver figura 2.3.

Se realizaron las conexiones como se indica en la figura 2.2. Posteriormente se midió el pH de la solución y se burbujó nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ) durante 15 min para desplazar el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) disuelto en la solución. El oxígeno debe eliminarse con la finalidad de observar únicamente el efecto de los gases estudiados. Después se saturó la solución burbujando  $\text{CO}_2$  ó la mezcla de  $\text{CO}_2$  + 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , en base a la matriz experimental.

El pH de saturación se obtuvo a los 30 min de burbujeo, tanto para el  $\text{CO}_2$  como para la mezcla de  $\text{CO}_2$  + 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Posteriormente se tomó una muestra de acero 1018 y se montó en el ECR, el cual se colocó en una boquilla de la celda, de tal manera que la muestra quedara sumergida en la solución electrolítica saturada.

Inmediatamente que el ECR entró en contacto con la solución electrolítica, se registró en el potencióstato el potencial que experimenta la muestra hasta que éste se estabiliza, es decir, cuando su valor no varía más de 5 mV en un lapso de tiempo considerable (10 minutos aproximadamente).

De esta forma se determinó el  $E_{corr}$  en condiciones estáticas. En condiciones dinámicas se repitió el procedimiento a cada una de las velocidades de interés (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm) producidas por el ECR.

### **2.5.2. Medición de la resistencia a la polarización.**

Una vez obtenido el  $E_{corr}$ , se aplicó con el potencióstato un sobrepotencial de  $\pm 5$  mV catódico y posteriormente uno anódico a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

### **2.5.3. Medición de curvas de polarización catódicas.**

Se determinaron las curvas de polarización catódicas (PC) utilizando el método potenciodinámico para la obtención de la relación potencial (E) densidad de corriente (i), teniendo un intervalo de sobrepotencial de  $-0.7\text{V}$  vs. ECS con respecto al  $E_{corr}$ . La velocidad de barrido fue de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ . Para cada PC se empleó solución electrolítica nueva y muestras de acero recién preparadas.

### **2.5.4. Medición de curvas de polarización anódicas.**

Se determinaron las curvas de polarización anódicas (PA) utilizando el método potenciodinámico para la obtención de la relación potencial (E) densidad de corriente (i), teniendo un intervalo de sobrepotencial de  $+0.7\text{V}$  vs. ECS con respecto al  $E_{corr}$ . La velocidad de barrido fue de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ . Para cada PA se empleó solución electrolítica nueva y muestras de acero recién preparadas.

La medición del potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , resistencia a la polarización,  $R_p$  y curvas de polarización catódica se realizaron por triplicado.

### **2.5.5. Resistencia a la transferencia de carga (impedancia).**

Una vez alcanzado  $E_{corr}$ , se aplicó una prueba de impedancia electroquímica con una amplitud de  $6\text{mV}$  y frecuencias desde 10000 hasta  $0.1\text{Hz}$ .





Figura 2.3 Foto del sistema instalado para el suministro de gases y celda electroquímica instalada con todos los dispositivos.

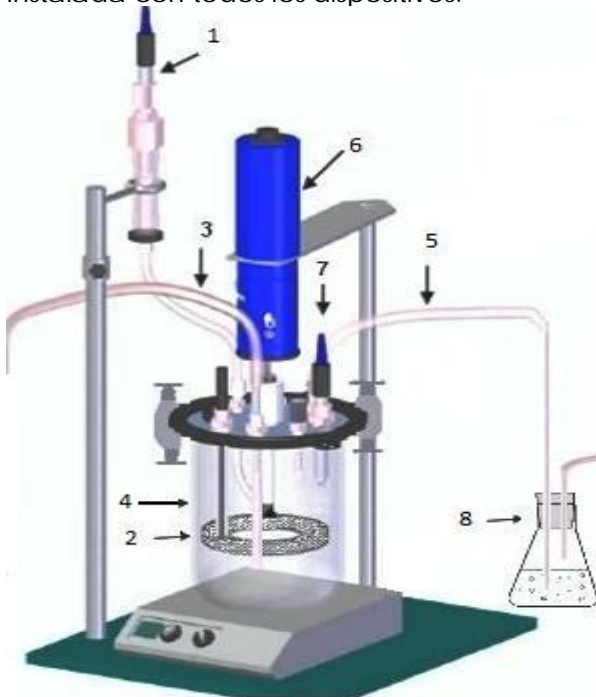


Figura 2.4 Esquema de la celda  
Componentes: 1) Electrodo de Referencia 2) Contraelectrodo 3) Tubo de entrada de gases 4) Electrodo de trabajo (acero 1018) 5) Tubo de salida de gases 6) Cilindro Rotatorio 7) Medidor de pH 8) Matraz Erlenmeyer con solución concentrada de sosa



# Capítulo 3.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Predominancia de especies.

En base a ecuaciones de equilibrio teóricas, se realizó el cálculo y trazado de los siguientes diagramas de predominancia de especies.

De manera general se observa que en un medio salino saturado con CO<sub>2</sub> gaseoso (que forma ácido carbónico que en disolución acuosa), el pH medido experimentalmente fue de 3.8. En este valor de pH, las especies predominantes son el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y el bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

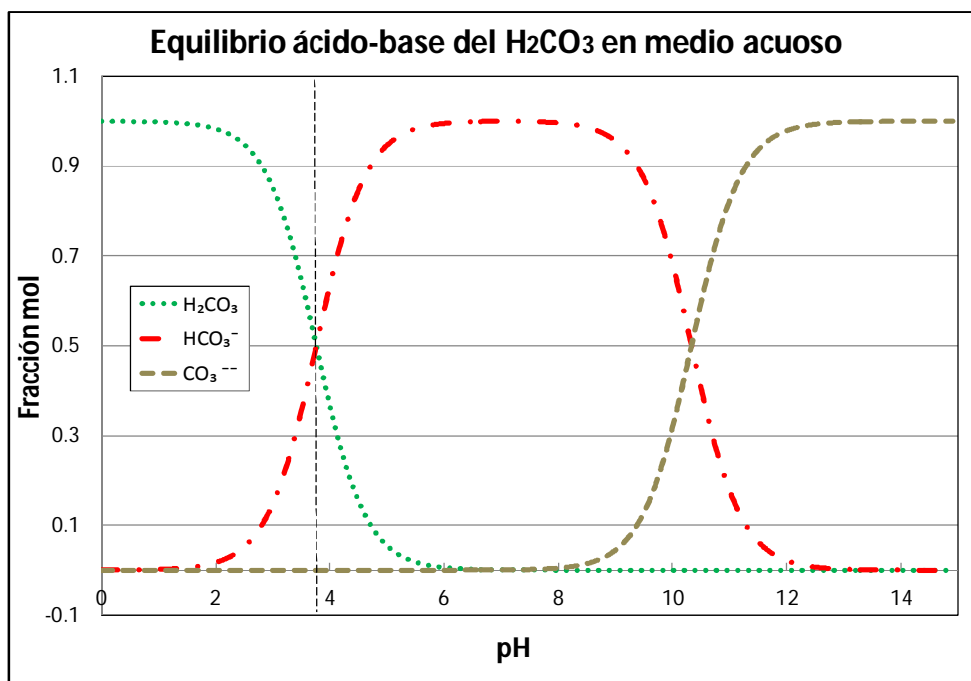


Figura 3.1. Equilibrio ácido-base del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Por otro lado, en un medio salino saturado con H<sub>2</sub>S gaseoso, el pH de equilibrio en disolución acuosa es de 7. Las especies predominantes son el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S<sub>ac.</sub>) y el sulfuro ácido (HS<sup>-</sup>).

Cuando se satura una solución salina con una mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub> y 10 ppm de H<sub>2</sub>S, el pH de equilibrio medido **experimentalmente** es aproximadamente **3.9**. Las especies predominantes son el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y el bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

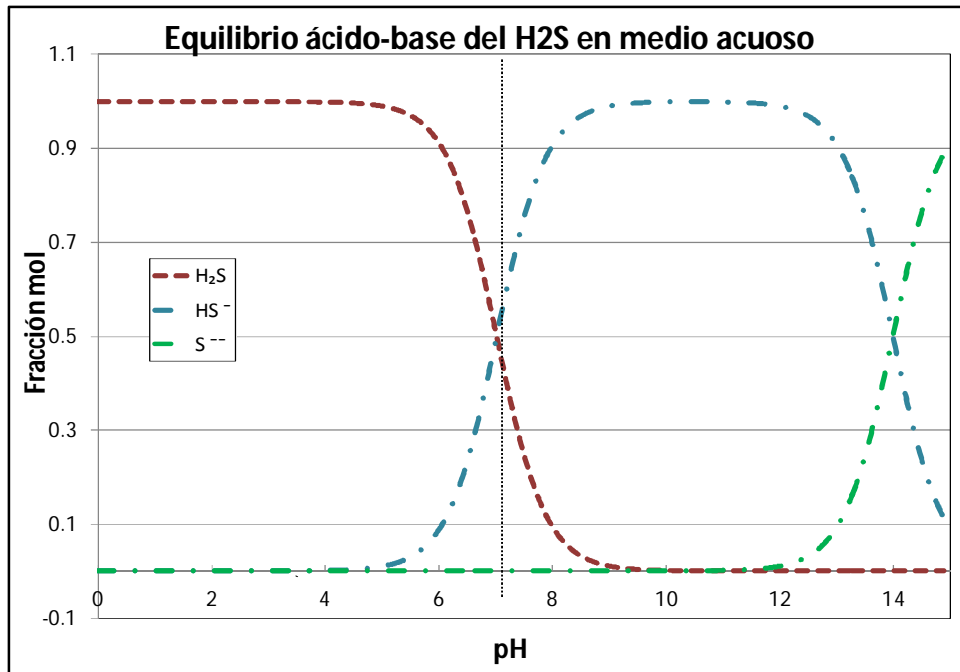


Figura 3.2. Equilibrio ácido – base del  $\text{H}_2\text{S}$ .

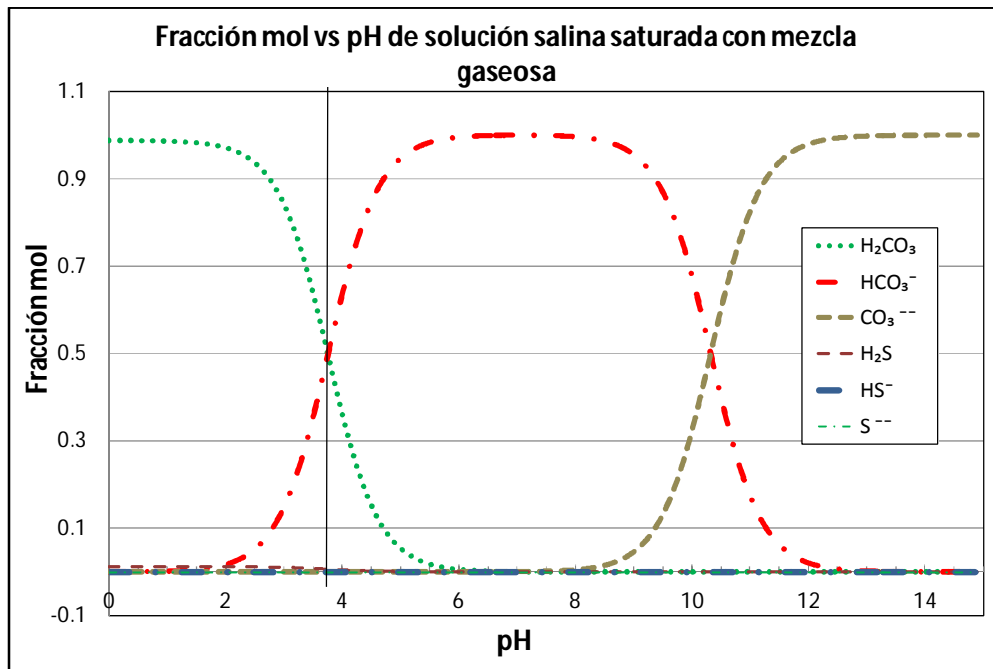


Figura 3.3. Equilibrio ácido base del  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ .

A pesar de que en la mezcla gaseosa la concentración de ácido sulfhídrico es mucho menor a la de bióxido de carbono, se aprecia que la concentración del sulfuro ácido ( $\text{HS}^-$ ) es mayor que la de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) debido a que la disociación del ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en un medio acuoso es mayor al bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). La combinación del ácido carbónico y el ácido sulfhídrico, disueltos en el mismo medio salino,

provocan que la predominancia del sulfuro ácido sea desplazada de un pH=7 a un pH≈4 (fig. 3.4.). Esta condición puede alterar la rapidez con la que un anión de hierro reacciona con el carbonato.

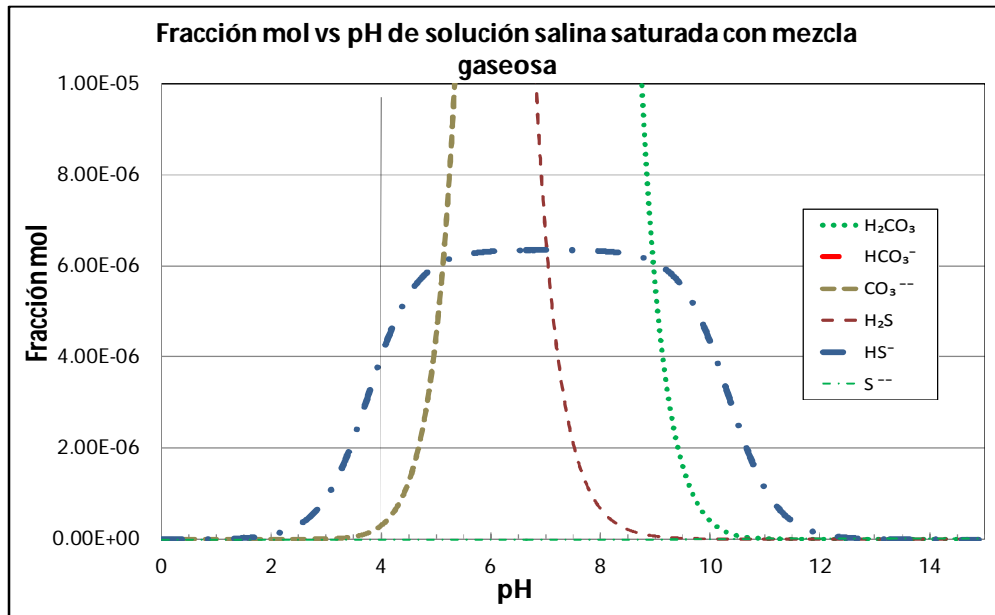


Figura 3.4. Equilibrio ácido base del CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S.

En la figura 3.5 se muestra la concentración molar en escala logarítmica de cada uno de los componentes presentes en la solución salina saturada con la mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub> y 10 ppm de H<sub>2</sub>S.

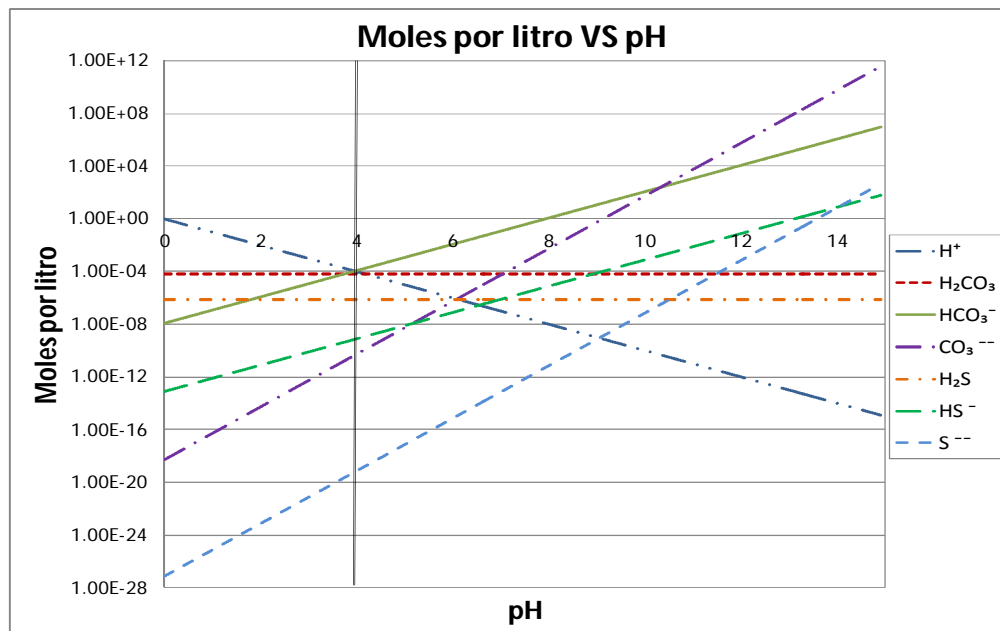


Figura 3.5. Concentración en función del pH.

### 3.2 Potencial de corrosión (E<sub>corr</sub>) de acero 1018

El E<sub>corr</sub> del acero 1018 fue obtenido hasta alcanzar un estado estacionario, aproximadamente a los 40 minutos de haberse introducido el electrodo de trabajo. En la figura 3.7 se muestra la variación de E<sub>corr</sub> promedio del acero 1018 en soluciones de NaCl 3.0% saturadas con CO<sub>2</sub> ó 10ppm de H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> (balance) en condiciones estáticas (0 rpm) y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

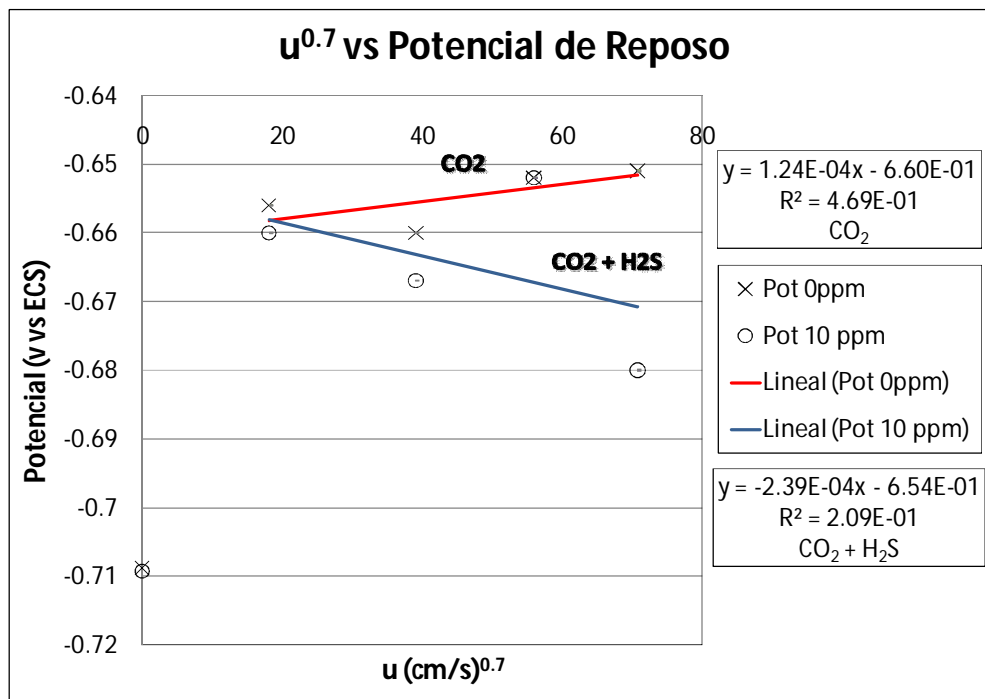


Figura 3.6 Potencial de reposo en función de la velocidad de rotación <sup>0.7</sup>.

En general (fig.3.6), se observa que al cambiar de condiciones estáticas a dinámicas, el valor de E<sub>corr</sub> se desplaza hacia potenciales más activos.

En condiciones dinámicas, en una solución saturada únicamente con CO<sub>2</sub>, el potencial del electrodo tiende a hacerse menos negativo al incrementarse la velocidad de rotación. Si la solución salina se satura con la mezcla gaseosa (CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S), el potencial del electrodo se desplaza en el sentido catódico cuando aumenta la velocidad del flujo.

Basándose en un diagrama de Evans-Tafel, donde se contemple la oxidación y reducción del Hierro y el par redox del hidrógeno gaseoso, se puede considerar que el la velocidad del flujo interactúa con la reacción de oxidación del hierro. Los potenciales obtenidos en condiciones turbulentas de un sistema saturado con CO<sub>2</sub>, indican que el hierro tiende a oxidarse con mayor facilidad al incrementarse la rapidez de rotación. De manera contraria, la protección del hierro se favorece al aumentar la velocidad de agitación en un sistema saturado con CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S.

### 3.3 Curvas de polarización catódicas

A partir de cada uno de los potenciales de corrosión obtenido ( $E_{\text{corr}}$ ), se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas. Se aplicó con el potenciostato  $\eta = -0.7$  V con una velocidad de barrido de 6mV/min.

Cabe mencionar que al inicio del proyecto se probaron tres velocidades de barrido: 60, 12 y 6mV/min. La velocidad de barrido correcta es la que corresponde al estado estacionario, es decir la más lenta. Sin embargo, se puede utilizar una velocidad mayor siempre y cuando se obtenga la misma información. En este caso los mejores resultados se obtuvieron con la velocidad más pequeña. También se determinó que un sobrepotencial de -700 mV fue suficiente porque se logra apreciar la reducción de hidrógeno.

En las figuras 3.8 a 3.14 se muestran las curvas de polarización catódica representativas del acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con  $\text{CO}_2$  o con la mezcla gaseosa  $\text{CO}_2 + 10$  ppm  $\text{H}_2\text{S}$  en condiciones estáticas (0 rpm) y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

A partir de la figura 3.10 a la 3.14 se presentan los gráficos para 0, 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm para  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2 + 10$  ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

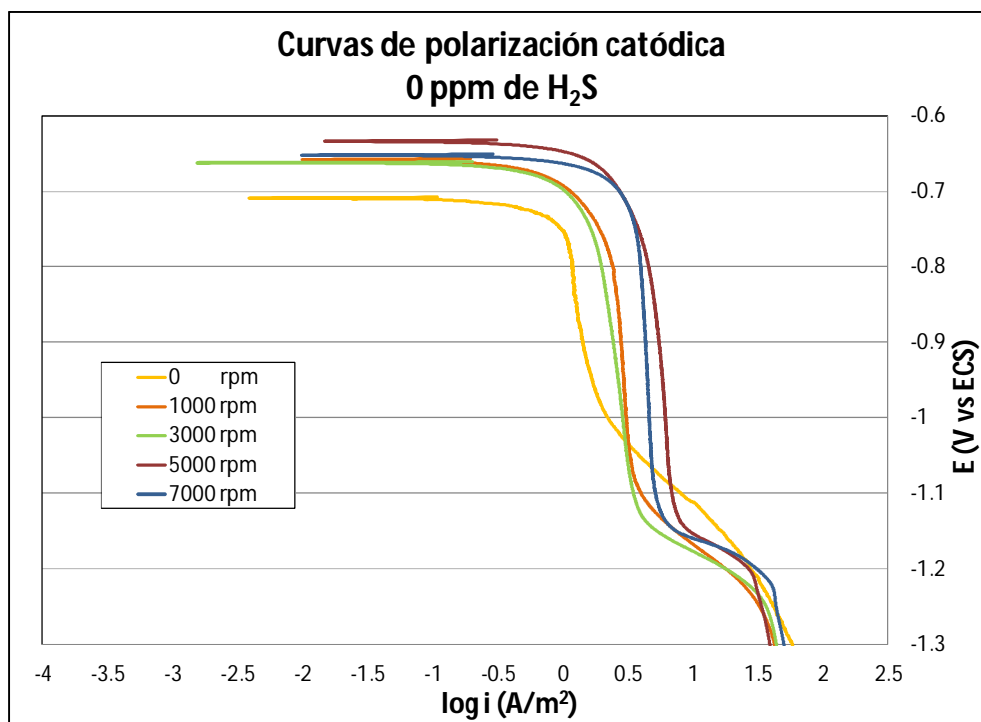


Figura 3.8 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con  $\text{CO}_2$ , en condiciones estáticas y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

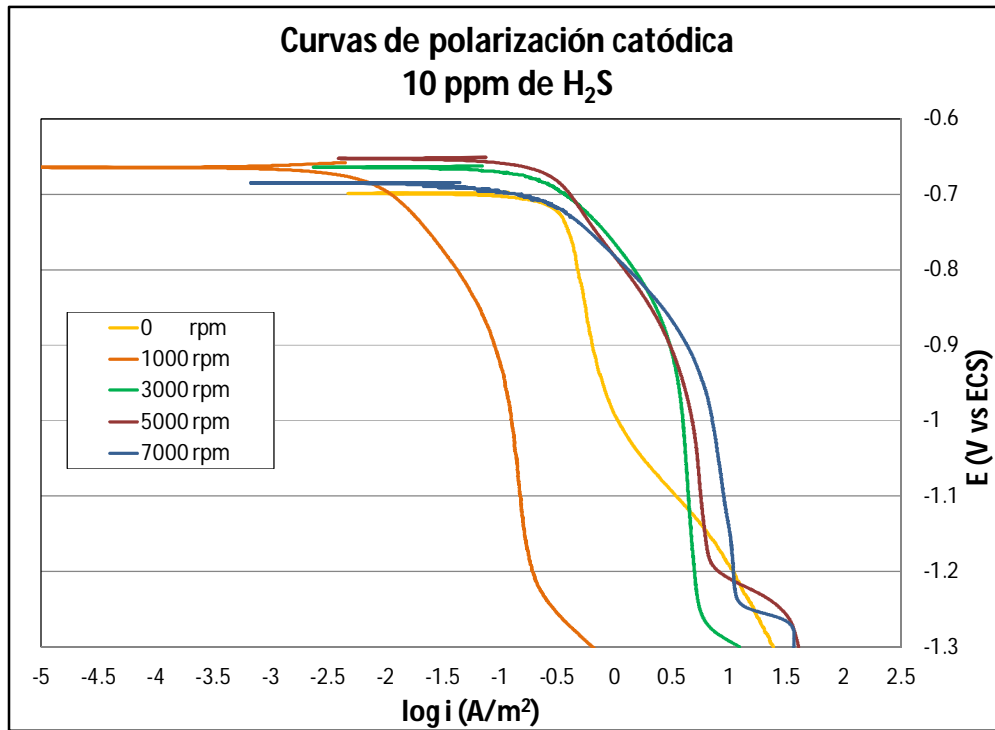


Figura 3.9 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S, en condiciones estáticas y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

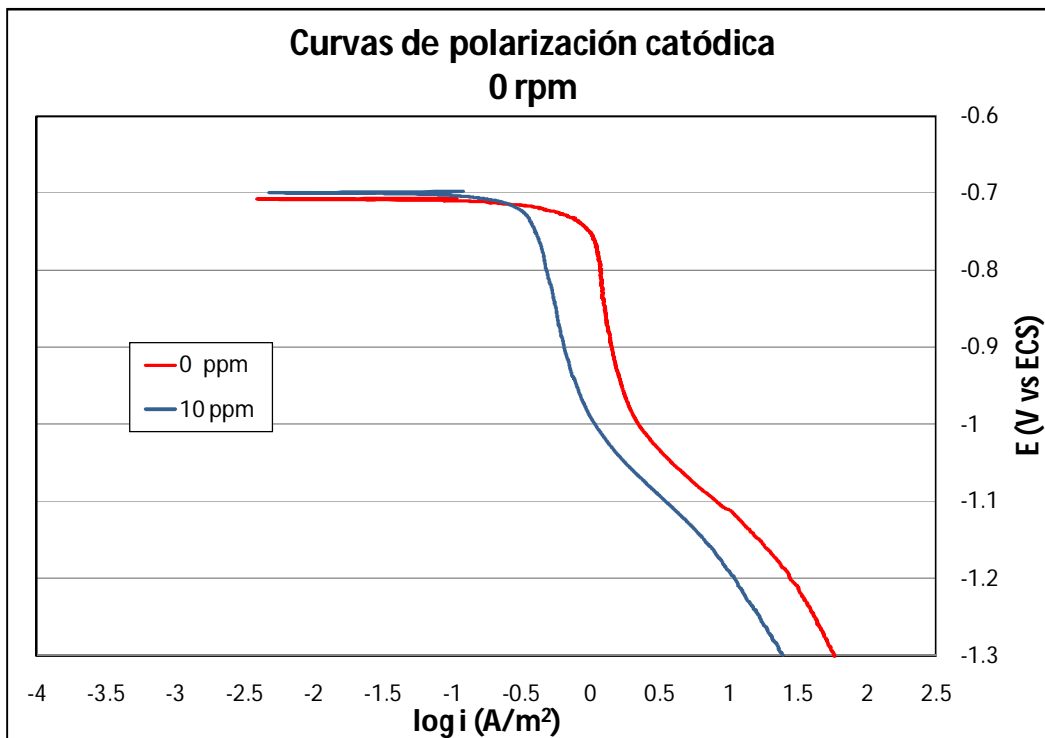


Figura 3.10 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S, en condiciones estáticas.

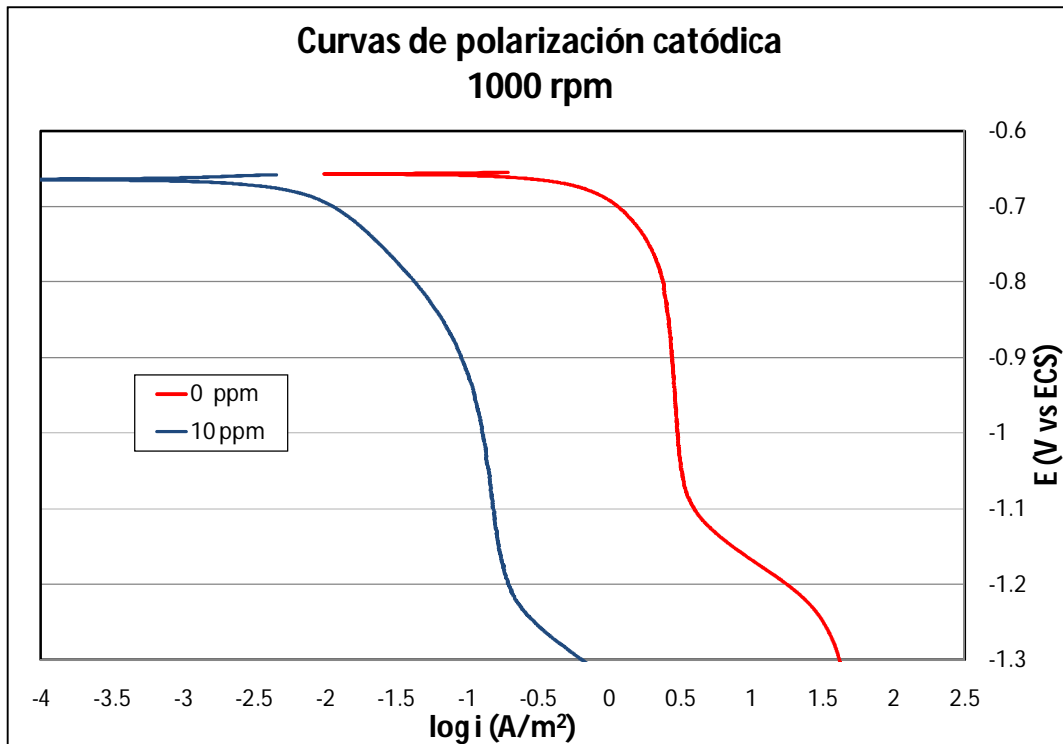


Figura 3.11 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10ppm de H<sub>2</sub>S, a 1000 rpm.

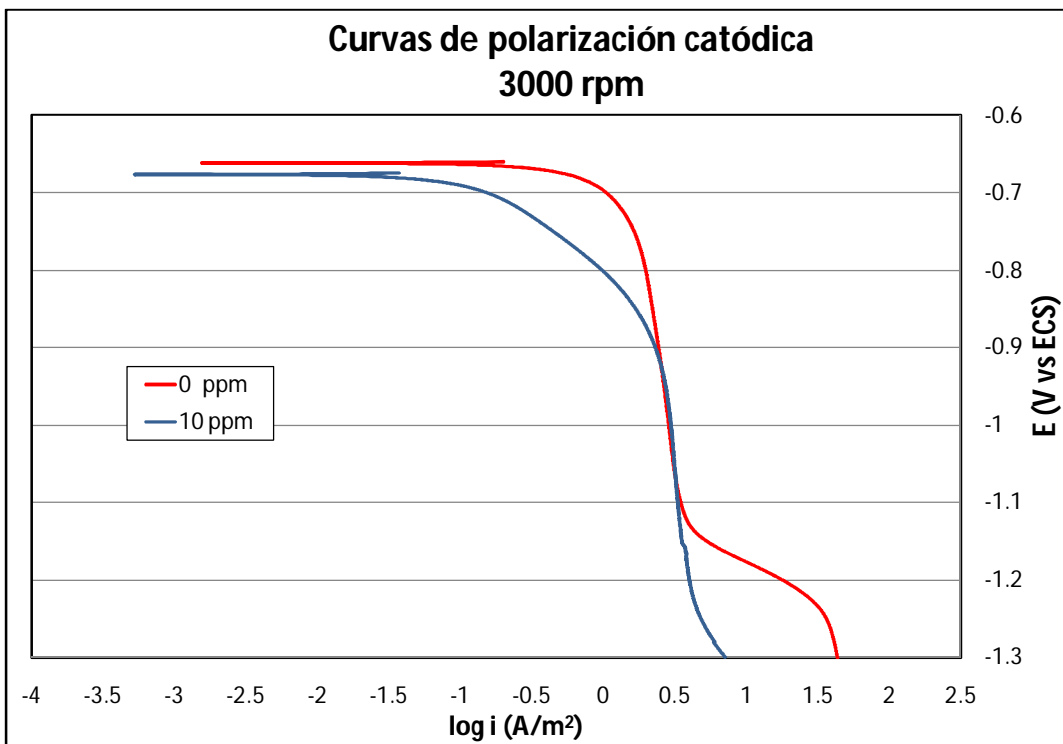


Figura 3.12 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10ppm de H<sub>2</sub>S, a 3000 rpm.

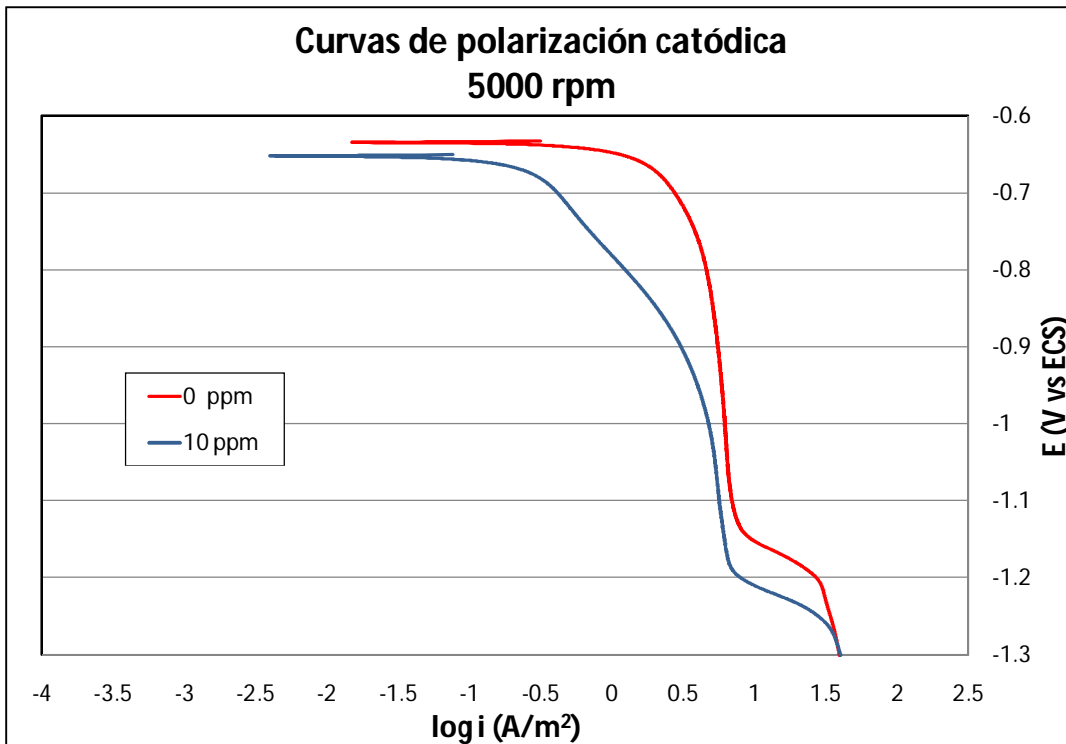


Figura 3.13 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10ppm de H<sub>2</sub>S, a 5000 rpm.

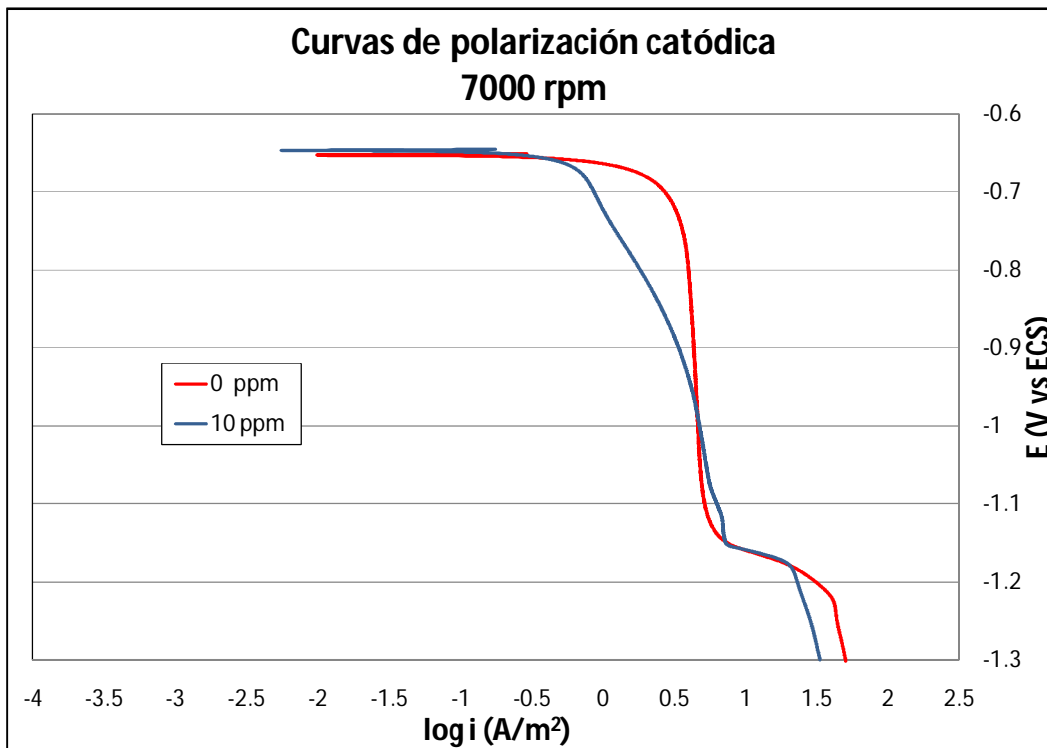


Figura 3.14 Curvas de polarización catódica de acero 1018 inmerso en solución de NaCl 3.0 % saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10ppm de H<sub>2</sub>S, a 7000 rpm.



En las figuras 3.8 a 3.14 se observa lo siguiente:

En ambos sistemas, la  $i_{lim}$  aumenta al incrementarse la velocidad de rotación.

La corriente límite en condiciones estáticas se presenta en potenciales más activos y en un rango de potencial menor que en condiciones dinámicas, tanto para el caso saturado con  $CO_2$ , como para el medio que es saturado con la mezcla.

Cuando el sistema se satura únicamente con  $CO_2$ , el proceso es principalmente controlado por difusión en condiciones dinámicas. Al emplearse la mezcla gaseosa, 10 ppm de  $H_2S + CO_2$ , el sistema está bajo control mixto (activación-difusión). La parte activacional adquiere mayor importancia con el aumento de la velocidad de rotación del ECR.

Por otro lado, se puede obtener la  $i_{lim}$  teórica para ambos sistemas de acuerdo con la ecuación 1.64, propuesta por Eisenberg, et.al.<sup>16</sup> para el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR).

$$i_{lim,i} = 0.0791nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}U_{ECR}^{0.7}$$

Al comparar la  $i_{lim}$  experimental con la  $i_{lim}$  teórica, se puede determinar que especie o especies son las responsables del proceso de reducción observado, como se muestra en la fig. 3.15.

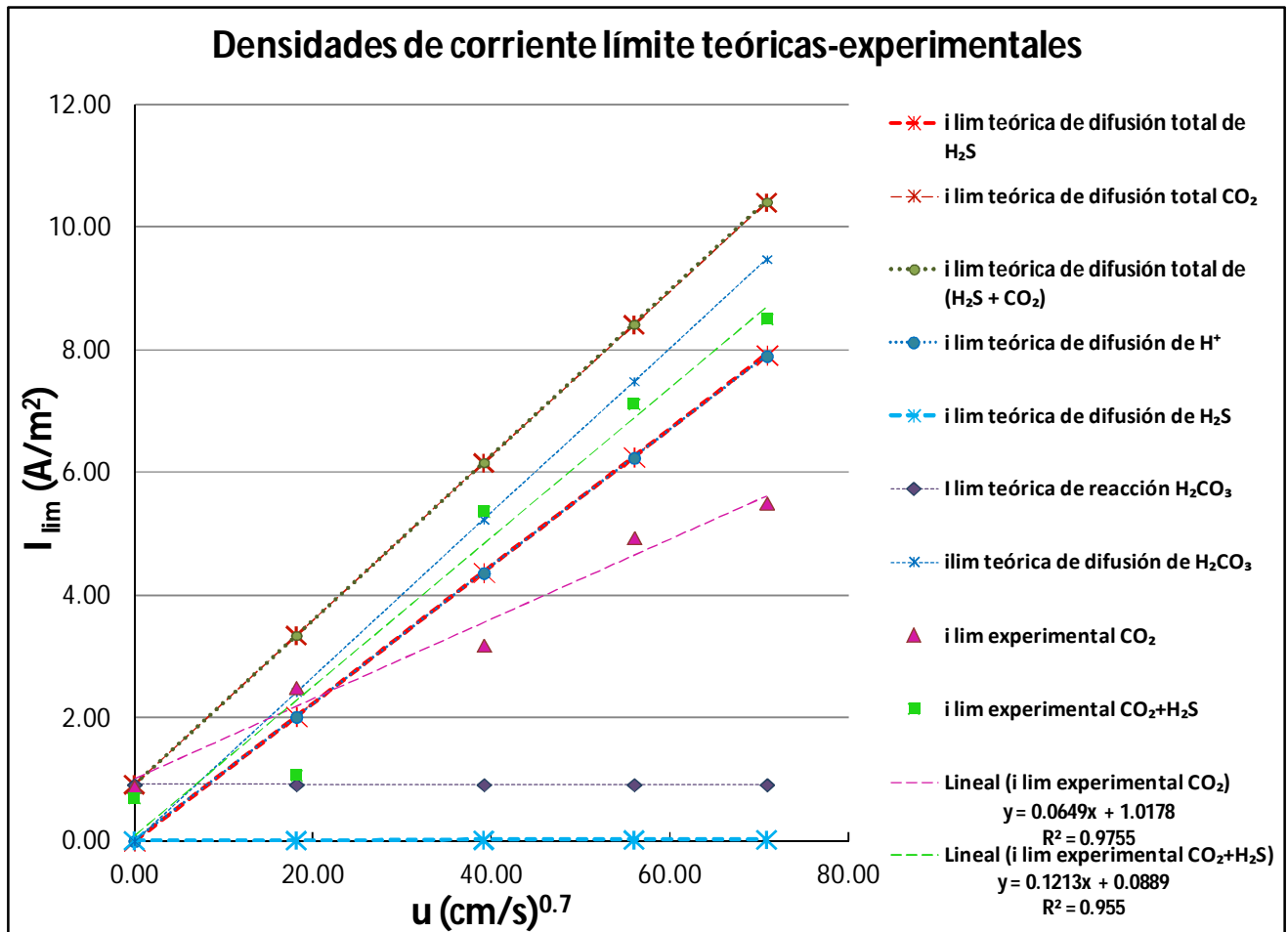


Figura 3.15  $i_{lim}$  teórica e  $i_{lim}$  experimental de una solución saturada con  $CO_2$  y  $CO_2 + 10ppm$  de  $H_2S$ , en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7.

Las curvas de polarización catódica del sistema **saturado con  $CO_2$**  en condiciones estáticas tienen una  $i_{lim}$  muy similar a la  $i_{lim}$  teórica. En condiciones dinámicas, conforme aumenta la velocidad de rotación, la corriente límite experimental aumenta. La  $i_{lim}$  experimental es menor que la total teórica en condiciones dinámicas; y menor que la de difusión de  $H^+$ , cuando la velocidad de rotación es  $\geq 3000$  rpm. Esta diferencia aumenta al incrementarse la velocidad de rotación, sin embargo la corriente límite experimental se mantiene por encima de la corriente límite de reacción del  $H_2CO_3$ .

Lo anterior nos indica que para el sistema saturado con  $CO_2$ , la corriente límite está principalmente influenciada por la reacción del  $H_2CO_3$  y la difusión del  $H_2CO_3$ . A partir de 3000 rpm, esta última disminuye su influencia en el proceso.

Las curvas de polarización catódica saturadas con la **mezcla gaseosa,  $CO_2 + H_2S$** , en condiciones estáticas tienen una  $i_{lim}$  similar a la  $i_{lim}$  teórica. Al igual que en el caso anterior, conforme aumenta la velocidad de rotación, la corriente límite experimental aumenta. El incremento es mínimo de 0 a 1000 rpm, pero ambos valores se mantienen en un valor próximo a la corriente límite de difusión por reacción del  $H_2CO_3$ . La  $i_{lim}$

experimental es menor que la total teórica y que la de difusión de  $H_2CO_3$  pero mayor a la de un sistema que estuviese saturado únicamente con  $H_2S$ .

Con 10 ppm de  $H_2S$ , el aporte principal a corriente límite se genera por la reacción del  $H_2CO_3$  y la difusión de  $H_2S$  a 0 y 1000 rpm. A partir de 3000 rpm, el proceso parece estar influenciado además por la difusión del  $H^+$  y la difusión de  $H_2CO_3$ .

A 0 y 1000 rpm disminuye la corriente límite, manteniéndose al margen de la reacción del  $H_2CO_3$  y la difusión de  $H_2S$ , e inhibiéndose la difusión de  $H_2CO_3$  y  $H^+$ .

### 3.4 Resistencia a la polarización

A cada uno de los  $E_{corr}$  obtenidos, como se indicó en la sección 2.5.2, se les aplicó un sobrepotencial de -5mV a +5mV, con una velocidad de barrido de 6 mV/min. En la figura 3.16 se muestran los resultados promedio de valores de  $1/R_p$  con  $CO_2$  y  $CO_2 + 10$  ppm de  $H_2S$  en condiciones estáticas y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

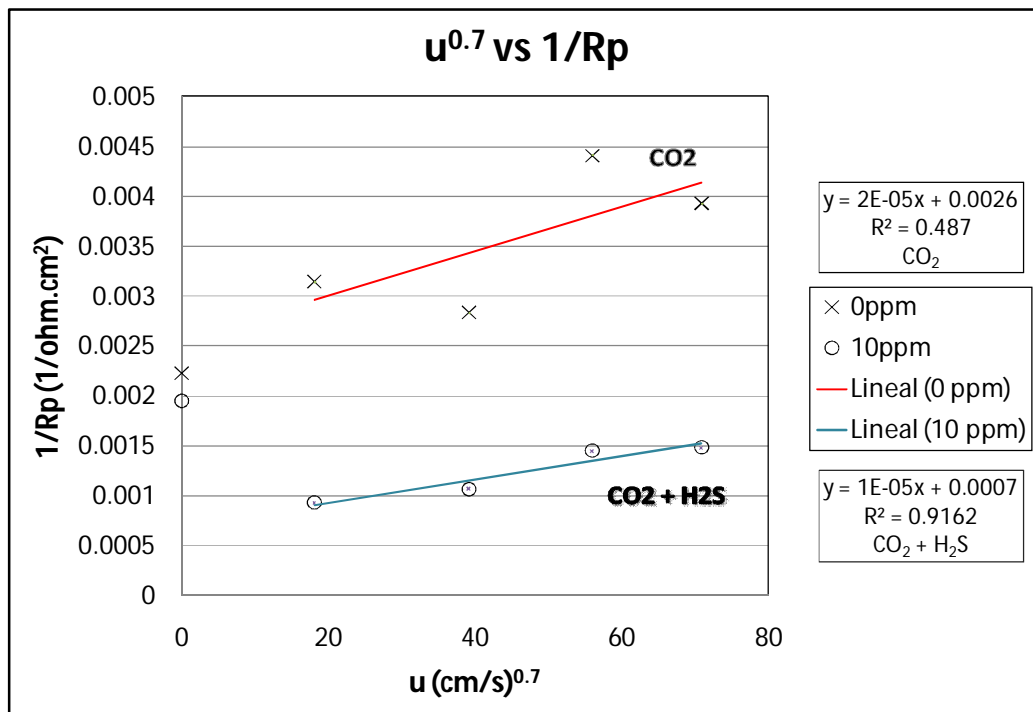


Figura 3.16 Inverso de la Resistencia a la polarización del acero 1018 en una solución salina (NaCl 3%) saturada con  $CO_2$  y  $CO_2 + 10$  ppm de  $H_2S$ , en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7.

Para la concentración de 0 ppm de  $H_2S$  existe una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $R_p$ , ya que conforme aumentan las revoluciones,  $1/R_p$  aumenta.

Para la concentración de 10 ppm de H<sub>2</sub>S, 1/R<sub>p</sub> es menor a 1000 rpm que en condiciones estáticas. Sin embargo, de manera global, 1/R<sub>p</sub> se incrementa con el aumento de la velocidad de rotación en una proporción 10 veces menor que en un sistema saturado únicamente con CO<sub>2</sub>.

### 3.5 Pendientes anódicas

A cada uno de los E<sub>corr</sub> obtenidos, como se indicó en la sección 2.5.1, se les aplicó un sobrepotencial de **700mV** en el sentido anódico, con una velocidad de barrido de 6 mV/min. En la figura 3.17 se muestran los resultados promedio de valores de ba (pendiente anódica) con 0 y 10 ppm de H<sub>2</sub>S en condiciones estáticas y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

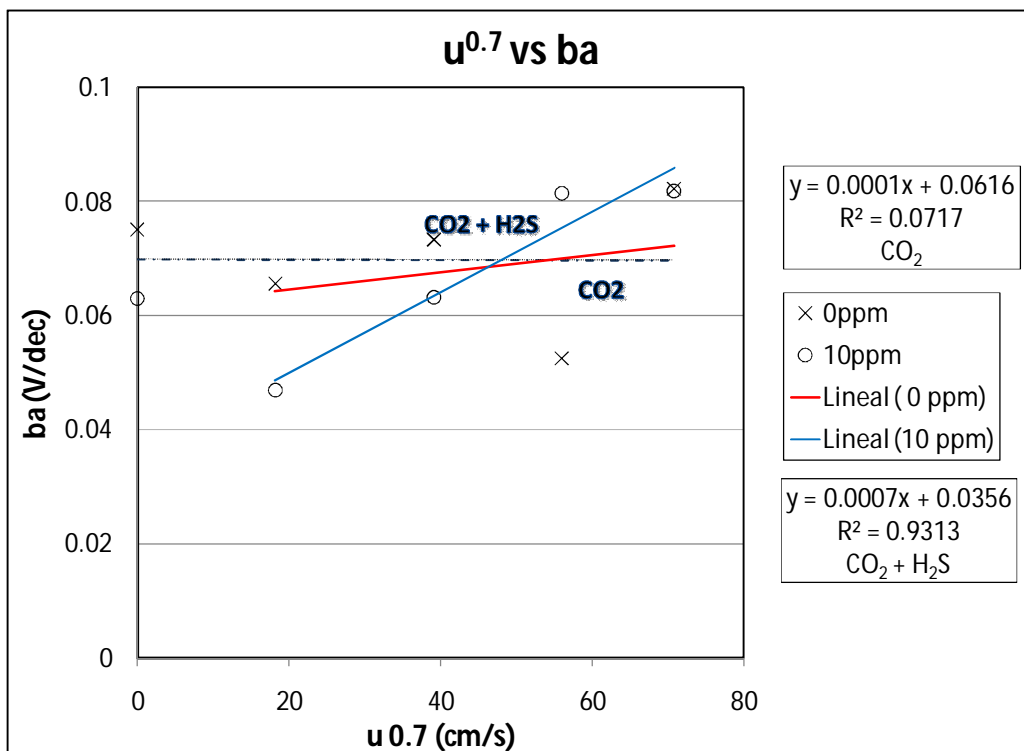


Figura 3.17 Pendientes anódicas del acero 1018 obtenidas en una solución salina (NaCl 3%) saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>+10ppm de H<sub>2</sub>S, en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7.

Cuando el sistema está saturado únicamente con CO<sub>2</sub>, se aprecia que la pendiente anódica no es influenciada por la velocidad de rotación del cilindro. El valor promedio de ba es de 0.070 V/dec, que sugiere un mecanismo de 2 etapas.

A una concentración de 10 ppm de H<sub>2</sub>S, la velocidad de rotación del ECR afecta la pendiente anódica: conforme aumentan las revoluciones la ba aumenta. La magnitud de dicho aumento (de 0.052V/dec a 0.080 V/dec, es decir 28 mV) sugiere un cambio en el mecanismo ocasionado probablemente por la formación de una capa que

dificulte alguna(s) etapa(s) de la reacción a bajas velocidades y que a altas velocidades facilite la oxidación del metal.

### 3.6 Velocidades de corrosión por Rp y Tafel.

Por el método de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se determinó que en un medio saturado con  $\text{CO}_2$  la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es mayor que en un sistema saturado con la mezcla  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ . Las corrientes de corrosión para el  $\text{CO}_2$  se encuentran entre 0.75 y 1.4  $\text{A}/\text{m}^2$ ; y para el sistema con 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  se obtuvieron corrientes desde 0.2 hasta 0.55  $\text{A}/\text{m}^2$ .

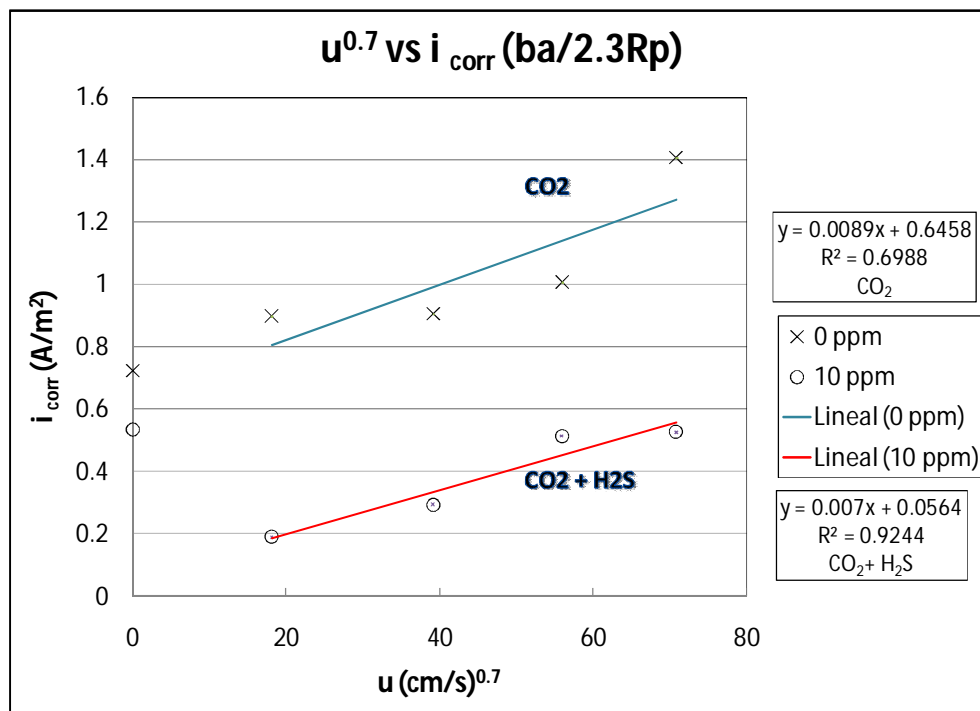


Figura 3.18 Corrientes de corrosión del acero 1018 obtenidas en una solución salina ( $\text{NaCl}$  3%) saturada con  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ , en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7; mediante la técnica de Resistencia a la Polarización.

La corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es influenciada por la velocidad de rotación del cilindro en ambos casos. En condiciones dinámicas, la pendiente de la regresión lineal obtenida de los valores de  $i_{\text{corr}}$  en función de la velocidad de rotación del medio saturado con  $\text{CO}_2$  es similar a la del medio saturado con  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$ . La corriente de corrosión del medio saturado con  $\text{CO}_2$  es mayor y mantiene una diferencia mínima de  $0.45 \text{ A}/\text{cm}^2$  en relación al medio saturado con la mezcla gaseosa.

Es importante mencionar que en el sistema con 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , a 1000 rpm la resistencia a la polarización es lo suficientemente grande para generar una  $i_{\text{corr}}$  menor que en condiciones estáticas. De manera similar, a 3000 rpm se presenta una  $i_{\text{corr}}$  menor que a 0 rpm.

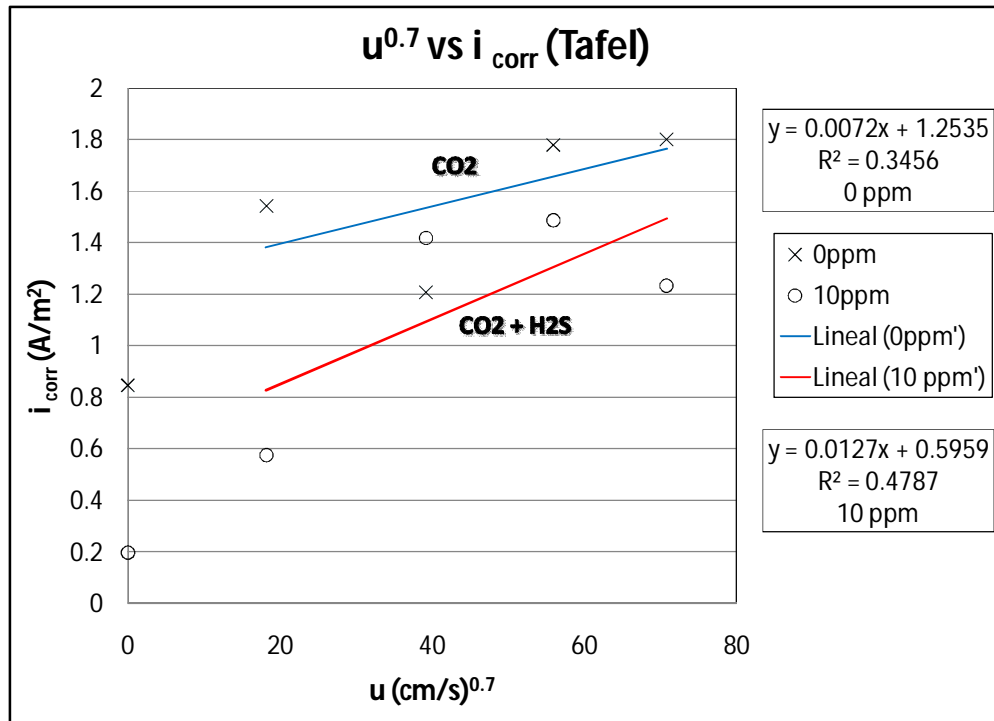


Figura 3.19 Corrientes de corrosión del acero 1018 obtenidas en una solución salina (NaCl 3%) saturada con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10ppm de H<sub>2</sub>S, en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7; mediante la técnica de Extrapolación de Tafel.

Por el método de Tafel se determinó que en un medio saturado con CO<sub>2</sub> la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es mayor que un sistema saturado con la mezcla CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S. Las corrientes de corrosión para el CO<sub>2</sub> se encuentran entre 0.85 y 1.8 A/m<sup>2</sup>; y para el sistema con 10 ppm de H<sub>2</sub>S se obtuvieron corrientes desde 0.2 hasta 1.5 A/m<sup>2</sup>.

La corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es influenciada por la velocidad de rotación del cilindro en ambos casos. La dependencia de la  $i_{\text{corr}}$  en el medio saturado con CO<sub>2</sub> es ligeramente menor que en el medio saturado con CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S.

Analizando con este método el sistema con 10 ppm de H<sub>2</sub>S, a 1000 rpm se obtiene una  $i_{\text{corr}}$  mayor que a 0 rpm (estático).

En comparación con R<sub>p</sub>, las tendencias se cumplen. Sin embargo, las  $i_{\text{corr}}$  obtenidas mediante Tafel son mayores y su dependencia con la velocidad de rotación en ambos medios es mayor.

### 3.7 Resistencia a la transferencia de carga (impedancia).

A cada uno de los  $E_{corr}$  obtenidos, como se indicó en la sección 2.5.5, se les aplicó una prueba de impedancia electroquímica con una amplitud de 6mV y frecuencias desde 10000 hasta 0.1Hz. En la figura 3.20 se muestran los resultados de  $1/R_{tc}$  con 0 y 10 ppm de  $H_2S$  en condiciones dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm.

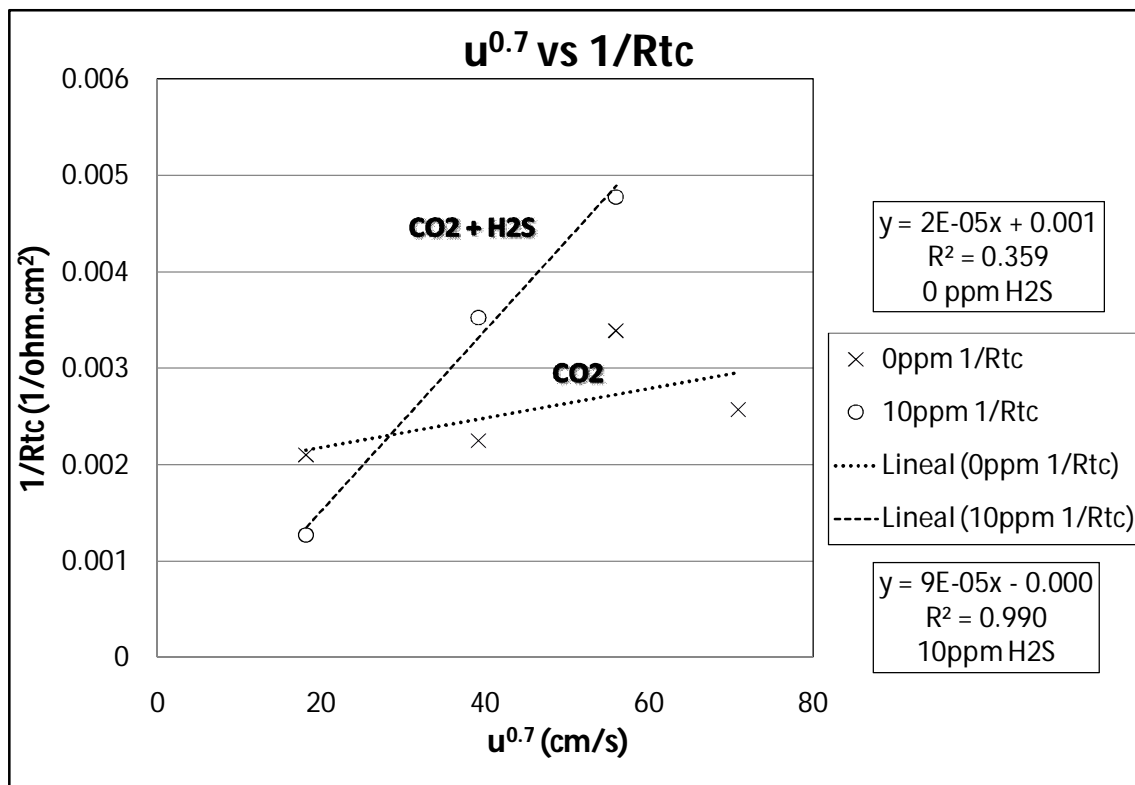


Figura 3.20 Inverso de la resistencias a la transferencia de carga del acero 1018 obtenidas en una solución salina (NaCl 3%) saturada con  $CO_2$  y  $CO_2 + 10$ ppm de  $H_2S$ , en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7; mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Por la técnica de impedancia se determinó que el inverso de la resistencia a la transferencia de carga es menor en un medio saturado con  $CO_2$  que cuando es saturado con la mezcla de  $CO_2 + 10$  ppm de  $H_2S$ . Sin embargo esta tendencia no se cumple a velocidades de rotación  $\leq 1000$  rpm.

La velocidad de rotación afecta en mayor medida al inverso de la resistencia a la transferencia de carga en un medio saturado con  $CO_2 + 10$  ppm de  $H_2S$ .

### 3.8 Velocidades de corrosión calculadas a partir de $R_{tc}$

Por el método de impedancia se determinó de manera general que en un medio saturado con  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es mayor que un sistema saturado con la mezcla  $\text{CO}_2$ , exceptuando velocidades de rotación  $\leq 1000 \text{ rpm}$ . Las corrientes de corrosión para el  $\text{CO}_2$  se encuentran entre  $0.6$  y  $0.9 \text{ A/m}^2$ ; y para el sistema con  $10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  se obtuvieron corrientes desde  $0.2$  hasta  $1.7 \text{ A/m}^2$ .

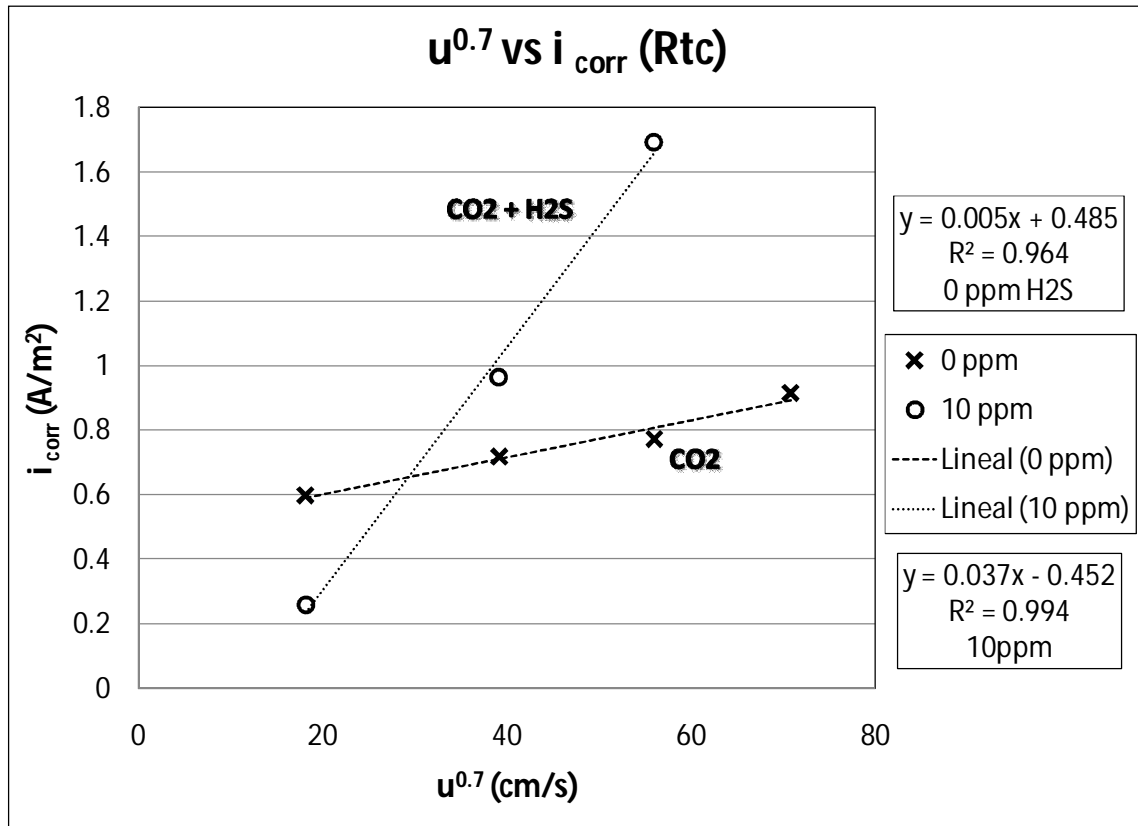


Figura 3.21 Corrientes de corrosión del acero 1018 obtenidas en una solución salina (NaCl 3%) saturada con  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ , en función de la velocidad de rotación elevada a la 0.7; mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es influenciada por la velocidad de rotación del cilindro en ambos casos. La dependencia de la  $i_{\text{corr}}$  del acero en el medio saturado con  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  es mayor que en el medio saturado con  $\text{CO}_2$ .

En comparación con la corriente límite, las tendencias se cumplen. También se observa que la dependencia de la corriente límite con la velocidad de rotación del cilindro en un medio saturado con la mezcla de  $\text{CO}_2 + 10 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  es mayor que en un medio saturado únicamente con  $\text{CO}_2$ .



## Conclusiones

En el proceso de corrosión de un acero 1018 en soluciones (3%NaCl) saturadas con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10 ppm en condiciones estáticas y dinámicas de 1000, 3000, 5000 y 7000 rpm se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1.- El pH de 3.9 obtenido experimentalmente con 00ppm de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, concuerda con los datos teóricos de la química del CO<sub>2</sub> en agua. La presencia de 10 ppm de H<sub>2</sub>S modificó levemente el pH, llevándolo hasta un máximo de 4.1.

2.- En condiciones estáticas, el acero en un medio salino saturado con CO<sub>2</sub> y con CO<sub>2</sub> + 10 ppm, sus  $E_{corr}$  se consideran prácticamente el mismo (-0.71 vs ECS).

En condiciones dinámicas (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm) se observa que el valor de  $E_{corr}$  se hace más positivo. Lo cual lleva a sospechar que el ácido sulfhídrico interviene en el mecanismo inhibiendo la oxidación del hierro provocada por CO<sub>2</sub>.

3.- En las curvas de polarización catódica con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + 10 ppm de H<sub>2</sub>S, la corriente límite en condiciones estáticas se presenta en potenciales más positivos y en un rango de potencial menor que en condiciones dinámicas, tanto para el caso saturado con CO<sub>2</sub>, como para el medio que es saturado con la mezcla. A potenciales más negativos se encontró una zona controlada por activación que corresponde a la reducción del agua, reportada por Nesic<sup>45</sup>.

4.-. Cuando el sistema se satura únicamente con CO<sub>2</sub>, el proceso es principalmente controlado por difusión en condiciones dinámicas. Al emplearse la mezcla gaseosa, 10 ppm de H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>, el sistema tiene un régimen mixto (activación-difusión). La parte activacional adquiere mayor importancia con el aumento de la velocidad de rotación del ECR.

5.- Cuando el sistema está saturado únicamente con CO<sub>2</sub>, se aprecia que la pendiente anódica no es influenciada por la velocidad de rotación del cilindro.

A una concentración de 10 ppm de H<sub>2</sub>S, la velocidad de rotación del ECR afecta la pendiente anódica: conforme aumentan las revoluciones la  $i_a$  aumenta. La magnitud de dicho aumento sugiere formación de una capa que dificulte alguna(s) etapa(s) de la reacción a bajas velocidades y que a altas velocidades facilite la oxidación del metal.

Es decir que la capa protectora logra adherirse a bajas velocidades y que esta reacción forma un producto que acelera la oxidación del metal a altas velocidades dado que no se adhiere a la superficie metálica.

El proceso anódico de oxidación del hierro está vinculado con la difusión que se presenta en un medio salino saturado con CO<sub>2</sub> y 10 ppm de H<sub>2</sub>S.

6.- Las velocidades de corrosión obtenidas por Rp y Tafel demuestran que al agregarse 10 ppm de H<sub>2</sub>S se inhibe la corrosión por CO<sub>2</sub>, ya sea en condiciones estáticas o dinámicas.

Esta discrepancia en los resultados puede deberse a dos situaciones:

Dado que el mecanismo catódico está controlado por difusión (difusión y activación), el cálculo de la velocidad de corrosión mediante el método de Rp (polarización de bajo campo) implica únicamente el uso de la pendiente anódica para los cálculos

El método de Extrapolación de Tafel no permite determinar si un proceso de disolución del hierro está influenciado o no por el proceso de difusión catódico.

7.- En condiciones estáticas y 1000 rpm, 10 ppm H<sub>2</sub>S inhibe la reacción de oxidación del hierro provocada por el CO<sub>2</sub>, obteniéndose eficiencias entre el 60 y el 70%.

En condiciones de 3000, 5000 y 7000 rpm, las tendencias obtenidas por las técnicas de (Tafel, Rp) e (Impedancia, Corriente límite) son diferentes. En los primeros coinciden en que el sulfhídrico inhibe la corrosión por CO<sub>2</sub>, los segundos que la acelera.

Dada la suposición de que se forma una capa que inhibe la corrosión de CO<sub>2</sub>, en cuya constitución está involucrado un sulfuro ácido, que tiene una fuerte adherencia a bajas velocidades (lo que coincide con los cálculos termodinámicos) y que se desprende a altas velocidades, se considera más confiable estudiar este tipo de procesos mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y la Determinación de corriente límite, para evitar discrepancias en los resultados.

# BIBLIOGRAFÍA

---

1. Fontana M.G., Corrosion Engineering, Editorial McGraw-Hill. México, 1986.
2. Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, Ed. McGraw-Hill, U.S.A., 2000.
3. Jones D.A., Principles and Prevention of Corrosion, 2nd Edition, Prentice-Hall, U.S.A., 1996.
4. Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, John Wiley and Sons, USA, 2001.
5. Genescá J. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, UNAM, México, 2002.
6. Wranglen G., An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Chapman and Hall, Inglaterra, 1985.
7. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., Transport Phenomena, J.Wiley, U.S.A., 2002.
8. Bockris, J., Reddy, A. Electroquímica Moderna Vol. 1 y 2, Editorial Reverté, 1980.
9. Stern, M., Geary, L. (1957) Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. Journal of the Electrochemical Society 104(1), 56-63.
10. Streeter, L., Wyle, E.B., Bedford, K.W. Mecánica de Fluidos, 9a Ed. McGraw-Hill, Colombia, 2000.
11. Silverman, D.C. (1988) Rotating Cylinder Electrode - Geometry Relationships for prediction of Velocity Sensitive Corrosion. Corrosion 44 (1), 42-49.
12. Gabe, D.R., Walsh, F.C. (1984) Enhanced mass transfer at the rotating cylinder electrode I. Characterization of a smooth cylinder and roughness development in solutions of constant concentration. Journal of Applied Electrochemistry 14, 555-564.
13. Gabe, D.R., Walsh, F.C. (1984) Enhanced mass transfer at the rotating cylinder electrode II. Development of roughness for solutions of decreasing concentration. Journal of Applied Electrochemistry 14, 565-572.

14. Kermani, M.B., Morshed A. (2003). Carbon dioxide corrosion in Oil and Gas Production. A Compendium. *Corrosion* 59(8), 659-683.
15. Nestic, S., Solvi, G.T., Enerhaug, J. (1995) Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe flow tests for flow-sensitive carbon dioxide. *Corrosion* 51(10), 773-787.
16. Eisenberg, M., Tobias, C.W., Wilke, C.R. (1954) Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes. *Journal of Electrochemical Society* 101(6), 306-319.
17. Nestic, S., Lee, K. J. (2003). A Mechanistic Model for Carbon Dioxide corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part3: Film Growth Model. *Corrosion* 59(7), 616-631.
18. Nestic, S., Nordsveeh, M., Nyborg, R., Stangelan, A. (2003). A Mechanistic Model for Carbon Dioxide corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part2: Numerical Experiment. *Corrosion* 59(6), 489-497.
19. Nestic, S., Nordsveeh, M., Nyborg, R., Stangelan, A. (2003) A Mechanistic Model for Carbon Dioxide corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part1: Theory and Verification. *Corrosion* 59(6), 443-456.
20. Nestic, S.; Lee, K. J. (2004) EIS Investigation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion. *Corrosion* 04728.
21. Nestic, S., Sun, W. (2006) Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion. *Corrosion* 06644.
22. Dewaard, C., Milliams, D.E. (1975) Carbonic Acid Corrosion of Steel. *Corrosion* 31(5),177-181.
23. Holser, R.A., Prentice, G., Pond, R.B. Jr., Guanti, R. (1990) Use of Rotating Cylinder Electrodes to Simulate Turbulent Flow Conditions in Corroding Systems. *Corrosion* 46(9), 764-769.
24. Fried, I., Elving, P. J. (1965) The rotating disk electrode: Effect of Rates of Rotation and Polarization. *Analytical Chemistry* 37(7), 803-806.
25. Powell, Sheppard T. Bacon, H.E. Lill, J.R (1945) Corrosion prevention by controlled calcium carbonate scale. *Industrial and Engineering Chemistry* 37(9), 842-846.
26. Bilson, M., Bremhorst, K. (2003) Comparison of Turbulent Scalar transport in a pipe and a rotating cylinder. *3rd National Conference on CFD in the minerals and process industries* 493-498.

27. Kear, G. Barker, B.D. Walsh, F.C. 2004 Electrochemical Study on UNS S32550 Super Duplex Stainless Steel Corrosion in Turbulent Seawater Using the Rotating Cylinder Electrode. *Corrosion* 60(6), 561-572.
28. Nestic, S., Carroll, F. (2003) Horizontal Rotating Cylinder - A compact apparatus for studying the effect of water wetting of carbon dioxide corrosion of mild steel. *Corrosion* 59(12), 1085-1095.
29. Bullard, S. J., Covino, B. S. Jr., Russel, J. H., Holcomb, G. R., Cramer, S. D. (1993) Laboratory evaluation of an electrochemical noise system for detection of localized and general corrosion of natural gas transmission pipelines. *Corrosion*, 3371.
30. Langlois, S. Coeuret, F. (1990) Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part III: theoretical electrode potential distribution in the flow-by configuration. *Journal of Applied Electrochemistry* 20, 740-748.
31. Langlois, S. Coeuret, F. (1990) Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part IV: experimental electrode potential distributions in the flow through and in the flow-by configurations. *Journal of Applied Electrochemistry* 20, 749-755.
32. Kappesser, R. Comet, I. Greif, R. (1971) Mass transfer to a Rough Rotating Cylinder. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science* 118(12), 1957-1959.
33. Makrides, A.C., Hackerman, H. (1958) Dissolution of Metals in Aqueous Acid Solutions II. Depolarized dissolution of mild Steel *Journal of the Electrochemical Society* 105(3), 156-162.
34. Mandin, P., Fabian, C., Lincot, D. (2006) Numerical Simulation of Hydrodynamic and Mass-transport properties at a Laminar Cylinder Electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 153(3), D40-D50.
35. Crolet, J.-L., Bons, M.R. (2000) How to pressurize autoclaves for corrosion testing under carbon dioxide and Hydrogen Sulfide Pressure. *Corrosion* 56(2), 167-182.
36. Hara, T., Asani, H., Suehiro, Y., Kaneta, H. (2000) Effect of flow velocity on carbon dioxide corrosion behavior in oil and gas environments. *Corrosion* 56(2), 860-866.
37. Gabe, D.R., Wilcox, G.D. (1998) The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 759-780.

38. Harrar, J.E., Pomernacki, C.L. (1973) Linear and Non-linear system characteristics of controlled potential electrolysis cell. *Analytical Chemistry* 45(1), 57-79.
39. Colburn, A. P. 1930 Relation between mass transfer (absorption) and Fluid Friction. *Industrial and Engineering chemistry* 22(9), 967-970.
40. Chilton, T.H., Colburn, A. P. (1934) Mass transfer (absorption) coefficients. Prediction from data on Heat transfer and Fluid Friction. *Industrial and Engineering chemistry* 26(11), 1183-1187.
41. King, G.V., Howard, P. L. Heat transfer and diffusion rates at solid-liquid boundaries . *Industrial and Engineering chemistry* 29(1), 75-78.
42. Drissi, S.H., Refait, P., Abdelmoula, M., Génin, J.M.L. (1995) The preparation and thermodynamic properties of Fe(II) - Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of Iron in Carbonate-containing aqueous media. *Corrosion Science* 37(12), 2025-2041.
43. Anderko, A., Young, R.O. (1999) Simulation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion using thermodynamic and electrochemical models. *Corrosion* 99031.
44. Beverskog, B. Puigdomenech, I. (1996) Revised Pourbaix diagrams for Iron at 25-300oC. *Corrosion Science* 38 (12), 2121-2135.
45. Arvia, A.J., Carrozza, J.S.W. (1962) Mass transfer in the electrolysis of CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in aqueous solution under limiting current and forced convection employing a cylindrical cell with rotating electrodes. *Electrochimica Acta* 7, 65-78.
46. Yan, L.J., Niu, L., Lin, H.C., Wu, W.T., Liu, S.Z. (1999) Quantum chemistry study on the effect of Cl<sup>-</sup> ion on anodic dissolution of iron in H<sub>2</sub>S-containing sulfuric acid solutions. *Corrosion Science* 41, 2303-2315.
47. Arnold, J.H. (1930) Studies in Diffusion II: A kinetic theory of diffusion un liquid systems. *Journal of American Chemical Society* 52(10), 3937-3955.
48. Mahato, B.K., Cha, C.Y., Shemilt, L.W. (1980) Unsteady state mass transfer coefficients controlling steel pipe corrosion under isothermal flow conditions. *Corrosion Science* 20, 421-441.
49. Shemilt, L.W., Cha, C.Y., Fiadzigbe, E., Ponter, A.B. (1980) Steel pipe corrosion under flow conditions III. Effect of sulphate ion. *Corrosion Science* 12, 433-455
50. Kelsall, G.H., Thompson, I. (1993) Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation in the British Gas Stretford Process Part 1: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K. *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 279-286.

51. Hernández, S.E., Hernández, S., Rincón, H., Vera, I.R. (2002) Flow-induced carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion studies using the dynamic field tester in crude oil wells. *Corrosion* 58(10), 881-890.
52. Berner, R. A. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal Of Science* 265(9), 773-785.
53. Loy, H.L., Himmelblau, D.M. (1961) The first ionization constant of hydrogen sulfide in water. *Journal of Physical Chemistry* 65, 264-267
54. Angus, J. C., Angus, C. T. (1985) Computation of Pourbaix diagrams using virtual species: Implementation on personal computers. *Journal of Electrochemical Society* 132(5), 1014-1019.
55. Brown, B. L., Kun-Lin J., Nescic, S. (2003) Corrosion in Multiphase flow containing small amounts H<sub>2</sub>S. *Corrosion* 03341.
56. Marcus, P., Olefjord, I., Oudar, J. (1984) The Influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy. *Corrosion Science* 24(4), 259-268.
57. Evans, S., Koehler, E.L. (1961) Use of polarization methods in the determination of the rate of corrosion of Aluminum alloys in anaerobic media. *Journal of the Electrochemical Society* 108(6), 509-514
58. Mansfeld, F. (1973) Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* 120(4), 515-518.
59. Shemilt, L.W., Cha, C.Y., Fiadzigbe, E., Ponter, A.B. (1980) Steel pipe corrosion under flow conditions. III Effect of sulphate ion. *Corrosion Science* 20, 443-455.
60. Chen, Y., Jepson, W.P. (1999) EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochimica Acta* 44, 4453-4464.
61. Devos, O., Gabrielli, C., Tribollet, B. (2006) Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. *Electrochimica Acta* 51, 1413-1422.
62. Brown, B., Nescic, S., Parakala, Shilpha Reddy (2004) CO<sub>2</sub> corrosion in the presence of trace amounts of H<sub>2</sub>O. *Corrosion* 0473.
63. Lee, K. J., Nescic, S. (2005) The effect of trace amount of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion investigated by using EIS technique. *Corrosion* 05630.

64. Srinivasan, S., Kane, R. D. (1996) Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments. *Corrosion* 06011.
65. Sardisco, J. B., Wright, W. B., and Greco, E. C. (1963) Corrosion of Iron in on H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron. *Corrosion* 19(10), 354t-359t.
66. van Hunnik, E.W.J., Pots, B.F.M., Hendriksen, E.L.J.A. (1996) The formation of protective FeCO<sub>3</sub> corrosion product layers in CO<sub>2</sub>. *Corrosion* 96006.
67. Valdes, A., Case, R., Ramirez, M., Ruiz, A. (1998) The effect of small amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion of a carbon steel. *Corrosion* 98022.
68. Videm, K., Kvarekval, J. (1995) Corrosion of carbon steel in carbon dioxide saturated solutions containing small amounts of Hydrogen Sulfide. *Corrosion* 51, 260 – 269.
69. Chen, Y., Moccan, A.A., MacDonald, D.D. (1992) Development of controlled hydrodynamic techniques for corrosion testing. *Corrosion* 48(3), 239-255.
70. Arvia, A.J., Carroza, J.S.W., Marchiano, S.L. (1964) On the mechanism of turbulent flow in mass-transfer controlled electrochemical reactions. *Electrochimica Acta* 9, 1483-1493.
71. Wada, K., Nakai, Y., Kurahashi, H., Sone, Y. (1986) Corrosion and Stress Corrosion Behavior of 13 Cr Martensitic Stainless Steels in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> Environment. Kawasaki Steel Technical Report 14, 93-100.
72. Cahan, B.D., Nagy, Z., Genshaw, M.A. (1972) Cell Design for potentiostatic measuring system. *Journal of Electrochemical Society* 119(1), 64-69.
73. Booman, G. L., Holbrook, W. B. (1963) Electroanalytical Controlled-Potential Instrumentation. *Analytical Chemistry* 35(12), 1793-1809.
74. Booman, G. L. Holbrook, W. B. (1965) Optimum stabilization networks for potentiostats with application to a polarograph using transistor operational amplifiers. *Analytical Chemistry* 37(7), 795-802.
75. Schifino, J., Olegario, R. M. (1993) Self-diffusion coefficients of Na<sup>+</sup> in water-methanol mixtures. *J. Braz. Chem. Soc.* 4(2), 102-107.
76. Chemla, M., M'Halla, J., Perie, M., Turq, P. (1985) Influence of preferential solution in transport properties of electrolytes in mixed-solvent solutions. *Pure and Applied Chemistry* 57(2), 369-382.



77. Burkell, J.E., Spinks, J.W.T. (1952) Measurements of self-diffusion in aqueous solutions of sodium hydrogen phosphate. *Canadian Journal of Chemistry* 30, 311-319
78. Borucka, A. Z., Bockris, J. O'M., Kitchener, J.A. (1957) Self-diffusion in molten sodium chlorides: a test of the applicability of the Nernst-Einstein equation. *Proc. R. Soc. Lond. A* 241 1227 554-567
79. Trapanutto, A., Gwirc, S., Brengi, D. Medidor de corrosión inteligente NTI-CITEI
80. Bindra, Perminder Roldán, Judith (1987) Mechanisms of electrodes metal plating III. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions. 17 6 1254-1266
81. Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S. (1982) Corrosion kinetics in ion conductivity media I. Iron on natural waters. *Corrosion Science* 22(5), 455-457.
82. Kelsall, G.H., Thompson, I. (1993) Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation in the British Gas Stretford Process Part 2: Electrochemical behaviour of aqueous hydrosulphide (HS<sup>-</sup>) solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 287-295.
83. Hara, T., Asani, H., Suehiro, Y., Kaneta, H. (2000) Effect of flow velocity on carbon dioxide corrosion behavior in oil and gas environments . *Corrosion* 56(8), 860-866.
84. Silverman, D.C. (2004) The rotating cylinder electrode for examining velocity sensitive corrosion - A review 60 *Corrosion* 11,1003-1023
85. Ogundele, G.I., White, W.E. (1986) Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide. *Corrosion* 42(2), 71-78.
86. Roberts, B. E., Tremaine, P. R. (1985) Vapour liquid equilibrium calculations for dilute aqueous solutions of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and NaOH to 300oC. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 63, 294-300.
87. Vedage, H., Ramanarayanan, T.A., Mumford, J.D., Smith, S.N. (1993) Electrochemical growth of iron sulfide films in H<sub>2</sub>S-saturated chloride media. *Corrosion* 49(2), 114-121.
88. Ramanarayanan, T.A., Smith, S.N. (1990) Corrosion of Iron in gaseous environments and in gas-saturated aqueous environments. *Corrosion* 46(1), 66-74.
89. Srinivasan, R., Jayanti, S., Kannan, A. (2005) Effect of Taylor Vortices on Mass Transfer from a Rotating Cylinder. *AIChE Journal* 51(11), 2885-2898.

90. Hoffmeister, H. (2006) Modeling of Hydrogen Sulfide Corrosion by coupling of phase and polarization behavior. *Corrosion* 52(12), 1092-1099.
91. de Waard, C., Lotz, U., Milliams, D.E. (1991) Predictive Model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines. *Corrosion* 47(12), 976-985.
92. Silva, M.L., Hernández, J., Genescá, J., Duran, R., Mendoza, J. (2004) Effect of flow on the corrosion mechanism of different API pipeline steels grades in NaCl solutions containing CO<sub>2</sub>. *Corrosion* 04651
93. Nescic, S., Pots, B.F.M., Postlethwaite, J., Thevenot, N. (1996). Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents-application to CO<sub>2</sub> corrosion. *The Journal of Corrosion Science and Engineering JSCE* 1 Paper 3
94. Tobias, S.W., Eisenberg, M., Wilke, C.R. (1952) Diffusion and convection in Electrolysis. A theoretical review. *Journal of the Electrochemical Society* 99(12), 359C-365C.
95. Tobias, S.W., Eisenberg, M., Wilke, C.R. (1953) Correlation of limiting currents under free convection conditions. *Journal of the Electrochemical Society* 100(11), 513-523.
96. Sridhar, N., Dunn, D.S., Anderko, A.M., Lencka, M.M., Schutt, H.O. (2001) Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines - Modeling and Experimental studies. *Corrosion* 57(3), 221-235.
97. *Pine Research Instrumentation 2006* Study of Mass-Transport Limited Corrosion Using Pine Rotated Cylinder Electrodes An Overview of Theory and Practice. *Technical Note* 2006-01