



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA EN
EL PROCESO DE LA CORROSIÓN DEL
ACERO API 5L X52 EN UN MEDIO
CON CO₂ DISUELTO”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
CAMPO DEL CONOCIMIENTO : INGENIERÍA QUÍMICA
CAMPO DISCIPLINARIO: MATERIALES, CORROSIÓN**

PRESENTA:

M.I. GRISELDA ELENA ZAMBRANO RENGEL

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
ASESOR PRINCIPAL
CIICAp-UAEM**

**DR. DWIGHT ACOSTA NAJARRO
ASESOR PRINCIPAL
IFUNAM**

MÉXICO, DF. MAYO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	DR. MANUEL PALOMAR PARDAVÉ
VOCAL	DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
SECRETARIO	DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
PRIMER SUPLENTE	DR. MARIO ROMERO ROMO
SEGUNDO SUPLENTE	DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

El estudio electroquímico fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Corrosión del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp; ubicado en el campus de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad, N° 1001, colonia Chimalpa, Cuernavaca-Morelos. Así mismo, en las instalaciones del Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales; ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Azcapotzalco en la Av. San Pablo, N° 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P 02200, México-D.F.

El estudio de caracterización de materiales fue desarrollado en el Laboratorio Central de Microscopía (LACMIF), situado en el Instituto de Física, IFUNAM, de la Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, C.P 04510, México-D.F y en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del CIICAp anteriormente mencionado.

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
ASESOR PRINCIPAL
CIICAp-UAEM

DR. DWIGHT ACOSTA NAJARRO
ASESOR PRINCIPAL
IFUNAM

M.I GRISELDA ELENA ZAMBRANO RENGEL
TESISTA

A mis padres, con el más profundo amor y agradecimiento...

A Mila y Maye, y a toda la bendición que trajeron consigo...

A Omar y Karina, siempre conmigo...

A todos los maestros que he tenido a lo largo de mi vida, donde quiera que se encuentren...

A mis ángeles y arcángeles, a ti Santa María por tu presencia que impregna mi vida, a la gran magnificencia de Dios...

Y también a mí...

AGRADECIMIENTO

La experiencia de vivir en México durante estos últimos años no hubiese sido tan importante y significativa sin la presencia y ayuda de muchas personas. Es imposible quizás nombrarlas a todas porque mi agradecimiento es muy amplio hacia el país que me recibió, las instituciones, los profesores e investigadores de los cuales aprendí y toda la gente que con gestos y ayuda contribuyó con algo positivo durante mi estadía. Todos los que contribuyeron a marcar un antes y un después saben muy bien quiénes son, saben que mi agradecimiento es para siempre y que por sobre todas las cosas nunca olvido el bien que me hicieron...

Quiero agradecer primeramente a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, ilustre universidad que me brindó la oportunidad de realizar en su sede mis estudios de maestría y doctorado.

A la **Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP)** por su apoyo económico, ayuda primordial durante mis estudios doctorales.

A mi tutor **Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín**, por su valiosa asesoría en el desarrollo y feliz culminación de mi tesis doctoral, mi infinito agradecimiento para Ud.

A mi tutor **Dr. Dwight Acosta Najarro**, por la oportunidad que me brindó de trabajar en un instituto tan importante y reconocido como lo es el **IFUNAM**, muchas gracias.

A los ilustres **miembros del jurado** y mi **comité tutorial** por su importante aporte de mi tesis doctoral.

Gracias a **todos mis profesores** de mi maestría y doctorado, mucho agradecimiento y respeto para todos ustedes.

Al **Dr. Mario Romero Romo**, **Dr. Manuel Palomar Pardavé** y al **Dr. Jesús Arenas Alatorre** por su valiosa ayuda y aporte en el desarrollo del trabajo, muchas gracias y mi admiración hacia ustedes.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco**; específicamente al **Grupo de Ingeniería de Materiales** y el **Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales** por su apoyo tan importante en la culminación de mi tesis.

Al grupo del **Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IFUNAM (LACMIF)**. Al grupo de **Corrosión y Tecnología de Materiales del CIICAp** de la **Universidad Autónoma de Estado de Morelos**. A mis nuevos amigos, estudiantes e investigadores que me recibieron durante mi estancia en Cuernavaca, gracias a todos ustedes por toda su importante ayuda y apoyo. A **Roy López Sesenes** muchas gracias por su ayuda.

A la **Sra. Patricia Vargas Valencia**, **Sr. Marcos Ordáz Téllez** y **Sra. Susana Ramírez Flores** del Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química. A la **Sra. Gloria García Manrique** de la Coordinación de Posgrado de la Facultad de Química. Al **Ing. F. David Ortega Varela** de la

Coordinación de Posgrado en Ingeniería. A la **Sra. Beatriz López** del Departamento de Becas. A todos muchas gracias por su valiosa ayuda con paciencia infinita.

Muchas gracias a las siguientes personas por haber contribuido importante y positivamente en la realización de mi tesis: **Dra. Patricia Santiago Jacinto, Sr. Luis Rendón Vázquez, Dr. René Guardián Tapia, Dr. Iván Casteñeda, Dr. José Reyes Gasga, Dra. Mónica Galicia García, Dr. Roberto Hernández Maya, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Ascensión Montoya de la Fuente, Dr. Javier Miranda Martín del Campo, Dr. Noé Nava Entzana, Dr. Raúl Herrera Becerra, M.I. Manuel Aguilar Franco, Fis. Roberto Hernández Reyes, Ing. Samuel Tehuacanero Núñez, Dra. Marisol Güizado Rodríguez, Dr. Fernando Farelas Valencia, Mtro. Jesús Ortega Rueda de León y al Sr. José García.**

A todos los muchachos de los **talleres del IFUNAM y del IMP.**

Gracias a **mis amados amigos** que estuvieron siempre conmigo; son únicos, maravillosos y muchos!: **Yocely, Wendy Cecilia, María Fernanda, "Q"-Elena, Liliana, Vianey, Cecilia, Mariángela, Ana Cecilia, Peggy, Verónica, Daniela, Gabriela, Berenice, Mara Patricia, Yami-Paola, Dulce Carolina, Yolanda, Leo, José Jesús, Majed, Javier, Carlos Antonio, Rafael Armando, Jorge Iván, William, Rodolfo, Mario, Luis Enrique y Alex.**

A **mis Familias en México; Torres Mendoza, Navarrete-Hanneine Linares y Ramírez Kató.**

Un agradecimiento muy especial a mis amigas **Martha y Guadalupe**, por su entusiasmo ilimitado, su amabilidad constante, gentil sinceridad e intuición verdadera.

Gracias a mi familia por sobre todas las cosas

ÍNDICE DE CONTENIDO

TRABAJOS PUBLICADOS EN REVISTAS DE ARBITRAJE INTERNACIONAL Y TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iv
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	4
2.1 El fenómeno de la corrosión por CO ₂	4
2.2 Propiedades de la solución con CO ₂	5
2.3 Mecanismo de la corrosión por CO ₂	8
2.4 Mecanismo de la disolución del hierro y evolución del hidrógeno	13
2.5 Influencia de algunos parámetros en la corrosión por CO ₂	15
2.5.1 Efecto de la temperatura	15
2.5.2 Influencia de la microestructura	15
2.5.3 Efecto de la concentración de Fe ²⁺ y pH	16
2.5.4 Efecto de la presión parcial del dióxido de carbono	16
2.6 Modelos electroquímicos	17
2.7 Termodinámica del sistema	19
2.8 El acero y fundamentos de cristalografía	22

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 Matriz y condiciones experimentales	25
3.2 Material de prueba: metal API 5L X52	29
3.3 Descripción del sistema	34
3.4 Procedimiento experimental	36
3.4.1 Pruebas gravimétricas	37
3.4.2 Pruebas electroquímicas	38
3.4.2.1 Seguimiento del potencial de circuito abierto, PCA	39
3.4.2.2 Resistencia a la polarización, Rp	39
3.4.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS	40
3.4.2.4 Polarización potenciodinámica	42
3.5 Aplicación de técnicas de caracterización de materiales	43
3.5.1 Espectroscopía de emisión atómica por chispa, AES	43
3.5.2 Microscopía óptica metalográfica, OM	44
3.5.3 Microscopía electrónica de barrido, SEM	44
3.5.4 Espectroscopía por emisión de energía dispersiva de rayos X, EDS	45
3.5.5 Microscopía de fuerza atómica, AFM	46
3.5.6 Espectroscopía de transmisión Mössbauer, TMS	46
3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión, TEM	47
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
4.1 Efecto de la temperatura en la corrosión causada por CO ₂ a condiciones de saturación	49
4.2 Resistencia a la polarización, Rp y determinación de la rapidez de corrosión	59
4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS	60
4.4 Gravimetría	71

4.5 Caracterización de la superficie y productos de corrosión	76
4.5.1 Caracterización superficial, T=25 °C	76
4.5.2 Caracterización superficial, T=55 °C	78
4.5.3 Caracterización superficial, T=85 °C	81
4.5.4 Caracterización e identificación de los productos de corrosión	84
4.5.4.1 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=25 °C	86
4.5.4.2 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=55 °C	87
4.5.4.3 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=85 °C	91
CAPÍTULO 5: MODELO ELECTROQUÍMICO	98
5.1 Disolución anódica del hierro	99
5.2 Reducción del hidrógeno	100
5.3 Reducción del ácido carbónico	101
5.4 Reducción del agua	103
5.5 Densidad de corriente catódica total	103
5.6 Comparación de los datos teóricos y experimentales	103
CONCLUSIONES	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXOS	118
Anexo 1: Caracterización cristalográfica del metal API 5L X52	118
Anexo 2: Protocolo de muestras para TEM y HRTEM	124
Anexo 3: Calibración del microscopio electrónico de transmisión y cálculo de la constante de cámara (κ)	125

Anexo 4: Reacciones químicas y electroquímicas para el sistema Fe-H ₂ O-NaCl-CO ₂	126
Anexo 5: Programación en Matlab para realizar el diagrama de Pourbaix de sistema Fe-H ₂ O-NaCl-CO ₂	127
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	135

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	4
Figura 1. Estructuras cristalinas: a) cúbica centrada en el cuerpo (bcc), b) cúbica centrada en las caras (fcc) y c) hexagonal compacta (hcp)	24
Figura 2. Diagrama de fases del sistema binario Fe-C	24
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H ₂ O-NaCl-CO ₂ a 25 °C	27
Figura 4. Diagrama de distribución de especies, fracción molar versus pH de la solución a 25 °C	29
Figuras 5 (a) y (b). Micrografías ópticas del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con magnificaciones de 200X y 1000X	31
Figuras 6 (a) y (b). Micrografías de barrido del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con magnificaciones de 200X y 1000X	31
Figuras 7. Micrografía de barrido del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con una magnificación de 4500X	32
Figura 8. Microanálisis químico elemental, EDS, del acero API 5L X52	33
Figura 9. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones del acero API 5L X52 antes del proceso corrosivo	33
Figura 10. Distribución del tamaño de grano de la fase perlítica, con un total del 24% de la superficie metálica	34
Figura 11. Esquema de la celda experimental empleada para las pruebas electroquímicas y gravimétricas	35
Figura 12. Esquema general del sistema experimental empleado	36
Figura 13. Diseño de las láminas de metal API 5L X52 maquinadas para las pruebas gravimétricas, área de exposición 1000 mm ²	38
Figura 14. Diseño de las probetas cilíndricas de metal API 5L X52 maquinadas para pruebas electroquímicas, área de exposición 5.3 cm ²	39
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
Figura 15. Variación del potencial a circuito abierto, PCA, de un acero API 5L X52 en función de la temperatura a diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar)	49
Figura 16. Barridos potenciodinámicos de un acero API 5L X52 a diferentes temperaturas, tiempo de inmersión de 0 horas (3% p/v NaCl, pH=4.0, P _{Total} =1 bar)	51

Figura 17. Barridos potenciodinámicos de un acero API 5L X52 a diferentes temperaturas, tiempo de inmersión de 48 horas (3% p/v NaCl, pH=4.8-5, $P_{\text{Total CO}_2}=1\text{bar}$)	52
Figura 18 (a) y (b). Variación de la densidad de corriente (A/cm^2) versus sobrepotencial (mV) de las ramas catódicas, 0 y 48 horas de inmersión a las diferentes temperaturas de estudio (acero API 5L X52, 3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1\text{bar}$)	52
Figura 19. Coeficiente de difusión, D_{H^+} , calculado en función de la temperatura a través de la ecuación de Stokes-Einstein	55
Figura 20. Variación de la viscosidad de la solución, μ , en función de la temperatura	55
Figura 21. Efecto de la temperatura en la variación de la rapidez de corrosión del acero API 5L X52 (3% p/v NaCl, $T= 25^\circ\text{C}$, 55°C y 85°C , $P_{\text{Total CO}_2}=1\text{bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.97\text{ bar}$, 0.87 bar y 0.43 bar respectivamente)	60
Figura 22 (a, b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, $T= 25^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1\text{bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.97\text{ bar}$)	62
Figura 23. Circuito equivalente usado para simular los resultados de impedancia electroquímica de la figura 22 (acero API 5L X52, $T= 25^\circ\text{C}$, diferentes tiempos de inmersión, 3% p/v NaCl, $P_{\text{Total CO}_2}=1\text{bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.97\text{ bar}$)	63
Figura 24 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, $T= 25^\circ\text{C}$	64
Figura 25 (a, b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, $T= 55^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1\text{bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.87\text{ bar}$)	66
Figura 26 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, $T= 55^\circ\text{C}$	67
Figura 27 (a,b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, $T= 85^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.43\text{ bar}$)	69
Figura 28 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, $T= 85^\circ\text{C}$	70
Figura 29 (a y b). Comparación de las respuestas obtenidas por EIS a tiempos de inmersión 0 y 48 horas en donde se observa claramente cómo	71

influye la temperatura en el proceso electroquímico en presencia del CO ₂	
Figura 30. Mediciones de la rapidez de la corrosión del metal API 5L X52 en función de la temperatura, diferentes horas de inmersión (3% p/v NaCl, P _{Total CO2} =1 bar)	72
Figura 31 (1) Especímenes utilizados en pruebas de gravimetría antes del proceso de inmersión. (2) Especímenes secos después 48 horas de inmersión, T=55 °C	73
Figura 32. Micrografía óptica del acero API 5L X52 con una magnificación 200X en donde se observa el producto de corrosión en la superficie metálica, T=55 °C	73
Figura 33. Rapidez de la corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO ₂ , T=25 °C (3% p/v NaCl, P _{Total CO2} =1 bar, p _{CO2} =0.97 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente	74
Figura 34. Rapidez de la corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO ₂ , T=55 °C (3% p/v NaCl, P _{Total CO2} =1 bar, p _{CO2} =0.87 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente	75
Figura 35. Rapidez de la corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO ₂ , T=85 °C (3% p/v NaCl, P _{Total CO2} =1 bar, p _{CO2} =0.43 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente	75
Figura 36 (a y b). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=25°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO ₂ , magnificación 1000X, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.97 bar)	77
Figura 37 (a,b y c). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo con diferentes magnificaciones, T=25°C, 3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.97 bar)	77
Figura 38. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, T=25°C, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad 0.25 μm (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.97 bar)	78
Figura 39 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=55°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO ₂ , magnificaciones 500X y 1000X, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.87 bar)	79
Figura 40 (a, b, c y d). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo con diferentes magnificaciones, T=55°C (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.97 bar)	80
Figura 41. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, T=55°C, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad 0.31μm (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO2} = 0.87 bar)	80

Figura 42 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=85°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO ₂ , magnificaciones 500X y 1000X, P _{Total} =1 bar, p _{CO₂} = 0.43 bar)	82
Figura 43 (a, b y c). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo a diferentes amplificaciones, T=85°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO₂} = 0.43 bar)	83
Figura 44. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, T=85°C, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad 0.36µm (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO₂} = 0.43 bar)	84
Figura 45. Representación del proceso electroquímico que ocurre en la interfase metal-electrolito del sistema Fe-H ₂ O-NaCl-CO ₂	85
Figura 46 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5LX52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=25 °C (3% p/v NaCl 3%, P _{Total} =1bar, p _{CO₂} = 0.97 bar)	86
Figura 47 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5LX52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=55 °C (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO₂} = 0.87 bar)	87
Figura 48. Espectro obtenido por espectroscopía de transmisión Mössbauer del producto de corrosión identificado como β/Y-FeO(OH), T=55 °C (3% p/v NaCl, P _{Total CO₂} =1 bar, p _{CO₂} = 0.87 bar)	89
Figura 49 (a y b). Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) de cristales de lepidocrocita, Y-FeO(OH), producto de corrosión encontrado en la superficie del acero API 5L X52 a T=55 °C e imagen de campo brillante a una magnificación de 16000X	90
Figura 50 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5L X52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=85 °C (3% p/v NaCl, P _{Total} =1 bar, p _{CO₂} = 0.43 bar)	92
Figura 51. Espectro obtenido por TMS del producto de corrosión identificado como β/Y-FeO(OH), T=85 °C (3% p/v, NaCl, p _{CO₂} = 0.43 bar)	93
Figura 52 (a, b y c). Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) de cristales de la lepidocrocita Y-FeO(OH), y akaganeita β-FeO(OH), mezcla de productos de corrosión identificada en la superficie del acero API 5L X52 a T=85 °C. (52.c) Imagen de campo brillante de la akaganeita a una magnificación de 16000X	94
Figura 53. Representación de los mecanismos de formación de lepidocrocita	97

CAPÍTULO 5: MODELO ELECTROQUÍMICO	98
Figura 54. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=25 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.97\text{ bar}$, pH=3.9)	104
Figura 55. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=55 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.84\text{ bar}$, pH=4.0)	105
Figura 56. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=85 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.43\text{ bar}$, pH=4.2)	105
ANEXOS	118
Figura 57. Difractograma obtenido por XRD, correspondiente a la fase α del hierro, acero API 5L X52	118
Figura 58. Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) e imagen de campo brillante del acero API 5LX52 en donde se observa la presencia de probables precipitados, 16000X	119
Figura 59. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a la fase α -Fe, 600000X. En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)	121
Figura 60. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a los precipitados de Mo_2C , 600000X. En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)	122
Figura 61. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a los precipitados de NbN, 600000 X. En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)	123
Figura 62. Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) del oro	126
Figura 63. Diagrama potencial-pH del sistema Fe-H ₂ O-NaCl-CO ₂ , T=25 °C	134

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	4
Tabla 1. Coeficientes de difusión molecular de referencia, $D_{ref,i}$, de las diferentes especies de la solución ($T_{ref}=20\text{ °C}$)	8
Tabla 2. Reacciones químicas y constantes de equilibrio, K , para ambientes con $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$	12
Tabla 3. Constante de equilibrio (K), coeficiente de reacción directa (k_f) y coeficiente de reacción inversa (k_b)	12
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
Tabla 4. Condiciones experimentales, mediciones electroquímicas y técnicas para caracterización de materiales	26
Tabla 5. Caracterización química de la solución de prueba a las diferentes temperaturas de estudio	28
Tabla 6. Composición química del acero API 5L X52, % wt.	30
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
Tabla 7. Parámetros cinéticos, densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión a diferentes temperaturas, tiempos de inmersión 0 y 48 horas ($P_{\text{Total CO}_2}= 1\text{ bar}$, 3% p/v NaCl)	59
Tabla 8. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 22, $T=25\text{ °C}$	64
Tabla 9. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 25, $T=55\text{ °C}$	67
Tabla 10. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 27, $T=85\text{ °C}$	70
Tabla 11: Datos cristalográficos obtenidos por TEM, fase lepidocrocita Y-FeO(OH), $T= 55\text{ °C}$	91
Tabla 12: Datos cristalográficos obtenidos por TEM, fase lepidocrocita Y-FeO(OH) y akaganeita $\beta\text{-FeO(OH)}$, $T= 85\text{ °C}$	95

ANEXOS	118
Tabla 13. Datos cristalográficos obtenidos por TEM, fase α -Fe del acero API 5L X52	120
Tabla 14. Datos cristalográficos obtenidos por HRTEM, fase α -Fe y de los posibles precipitados presentes en el acero API 5L X52	124

TRABAJOS PUBLICADOS EN REVISTAS DE ARBITRAJE INTERNACIONAL

"Identification and Crystallographic Characterization of Corrosion Products formed on Low Carbon Steel Samples Immersed in CO_{2(g)} Saturated Brine Solution". G.E Zambrano-Rengel, D.R Acosta. Acta Microscopica. Vol. 19. No 1. 2010.

"Microstructure and Characterization of API 5L X-52 Pipeline Steel Samples". G.E Zambrano-Rengel, D.R Acosta. Acta Microscopica. Vol. 19. No. 1. 2010.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

Film Stability for API 5L X52 line pipe steel in CO_{2 (aq)} AND Cl⁻_(aq) Solutions in Presence of Amine Based Inhibitor under Hydrodynamic Conditions". H. Castaneda, G. Zambrano, C. Ángeles, J. Genescá. CORROSION/2004. NACE International. Paper No. 04361. Houston, Texas. 2004.

XXVI Congreso de la Sociedad Electroquímica de México. SMEQ 2011. Mayo 2011. México, DF. Participación y publicación en extenso y memorias de congreso nacional.

I Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, UAM. Octubre, 2010, p.p 134. Presentación de ponencia y publicación en extenso y memorias de congreso internacional.

10th. American Congress of Electron Microscopy, CIASEM 2009. Rosario, Argentina. November, 2009. Publicación en memorias de congreso internacional.

3rd. Mexican Workshop on Nanostructured Materials, Cinvestav, México D.F, México. June 2008. Participación y presentación de poster en el evento nacional.

9th. American Congress of Electron Microscopy, CIASEM 2007. Cuzco, Perú. September, 2007. Participación y publicación en extenso y memorias de congreso internacional.

RESUMEN

La corrosión inducida por dióxido de carbono es un fenómeno de gran importancia para la industria petrolera que es actualmente tema de investigación tecnológica en todo el mundo por las implicaciones económicas que conlleva, incrementándose de esta manera el uso de aceros microaleados especiales por ser más resistentes a los ataques corrosivos.

El proceso de corrosión de un acero inmerso en una solución de NaCl al 3% p/v y saturada con dióxido de carbono, CO₂, ha sido estudiado en el presente trabajo desde el punto de vista electroquímico, cinético y gravimétrico en función del incremento de la temperatura, dentro de un intervalo entre 25 °C a 85 °C y bajo condiciones estáticas de flujo. Los experimentos fueron realizados con especímenes del acero comercial API 5L X52, muy utilizado en la industria petrolera para la construcción de tuberías de transporte; en celdas electroquímicas de vidrio de cinco bocas construidas bajo especificación ASTM y a condiciones de saturación (pH aproximado a 4.0). La rapidez de la corrosión fue obtenida a través de las técnicas de resistencia a la polarización lineal (Rp) y gravimétrica. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y barridos de polarización potenciodinámica fueron aplicados para estudiar el mecanismo y cinética de corrosión del proceso.

Para el estudio y caracterización de las muestras de acero API 5L X52 sometidas al proceso de corrosión, se utilizaron las técnicas de microscopía óptica metalográfica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de transmisión Mössbauer (TMS) y microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM). Estas técnicas sirvieron para caracterizar microestructuralmente el proceso de corrosión e identificar y caracterizar química y estructuralmente a los productos de corrosión provenientes del hierro, formados ó precipitados durante el proceso de corrosión a las condiciones de experimentación.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de corrosión está claramente influido por la temperatura. Un control mixto del proceso de corrosión ocurre simultáneamente y tanto el valor de la densidad de corriente como el valor del coeficiente de difusión de iones H^+ se incrementan en función de la variable de estudio mientras que la viscosidad disminuye. La reacción anódica de disolución del hierro también se incrementa, cuantificándose la pérdida del material a través de la rapidez de corrosión, siendo la formación o precipitación de los productos de corrosión porosos y parcialmente solubles como la hematita ó el carburo de hierro los factores claves esperados en el deterioro corrosivo del acero. Los productos de corrosión identificados fueron la lepidocrocita y la akaganeita; oxihidróxidos de hierro ($FeOOH$) formados en sus fases α y γ respectivamente.

ABSTRACT

Carbon dioxide corrosion of steel is a phenomenon of great importance for the oil and gas industry and currently a significant world topic of technological investigation for its multiple economic implications. In this context, an increasing use of special microalloying steels has been reported because of their higher resistance to the corrosive attacks.

The corrosion of steel exposed in $\text{CO}_{2(g)}$ saturated brine solutions 3% wt. was studied and quantified kinetic, gravimetric and electrochemically as a function of temperature increase, specifically within a range between 25 °C and 85 °C range under static flow conditions. The experiments were performed with specimens of commercial steel API 5L X52, widely used in the oil industry for the construction of gas and crude oil transport pipelines. Five mouth electrochemical cell according to ASTM configuration at pH 4.0 was used. The corrosion rate was determined by linear polarization resistance (LPR) and weight loss gravimetric method. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves were applied to study the corrosion process mechanism.

Materials characterization techniques, specifically metallographic optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), chemical microanalysis by energy dispersive spectrometry (EDS), atomic force microscopy (AFM), transmission Mössbauer spectroscopy (TMS) and conventional transmission electron microscopy (TEM) were used with the purpose to characterize the corrosion process and to identify chemically, structurally and crystallographically, the iron corrosion products formed during the process in the studied systems.

The results shown the corrosion process is clearly influenced by temperature. The system is considered to be under mixed control, and thus the current density and the

diffusion coefficient of H^+ increased according with temperature change. The anodic dissolution reaction of iron also increases and the loss of material is quantified through the corrosion rate, where the formation or precipitation of porous and soluble corrosion products was an important factor in the material degradation. The corrosion products were identified as lepidocrocite and akaganeite, oxyhydroxides of iron formed in its α and β crystal phases respectively.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la temperatura en el proceso de corrosión del acero API 5L X52 inducido por CO₂ en condiciones de no formación de película protectora y bajo condiciones estáticas de flujo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterizar electroquímica, cinética y gravimétricamente el proceso de corrosión por CO₂ del acero API 5L X52.
- 2) Desarrollar un modelo electroquímico que permita predecir el comportamiento catódico del sistema, así como la disolución anódica del hierro.
- 3) Caracterizar estructuralmente el metal estudiado y obtener información acerca de los cambios estructurales y topográficos que ocurren en la superficie metálica durante el proceso de corrosión e identificar zonas preferenciales de ataque.
- 4) Identificar y caracterizar química y estructuralmente los productos de corrosión provenientes del hierro, formados en el proceso de corrosión del acero por CO₂.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Con base en los objetivos planteados en el presente trabajo, las hipótesis son las siguientes:

- 1) El fenómeno de la corrosión por dióxido de carbono es de naturaleza faradaica, por lo cual en la interfase metal-electrólito ocurre la transformación electroquímica del acero que da como resultado irregularidades en la superficie y formación de productos de corrosión rugosos que causan una distribución desigual de la corriente en la superficie la cual podría aumentar en función del incremento de la temperatura.
- 2) El incremento de la temperatura en el proceso de corrosión por CO_2 puede influir en el proceso controlado por transferencia de masa reflejándose en el comportamiento de la densidad de corriente y en el valor del coeficiente de difusión de iones H^+ .
- 3) El producto de corrosión formado a partir de un acero inmerso en una solución deareada podría ser la hematita, Fe_2O_3 , como consecuencia de la disolución del hierro a través un mecanismo controlado por un proceso de activación en la superficie metálica.

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

La corrosión de aceros al carbono en contacto con dióxido de carbono, CO_2 , es un fenómeno que ha sido estudiado por varios años y es de gran importancia para la industria petrolera [1-2,109]. Actualmente es tema de investigación tecnológica en todo el mundo por las implicaciones económicas que conlleva debido a la explotación de pozos profundos con grandes contenidos de gases que resultan agresivos en solución acuosa, dando origen a problemas de rentabilidad, pérdida de material y de seguridad [3]. Debido a esto, el uso de aceros especiales aleados para la construcción de tuberías de transporte que representen mayor durabilidad ante ataques corrosivos, se ha ido incrementando [4-6]. Estos materiales están capacitados para soportar condiciones agresivas, pero aún así la formación de soluciones ácidas altamente corrosivas degradan al metal. El CO_2 se encuentra en los condensados del fluido transportado por los sistemas de tuberías en la industria petrolera y también es inyectado para presurizar los yacimientos de petróleo y gas; ocasionando la corrosión interna en las tuberías y trayendo consecuencias catastróficas ya que, cuando estas estructuras fallan bajo condiciones de operación pueden afectar también el ambiente que lo rodea y ocasionar pérdidas humanas [7-8,109]. En términos generales, los daños causados por el problema de la corrosión equivalen hasta el 3.5% del Producto Nacional Interno Bruto de países industrializados, por lo cual las pérdidas económicas y la disminución de la vida útil de los materiales son los principales motivos que impulsan el estudio del fenómeno en función de la disminución del problema.

El proceso de corrosión está influido por parámetros ambientales, físicos y metalúrgicos como los son el pH de la solución, la temperatura, microestructura del

acero al carbono y elementos aleantes y el flujo, entre otros, los cuales ya han sido estudiados por varios autores [6,9-12].

La temperatura juega un papel muy importante en el proceso de corrosión influido por el CO₂. El incremento de la temperatura de la solución acelera la velocidad de las reacciones químicas, el transporte de especies químicas hacia y desde el volumen de la solución y los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-electrolito aumentando la velocidad de corrosión del metal.

Cinéticamente el incremento de la temperatura sobre el proceso de la corrosión por CO₂ se refleja en un aumento del control por transferencia de masa (i_{lim}), como consecuencia del incremento del coeficiente de difusión de los protones contenidos en la solución (D_H^+). Por lo tanto la reacción catódica total se incrementa con el aumento de la temperatura, siendo la fuente de protones las reacciones catódicas presentes y la reducción directa del agua [13].

Los productos de corrosión formados en el sistema varían en cuanto a su naturaleza y nivel protector. Varios autores han reportado los diferentes tipos de películas formadas según las condiciones del medio [12,14]. Termodinámicamente bajo las condiciones de experimentación presentadas en el presente trabajo, las películas de productos de corrosión provenientes del hierro formadas son de naturaleza no protectora, siendo la hematita y la precipitación del carburo de hierro, Fe₃C, los probables productos de corrosión que se pueden encontrar a condiciones de aireadas de la solución.

Existen un gran número de trabajos a nivel de laboratorio y de campo basados en el fenómeno de la corrosión por CO₂, aun así el mecanismo de corrosión por dióxido de carbono no está bien entendido, debido a esto y el alto costo y la larga duración de experimentos, se han propuestos modelos que pueda predecir el comportamiento de

los aceros ante este medio corrosivo. Los modelos que han sido propuestos relacionan la rapidez de la corrosión con importantes parámetros como lo es la temperatura empleando correlaciones empíricas y así obtener una buena simulación del proceso.

Para determinar el efecto del incremento de la temperatura en el proceso de corrosión del acero API 5L X52 en presencia de CO₂, se realizó un estudio cinético, electroquímico y gravimétrico cuantificando el proceso en función de la rapidez de la corrosión, determinando parámetros cinéticos de interés y obteniendo información acerca de los diferentes procesos que se llevan a cabo en la interfase metal-electrolito. Se plantea un modelo basado en la ecuación de Vetter en el cual la corriente límite alcanzada depende de una contribución química del sistema. La aplicación de diferentes técnicas de análisis y caracterización química, superficial y cristalográfica son empleadas como complemento en el estudio del proceso de corrosión del acero estudiado influido por la temperatura de la solución; obteniendo información estructural del metal de estudio, los cambios estructurales y topográficos que ocurren en la superficie metálica durante el proceso de corrosión, identificación de las zonas preferenciales de ataque e identificación de los productos de corrosión provenientes del hierro formados ó precipitados en la superficie metálica.

CAPÍTULO 2:

MARCO TEÓRICO

2.1 EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN POR CO₂

La corrosión por CO₂ no es un problema nuevo. El dióxido de carbono es un componente que se encuentra de manera natural en los yacimientos de petróleo y gas y es también muy utilizado para presurizar los mismos. Cuando este componente se une con el agua contenida en el crudo o en el gas húmedo, se promueven las reacciones electroquímicas entre la superficie metálica y la fase acuosa produciendo especies que causan severos daños por corrosión en superficies metálicas. Se le atribuye el crecimiento del fenómeno de corrosión al bajo pH característico por la presencia del dióxido de carbono [15]. Lo cierto es que el fenómeno de corrosión provocado por dióxido de carbono se incrementa y es más severo por la presencia de otro tipo de factores que conlleva a grandes pérdidas económicas en la industria petrolera a nivel mundial debido a que los costos del mantenimiento y reparación de los equipos que diariamente están en contacto con estos ambientes representan una parte importante de la economía de los países productores de hidrocarburos [1-2, 12, 109].

El dióxido de carbono seco es totalmente inofensivo, pero al estar en contacto con el agua, el gas se disuelve y se hidrata formando ácido carbónico, cuya disociación se lleva a cabo por etapas actuando como una fuente generadora de átomos de hidrógeno, siendo la especie que electroquímicamente promueve la corrosión en el interior de las tuberías de transporte [12].

En 1975 C.K. de Waard y D.E Milliams [15] realizaron un análisis teórico-práctico proponiendo un mecanismo que explicaba el efecto de la reducción directa del ácido carbónico como etapa determinante en el proceso catódico del sistema.

En 1983 G. Schmitt realizó una investigación acerca de la corrosión electroquímica ocasionada por CO₂ en ambientes libres de oxígeno, enfatizando los aspectos fundamentales del mecanismo de corrosión, factores cinéticos y efecto de algunos parámetros sobre el tipo de corrosión ocasionado, basado en problemas presentados en la industria de hidrocarburos [2].

En 2003 M.B Kermani y A. Morshed realizaron una revisión detallada y mecánica acerca del fenómeno de corrosión por CO₂ sobre aceros al carbono y aceros microaleados con el objetivo de proveer información general del proceso de corrosión, haciendo énfasis en la naturaleza, morfología y características de las películas formadas en la superficie metálica; composición química de los aceros, microestructura y variables hidrodinámicas [12].

En 1999 S. Netic, B.F.M. Pots, J. Postlethwaite y N. Thevenot [16] observaron experimentalmente que la reacción química de corriente es afectada por variables como el flujo, proponiendo una nueva expresión que considera la contribución tanto de las reacciones catódicas como la reacción química para determinar su valor, en un medio en donde se lleva a cabo un proceso de corrosión por CO₂ cuando la capa en donde se lleva a cabo la transferencia de masa tiene un espesor similar a la capa de reacción.

2.2 PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN CON CO₂

El dióxido de carbono o anhídrido carbónico es un gas incoloro e inodoro que cuando está seco no es corrosivo. Licua a -65°C y solidifica a -78.2 °C. Es soluble en agua, alcohol y la mayoría de las soluciones alcalinas. Cuando es hidratado en agua, las

reacciones que se llevan a cabo son relativamente lentas [17]. Su solubilidad en agua ha sido estudiada frecuentemente de forma vasta e interdisciplinaria debido a que es un sistema muy importante para todas las ramas de la ciencia. Esta depende grandemente de la presión y la temperatura [18-19].

La constante de Henry del CO₂ en agua puede calcularse según la siguiente expresión polinomial obtenida a partir de datos experimentales, en función de la temperatura (K) [18]

$$\ln\left(\frac{H}{\text{MPa}}\right) = -6.8346 + 1.2817 * \frac{10^4}{T} - 3.7668 * \frac{10^6}{T^2} + 2.997 * \frac{10^8}{T^3} \quad \dots (1)$$

Otra expresión reportada para determinar la constante de Henry dentro de un rango de temperaturas entre 273 K y 353 K es la siguiente [19]:

$$\ln\left(\frac{H}{\text{bar}}\right) = 4.800 + \frac{3934.40}{T} - \frac{941290.2}{T^2} \quad \dots (2)$$

La entalpía de la solución puede ser estimada a partir de una aproximación de la constante de Henry:

$$\frac{\partial \ln H}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{R} \quad \dots (3)$$

En donde ΔH_{sol} es la entalpía en solución, T en K y R es la contante de los gases ideales $(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})$.

Diferenciando la ecuación (3) finalmente se tiene que:

$$\Delta H_{\text{sol}} = 106.56 - \frac{6.2634 * 10^4}{T} + \frac{7.475 * 10^6}{T^2} \quad \dots (4)$$

La capacidad calorífica del CO₂ puede ser estimada derivando la temperatura (K) en función de la entalpía de la solución:

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{sol}}}{\partial T} = \Delta C_p \quad \dots (5)$$

Finalmente:

$$\Delta C_p = C_p[\text{CO}_{2(\text{ac})}] - C_p[\text{CO}_{2(\text{g})}] = \frac{6.2634 * 10^7}{T^2} - \frac{1.4950 * 10^{10}}{T^3} \quad \dots (6)$$

La densidad del agua en función de la temperatura (K) se calcula como [20,21]:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right) = 1152.3 - 0.5116 * T \quad \dots (7)$$

La viscosidad dinámica del líquido en función de la temperatura (K) [13,20,21]:

$$\mu \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m} * \text{s}} \right) = \mu_{\text{ref}} * 10^{\frac{(1.3277 * (293.15 - T) - 0.001053 * (298.15 - T)^2)}{T - 168.15}} \quad \dots (8)$$

En donde el valor es de $\mu_{\text{ref}} = 1.002 * 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{m} * \text{s}}$ a $T_{\text{ref}} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

El efecto de la temperatura (K) sobre el coeficiente de difusión D_i de las especies de la solución puede determinarse a través de la ecuación de Stokes-Einstein [13,20]:

$$D_i \left(\frac{m^2}{s} \right) = D_{ref,i} * \frac{T}{T_{ref}} * \frac{\mu_{ref}}{\mu} \quad \dots \quad (9)$$

En donde los coeficientes de difusión de referencia de las especies son los valores encontrados en la Tabla 1:

Tabla 1. Coeficientes de difusión molecular de referencia, $D_{ref,i}$, de las diferentes especies de la solución ($T_{ref}=20^\circ C$) ^(13,20)	
Especie	Coeficiente de difusión $\left(\frac{m^2}{s} \right)$
H ₂ CO ₃	$2 * 10^{-9}$
CO ₂	$1.96 * 10^{-9}$
HCO ₃ ⁻	$1.105 * 10^{-9}$
CO ₃ ²⁻	$0.92 * 10^{-9}$
H ⁺	$9.312 * 10^{-9}$
OH ⁻	$5.26 * 10^{-9}$
Fe ²⁺	$0.72 * 10^{-9}$

2.3 MECANISMO DE LA CORROSION POR CO₂

La corrosión acuosa por CO₂ es un proceso electroquímico complejo en el cual se llevan a cabo varios fenómenos simultáneamente y que interactúan entre sí. Está caracterizado por la disolución anódica del hierro y la evolución catódica del hidrógeno.

Algunos autores; entre ellos C. de Waard, D.E Milliams, D. Kern, B.F.M Pots, S. Nestic y R. Dugstad, han propuesto el mecanismo que se lleva a cabo en el proceso de corrosión por CO₂ [15-16,22-27, 109-111]. A continuación se presenta el mecanismo propuesto.

La disolución electroquímica del hierro en un medio ácido ocurre según la siguiente reacción anódica:



La rapidez de la corrosión de los aceros está controlada por la cinética de la reacción catódica más frecuente e importante en medios ácidos; la evolución o reducción del hidrógeno:

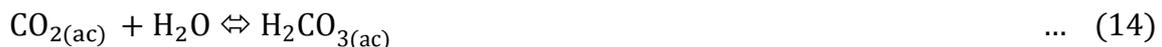


La reacción anterior incrementa su importancia y eficiencia con la disminución del pH.

La disolución del dióxido de carbono en el agua viene dada por las siguientes reacciones:



La hidratación del dióxido de carbono a pH ácido forma ácido carbónico:



El proceso de corrosión es controlado por la evolución del hidrógeno, cuya fuente es la disociación del ácido carbónico la cual se realiza en dos etapas. En la primera etapa se forman iones bicarbonatos y en la segunda carbonatos:



La reacción catódica dominante depende del valor del pH de la solución. La velocidad límite de la reacción catódica de la evolución del hidrógeno (reacción 11) está dada por la velocidad de difusión de los iones H^+ que provienen del seno de la solución, en donde éstos están en mayor cantidad en la superficie del electrodo en la cual ocurre la transferencia de electrones y en donde los mismos son consumidos. Si el $\text{pH} \leq 4$, la reacción 15 predomina por la alta concentración protones.

A rangos de $4 < \text{pH} < 6$ se lleva a cabo una segunda reacción catódica importante en las cercanías de la interfase electroquímica. La reducción directa del ácido carbónico incrementa la concentración de protones en la interfase, haciendo el proceso aún más corrosivo que la misma disociación del ácido al mismo valor de pH:



Cuando el $\text{pH} > 6$, la disolución del dióxido de carbono en agua está dada por la siguiente expresión:



La concentración del ión HCO_3^- se incrementa siendo la reducción directa del ión bicarbonato la reacción catódica dominante:



A sobrepotenciales altos, el valor del pH se incrementa, la disponibilidad de protones disminuye y la reacción catódica dominante es la reducción directa del agua:



Todas las reacciones químicas que se llevan a cabo y sus respectivas constantes de equilibrio se muestran en las tablas 1 y 2, en donde K es la constante de equilibrio para una reacción dada en función de la concentración de las especies involucradas

Un resumen de todas las reacciones químicas involucradas en el sistema de estudio y sus expresiones para determinar constantes de disociación en función de las concentraciones de las diferentes especies involucradas se presenta en la tabla 2 [13,24].

Los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones pueden determinarse a través de las expresiones mostradas en la tabla 3, considerando que las mismas se calculan a partir de los coeficientes de velocidad de reacción directa (k_f) e inversa (k_b),

$$K = \frac{k_f}{k_b} \quad [13,25].$$

Tabla 2. Reacciones químicas y constantes de equilibrio, K , para ambientes con CO-H ₂ O-NaCl [13,24]		
Reacciones		Constantes de equilibrio, K
Disociación del agua	$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+] * [OH^-]$
Disolución del dióxido de carbono	$CO_{2(g)} \xrightleftharpoons{K_{sol}} CO_{2(ac)}$	$K_{sol} = \frac{[CO_2]}{pCO_2}$
Hidratación del dióxido de carbono	$CO_{2(ac)} + H_2O \xrightleftharpoons{K_{hy}} H_2CO_{3(ac)}$	$K_{hy} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$
Disociación del ácido carbónico	$H_2CO_{3(ac)} \xrightleftharpoons{K_{ca}} H^+ + HCO_3^-$	$K_{ca} = \frac{[H^+] * [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
Disociación del ión bicarbonato	$HCO_3^- \xrightleftharpoons{K_{bi}} H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{bi} = \frac{[H^+] * [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$

Tabla 3. Constante de equilibrio (K), coeficiente de reacción directa (k_f) y coeficiente de reacción inversa (k_b) [13,25]
$K_w(M^2) = 10^{-(29.3868-0.0737549*T(K)+7.4788*T(K))}$
$k_{b,w}(M^{-1}s^{-1}) = 7.85 * 10^{10}$
$K_{sol}(\frac{M}{bar}) = \frac{14.5}{1.00258} * 10^{-(2.27+5.65*10^{-3}*T(^{\circ}F)-8.06*10^{-6}*T(^{\circ}F)*I)}$
$K_{hy} = 2.58 * 10^{-3}$
$k_{f,hy}(s^{-1}) = 10^{\left(329.85-110.541*\log T(K)-\frac{17265.4}{T(K)}\right)}$
$K_{ca}(M) = 387.6 * 10^{-(6.41-1.594*10^{-3}*T(^{\circ}F)+8.52*10^{-6}*T(^{\circ}F)^2-3.07*10^{-5}*P-0.4772*10^{0.5}+0.1180*I)}$
$k_{f,ca}(s^{-1}) = 10^{(5.71+0.0526*T(^{\circ}C)-2.94*10^{-4}*T(^{\circ}C)^2+7.91*10^{-7}*T(^{\circ}C)^3)}$
$K_{bi}(M) = 10^{-(10.61-4.97*10^{-3}*T(^{\circ}F)+1.331*10^{-5}*T(^{\circ}F)^2-2.624*10^{-5}*P-1.166*10^{0.5}+0.3466*I)}$
$k_{f,bi}(s^{-1}) = 10^9$

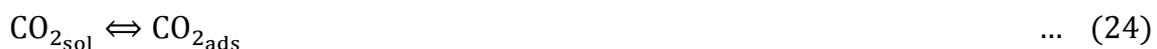
2.4 MECANISMO DE LA DISOLUCIÓN DEL HIERRO Y EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO

El 1961 Bockris, Drazic y Despic [28] propusieron el mecanismo que explica la disolución del hierro a cualquier valor de potencial constante, en el cual la velocidad de disolución del metal es inversamente proporcional a la concentración del protón y viene seguido de tres etapas independientes del valor de pH. El mismo también ha sido reportado por varios autores en sus investigaciones [15,26, 29-31, 109, 111]:



Las reacciones anteriores pueden ser aplicadas al caso de la disolución del hierro en una solución saturada con CO_2 , cuyo mecanismo considera la formación del producto de corrosión intermedio FeOH_{ads} como etapa determinante del proceso. En conjunto, la reacción anódica que se lleva a cabo es la disolución del hierro (reacción 10). De allí, este fenómeno daría origen a la formación de productos de corrosión protectores o no dependiendo de las condiciones de temperatura y pH. Bajo las condiciones del presente trabajo, la disolución del hierro promoverá la formación de productos de corrosión como óxidos o hidróxidos llevada a cabo a nivel de la interfase y la probable precipitación del Fe_3C .

La evolución del hidrógeno (reacción 11), ocurre fundamentalmente por el siguiente mecanismo, el cual puede proceder por dos vías distintas [2]:





La primera vía, llamada “catalítica” considera que las moléculas de CO_2 son adsorbidas en la superficie metálica (reacción 24), estableciendo enlaces con el hierro y dando origen a un radical COOH^\cdot que será posteriormente hidratado para formar ácido carbónico quimisorbido (reacción 25). Esta especie es reducida directamente originando iones H^+ adsorbidos e iones bicarbonatos adsorbidos directamente en la superficie del metal, la cual se considera la etapa determinante del mecanismo (reacción 26). Posteriormente las moléculas de bicarbonato adsorbidas son neutralizadas por hidrógeno (reacción 29) para volver a formar ácido carbónico adsorbido y volver a la reacción 26. A la par, los iones hidrógeno que provienen de la solución están siendo transportados hacia la superficie metálica, en donde la transferencia de un electrón da como resultado la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos directamente sobre la misma (reacción 28).

La segunda vía, llamada “no catalítica”, considera que tanto la reacción 24 y 25 se llevan a cabo. Posteriormente, las moléculas de ácido carbónico adsorbidas en la superficie del metal formarán iones de bicarbonato no adsorbidos (reacción 27) y un remanente de átomos de hidrógenos en las inmediaciones de la interfase metal-electrolito, los cuales serán reducidos para formar H_{ads} (reacción 28).

2.5 INFLUENCIA DE ALGUNOS PARÁMETROS EN LA CORROSION POR CO₂

La corrosión ocasionada por dióxido de carbono esta influida por una serie de factores que pueden ser ambientales, físicos y metalúrgicos. El parámetro de estudio en el presente trabajo es la temperatura, aún así se presenta de manera breve algunos factores que influyen en el proceso de corrosión por CO₂ [6,9-12,15,20].

2.5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Es ampliamente reconocido que la velocidad de corrosión uniforme ocasionada por la presencia de CO₂ disociado en una solución es afectada por el parámetro de la temperatura, acelerando todos los procesos y la cinética, tanto anódica como catódica del sistema y afectando la naturaleza, características y morfología de productos de corrosión formados. En rangos de temperatura relativamente bajos, es decir, menores de 90 °C; la rapidez de la corrosión aumenta progresivamente con la temperatura siguiendo el comportamiento de la ecuación de Arrhenius, afectando el valor del pH original de la solución y los equilibrios asociados a la química del CO₂. Por otra parte, a valores superiores de temperatura, el proceso corrosivo se estabiliza por acción de la probable formación de productos de corrosión que cumplirían una función protectora. A valores de temperatura menores a 25 °C los procesos que se llevan a nivel de la interfase están controlados por transferencia de carga, pero al incrementarse el parámetro de temperatura el proceso será controlado por una transferencia límite de masa ocasionada por la difusión acelerada de especies hacia la interfase metal-solución. Técnicas como espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS han sido utilizadas para estudiar estos procesos y cambios.

2.5.2 INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA

La rapidez de la corrosión es altamente influida por pequeñas variaciones en la composición química del acero aún en casos en los que no se presente la formación de

películas protectoras. Existe una notable diferencia entre el comportamiento de un acero al carbono y un acero con pequeñas cantidades de elementos aleantes en su composición. Pequeñas adiciones de cromo en un rango de 0.01% a 0.2% incrementa la resistencia a la corrosión. Asimismo, la presencia de molibdeno, níquel y cobre en la composición del metal también influye beneficiosamente en esta característica. Se considera que un acero microaleado óptimo es aquel que contiene vanadio, titanio, molibdeno, cobre, silicio y cromo como elementos aleantes. Los aceros al carbono contienen partículas de Fe_3C en su microestructura. La presencia de películas de este tipo retarda la velocidad de corrosión y se presenta un enriquecimiento de la cantidad de cromo y azufre en la película.

2.5.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} Y EL pH

A temperaturas y presión constantes de CO_2 , el incremento del valor del pH disminuye la velocidad de corrosión sufrida por el metal. Sistemas en los cuales el volumen es constante, bajas concentraciones del ión ferroso, Fe^{2+} ; a bajos niveles de pH dan como resultado un incremento en la velocidad de corrosión. A medida que pasa el tiempo, la concentración del mismo en la solución se va incrementando mientras que la concentración de protones, H^+ , va disminuyendo con el tiempo, siendo del ión Fe^{2+} el responsable del cambio de pH desde 3.9 hasta 5.1, alejándose de los valores de pH originales de la solución saturada.

2.5.4 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL DIÓXIDO DE CARBONO

La presión parcial del dióxido de carbono es el factor determinante que controla la concentración de las especies corrosivas en la solución, tipo de corrosión ocasionada sobre la superficie metálica, valores de pH y otros factores físico-químicos, que en conjunto influirían sobre los valores de la rapidez de la corrosión debido a que la misma es directamente proporcional a la presión parcial del dióxido de carbono. Las reacciones catódicas que se llevan a cabo influyen directamente sobre la tasa

acelerada de la disolución metálica, efecto que está relacionado con valores de presión parcial del gas.

2.6 MODELOS ELECTROQUÍMICOS

Con la finalidad de conocer y simular cómo es el proceso asociado con el fenómeno de la corrosión inducida por CO₂, algunos autores han desarrollado modelos predictivos que permiten dilucidar la dependencia y relación que tienen algunos parámetros y las reacciones químicas y electroquímicas que se llevan a cabo; con la rapidez de la corrosión y la cinética tanto catódica como anódica del sistema. Algunos de estos modelos son comentados a continuación:

C. De Waard y Milliams [15,22] propusieron en 1975 una correlación basada en datos experimentales, para determinar la rapidez de la corrosión en función de la temperatura y la presión parcial de CO₂ según la siguiente expresión:

$$\log(V_{\text{corr}}) = 7.96 - \frac{2320}{273 + t} - 0.00555 * t + 0.67 * \log(p\text{CO}_2) \quad \dots \quad (30)$$

Posteriormente C. de Waard y U. Lotz propusieron en 1994 una nueva correlación asumiendo que toda la concentración de protones H⁺ proviene de la disociación del ácido carbónico en la solución y que el valor del pH depende únicamente de la presión parcial del CO₂ lo cual es cuestionable, según la siguiente expresión [22]:

$$\log(V_{\text{corr}}) = 5.8 - \frac{1710}{273 + t} + 0.67 * \log(p\text{CO}_2) \quad \dots \quad (31)$$

En 1994 S. Netic [23] presentó un modelo dimensional para el transporte de especies en el sistema corrosivo H₂O-CO₂ basado en ecuaciones de difusión, describiendo

equilibrios químicos y la electroneutralidad de la solución. Las especies incluidas en el modelo son: H^+ , OH^- , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} y Fe^{2+} .

En 1995 B.F.M Pots [32] presentó una metodología para la predicción del fenómeno de corrosión inducido por CO_2 basado en modelos mecanísticos que incluía el efecto del flujo del fluido, modelando la rapidez de la corrosión límite apoyándose en consideraciones relacionadas con el transporte de masa, reacciones químicas y electroquímicas.

En 1996 S. Netic, J. Postlethwaite y S. Olsen, desarrollaron un modelo predictivo para corrosión uniforme inducida por CO_2 , basado en un modelo de reacciones electroquímicas individuales, tomando las reacción de reducción del hidrógeno (H^+), reducción directa del ácido carbónico (H_2CO_3), reducción directa del agua, reducción del oxígeno y disolución anódica del hierro.

En el año 2003 M. Nordsveen, S. Netic, R. Nyborg y A. Stangeland [25] propusieron un modelo mecanístico para determinar valores de velocidad de corrosión y perfiles de gradientes de concentración de las especies involucradas en el proceso; basado en las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase metal-electrolito, difusión de especies en la superficie, volumen de la solución y a través de películas porosas, gradientes de potencial y las reacciones químicas homogéneas involucradas. El modelo propuesto tiene una muy buena aproximación al compararse con resultados experimentales.

En 2004 F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon y D.E. Cormack [33], presentaron un modelo determinístico basado en el proceso de disolución por acción del CO_2 , considerando fenómenos que ocurren como el proceso de hidratación, difusión, formación y disociación del H_2CO_3 , interacciones iónicas, precipitación de productos de corrosión y reacciones electroquímicas asociadas al sistema. Desde el punto de vista

teórico y cuantitativo, el modelo reveló que la corrosión del acero en ácido carbónico es más grave que en ácido clorhídrico para el mismo pH, debido a la reducción directa de H_2CO_3 . También se muestra que a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de corrosión se incrementa sustancialmente. Este modelo permite una predicción fiable del fenómeno de la corrosión por CO_2 sobre aceros se utilizan en la producción de petróleo y de los sistemas de transporte de gas en la industria con una buena coincidencia entre los resultados prácticos y los teóricos obtenidos.

2.7 TERMODINÁMICA DEL SISTEMA [34-37]

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

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



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

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

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{estándar}} - \frac{R * T}{Z * F} * 2.303 \log \left(\frac{a_{\text{B}}^b * a_{\text{H}_2\text{O}}^c}{a_{\text{A}}^a * a_{\text{H}^+}^n} \right) \quad \dots \quad (33)$$

En donde los parámetros son los siguientes:

-  E_{celda} es el potencial de celda en (V).
-  E° es el potencial estándar (V).
-  R es la constante universal de los gases (1.98 cal/mol K).
-  T es la temperatura (298 K).
-  F es la constante de Faraday (23060 cal/equiv mol).
-  Z es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

La actividad de las especies se determina como:

$$a_i = x_i * \gamma_i \quad \dots \quad (34)$$

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

La construcción de las líneas que dan origen al diagrama, se basa en expresiones deducidas a partir de la reacción química o electroquímica involucrada y de los datos termodinámicos del sistema.

Para una reacción electroquímica corresponde una línea en el diagrama con una pendiente que depende tanto del valor de potencial como del valor del pH. La misma se origina de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{\text{celda}} = \frac{\Delta G_T^\circ}{Z * F} - \frac{2.303 * R * T}{Z * F} * (b \log a_B - a \log a_A) - \frac{2.303 * R * T}{Z * F} * \text{pH}_T \quad \dots (35)$$

Para una reacción electroquímica en donde la especie involucrada es un sólido que se forma o disuelve con intercambio de electrones pero sin la presencia de iones hidronios, la línea horizontal trazada depende sólo del valor del potencial de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{\text{celda}} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{Z * F} - \frac{2.303 * R * T}{Z * F} * (b \log a_B - a \log a_A) \quad \dots (36)$$

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

$$\text{pH} = - \frac{1}{n} * \left[\frac{\Delta G_T^\circ}{2.303 * R * T} + (b \log a_B - a \log a_A) \right] \quad \dots (37)$$

Cuando el sistema se encuentra a temperaturas elevadas, la construcción del diagrama de Pourbaix consiste en que la fuerza electromotriz estándar de la celda se puede calcular a partir del cambio del valor de la energía libre de Gibbs a esta temperatura. El método de "Salvi y De Bethune" se basa en el cálculo de un coeficiente de temperatura para el potencial de electrodo, conociendo los datos de entropía

estándar de las especies de interés y considerando la dependencia existente entre la capacidad calorífica y la temperatura.

La expresión general que define la influencia de la temperatura sobre el potencial de equilibrio estándar de una reacción electroquímica se expresa de la siguiente forma:

$$E_{@T} = E_{298\text{ K}}^{\circ} - \frac{\Delta S_{298\text{ K}}^{\circ}}{n * F} * (T - 298\text{ }^{\circ}\text{K}) + \frac{1}{2} * \frac{\Delta C_{p298\text{ K}}}{n * F * T} * (T - 298\text{ K})^2 \quad \dots \quad (38)$$

En un proceso de corrosión de un acero, la formación de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos pueden ser considerados en el diagrama debido a que teórica y experimentalmente forman parte del proceso de corrosión del hierro en soluciones acuosas. Estos productos de corrosión pueden ser la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4), la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y la akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) entre otros cuya formación depende entre otras cosas del valor del pH. Las especies FeCl^+ y FeCl^{2+} son especies solubles que se dan a lugar bajo condiciones ácidas. Las mismas son consideradas en el diagrama debido a que existe una zona inestable del Fe^{2+} que puede desplazar la línea de equilibrio.

2.8 EL ACERO Y FUDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA [38-43]

Los materiales o cristales metálicos son sustancias inorgánicas compuestas por la combinación de elementos metálicos que pueden contener elementos no metálicos. De aquí se originan la aleación. La mayoría de los metales puros y aleaciones cristalizan en tres estructuras cristalinas compactas: cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC) y hexagonal compacta (HCP). Esto se debe a que la energía disminuye a medida que los átomos se acercan y se enlazan entre sí, produciéndose este tipo de estructuras más compactas con un ordenamiento de niveles energéticos menores y más estables. El hierro es un metal duro y muy tenaz con un diámetro atómico de 2.48 Å y temperatura de fusión de 1535 °C. El carbono y otros elementos

aleantes son más pequeños y se difunden a través de los intersticios de estructura cristalina del hierro variando las propiedades del acero y formando soluciones sólidas sustitucionales, originando enlaces metálicos responsables de la dureza, la resistencia y la plasticidad del material. Los aceros son alotrópicos, pueden sufrir cambios reversibles en su estructura cristalina al pasar de una fase alfa (α), existente desde temperatura ambiente hasta los 910 °C, a una estructura de fase gamma (γ) que existe entre los 912°C y 1500 °C y luego retornar esta vez a una fase de hierro delta (δ) que existe hasta los 1540 °C. Las fases alfa y delta cristalizan en estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), mientras que la fase gamma cristaliza en una estructura cúbica centrada en la cara (FCC). La presencia del carbono en la aleación y la velocidad de enfriamiento del acero determinan la cantidad y formación de otras mezclas como la cementita, ferrita o perlita. La solución sólida de hierro γ es conocida como austenita y disuelve al carbono en un 2% como máximo. La cementita es una estructura de carburo de hierro originada por el enfriamiento del hierro γ . La solución sólida α es conocida como ferrita mientras que la perlita es una estructura formada por láminas de ferrita y cementita.

Un acero al carbono simple microaleado posee como máximo el 1.2% de carbono y 1% de manganeso y trazas menores de otros elementos aleantes, pero aún así se consideran como una aleación binaria de hierro y carbono. La figura 1 muestra un diagrama binario Fe-C en el que se observa las fases presentes en una aleación hierro-carbono a partir de un proceso de enfriamiento lento a diferentes temperaturas y composiciones de hierro hasta llegar a 6.7% de carbono. Las fases sólidas presentes son la ferrita (α), austenita (γ) y cementita (Fe_3C), llevándose a cabo las reacciones peritética, autéctica y eutectoide.

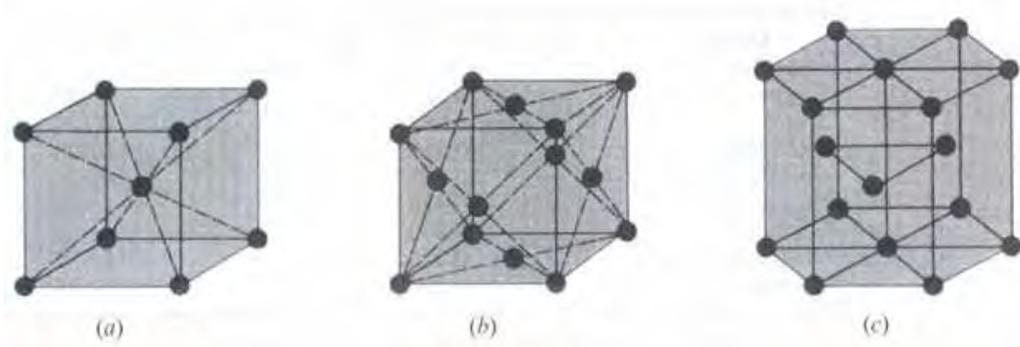


Figura 1. Estructuras cristalinas: a) cúbica centrada en el cuerpo (bcc), b) cúbica centrada en las caras (fcc) y c) hexagonal compacta (hcp)

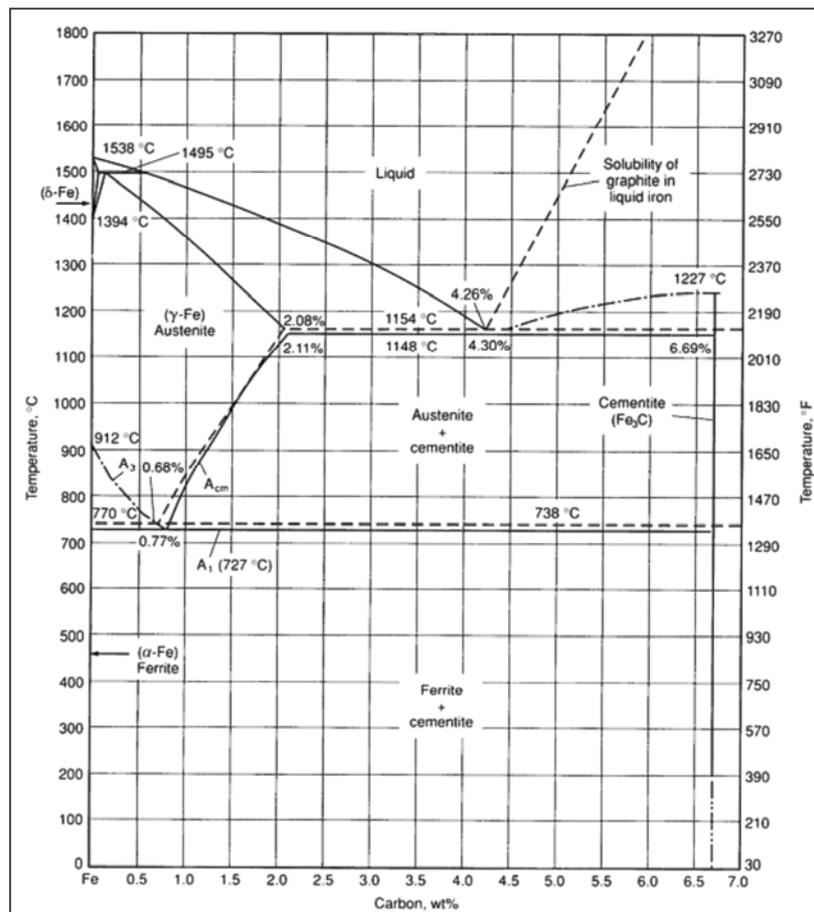


Figura 2. Diagrama de fases del sistema binario Fe-C [43]

CAPÍTULO 3:

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MATRIZ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

Basándose en los objetivos de la propuesta de tesis experimental, se desea conocer el efecto del parámetro temperatura en el proceso de la corrosión del acero API 5L X52 inducida por CO₂. La solución empleada fue NaCl al 3% p/v saturada con CO₂ grado industrial como solución corrosiva a diferentes temperaturas (25 °C, 55 °C y 85 °C), bajo condiciones estáticas de flujo y sin formación de películas protectoras. Se evaluaron experimentos gravimétricos en un período de exposición prolongada de 48 horas. Se determinó la rapidez de corrosión utilizando la técnica de resistencia a la polarización, R_p. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue utilizada para conocer la resistencia ocasionada por la caída óhmica y también caracterizar electroquímicamente los procesos que ocurren en la interfase metal-electrolito. La técnica de polarización potenciodinámica fue utilizada para estudiar cinéticamente el comportamiento del sistema influido por la temperatura, así como para ayudar a predecir el comportamiento catódico y la disolución anódica del hierro. La matriz con las condiciones experimentadas empleadas en el trabajo de tesis se muestra en la tabla 4.

Se realizó un diagrama de Pourbaix general a 25 °C [37] con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas y gravimétricas desde el punto de vista termodinámico (figura 3). En el mismo se pueden predecir las zonas de inmunidad o regiones de corrosión en una salmuera bajo condiciones de saturación de la solución con CO₂ disuelto. El diagrama fue trazado con la ayuda de un programa

matemático Maple™ a partir de los equilibrios involucrados en la química del sistema (Ver anexos 4 y 5).

Tabla 4. Condiciones experimentales, mediciones electroquímicas y técnicas para caracterización de materiales	
Parámetros	Condiciones
Material de prueba	Acero al carbono API 5L X52
Solución electrolítica	3% p/v NaCl saturada con CO ₂
Temperatura (°C)	25 °C, 55 °C y 85°C ± 3 °C
Presión total del sistema, P _{Total}	1 bar
Presión parcial, pCO ₂	0.97 bar a 25 °C ± 3 °C 0.84 bar a 55 °C ± 3 °C 0.43 bar a 85 °C ± 3 °C
pH de saturación	3.9-4.1
Mediciones gravimétricas y electroquímicas	
Mediciones gravimétricas	4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 24 h, 48 h
Seguimiento del potencial de corrosión	20 min previo pruebas electroquímicas y mediciones puntuales para pruebas gravimétricas
Resistencia a la polarización lineal, R _p	20 mV en sentido catódico y anódico
Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS	10 mV amplitud (rms), 10 kHz-0.01 Hz
Polarización potenciodinámica	600 mV en sentido catódico y 300 mV en sentido anódico
Técnicas para caracterización de materiales	
Análisis de superficie	OM, SEM, EDS, AFM, AES
Caracterización de productos de corrosión	TEM, TMS, SEM, EDS

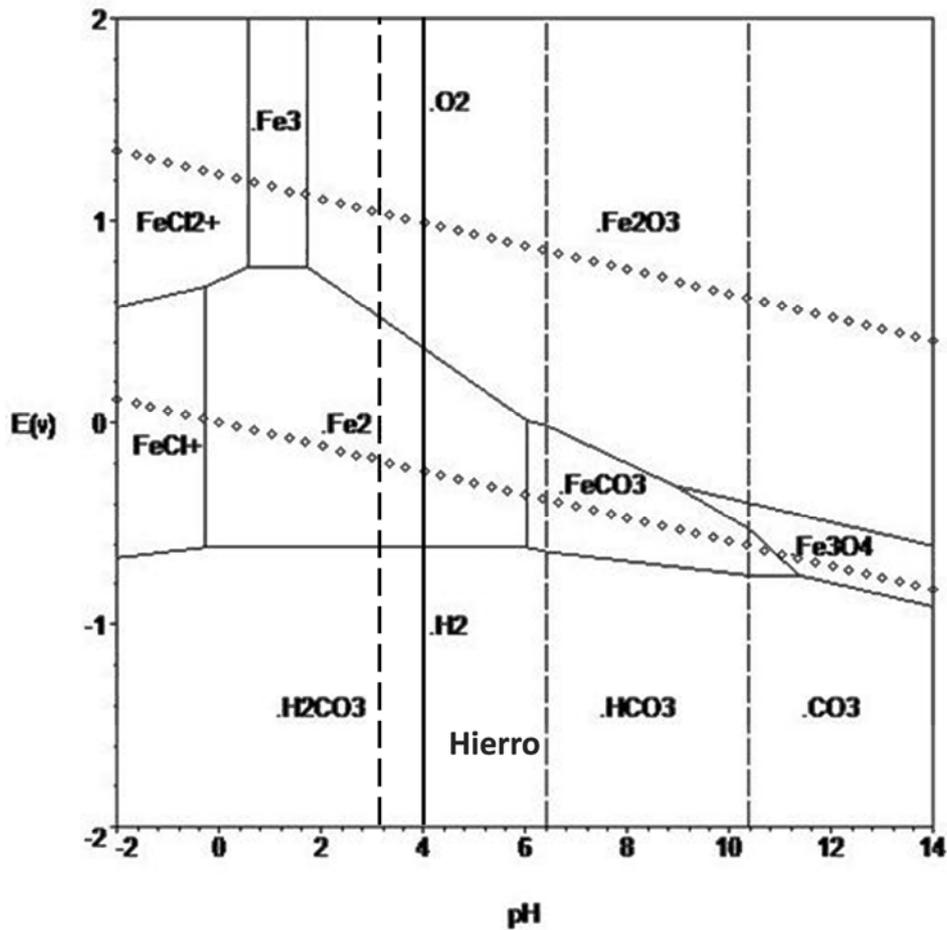


Figura 3: Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O-NaCl-CO₂ a 25 °C [37]

El diagrama de distribución de especies, fracción molar de las diferentes especies presentes en la solución de prueba versus el cambio de los valores de pH, se muestra en la figura 4. A condiciones de pH de saturación, las especies predominantes son el ácido carbónico y el bicarbonato de sodio en solución.

La caracterización química producto de la disolución del CO₂ en agua a las diferentes temperaturas de estudio, puede verse resumida en la tabla 5:

Tabla 5. Caracterización química de la solución de prueba a las diferentes temperaturas de estudio			
Temperatura (°C)	25	55	85
pH teórico	3.80	3.95	4.21
P_{TOTAL} , bar	1.0 para todos los casos, se considera un sistema abierto		
p_{CO_2} , bar	0.969	0.844	0.429
p_{H_2O} , bar	0.031	0.156	0.571
$[CO_2]$, M	$2.82 * 10^{-2}$	$1.50 * 10^{-2}$	$5.19 * 10^{-3}$
$[H_2CO_3]$, M	$7.28 * 10^{-5}$	$3.87 * 10^{-5}$	$1.34 * 10^{-5}$
$[HCO_3^-]$, M	$1.57 * 10^{-4}$	$1.12 * 10^{-4}$	$6.31 * 10^{-5}$
$[CO_3^{2-}]$	$2.23 * 10^{-10}$	$2.91 * 10^{-10}$	$3.34 * 10^{-10}$
$[OH^-]$, M	$5.69 * 10^{-11}$	$5.04 * 10^{-10}$	$4.42 * 10^{-9}$
$[H^+]$, M	$1.58 * 10^{-4}$	$1.14 * 10^{-4}$	$6.17 * 10^{-5}$
K_w	$9.02 * 10^{-15}$	$5.79 * 10^{-14}$	$2.27 * 10^{-13}$
K_{sol}	$2.91 * 10^{-2}$	$1.78 * 10^{-2}$	$1.21 * 10^{-2}$
K_{hy}	$2.58 * 10^{-3}$	$2.58 * 10^{-3}$	$2.58 * 10^{-3}$
K_{ca}	$3.41 * 10^{-4}$	$3.34 * 10^{-4}$	$2.91 * 10^{-4}$
K_{bi}	$2.26 * 10^{-10}$	$2.97 * 10^{-10}$	$3.27 * 10^{-10}$
$[Na^+]$, M	0.5185 para las tres temperaturas		
$[Cl^-]$, M	0.5185 para las tres temperaturas		
I, fuerza iónica	0.5186	0.5187	0.5187

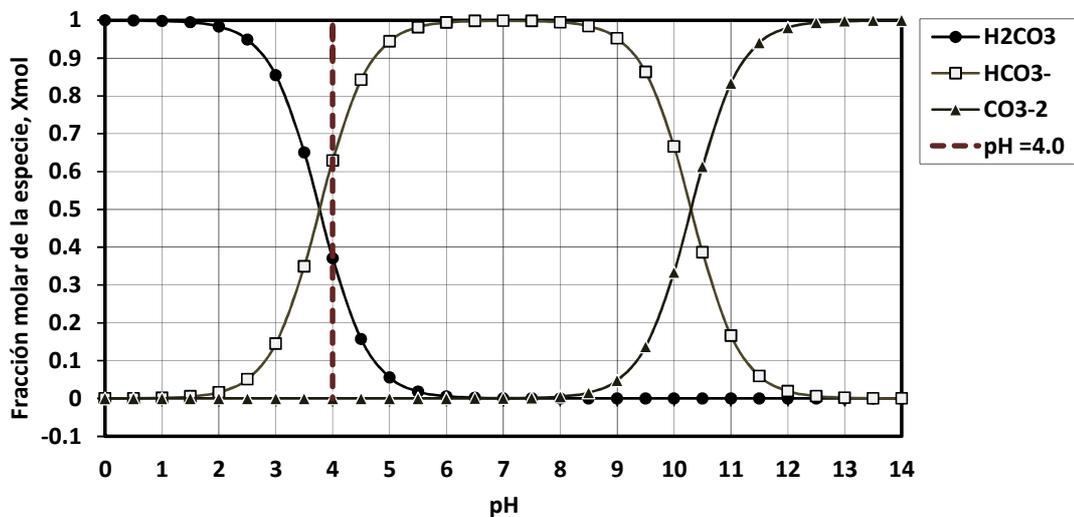


Figura 4. Diagrama de distribución de especies, fracción molar versus pH de la solución a 25 °C

3.2 MATERIAL DE PRUEBA: METAL API 5L X52

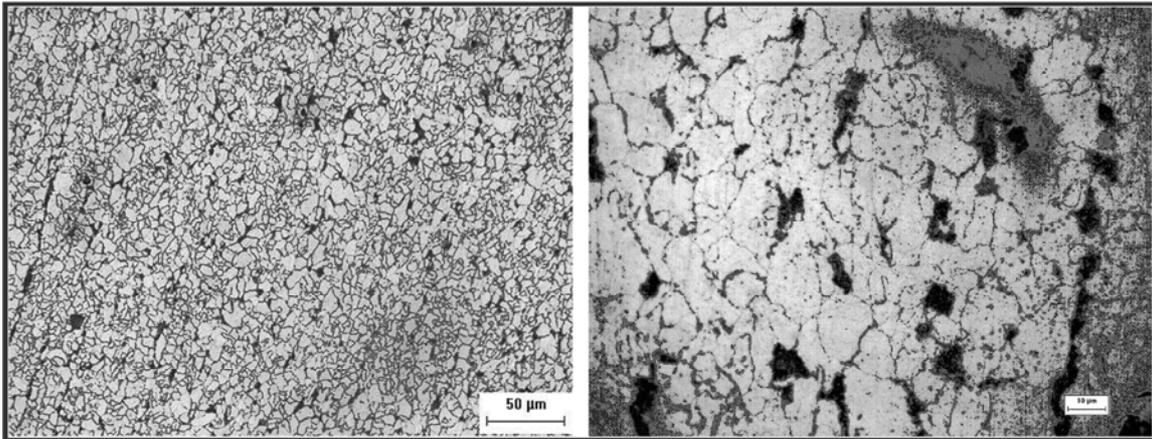
El material empleado fue el acero comercial API 5L X52 comúnmente usado para la construcción de tuberías de transporte empleadas en la industria petrolera. Los aceros microaleados de alta resistencia son materiales metálicos de mucha importancia cuyos elementos aleantes agregados en pequeñas cantidades son los encargados de darle resistencia a altas temperaturas y corrosión, excelente soldabilidad y ductilidad al acero [44].

La composición química del acero fue determinada utilizando la técnica de AES. La tabla 6 muestra el análisis químico. El contenido de carbono es de 0.08% aproximadamente lo cual indica que es un acero del tipo hipoeutectoide.

Tabla 6. Composición química del acero API 5L X-52, % wt.							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.078	0.248	1.097	0.002	0.004	0.017	0.031	0.020
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
0.041	0.004	0.019	0.038	0.038	0.051	0.005	98.3

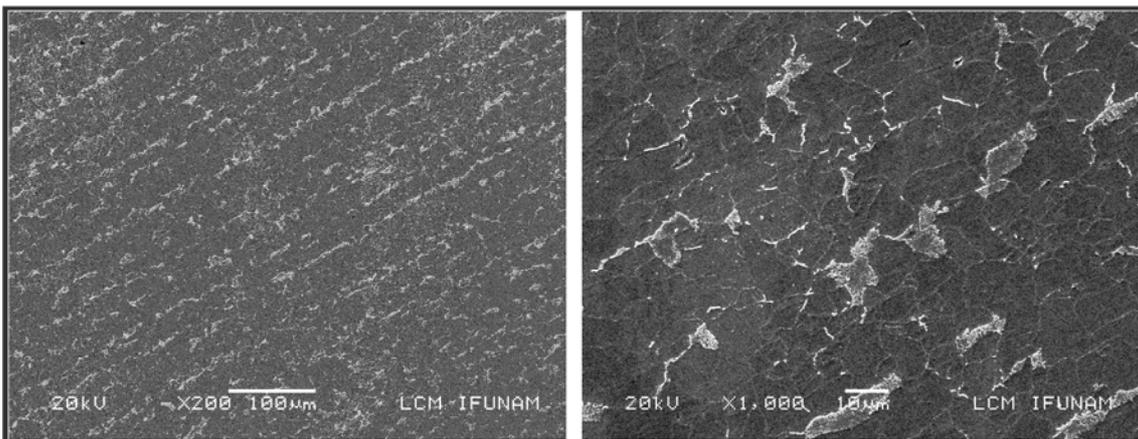
Se realizó la caracterización básica del metal de estudio previa la realización de las pruebas experimentales, aplicando las técnicas OM, SEM, EDS y AFM con la finalidad de obtener información estructural y química del metal. El acero API 5L X52 comercial es sometido a un proceso de laminado en caliente a muy altas temperaturas, etapa en la cual posee originalmente una estructura cristalina de austenita (γ) la cual cambia en el proceso de enfriamiento [45].

La figuras 5 (a) y (b) muestran la microestructura original del acero de partida obtenida con OM, con magnificaciones de 200X y 1000X respectivamente. Pueden observarse dos fases sólidas; una zona bandeada de granos de ferrita proeutectoide (α) en color claro y bandas de perlita en color oscuro [46]. La fase (α) es una solución sólida intersticial de carbono con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC). El metal API 5L X52 posee un contenido de 0.08 % de carbono y la presencia de la perlita se debe a la baja solubilidad de este elemento en la ferrita (α) y también al lento enfriamiento del acero original, proceso en el cual parte de la austenita (γ) se transforma en ferrita proeutectoide (α) y el remanente se transforma en capas alternadas lamelares de ferrita perlítica y cementita [45].



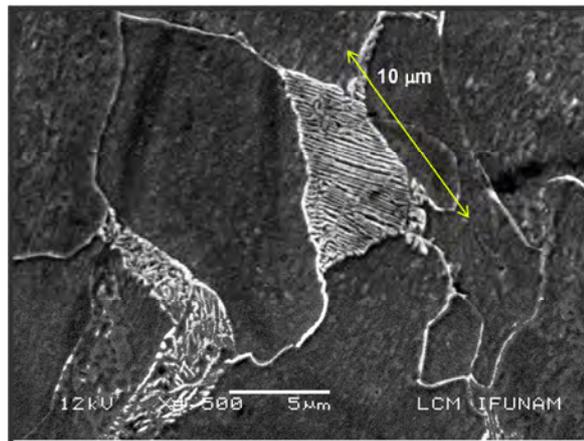
Figuras 5 (a) y (b). Micrografías ópticas del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con magnificaciones de 200X y 1000X

Las figuras 6 (a) y (b) muestran imágenes superficiales de la microestructura del acero al carbono hipoeutectoide API 5L X52 obtenida con SEM, con magnificaciones de 200X y 1000X respectivamente. La superficie del acero está delimitada por los granos de cristales perfectamente definidos de ferrita proeutectoide y la mezcla de perlita. Esta última fase se presenta en estructuras bandeadas, así como colonias aisladas y colonias interconectadas entre sí, alargadas en dirección del laminado del acero.



Figuras 6 (a) y (b). Micrografías de barrido del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con magnificaciones de 200X y 1000X

La figura 7 [45,47-48] muestra un acercamiento de la microestructura del acero de estudio con una magnificación de 4500X. Puede observarse que la forma del grano de ferrita proeutectoide es irregular. El límite de grano es casi en su totalidad curvo. Se observan dos granos perlíticos interconectados y con diámetro aproximado de 10 μm , con diferente orientación y también con diferencias en los mecanismos de nucleación de las finas capas alternadas de ferrita y cementita. El grano perlítico de la derecha presenta un mecanismo de nucleación tradicional mientras que el grano perlítico de la izquierda presenta un mecanismo de nucleación múltiple.



Figuras 7. Micrografía de barrido del acero API 5L X52 hipoeutectoide, con una magnificación de 4500X

La figura 8 muestra el espectro de microanálisis químico elemental obtenido a través de la técnica EDS. Se obtuvo información cualitativa y cuantitativa en relación a la composición de la muestra. El análisis químico detectó la presencia de los elementos aleantes y un pico muy pronunciado correspondiente a la fase α del acero.

La figura 9 corresponde a una imagen topográfica en tres dimensiones obtenida por AFM en modo de "contacto" de la superficie del acero antes de la exposición en el medio corrosivo. El área barrida por la punta del equipo fue de 5 μm por 5 μm . En este punto, se observa la superficie pulida y no alterada del material. El valor de la

rugosidad de la superficie metálica en estas condiciones es de $0.03 \mu\text{m}$ siendo la diferencia entre el punto más alto y más bajo de la muestra aproximadamente de $0.33 \mu\text{m}$ [49-50].

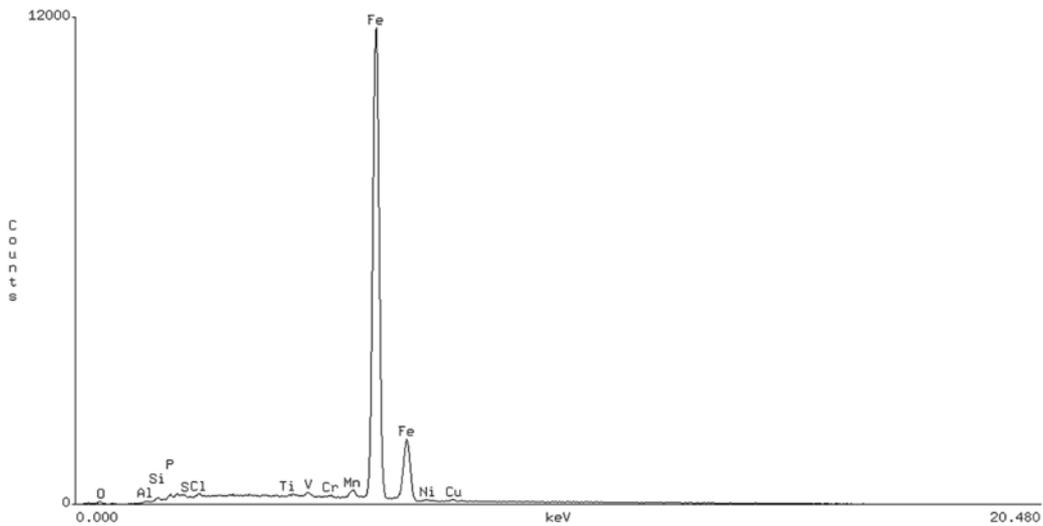


Figura 8. Microanálisis químico elemental, EDS, del acero API 5L X52

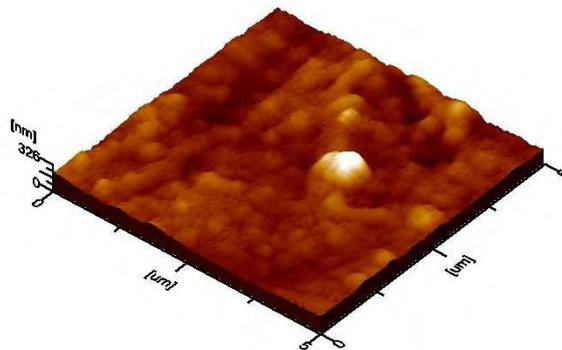


Figura 9. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones del acero API 5L X52 antes del proceso corrosivo

Se realizó un estudio de granulometría con la finalidad de obtener una distribución del tamaño del grano perlítico en el material metálico basado totalmente en mediciones geométricas e independientes de cualquier otra consideración concerniente a la

aleación. La figura 10 muestra el perfil del tamaño del grano ferrítico [51]. El diámetro del tamaño de grano perlítico varía de 1.7 μm a 35 μm . En algunos casos el diámetro consiste en el promedio de dos granos cuando están interconectados. El porcentaje de la fase ferrítica es de 76% y el porcentaje de la fase perlítica es de 24% aproximadamente según el análisis geométrico de la imagen.

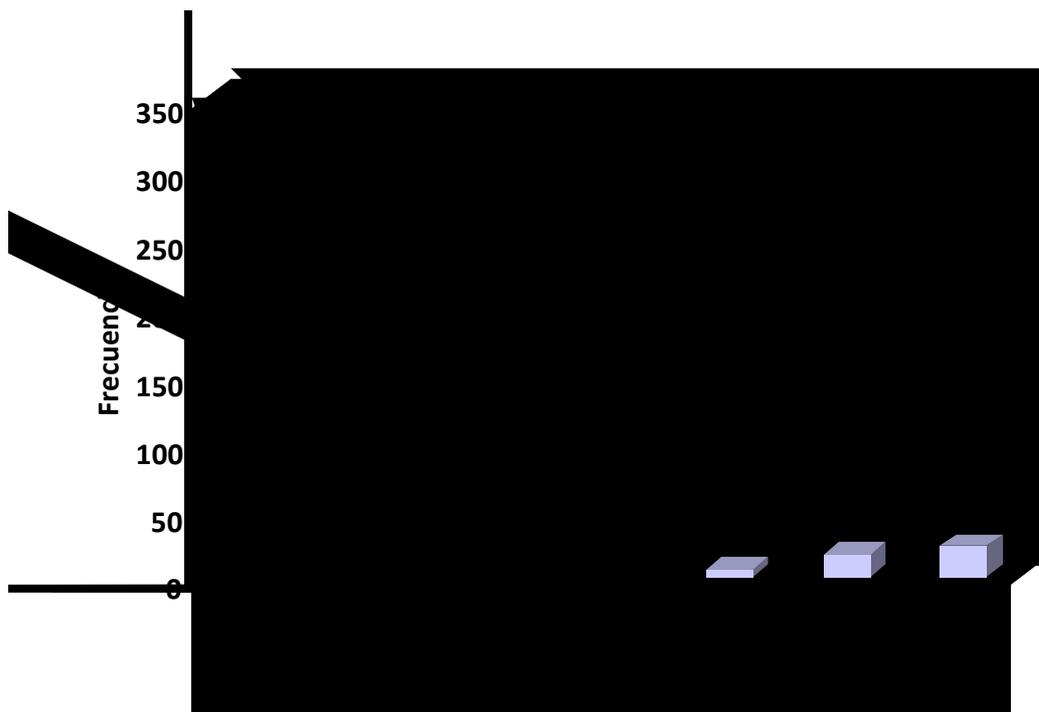


Figura 10. Distribución del tamaño de grano de la fase perlítica con un total de 24% de la superficie de la microestructura

3.3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Se utilizó una celda experimental para mediciones gravimétricas y electroquímicas. Para éstas últimas se dispuso de un arreglo típico de tres electrodos [52-53]. Como electrodo de trabajo se utilizaron probetas maquinadas de acero API 5L X52; como contraelectrodo un anillo concéntrico de platino y como electrodo de referencia un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). La celda tuvo una capacidad de dos litros de solución con sellado a presión que evitó la entrada de oxígeno. El pH fue medido de forma continua a través de un pH-metro sumergido permanentemente en

la solución. La temperatura fue regulada con ayuda de un termopar inmerso en el electrolito y conectado a un regulador continuo de temperatura; igualmente se utilizó un termómetro de mercurio para verificar la exactitud de las mediciones de temperatura. Se utilizó un aislante térmico de fibra de vidrio con la finalidad de evitar la pérdida de calor del sistema. Una conexión para la inyección de nitrógeno y dióxido de carbono fue ensamblada a un burbujeador poroso sumergido en la solución electrolítica. El esquema de la celda experimental puede verse en la figura 11. El sistema contó con una trampa con solución de 10% p/v de NaOH ubicada a la salida del burbujeador poroso, para la captura del gas que no alcanzó a disolverse en la solución de prueba.

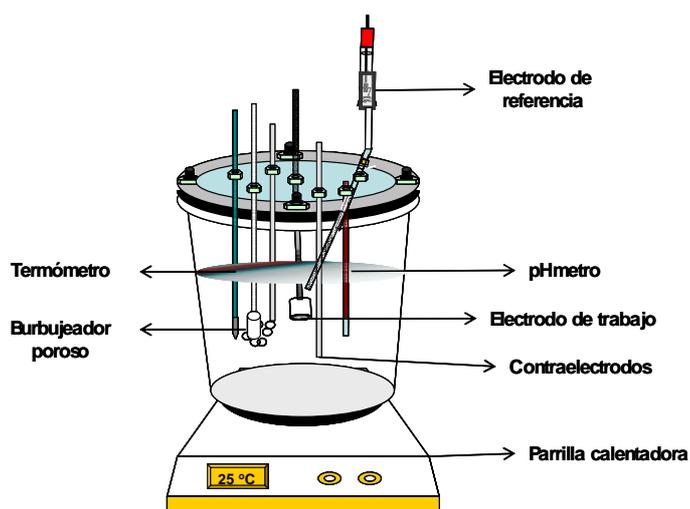


Figura 11. Esquema de la celda experimental empleada para las pruebas electroquímicas y gravimétricas

Todas las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un potencióstato Gill AC de la marca ACM Instruments conectado a un sistema computarizado con software de adquisición y análisis de datos electroquímicos. El equipo estuvo ubicado en el laboratorio de corrosión del CIICAp-UAEM Cuernavaca.

3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La celda experimental fue llenada con 2 litros de solución 3% p/v de NaCl hecha con 60 g de cristales de cloruro de sodio grado reactivo y agua desionizada. Fue inyectado nitrógeno durante una hora para desoxigenar la solución. Posteriormente fue burbujeado dióxido de carbono de 99.9% de pureza a través de una manguera de nitrilo hacia la solución durante una hora y media previa a los experimentos hasta obtener una solución saturada con CO_2 . Fueron comparados los valores de pH experimentales obtenidos versus los teóricos para comprobar que se había llegado al estado de saturación. El burbujeo de dióxido de carbono fue permanente durante el desarrollo de cada experimento. Las temperaturas de los diferentes sistemas estudiados fueron: $25\text{ }^\circ\text{C}$, $55\text{ }^\circ\text{C}$ y $85\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 12 puede observarse un esquema general del sistema experimental empleado.

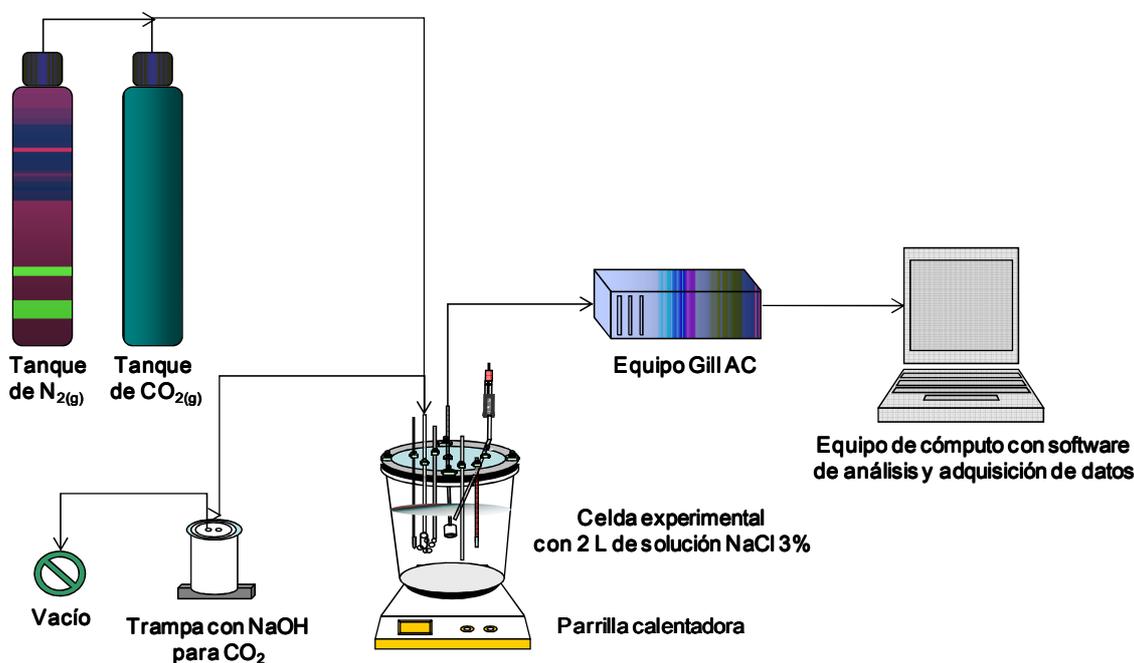


Figura 12. Esquema general del sistema experimental empleado

3.4.1 PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Cuando el sistema estuvo completamente desoxigenado, saturado con dióxido de carbono y en la temperatura requerida, se procedió a introducir inmediatamente en la celda experimental láminas del metal API 5L X52 por triplicado para mediciones gravimétricas y dos muestras adicionales testigo para pruebas de caracterización. Las mismas fueron colgadas con hilos de nylon. La celda fue sellada completamente con teflón y papel parafilm para evitar en la medida posible la fuga de gases y entrada de oxígeno. Las pruebas gravimétricas fueron realizadas por períodos ininterrumpidos de tiempo de 2, 4, 8, 12, 16, 24 y 48 horas respectivamente, al final de los cuales se procedió a determinar la pérdida de peso experimentada por el metal en el sistema influido por la temperatura. Finalmente se determinó el valor de la rapidez de la corrosión [53-55] y se aplicaron las diferentes técnicas de caracterización y estudio de materiales.

El procedimiento de inmersión se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G 31-72, "Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" [56]. La limpieza de las muestras se realizó conforme a las recomendaciones de la norma ASTM G1-90, "Preparing, Clearing and Evaluating Test Specimens" [57].

Las probetas de acero API 5L X52 para la aplicación de la técnica gravimétrica fueron maquinadas con un área total de exposición de 1000 mm² aproximadamente (figura 13).

La superficie de las muestras fue pulida utilizando papel de carburo de silicio (SiC) números 240, 320, 400 y 600 respectivamente [58-60]. Luego fueron limpiadas con acetona grado reactivo y secadas con alcohol etílico anhidro previa inmersión.

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

fue relacionado con la densidad del material y el área expuesta para obtener unidades de penetración por unidad de tiempo, considerando que el proceso de corrosión es uniforme y afectó a toda la superficie geométrica expuesta, según la fórmula 39.

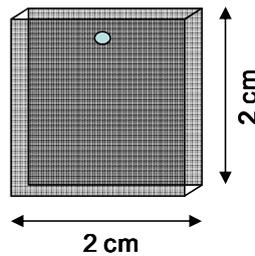


Figura 13. Diseño de las láminas de metal API 5L X52 maquinadas para las pruebas gravimétricas, área de exposición= 1000 mm²

$$\frac{\text{g de metal}}{h} * \frac{\text{cm}^3}{\rho * g} * \frac{1}{\text{Área en cm}^2} = \frac{\text{unidad de penetración}}{h} \quad \dots \quad (39)$$

La técnica no proporcionó información acerca del mecanismo, cinética de corrosión ni predicciones teóricas acerca del material pero se obtuvieron valores de la rapidez de la corrosión como valor promedio, basados en el tiempo de exposición.

3.4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Cuando el sistema estuvo completamente desoxigenado, saturado con dióxido de carbono y en la temperatura requerida, se procedió a introducir inmediatamente una muestra cilíndrica del metal API 5L X52 para aplicar las pruebas electroquímicas. Se caracterizó electroquímicamente el sistema a tiempo 0, 2, 4, 8, 12, 16, 24 y 48 horas a las diferentes temperaturas de prueba.

Las muestras cilíndricas de acero empleadas para la aplicación de las técnicas electroquímicas tenían un área total de exposición de 5.3 cm² como se muestra en la figura 14. Las muestras tenían una conexión metálica directa al sistema del

potenciostato GillAC y equipo de cómputo de adquisición de datos electroquímicos. Las mismas fueron pulidas con papel de carburo de silicio (SiC) números 240, 320, 400 y 600 respectivamente [58-60] y limpiadas con acetona grado reactivo y alcohol etílico anhidro de la misma forma que las probetas para pruebas gravimétricas antes de ser inmersas en el electrolito de prueba.

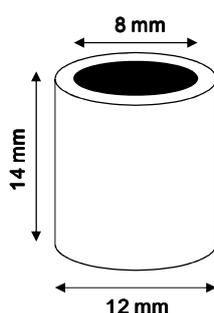


Figura 14. Diseño de las probetas cilíndricas de metal API 5L X52 maquinadas para pruebas electroquímicas, área de exposición 5.3 cm²

3.4.2.1 Seguimiento del potencial de circuito abierto, PCA

El potencial de circuito abierto, PCA, consiste en alcanzar el potencial en estado estacionario del electrodo en función del tiempo después de ser sumergido en la solución de prueba. La metodología experimental, incluyó la medición del PCA, con la finalidad de obtener un valor del potencial del metal de estudio en función del tiempo de inmersión de las probetas a las temperaturas dadas.

3.4.2.2 Resistencia a la polarización, Rp

Los valores de la rapidez de la corrosión se obtuvieron a partir de la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización, Rp. El procedimiento se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G 59-97, [61], realizando un barrido en las inmediaciones del potencial de corrosión de ± 20 mV en sentido catódico y anódico respectivamente. Se realizó la compensación por caída óhmica con el valor obtenido de la resistencia a la solución, siendo su valor prácticamente despreciable. La densidad

de corriente de corrosión puede calcularse a través de la ecuación de Stearn-Geary [53-55,61-63]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \dots \quad (40)$$

En donde el valor de B fue determinada considerando los valores de las pendientes anódica y catódica de las curvas potenciodinámicas realizadas para cada uno de los sistemas según la siguiente fórmula [53-55,62]:

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c)} \quad \dots \quad (41)$$

Si el sistema electroquímico está controlado totalmente por difusión, se considera que ocurre un fenómeno diferente debido a que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de todas las especies catódicas que se encuentran en el volumen de la solución. La zona pretafeliana es muy corta y entonces como aproximación el valor de la b_c tiende al infinito. El valor de i_{corr} podría determinarse a través de la siguiente expresión [63]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.303 * R_p} \quad \dots \quad (42)$$

3.4.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS

Las técnicas electroquímicas en el dominio de la frecuencia permiten trabajar cercanamente al equilibrio sin polarizar fuertemente al sistema, obteniendo la respuesta del mismo en estado estable. Una de estas técnicas es la espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, muy utilizada para estudios de corrosión [64-67]. La misma está basada en la aplicación de una señal de corriente alterna (AC) de baja

amplitud aplicada a un electrodo de trabajo el cual determina una respuesta en función de la frecuencia de la señal; de esta manera, el equipo electrónico utilizado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo dando como resultado una función de transferencia correspondiente a cada frecuencia aplicada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se conoce como “espectro de impedancia”. La técnica de impedancia es muy útil porque da información acerca de los componentes de una celda y del mecanismo de corrosión del sistema e información acerca de la velocidad de corrosión.

El voltaje de un sistema AC se mide a través de valores de corriente y resistencia del sistema basándose en la Ley de Ohm:

$$V = I * R \quad \dots \quad (43)$$

en donde:

V es el voltaje alrededor del resistor (V).

R es la resistencia (ohm).

I es el valor de la corriente (A).

Para señales AC la variable de la resistencia es sustituida por un término equivalente, Z, que representa la impedancia del circuito en unidades ohm:

$$E = I * Z \quad \dots \quad (44)$$

La impedancia del sistema depende de la frecuencia de la señal aplicada. Para una señal AC, la frecuencia f es el número de ciclos por segundo y se mide en unidades hertz (Hz).

Cuando es aplicada una señal AC, el comportamiento del sistema puede equivaler al de un compuesto de subsistemas como lo es la capacitancia de doble capa (C_{dl}) medida

en faradios, que es donde ocurre el almacenamiento, absorción y adsorción de cargas sobre la superficie. También se considera un valor de resistencia de la solución (R_s) y el valor de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) como componentes de un circuito equivalente de un sistema corrosivo. La aplicación de la técnica a diferentes frecuencias permite identificar cada uno de estos elementos y determinar el tipo de fenómeno que está ocurriendo en el proceso de una celda.

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, se realizaron siguiendo el procedimiento según las recomendaciones de la norma ASTM G 106-89, "Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements" [68]. El rango de frecuencia utilizado fue entre 10000 Hz-0.01 Hz, con una amplitud de 10 mV y graficando 100 puntos/prueba. Fue determinado el circuito equivalente correspondiente y se obtuvieron los valores de los elementos pasivos correspondientes.

El análisis y representación de los resultados se obtuvieron a partir de los datos de impedancia suministrados por el equipo de medición a través del análisis de los gráficos de Nyquist y Bode.

3.4.2.4 Polarización potenciodinámica

La polarización es la desviación del potencial del estado de equilibrio del electrodo cuando una corriente neta fluye a ó desde su superficie [52,67, 69-70]. El potencial del mismo se altera en una extensión que depende de la magnitud de la corriente externa y su dirección. La magnitud de la desviación del potencial es conocida como sobrevoltaje (η), el cual es la medición de la polarización con respecto al potencial de equilibrio del electrodo. La dirección del cambio de potencial es siempre tal que se opone a la alteración del equilibrio, y por lo tanto, se opone al flujo de corriente.

Al polarizar un electrodo se emplean fundamentos electroquímicos para estudiar la interfase electrodo-electrolito en el dominio del tiempo. Se obtiene información

significativa con respecto a los mecanismos de corrosión y propiedades cinéticas de la interfase. El proceso de polarización puede ser realizado en sentido anódico ó catódico.

Se realizaron barridos potenciodinámicos de 600 mV en sentido catódico y 300 mV en sentido anódico, a una velocidad de barrido de 35 mV/min. El procedimiento se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" [52]. Se obtuvieron datos cinéticos para predecir y estudiar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento cinético y electroquímico del sistema durante el proceso de corrosión inducido por la presencia de CO₂.

3.5 APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

La técnica de espectroscopía de emisión atómica por chispa (AES) fue utilizada para determinar la composición química del metal de estudio. Posteriormente fueron empleadas las técnicas de microscopía óptica metalográfica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de transmisión Mössbauer (TMS), microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) con la finalidad para realizar la caracterización del acero API 5L X52 antes del proceso corrosivo, caracterizar microestructuralmente el ataque sufrido por el material durante el proceso de corrosión e identificar los productos de corrosión provenientes del hierro formados durante el proceso a las diferentes temperaturas estudiadas.

3.5.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR CHISPA, AES

La espectroscopía de emisión atómica por chispa, AES, [71] se basa en la medición de la radiación emitida por los átomos de una muestra previamente excitados con energía eléctrica. Los átomos regresan a su estado fundamental emitiendo una radiación característica que será en función de la cantidad del elemento en el metal. La

técnica proporciona determinaciones rápidas y exactas de muchos elementos en una muestra.

El análisis químico por espectroscopía de emisión atómica por chispa fue realizado en un equipo Spectrolab modelo M8. El mismo se hizo por triplicado en muestras de metal con una longitud de 2 cm*2cm.

3.5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA METALGRÁFICA, OM

La técnica se utilizó para estudiar las características y constitución interna de los materiales a escala micrométrica [71]. Se extrajo información cualitativa y cuantitativa en relación al tamaño de granos, límites de grano, existencia de fase, daño interno y algunos defectos. La muestra se preparó metalográficamente procurando la calidad en la superficie tipo espejo y sin rayones para luego someterla a un ataque químico. Posteriormente se pudo observar la microestructura revelada a través de lentes y luz visible incidente. Las imágenes de OM fueron tomadas en un microscopio óptico marca Olympus a varias magnificaciones. El protocolo de preparación de muestras metalográficas se realizó siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM E 3-01, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens" [60] y ASTM E 3-62, "Preparation of Metallographic Specimens" [58].

3.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta de gran importancia en el campo de la ciencia de los materiales [71-72]. La técnica se utiliza para medir las características microscópicas, morfológicas, topológicas y estudios de microestructura de una muestra. Un filamento ubicado en la parte superior del cañón produce y dirige un haz de electrones en una columna de alto vacío. El haz es enfocado a un punto de la superficie de la muestra a analizar, mostrando las señales electrónicas emitidas por la misma. Unas bobinas de barrido permiten que el haz recorra toda la superficie mientras los electrones con un ángulo pequeño interactúan con las protuberancias de

la superficie, generándose electrones secundarios que producen una señal electrónica. Posteriormente se produce una imagen que representa punto por punto las características topográficas de la superficie con una profundidad de campo aproximadamente 300 veces superior al microscopio óptico. La resolución es aproximadamente de 5 nm con un amplio intervalo de amplificación.

Las micrografías SEM fueron tomadas en un microscopio, modelo JSM 5600-LV, con una resolución de 3.0 nm en modo de alto vacío y 5 nm en modo de bajo vacío y en un microscopio modelo LEO 1530 VP de alta resolución y tecnología de presión variable. Fueron tomadas micrografías SEM del metal base antes y después de las pruebas gravimétricas y electroquímicas, las zonas preferenciales de ataque y productos de corrosión formados en los diferentes sistemas de estudio influenciados por la temperatura.

3.5.4 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X, EDS

Es una técnica de análisis químico a nivel micrométrico de una muestra [73]. Consiste en un espectrómetro dispersor de energía colocado cerca de la misma, el cual al momento de interactuar con los rayos X produce un pulso eléctrico proporcional a la energía del rayo X característico. La emisión de los mismos depende del contenido elemental de la muestra. Un electrón incidente produce una vacancia en los niveles de energía de los átomos superficiales de la muestra, la cual es llenada por un electrón de un nivel de alta energía del propio átomo. Este salto de baja energía permite llenar la vacancia emitiendo una radiación electromagnética exactamente igual al la diferencia entre los dos niveles electrónicos implicados y es detectada como un patrón de emisión única y característica de rayos X. Las emisiones son convertidas en datos analizables produciéndose una cantidad de pulsos característicos y cuya intensidad determina la composición química de la muestra reflejada en un espectro digital de rayos X. La técnica de EDS permitió detectar elementos con número atómico mayor a 10 hasta elementos muy pesados. El análisis químico elemental por la técnica de EDS

se realizó en los microscopios electrónicos de barrido especificados anteriormente.

3.5.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA, AFM

El microscopio de fuerza atómica es un invento reciente que permite analizar y crear imágenes de la superficie de los materiales a escala atómica [49,50]. La técnica consiste en emplear una punta afilada acoplada a un cantiléver para sondear la superficie de una muestra y hacer un registro de topografía y de fases. La punta se coloca a una distancia del orden del diámetro de un átomo de manera que la nube de electrones de los átomos que se encuentra en la punta interactúa con la nube de electrones átomos de la superficie de la muestra. A medida que la punta interactúa con la superficie de la muestra, las fuerzas de Van der Waals que actúan sobre la punta flexionan al filamento. La desviación del haz se registra con un láser y un fotodetector. La interacción entre la punta y la superficie puede ser bajo la modalidad de contacto o sin contacto. Se realiza un barrido en donde la fuerza se mantendrá a un nivel constante mientras se registra el desplazamiento de la punta. La imagen de topografía y fases de la superficie se determina a partir de estos desplazamientos.

Las pruebas de AFM se realizaron en un microscopio de fuerza atómica modelo JSPM-4210 a presión atmosférica. El equipo posee una resolución vertical 0.001 nm y una resolución horizontal 0.1 nm. Las mismas fueron realizadas con una punta adherida a un cantiléver en modo de contacto intermitente sobre la superficie de las placas del metal de estudio. Se realizaron pruebas de mapeo topográfico de la superficie y medidas de rugosidad.

3.5.6 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN MÖSSBAUER, TMS

La espectroscopía de transmisión Mössbauer, TMS, es una técnica basada en la absorción resonante sin pérdida de energía por retroceso que se aplica exclusivamente a sólidos y permite a través de la cuantificación de las interacciones hiperfinas, obtener información química, estructural y magnética del isótopo Mössbauer en esos

sólidos [74-75]. La muestra sólida es expuesta a un rayo de radiación gamma y el detector mide la intensidad de la radiación que ha atravesado la muestra. Los átomos que emiten la radiación son los mismos que la absorben. Por el efecto Mössbauer, una fracción significativa de los rayos gamma emitidos por la fuente no pierden ninguna energía y así tienen casi la energía correcta para ser absorbidos por los átomos objetivos. La energía de los rayos gamma se varía acelerando la fuente a través de un rango de velocidades con un motor lineal, por medio del efecto Doppler o variación de la longitud de onda de cualquier tipo de onda emitida o recibida por un objeto en movimiento. En el espectro resultante, la intensidad de los rayos gamma se representa versus la velocidad de la fuente. Algunos rayos gamma son absorbidos a las velocidades correspondientes a los niveles de energía de resonancia de la muestra, lo cual permite observar una caída en la intensidad y el pico correspondiente en el espectrograma. El número, posiciones, e intensidades de los picos proporcionan información sobre el entorno químico del núcleo absorbente y puede usarse para caracterizar e identificar la muestra.

3.5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM

La técnica de microscopía electrónica de transmisión, TEM, sirve para estudiar materiales a escala atómica [72,76]. La técnica consiste en producir un haz de electrones mediante un filamento de lantano de boro, LaB_6 , por emisión termoiónica, que se encuentra en la parte superior de una columna al vacío y cuya emisión es acelerada hacia la parte inferior de la columna con un alto voltaje (de 100 a 300 kV). El haz de electrones emitido es condensado a través de unas lentes electromagnéticas y se hace pasar a través de la muestra. Algunos de los electrones pasan a través de la muestra y otros son dispersados electrónicamente por la diferencia de los arreglos cristalinos. Después que el haz de electrones pasa a través de la muestra, se enfoca con una lente magnética y luego se magnifica y se proyecta sobre una pantalla fluorescente. Luego la apertura de equipo se manipula de manera que pasen los electrones directos o los dispersos. Si se selecciona el haz directo de electrones, la

imagen resultante es denominada de campo claro, y si se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro. También puede obtenerse un patrón de difracción y valiosa información acerca del arreglo espacial y la cristalografía. El mismo consta de un arreglo de puntos luminosos y/o anillos concéntricos, cuyas distancias con respecto al haz transmitido corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal. En la técnica de transmisión es muy importante el espesor de la muestra, debido a que una muestra que sea muy gruesa no permitirá el paso de los electrones debido a la absorción y difracción excesivos.

La técnica de TEM fue realizada en un microscopio electrónico de transmisión modelo JEM-100CX con un voltaje de aceleración máximo de 100 kV y una resolución punto a punto de 0.4 nm. En el equipo se llevaron a cabo pruebas de difracción electrónica para hallar patrones de difracción de áreas selectas.

El protocolo de muestras consintió en obtener pequeñas cantidades de los productos de corrosión formados a las diferentes temperaturas de estudio. Las muestras fueron lavadas con alcohol etílico anhidro y fueron llevadas a una rejilla de 3 mm de diámetro para su observación inmediata.

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS Y

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CORROSIÓN CAUSADA POR CO₂ A CONDICIONES DE SATURACIÓN

La figura 15 muestra la evolución del valor del potencial a circuito abierto del metal API 5L X52 en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO₂ a las diferentes temperaturas de estudio y en función del tiempo de inmersión.

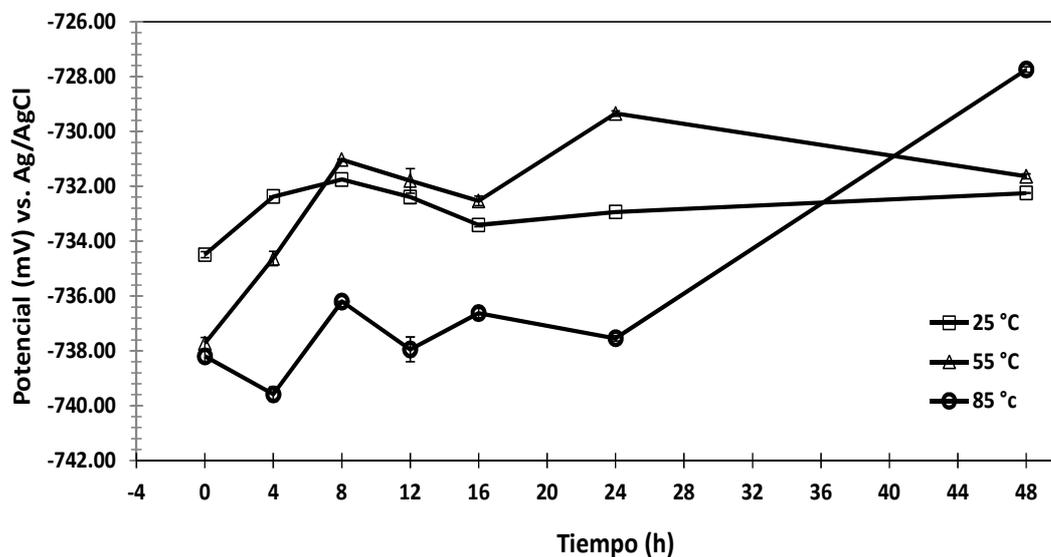


Figura 15. Variación del potencial a circuito abierto, PCA, de un acero API 5L X52 en función de la temperatura a diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar)

Se observa que los valores de PCA son más activos a temperaturas elevadas. A medida que pasan las horas de inmersión, el potencial se va haciendo más positivo en todos los casos. En el medio se va incrementado la concentración de Fe^{2+} capaz de formar productos más complejos y PCA se define entonces por la disolución del hierro. El valor de potencial aumenta a medida que el metal se disuelve y se incrementa la concentración del ión ferroso en la solución siguiendo la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{R * T}{2 * F} * \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \dots \quad (45)$$

Las figuras 16 y 17 muestran los barridos potenciodinámicos del acero API 5L X52 a las temperaturas de 25, 55 y 85 °C \pm 3 °C respectivamente, mientras se mantuvo la presión atmosférica en la celda. Los experimentos fueron realizados en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO_2 a tiempos de inmersión de 0 horas y 48 horas. A temperaturas de 55 °C y 85°C hubo un incremento de la presión de vapor y la presión parcial del CO_2 (p_{CO_2}) alcanza valores de 0.84 y 0.43 bar respectivamente. Es ampliamente conocido que la velocidad de corrosión uniforme es acelerada con el incremento de la temperatura, mientras que la viscosidad disminuye. El efecto más importante que este parámetro tiene sobre el proceso electroquímico que se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono es la aceleración del proceso de transporte de masa y difusión a través del electrolito lo cual se traduce en un incremento de las densidades de corriente de corrosión, i_{corr} [12,20].

En términos generales, los barridos potenciodinámicos correspondientes al acero API 5L X52 muestran una aceleración en la reacción catódica por influencia del parámetro de la temperatura. Se observa un incremento en las densidades de corriente con cierta tendencia a alcanzar un valor de corriente límite pero que no llega a concretarse. Esto puede observarse más detenidamente en la representación de la rama catódica de las figuras 18 (a) y (b), densidad de corriente versus sobrepotencial.

A tiempo cero de inmersión el pH de la solución varía entre 4.0 y 4.4. A pesar de las bajas presiones parciales de CO₂ a altas temperaturas, se determinó que la i_{corr} se incrementa desde 6.71E-5 A/cm² a 25 °C a 3.73E-4 A/cm² a 55 °C y 6.37E-4 A/cm² a 85 °C.

El potencial de corrosión disminuye conforme aumenta la temperatura variando desde -0.733 V a 25 °C, a -0.747 V a 55 °C y -0.757 V a 85 °C. Las pendientes de Tafel catódicas determinadas fueron de 120 mV a 25 °C, 250 mV a 55°C y 290 mV a 85 °C respectivamente.

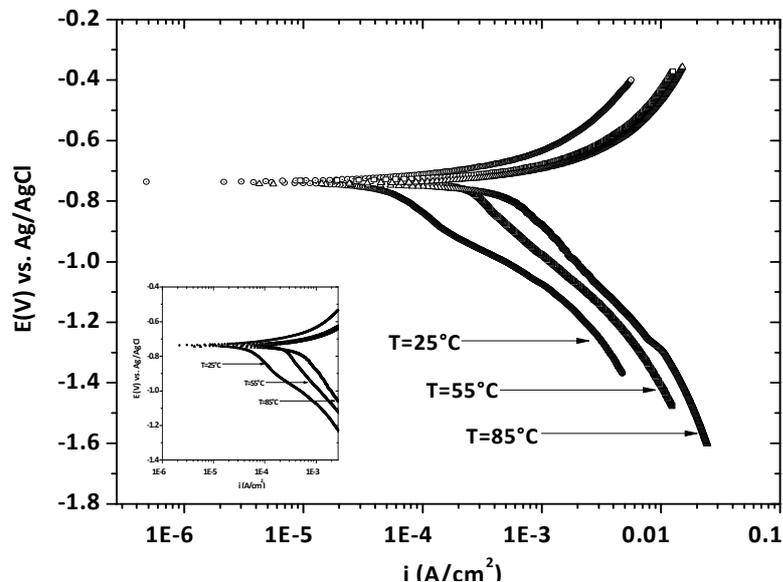


Figura 16. Barridos potenciodinámicos de un acero API 5L X52 a diferentes temperaturas, tiempo de inmersión de 0 horas (3% p/v NaCl, pH=4.0, P_{Total}=1 bar)

A 48 horas de inmersión, el pH de la solución aumenta desde 4.7 hasta llegar a valores superiores de 5.0. Hay una disminución de iones H⁺ en la solución, siendo las reacciones catódicas dominantes la reducción directa de H₂CO₃ y la reducción directa del agua a sobrepotenciales altos. La i_{corr} se incrementa en función de la temperatura desde 2.25E-5 A/cm² a 25 °C, hasta 2.17E-4 A/cm² a 55 °C y 4.23E-4 A/cm² a 85 °C respectivamente. El potencial de corrosión va disminuyendo conforme aumenta la

temperatura variando desde -0.745 V a 25 °C, hasta -0.750 V a 55 °C y -0.765 V a 85 °C, siendo más positivos que los obtenidos a 0 horas de inmersión. Las pendientes de Tafel catódicas estimadas son de 120 mV a 25 °C, 250 mV a 55 °C y 290 mV a 85 °C respectivamente.

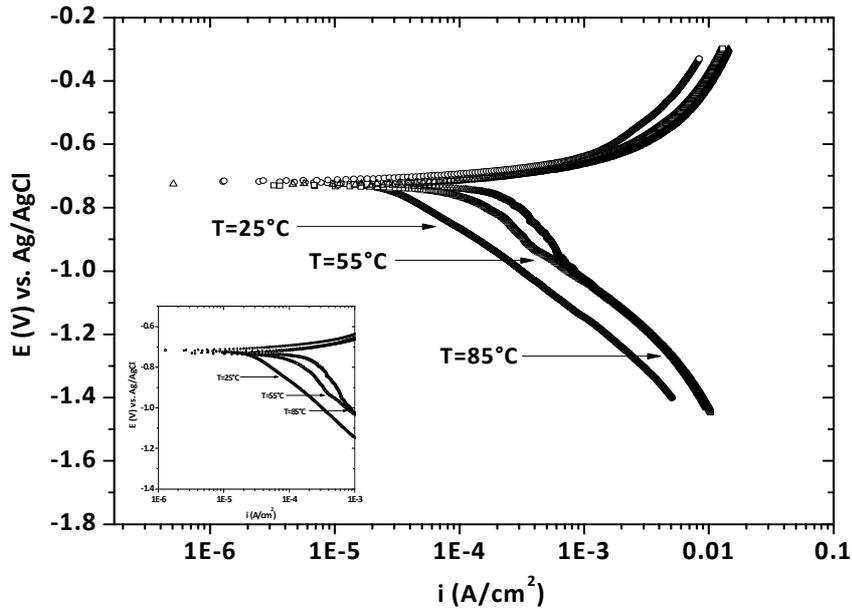


Figura 17. Barridos potenciodinámicos de un acero API 5L X52 a diferentes temperaturas, tiempo de inmersión de 48 horas (3% p/v NaCl, pH=4.8-5, $P_{Total}=1\text{bar}$)

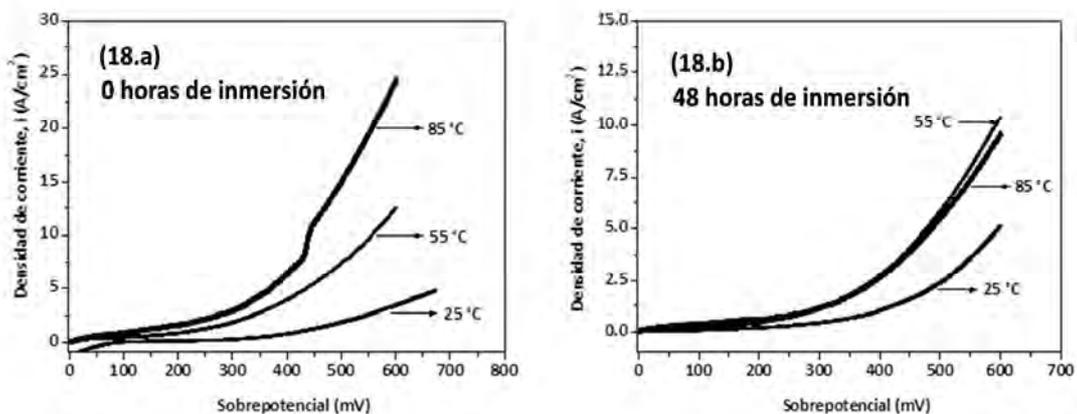


Figura 18 (a) y (b). Variación de la densidad de corriente (A/cm^2) versus sobrepotencial (mV) de las ramas catódicas, 0 y 48 horas de inmersión a las diferentes temperaturas de estudio (acero API 5L X52, 3% p/v NaCl, $P_{Total}=1\text{bar}$)

La variación de valores de potencial en función de la temperatura durante estos tiempos de inmersión está definida por la ecuación de Nernst mostrada anteriormente (ecuación 45) a la par que aumenta la concentración de la especie catódica en la interfase para consumirse y formar hidrógeno gaseoso. La densidad de corriente no es tan influenciada por el cambio de potencial debido a que la velocidad de corrosión es controlada por la velocidad de las reacciones catódicas [15,77-78].

En todos los casos, la forma de las curvas catódicas presenta una zona pretafeliana muy corta a bajos sobrepotenciales, seguida de una pendiente pronunciada de Tafel indicando que cinéticamente la reacción catódica se lleva a cabo bajo un control mixto dado por un proceso controlado por transferencia de carga a bajos sobrepotenciales y controlado por transporte de masa a sobrepotenciales altos. Al aumentar la temperatura las reacciones catódicas se incrementan y se observa en los valores de densidades de corriente alcanzados. A partir de esto, teóricamente la densidad de corriente de corrosión puede determinarse con la ecuación de Stern & Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c) * R_p} \quad \dots \quad (46)$$

El proceso también está caracterizado por la diferencia del valor del pH en los dos sistemas sistema debido a que la concentración del ión ferroso en la solución es responsable de la variación de pH desde 4.0 a valores superiores a 5.1 [10]. El efecto del cambio del valor del pH a tiempos de inmersión de 48 horas a presiones parciales de CO₂ constantes y en función de la temperatura, es la disminución de i_{corr} comparada con los resultados obtenidos a 0 horas de inmersión; esto también es debido a que las reacciones catódicas a estas condiciones también se hicieron más lentas y aumenta la concentración del ión bicarbonato en las inmediaciones de la capa electroquímica.

La especie catódica que se reduce es el hidrógeno, cuya fuente principal proviene de la reducción directa del ácido carbónico. El transporte del hidrógeno es lento pero su pequeño tamaño y peso es una ventaja que facilita el proceso de difusión. La temperatura influye modificando el valor del coeficiente de difusión mientras que la viscosidad de la solución disminuye y todos los iones H^+ son reducidos en la superficie del acero estudiado; la concentración de los mismos se hace nula porque el producto de reacción es el hidrógeno molecular gaseoso que se desprende en forma de burbujas a la máxima velocidad posible para el transporte por difusión en el sistema estudiado a las diferentes temperaturas, presentándose entonces la tendencia a alcanzar una densidad límite de difusión que en los casos presentados no llega a concretarse del todo. Por otra parte, el proceso activacional se da por el intercambio electrónico, la solución al 3% p/v de NaCl es de conductividad elevada y se forman productos de corrosión que son solubles en el medio ácido por presencia del CO_2 .

Teóricamente, el coeficiente de difusión de los iones H^+ (D_{H^+}) a 20 °C es de $9.312 * 10^{-9} \frac{m^2}{s}$ [13,23,25]. En función de las temperaturas estudiadas, el coeficiente de difusión para el ión H^+ varía de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein como se muestra en la figura 19. Al acelerarse el fenómeno de difusión el proceso de corrosión es más agresivo y se obtienen densidades de corrientes mayores en función de la temperatura. La variación de la viscosidad en función de la temperatura se observa en la figura 20.

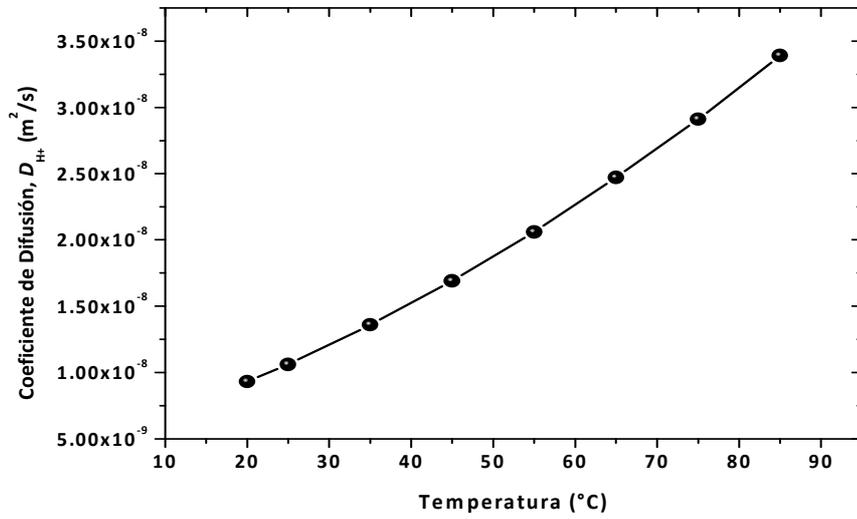


Figura 19. Variación del coeficiente de difusión, D_{H^+} , calculado en función de la temperatura a través de la ecuación de Stokes-Einstein [13,20]

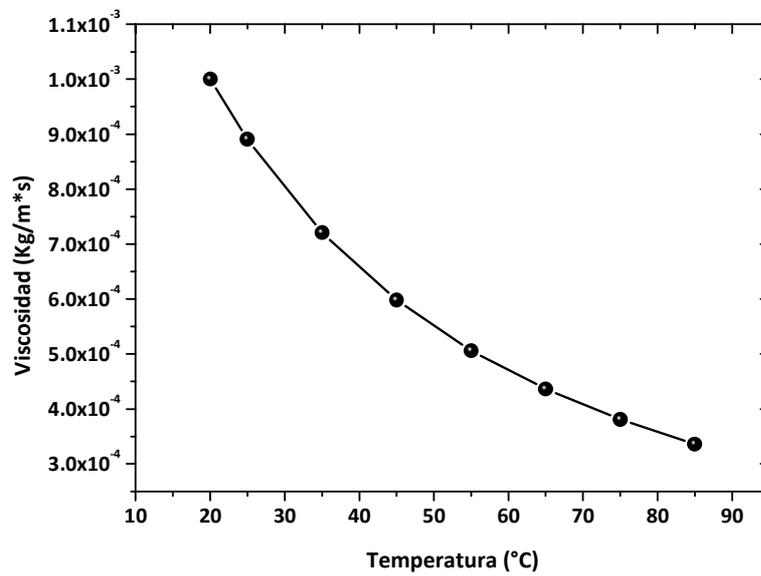
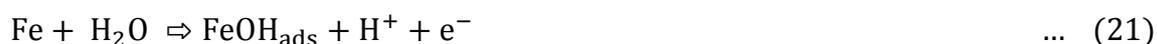


Figura 20. Variación de la viscosidad de la solución, μ , en función de la temperatura [13,20]

En las curvas anódicas se observa que la densidad de corriente si es influenciada por el cambio de potencial y que el proceso de disolución de hierro se incrementa cuando ocurre a temperaturas más altas. Puede observarse que la reacción anódica no es acelerada significativamente entre 55°C y 85 °C pero si significativamente en comparación con los resultados obtenidos a 25 °C. Esto indica que a altas temperaturas la velocidad de disolución del hierro experimenta un probable cambio en la etapa determinante de la velocidad de disolución del hierro ó se lleva a cabo un mecanismo diferente. También puede ser atribuido a factores físicos relacionados con la formación de probables productos de corrosión en la superficie metálica.

Las pendientes anódicas obtenidas a 0 horas de inmersión fueron de 40 mV/déc a 25°C, 80 mV/déc a 55 °C y 100 mV/déc a 85°C. La estimación de las pendientes anódicas a 48 horas de inmersión indicó que los valores fueron de 80 mV/déc para 25 °C, 120 mV/déc a 55 °C y 120 mV/déc a 85 °C respectivamente.

La disolución anódica del hierro y el mecanismo sugerido por Bockris y colaboradores en un medio ácido son los siguientes (citadas anteriormente en el Capítulo 2):



Algunos autores han planteado que la dependencia del fenómeno con el parámetro del pH decrece rápidamente a valores superiores a pH=4 y que puede verse afectado por la presencia del CO₂ en la solución [13,24,26,30, 111]. Esto debido a que el orden de reacción con respecto a la concentración de OH⁻ es de 2 a bajos valores de pH, pero

decrece a 1 y 0 a valores de pH que oscilan entre 4 y 5. Considerando estos cambios, la ecuación de velocidad de disolución anódica derivada de estos trabajos es la siguiente [30]:

$$i_a = k * [OH^-]^{a_1} * (pCO_2)^{a_2} * 10^{\frac{E}{b_a}} \quad \dots \quad (47)$$

En donde, según los valores de pH el orden de reacción con respecto al OH⁻ y los valores de pendientes anódicas de Tafel serían:

$$\begin{aligned} pH < 4 & \quad \rightarrow \quad a_1 = 2 & \quad \text{con } b_a = 30 \text{ mV/déc} & \quad \dots \quad (48) \\ 4 < pH < 5 & \quad \rightarrow \quad a_1 = 2 - 0 & \quad \text{con } b_a = 30 \text{ mV/déc} - 120 \text{ mV/déc} \\ pH > 5 & \quad \rightarrow \quad a_1 = 0 & \quad \text{con } b_a = 120 \text{ mV/déc} \end{aligned}$$

Y el orden de reacción con respecto al CO₂ sería:

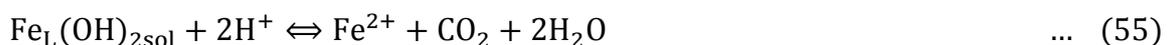
$$\begin{aligned} pCO_2 < 10^{-2} \text{ bar} & \quad \rightarrow \quad a_2 = 0 & \quad \dots \quad (49) \\ 10^{-2} < pCO_2 < 1 \text{ bar} & \quad \rightarrow \quad a_2 = 1 \\ pCO_2 > 1 \text{ bar} & \quad \rightarrow \quad a_2 = 0 \end{aligned}$$

Para todos los resultados obtenidos, tanto a 0 horas como a 48 horas de inmersión a las diferentes temperaturas, se considera que el orden de la reacción de disolución del hierro con respecto al dióxido de carbono es 1 debido a que los valores de presiones parciales de CO₂ se encuentran dentro del rango $10^{-2} < pCO_2 < 1 \text{ bar}$.

A 0 horas de inmersión y 25°C, se obtuvo una $b_a=40 \text{ mV/déc}$ a pH igual a 4.0. Este valor ya ha sido reportado anteriormente [15,24] y se asume que para procesos de corrosión inducidos por CO₂, el mecanismo de disolución tiene un orden de reacción igual a 1 con respecto a la concentración de OH⁻, dentro de un rango de $4 < pH < 5$.

A medida que aumenta la temperatura, los valores de las pendientes anódicas de Tafel se incrementan a 80 mV/déc y 100 mV/déc a 55°C y 85°C mientras que el orden de la reacción con respecto al pH sería más próximo a 0 al mismo valor aproximado de pH.

A 48 horas de inmersión y 25°C, se obtuvo una $b_a=80$ mV/déc a pH de 4.7. Se considera que igualmente el orden de reacción con respecto al OH⁻ es igual a 1 pero la dependencia del proceso de disolución del metal con el pH va decreciendo. A temperaturas de 55°C y 85°C puede observarse que el mecanismo de disolución del hierro experimenta un cambio. Las pendientes anódicas obtenidas son de 120 mV para ambos casos. A pesar de las altas temperaturas, la dependencia con el pH decreció substancialmente, el orden de reacción con respecto al OH⁻ es 0 a valores de pH superiores a 5 y los valores de b_a coinciden con los reportados. En este caso la velocidad de disolución del hierro está afectada por la presencia del CO₂ en la solución debido a que las especies carbónicas actúan como catalizadores del proceso de disolución del hierro y el efecto es independiente del pH. El mecanismo que explica los cambios que ocurren a pH superiores a 5 asume que el CO₂ probablemente forma un complejo ligante con el hierro adsorbido en la superficie metálica (Fe-CO₂=Fe_L) y se lleva a cabo a través de los siguientes pasos [30]:



Los parámetros cinéticos, las densidades de corriente y valores de potenciales de corrosión determinados por las curvas de polarización potenciodinámicas pueden verse resumidos en la tabla 7:

Tabla 7. Parámetros cinéticos, densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión a diferentes temperaturas, tiempos de inmersión 0 y 48 horas (P_{Total} = 1 bar, 3% p/v NaCl)						
Tiempo de inmersión	Temperatura (°C)	pH	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V) vs. Ag/AgCl	ba (mV/déc)	bc (mV/déc)
0 horas	25	4.00	6.71E-5	-0.733	40	120
	55	4.10	3.73E-4	-0.747	80	250
	85	4.10	6.37E-4	-0.757	100	290
48 horas	25	4.70	2.25E-5	-0.745	80	240
	55	5.40	2.17E-4	-0.750	120	300
	85	5.70	4.23E-4	-0.765	120	350

4.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p Y DETERMINACIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORROSIÓN

La técnica de R_p , basándose en fundamentos electroquímicos permite determinar la rapidez instantánea de corrosión de forma muy simple y rápida. El efecto de la temperatura sobre el cambio de la rapidez de corrosión del acero API 5L X52 en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO₂ a las diferentes temperaturas de estudio y tiempos de inmersión, puede verse en la figura 21. Las barras de error indican los valores máximos y mínimos obtenidos en dos pruebas para cada caso. La medición obtenida para 25°C a un tiempo inicial de inmersión fue de 0.62 ± 0.01 mm/año y se va incrementando con el tiempo hasta obtener una rapidez de corrosión de 1.41 ± 0.1 mm/año a 48 horas de inmersión. A altas temperaturas la presión parcial del CO₂ disminuye, sin embargo la rapidez de corrosión obtenida por esta técnica va aumentando progresivamente en función del tiempo hasta un período de inmersión de 16 horas aproximadamente. Los valores iniciales de rapidez de corrosión obtenidos

a altas temperaturas son 2.38 ± 0.2 mm/año y 2.64 ± 0.35 mm/año a 55°C y 85°C respectivamente. Posteriormente, la velocidad de corrosión aumenta hasta 4.11 ± 0.1 mm/año y 5.37 ± 0.6 mm/año respectivamente. Después de 16 horas de inmersión se presenta una disminución en los valores de rapidez de corrosión hasta 3.09 mm/año a 55°C y 4.84 mm/año a 85°C como resultado del incremento de la concentración del ión Fe^{2+} en la solución, acompañado por el incremento de los valores de pH superiores a 5.0.

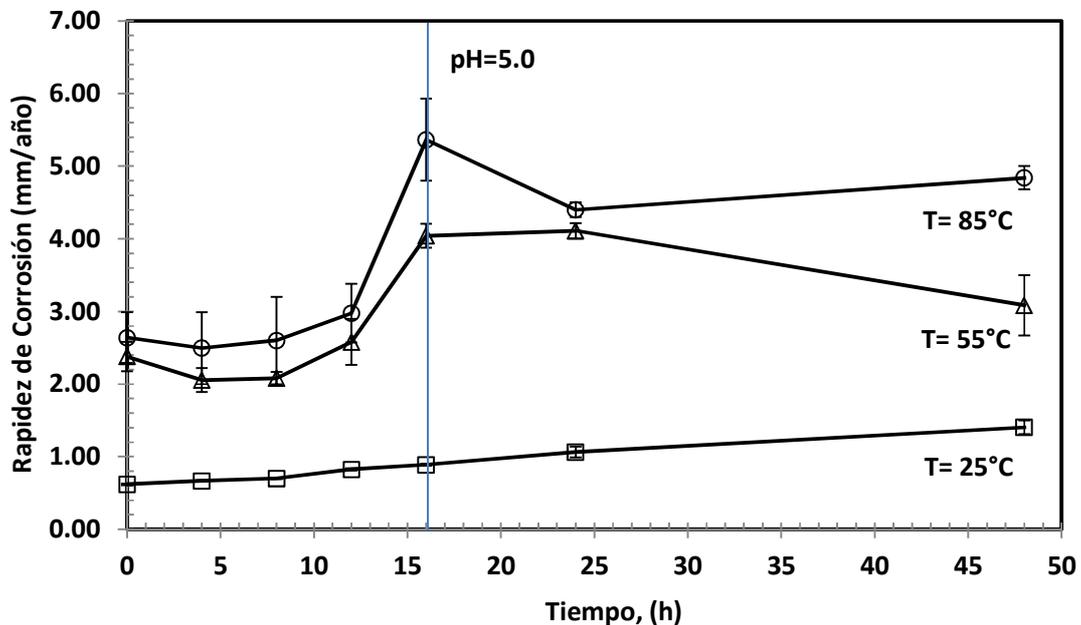


Figura 21. Efecto de la temperatura en la variación de la rapidez de corrosión del acero API 5L X52 (3% p/v NaCl, T= 25°C , 55°C y 85°C , $P_{\text{Total}}=1\text{bar}$, $p_{\text{CO}_2}= 0.97$ bar, 0.87 bar y 0.43 bar respectivamente)

4.3 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIS

La figura 22 muestra la evolución de la prueba de impedancia electroquímica a 25°C del acero API 5L X52 en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO_2 y función del tiempo de inmersión en la solución de prueba saturada con CO_2 . El diagrama de Nyquist (figura 22.a) representa la resistencia de la corrosión del metal ante el medio

en función del tiempo. Se observa que el mecanismo que se lleva a cabo no muestra cambios significativos. Existe la presencia de dos constantes de tiempo asociadas a un proceso activo de adsorción de especies. La primera de ellas está relacionada con la presencia de semicírculos capacitivos formados a altas y medianas frecuencias. No hay una disminución significativa de su amplitud al incrementarse el tiempo de inmersión a 25 °C, pero las reacciones catódicas que se llevan a cabo en la interfase se ven favorecidas degradándose más el metal a medida que el tiempo transcurre. También se observa que los semicírculos presentan una depresión que indica la presencia de una superficie heterogénea debido a la formación de rugosidades y de la distribución no uniforme de la densidad de corriente en la superficie metálica [99].

La segunda constante de tiempo está relacionada con la presencia de un loop inductivo a bajas frecuencias indicando que el mecanismo de disolución del hierro involucra a un complejo intermedio, probablemente FeOH_{ads} adsorbido en la superficie metálica, basándose en el mecanismo planteado por Bockris [28] (reacción 22, capítulo 2):



La figura 22.b muestra el diagrama de Bode ángulo de fase versus frecuencia. Se observa una campana característica del proceso de transferencia de carga que favorece la disolución activa del metal acompañado de la adsorción del complejo intermedio, probablemente FeOH_{ads} anteriormente mencionado (reacción 22). El ángulo de fase varía de 45° a 50°. El incremento de esta magnitud indica la formación de un producto de corrosión o precipitación de un componente, probablemente una mezcla de óxido y Fe_3C como consecuencia de la disolución del metal. También se observa que el ángulo de fase va cambiando hasta alcanzar valores negativos a bajas frecuencias atribuidos a la presencia del Fe_3C lo cual favorece el consumo de protones en la superficie metálica. La figura 22.c muestra el diagrama de Bode $|Z|$ versus

frecuencia en donde se observa la evolución de la resistencia total en función de la frecuencia y cuya pendiente es aproximadamente 0.8 para todos los casos.

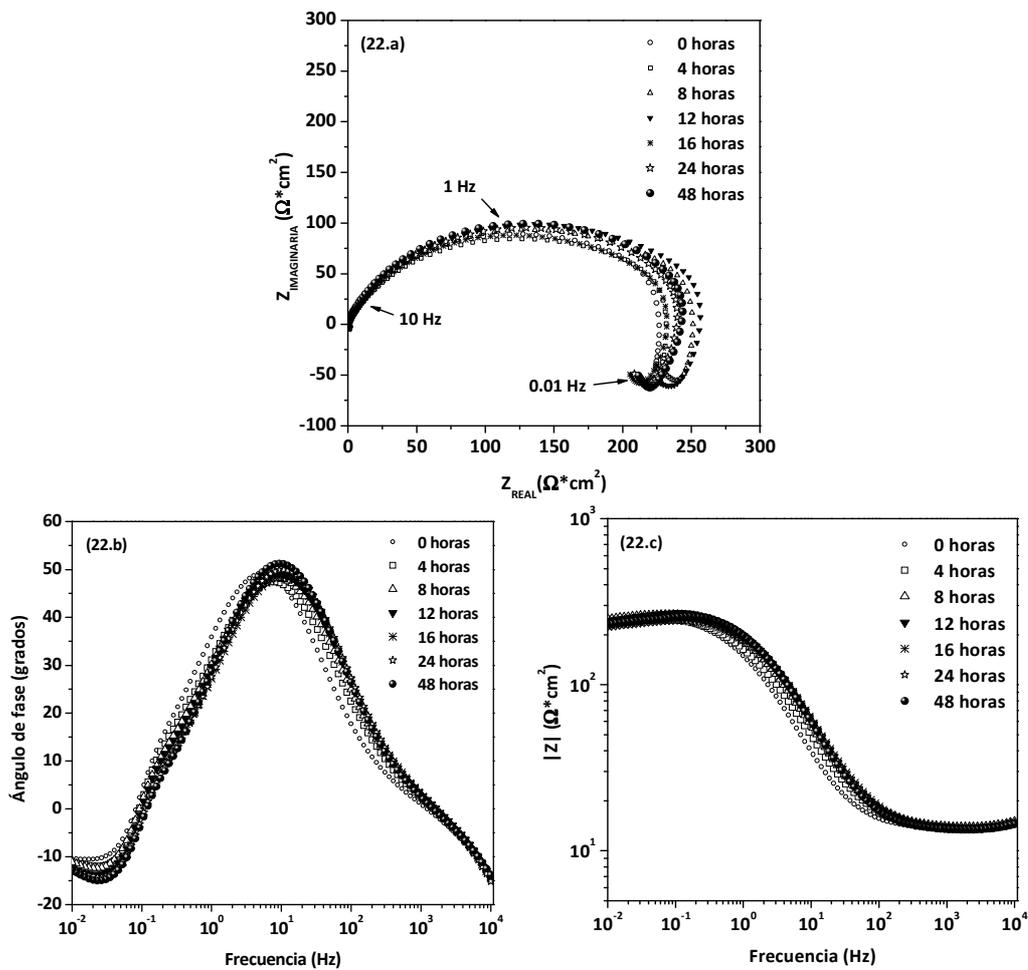


Figura 22 (a, b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.97 \text{ bar}$)

La simulación de los resultados de impedancia electroquímica obtenidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ fue realizada a través del circuito equivalente planteado en la figura 23. El modelo considera la adsorción de productos intermedios; en donde R_s es la resistencia de la solución electrolítica, Q_{p1} el elemento de fase constante (CPE) asociado a la presencia

de precipitados o posibles productos intermedios en la superficie metálica, R_{p1} como la resistencia asociada a la resistencia de los productos intermedios, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, Q_{dl} es el elemento de fase constante (CPE) asociado a la capacitancia de la doble capa y L la inductancia.

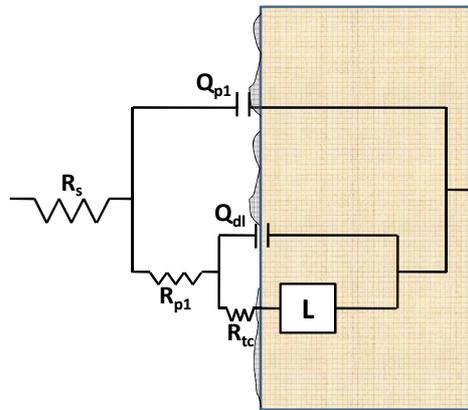


Figura 23. Circuito equivalente usado para simular los resultados de impedancia electroquímica de la figura 22 (acero API 5L X52, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, diferentes tiempos de inmersión, 3% p/v NaCl, $p_{\text{CO}_2} = 0.97\text{ bar}$)

A partir de esto fueron determinados los valores de los elementos pasivos utilizando el circuito equivalente planteado para la simulación de los espectros de impedancia (tabla 8). La R_{tc} disminuye conforme transcurren las horas de inmersión en la solución corrosiva de $160\text{ a }38\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Los valores de R_{p1} asociados a la presencia de un posible precipitado o formación de producto de corrosión va aumentando de $87\text{ a }127\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ mientras que el valor de n_p asociado a la capacitancia se incrementa de $0.82\text{ a }0.85$ debido al aumento de las propiedades y actividad en la interfase y la probable presencia los productos mencionados. El valor de la inductancia se va incrementando de $680\text{ a }2337\text{ H}$ debido a que la adsorción de la especie intermedia aumenta a medida que transcurre el tiempo de inmersión.

Tabla 8. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 22, T=25 °C					
Tiempo (horas)	$R_{p1} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	η_p	η_{dl}	$R_{tc} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	L (H)
0	87	0.81	0.05	160	680
4	95	0.79	0.04	140	2500
8	140	0.80	0.03	120	2300
12	130	0.81	0.02	115	2637
16	135	0.83	0.05	118	2850
24	130	0.84	0.05	80	1100
48	127	0.85	0.01	38	2337

Los datos obtenidos a través del circuito equivalente modelado muestran una buena aproximación con los datos experimentales a 25 °C (figura 24):

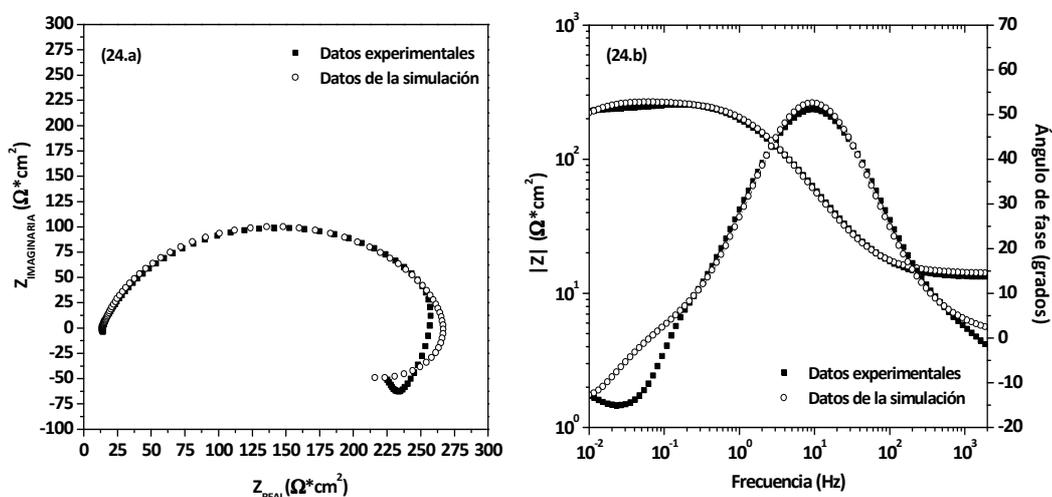


Figura 24 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, T= 25°C

La figura 25 muestra la evolución de la prueba de impedancia electroquímica del acero API 5L X52 a 55°C, en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO₂ y en función del tiempo de inmersión.

En el diagrama de Nyquist mostrado en la figura 25.a se observa que hay una disminución de la amplitud de los semicírculos capacitivos a altas y medianas frecuencias. Este comportamiento está probablemente relacionado con la presencia de Fe_3C planteado por algunos autores [30,79-82,111]. El carburo de hierro es un constituyente microestructural que actúa como conductor eléctrico y que precipita sobre la superficie como consecuencia de la disolución preferencial de la ferrita. Las reacciones catódicas que se llevan a cabo en la interfase se ven favorecidas degradándose más el metal a medida que el tiempo transcurre. La presencia del Fe_3C incrementa la velocidad de corrosión del metal creando un efecto galvánico al crear sitios catódicos adicionales sobre los cuales se consumen los H_{ads} provenientes de las reacciones catódicas, aunado a un aumento en los valores del potencial de corrosión [81,83-84,111].

Los semicírculos presentan una depresión que indica la presencia de una superficie heterogénea debido a la formación de rugosidades y de la distribución no uniforme de la densidad de corriente en la superficie metálica, debido al deterioro de la superficie metálica y la probable presencia de los productos de corrosión mencionados [99].

El loop inductivo a bajas frecuencias es menos pronunciado, la interfase sufre una descarga que se manifiesta con una caída abrupta del espectro de impedancia seguida de una clara desorción de las especies previamente adsorbidas. La presencia de Fe_3C incrementa el área de cementita porosa disponible para que se lleve a cabo la reacción de la evolución del hidrógeno ocasionando que la disolución del hierro sea más rápida y el loop inductivo vaya desapareciendo.

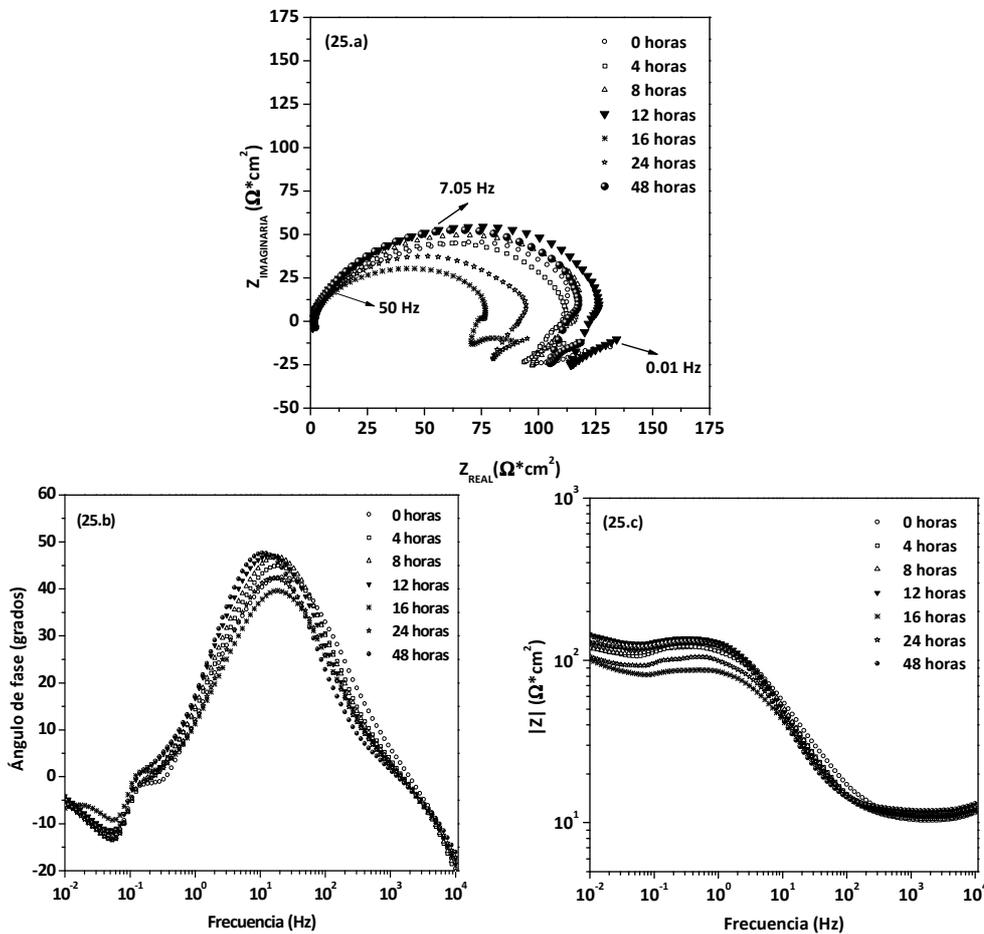


Figura 25 (a, b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, T= 55 °C y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{Total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.87\text{ bar}$)

Los valores de los elementos pasivos utilizando el circuito equivalente planteado (figura 23) para la simulación de los espectros de impedancia a 55 °C se observan en la tabla 9. La R_{tc} disminuye conforme transcurren las horas de inmersión en la solución corrosiva de 147 a 23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Los valores de R_{p1} asociados a la presencia de un posible precipitado o formación de producto de corrosión va aumentando de 38 a 122 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ mientras que el valor de n_p asociado a la capacitancia se incrementa de 0.83 a 0.88 debido al aumento de las propiedades y actividad en la interfase y la presencia los productos mencionados influido por el aumento de la temperatura. El valor de la

inductancia se va incrementando de 150 a 892 H debido a que la adsorción de la especie intermedia aumenta a medida que transcurre el tiempo de inmersión.

Tabla 9. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 25, T=55°C					
Tiempo (horas)	$R_{p1} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n_p	n_{dl}	$R_{tc} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	L (H)
0	38	0.83	0.09	147	150
4	45	0.85	0.06	140	160
8	41	0.84	0.03	122	180
12	61	0.85	0.02	119	250
16	78	0.83	0.03	98	350
24	93	0.85	0.001	45	600
48	122	0.88	0.001	23	892

Los datos obtenidos a través del circuito equivalente modelado muestran una buena aproximación con los datos experimentales a 55 °C (figura 26):

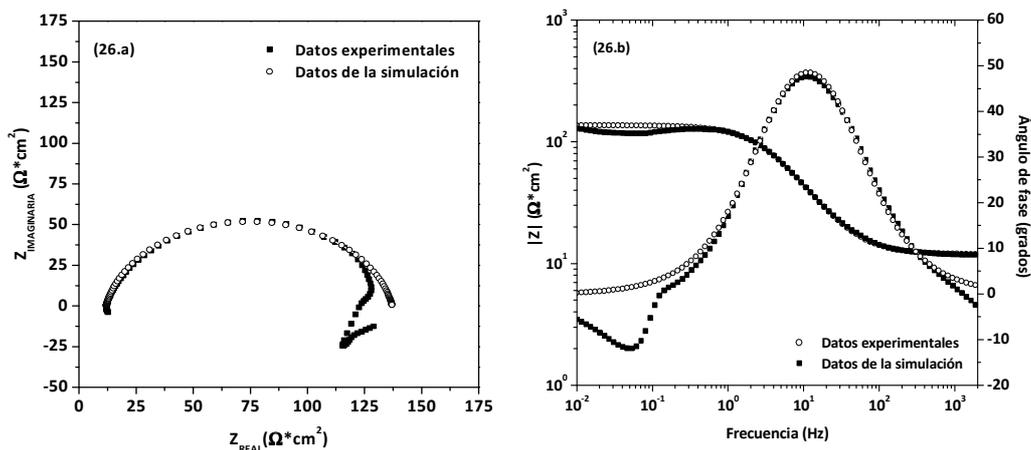


Figura 26 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, T= 55°C

Las figura 27 muestra la evolución de la prueba de impedancia electroquímica del acero API 5L X52 a 85°C, en una solución 3% p/v de NaCl saturada con CO₂ y en función del tiempo de inmersión. La respuesta de impedancia del sistema a esta nueva temperatura es similar a la anterior.

En el diagrama de Nyquist mostrado en la figura 27.a se observa la disminución aún más pronunciada de la amplitud de los semicírculos capacitivos a altas y medianas frecuencias. La presencia de Fe₃C incrementa la disolución más acelerada de la ferrita debido al aumento de la temperatura y la superficie metálica se degrada más rápidamente. Igualmente los semicírculos presentan una depresión por las heterogeneidades de la superficie ocasionada por rugosidades, deterioro del metal y presencia de productos de corrosión. El loop inductivo a bajas frecuencias casi desaparece mientras que la interfase sufre una descarga que se manifiesta con una caída abrupta del espectro de impedancia seguida de una clara desorción de las especies previamente adsorbidas.

Los valores de los elementos pasivos utilizando el circuito equivalente planteado (figura 21) para la simulación de los espectros de impedancia 85 °C se observan en la tabla 10. La R_{tc} disminuye conforme transcurren las horas de inmersión en la solución corrosiva de 95 a 12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ como consecuencia de la disolución de la ferrita de forma más acelerada. Los valores de R_{p1} asociados a la presencia de un posible precipitado o formación de producto de corrosión va aumentando de 145 a 61 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ mientras que el valor de η_p asociado a la capacitancia se incrementa de 0.82 a 0.87 debido al aumento de las propiedades y actividad en la interfase y la presencia los productos de corrosión, todo influenciado por el aumento de la temperatura. El valor de la inductancia se va incrementando de 12 a 58 H debido a que la adsorción de las especies intermedias aumenta a medida que transcurre el tiempo de inmersión. El incremento de la rapidez de corrosión con la temperatura es debido a la presencia de Fe₃C, se aceleran las reacciones catódicas y a la hay más acumulación en la superficie

de la especie intermedia acelerando el proceso de disolución y la desaparición del loop inductivo.

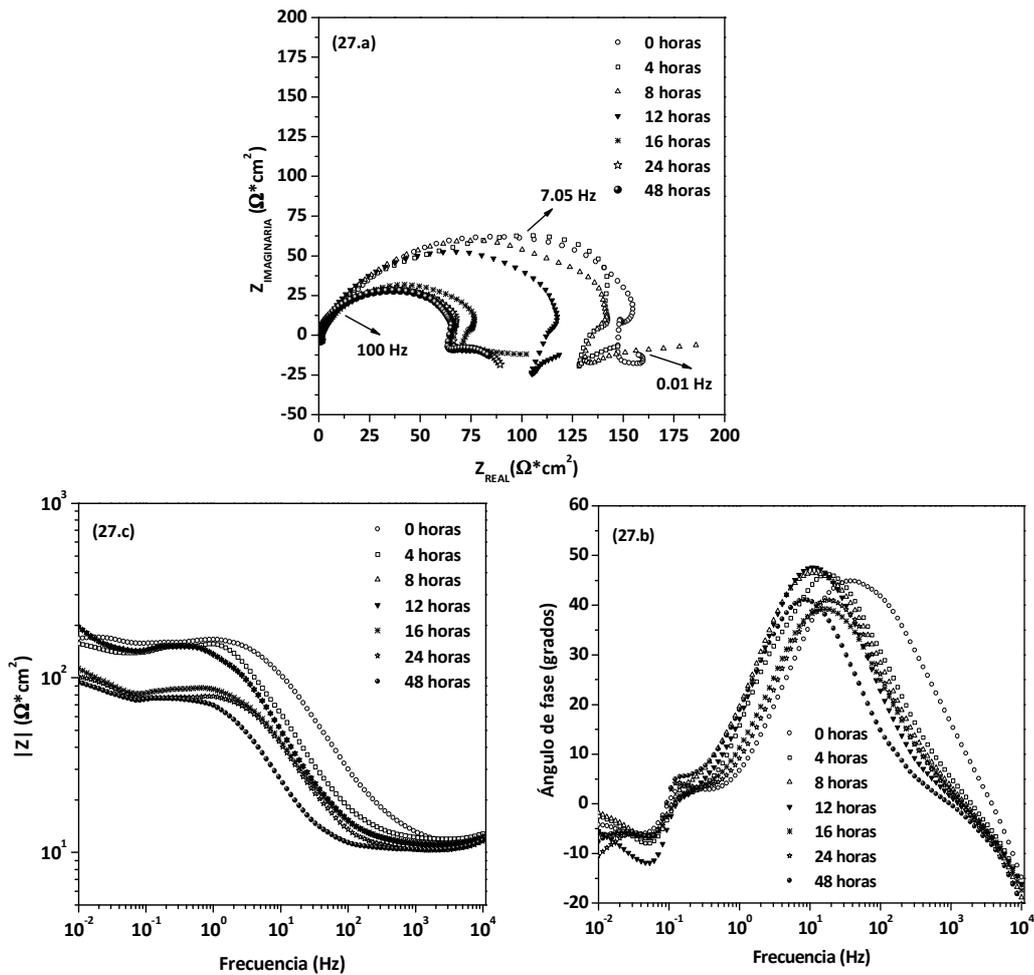


Figura 27 (a,b y c). Resultados obtenidos por la técnica de EIS para el acero API 5L X52, $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ y diferentes tiempos de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}} = 1\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.43\text{ bar}$)

Tabla 10. Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia de la figura 27, T=85°C					
Tiempo (horas)	R_{p1}	n_p	n_{dl}	R_{tc}	L
0	145	0.82	0.003	95	12
4	79	0.84	0.04	87	20
8	72	0.84	0.15	24	30
12	85	0.87	0.30	48	35
16	45	0.87	0.06	45	30
24	61	0.87	0.07	15	38
48	61	0.87	0.09	12	58

Los datos obtenidos a través del circuito equivalente modelado muestran una aceptable aproximación con los datos experimentales a 85 °C (figura 28):

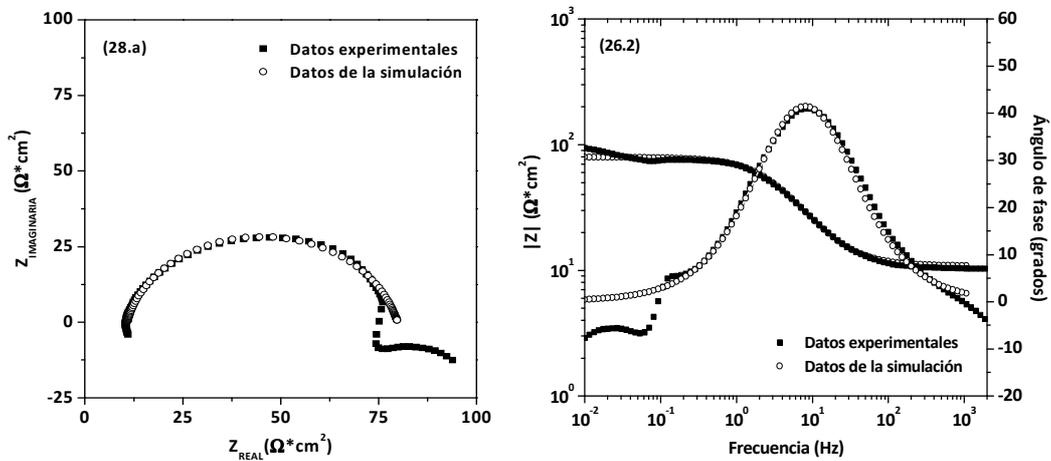


Figura 28 (a y b). Diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. Comparación de la simulación de los datos experimentales obtenidos a 48 horas de inmersión con datos simulados a través del circuito equivalente propuesto, T= 85°C

La comparación de los resultados de EIS en donde se observa claramente la influencia de la temperatura a tiempos de inmersión 0 y 48 horas se observa en la figura 29 (a y b):

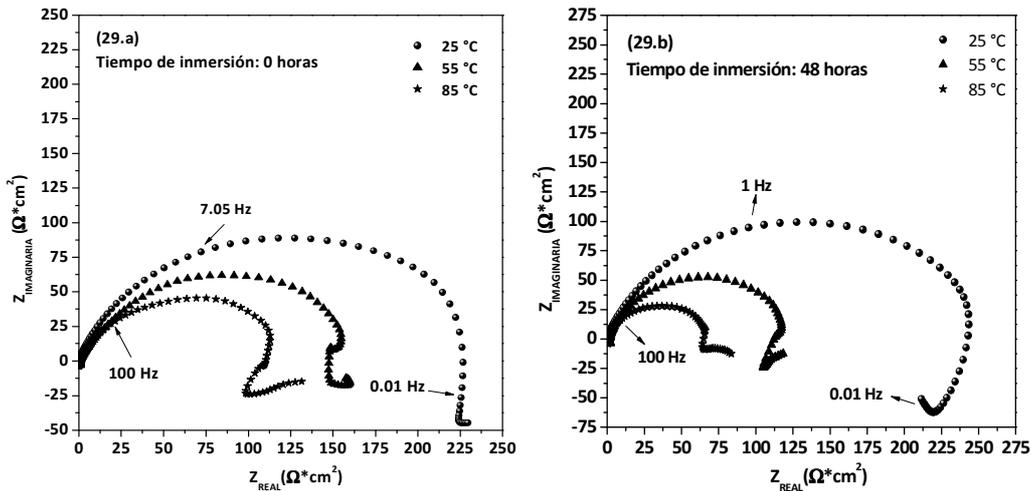


Figura 29 (a y b). Comparación de las respuestas obtenidas por EIS a tiempos de inmersión 0 y 48 horas en donde se observa claramente cómo influye la temperatura en el proceso electroquímico en presencia del CO_2

4.4 GRAVIMETRÍA

La aplicación de la técnica de gravimetría provee importante información acerca del fenómeno de la corrosión permitiendo la acertada selección de aceros para determinados ambientes. Los datos obtenidos a través de la técnica permiten conocer la integridad estructural del material previsto para después un número de años de servicio. La técnica fue aplicada en placas de acero API 5L X52 en el medio corrosivo bajo condiciones de saturación con CO_2 a las diferentes temperaturas de estudio. La rapidez de la corrosión promedio fue determinada por pérdida de peso y se observa en la figura 30.

A medida que se incrementa el parámetro de la temperatura son mayores los valores de la rapidez de la corrosión debido a que la cinética y el proceso de transporte son acelerados al incrementarse el parámetro. Para todos los casos, el valor de rapidez de

la corrosión obtenidos durante las primeras 4 horas de inmersión es mayor que el resto porque proceso es muy activo a nivel de la interfase después del contacto primario del metal con la solución electrolítica. Posteriormente los valores se estabilizan para nuevamente empezar a incrementarse ligeramente. Después de las pruebas, la superficie de los especímenes se observa recubierta con una visible, insoluble y aparentemente uniforme capa negra la cual sólo pudo ser removida con ayuda de un cepillo con cerdas de nylon (figuras 31). La figura 32 muestra con una micrografía óptica con magnificación de 200X de la probeta después de 48 horas de inmersión a 55 °C.

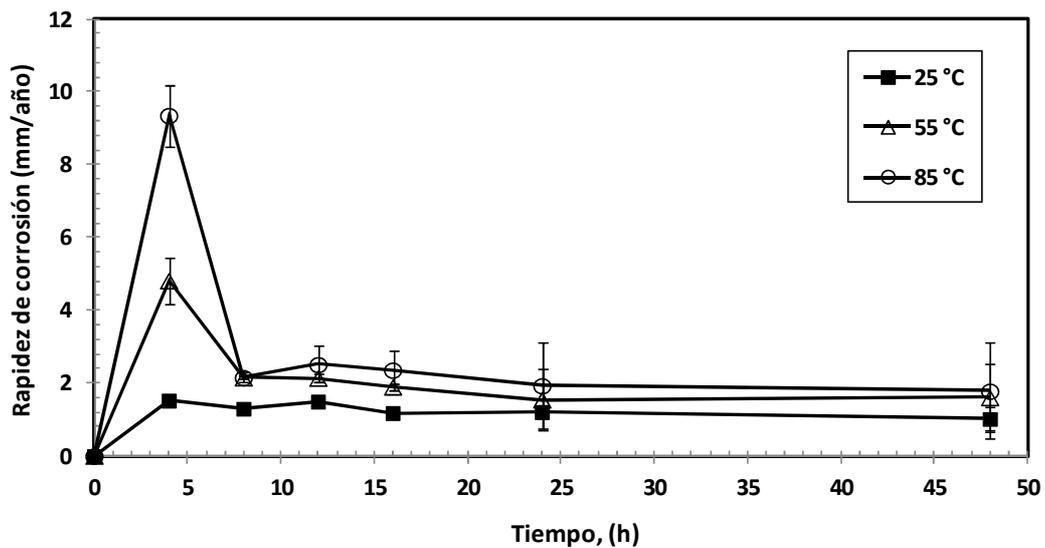


Figura 30. Mediciones de la rapidez de la corrosión del metal API 5L X52 en función de la temperatura, diferentes horas de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{Total}=1$ bar)

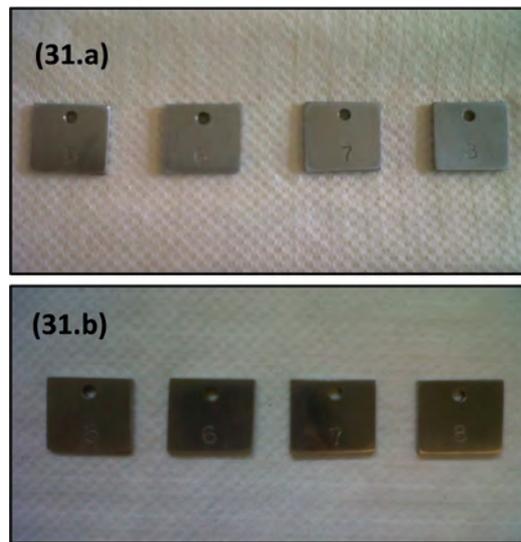


Figura 31. (a) Especímenes utilizados en pruebas de gravimetría antes del proceso de inmersión.
 (b) Especímenes secos después 48 horas de inmersión, T=55 °C

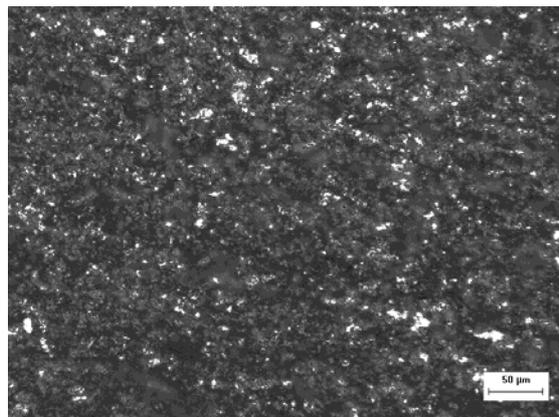


Figura 32. Micrografía óptica del acero API 5LX52 con una magnificación de 200X en donde se observa el producto de corrosión en la superficie metálica, T=55 °C

El efecto de la temperatura en la rapidez de corrosión comparando los resultados obtenidos por gravimetría y por resistencia a la polarización es mostrada en las figuras 33, 34 y 35. Se determinó el valor promedio de rapidez de la corrosión de las mediciones experimentales realizadas mientras que las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos en las pruebas experimentales. En primer lugar puede observarse que no hay una buena coincidencia entre los resultados obtenidos

por gravimetría y Rp aunque si la tendencia de comportamiento. Las pruebas por pérdida de peso fueron obtenidas de forma independiente cada una después de las horas de inmersión correspondientes mientras que las pruebas electroquímicas se realizaron de forma continua después de la inmersión inicial hasta llegar a las 48 horas. Los valores promedio de la rapidez de corrosión se incrementan con el aumento de temperatura y a la vez en términos generales la rapidez de corrosión es mayor a medida que pasan el tiempo de inmersión.

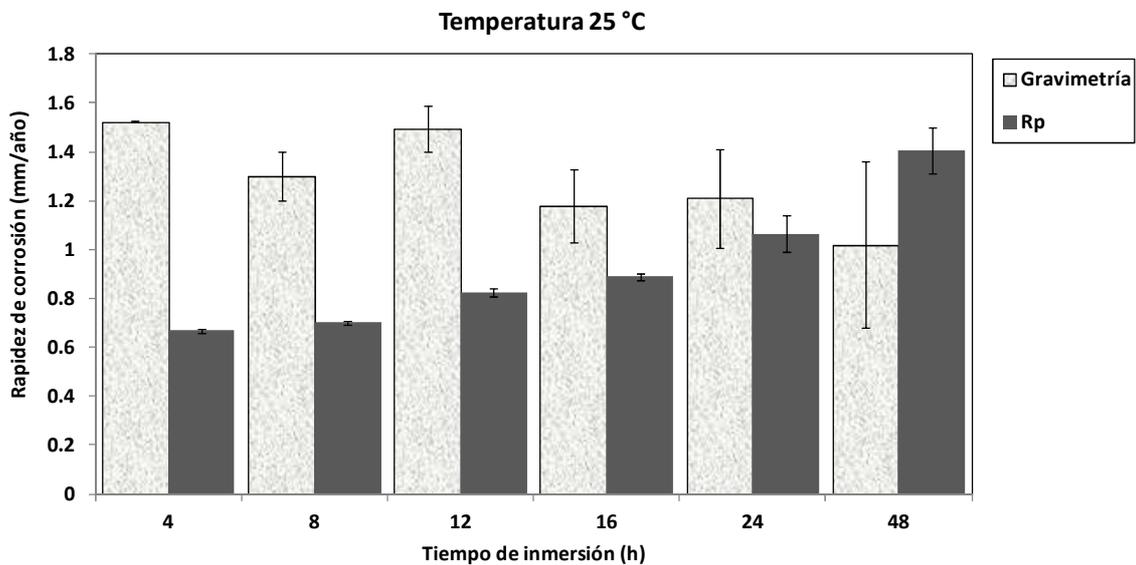


Figura 33. Rapidez de corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO₂, 25 °C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂}=0.97 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente

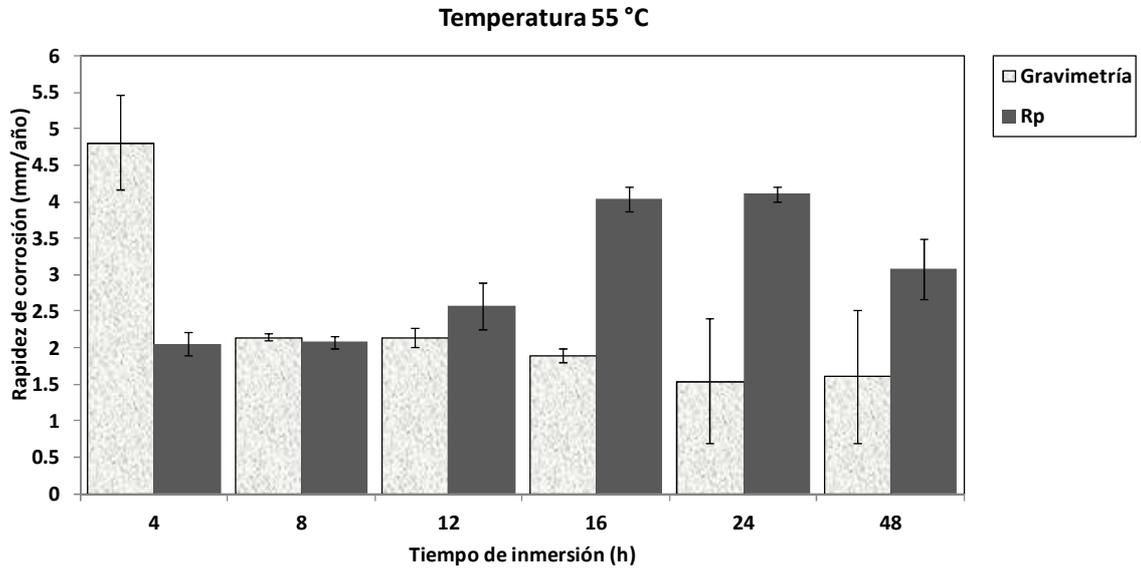


Figura 34. Rapidez de corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO₂, T= 55 °C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂}=0.87 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente

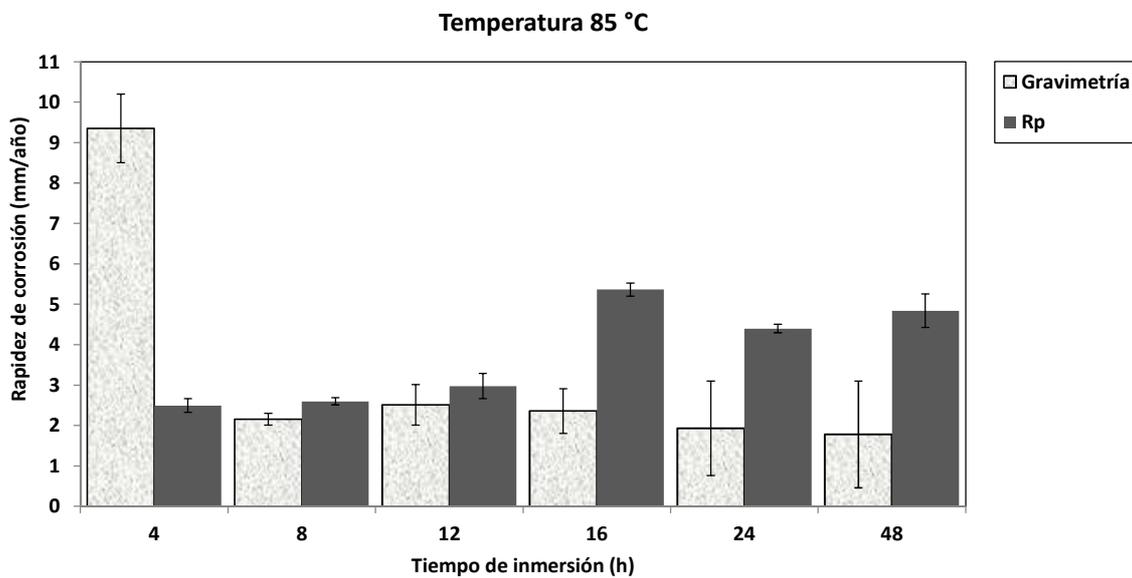


Figura 35. Rapidez de corrosión de acero API 5L X52 en solución saturada con CO₂, T= 85 °C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂}=0.43 bar). Las barras de error representan los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La caracterización de la superficie fue realizada con la finalidad de estudiar la morfología del ataque corrosivo y los productos de corrosión acumulados ó formados en la superficie metálica.

Se había discutido anteriormente que las diferentes fases presentes en la microestructura del metal API 5L X52 provee zonas específicas en las cuales se llevan a cabo las reacciones anódica y catódicas [83,86-87]. El carburo de hierro ó cementita, Fe_3C , es parte original del acero y su presencia es consecuencia de la disolución preferencial de la fase ferrítica [4,79-80,84]. Termodinámicamente también es posible la formación de productos de corrosión provenientes del hierro como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos. Después del proceso de corrosión sufrido por el metal en la solución de NaCl saturada con CO_2 , el Fe_3C constituye la porción de metal que se mantiene intacta durante el proceso corrosivo por ser una zona de baja sobretensión de hidrógeno en donde se llevan a cabo las reacciones catódicas, mientras la fase ferrítica es la porción del metal que se disuelve, proceso a partir del cual se originan productos de corrosión.

4.5.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL: T=25°C

La figura 36 es una micrografía obtenida por SEM de la superficie del acero API 5L X52, a 25 °C después de 48 horas de inmersión en la solución corrosiva y su respectivo análisis químico general obtenido por EDS [73]. El aspecto de la superficie es de color oscuro. Los elementos detectados por el análisis químico fueron Fe, C y O. Se considera que de acuerdo con la composición química es probable la presencia de Fe_3C , algún óxido ó mezcla de ambos.

En la figura 34 se observa la morfología del ataque superficial sufrido por el metal bajo estas condiciones. La corrosión es generalizada sobre la superficie. El metal dañado

fue tratado metalográficamente revelando la microestructura. En la figura 33.3 se observa que el ataque preferencial es en los límites de grano y en la matriz ferrítica.

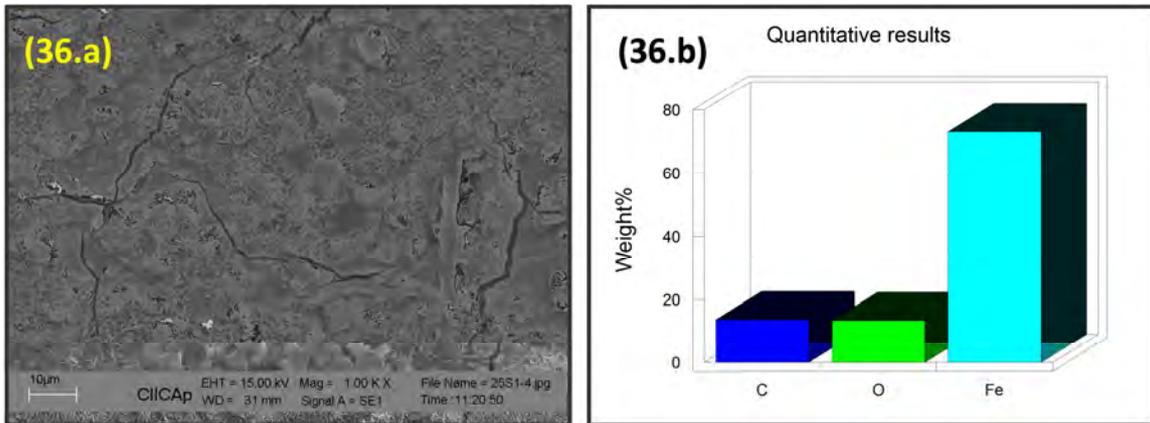


Figura 36 (a y b). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=25°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO₂, magnificación 1000X, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂}= 0.97 bar)

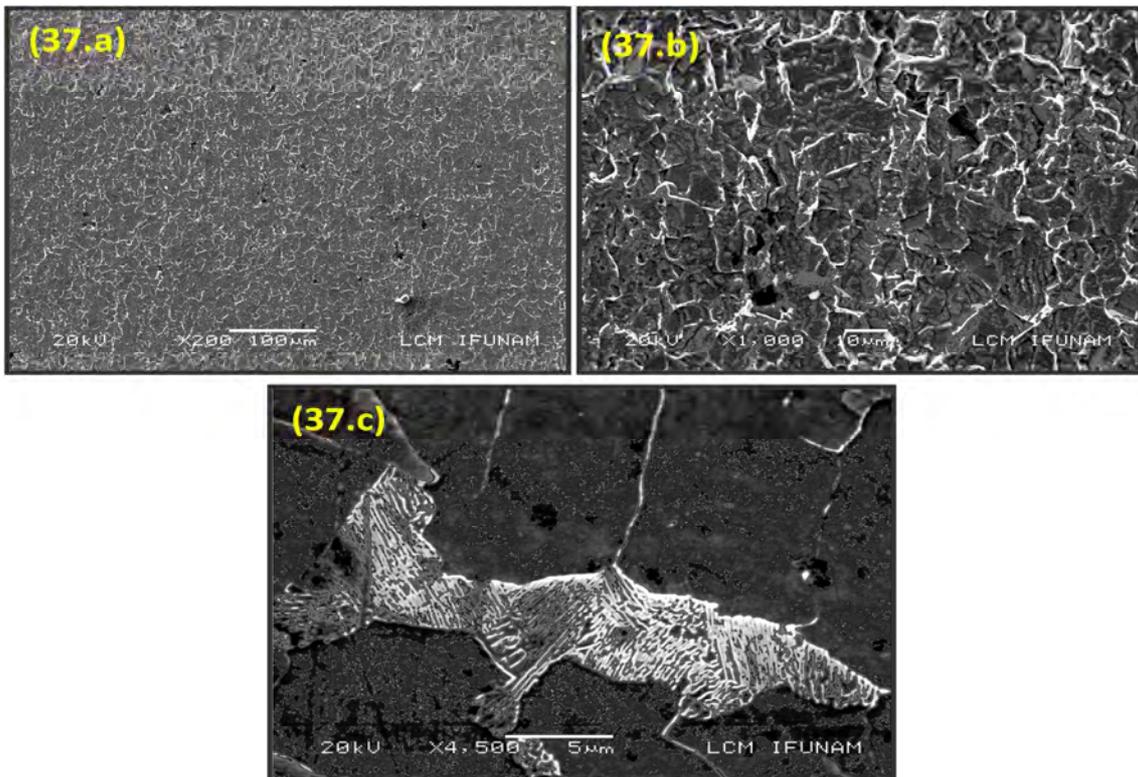


Figura 37 (a,b y c). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo con diferentes magnificaciones, T=25°C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂}= 0.97 bar)

En la figura 38 corresponde a una imagen topográfica en tres dimensiones obtenida por AFM en modo de “contacto” de la superficie del acero a estas condiciones. El área barrida por la punta del equipo fue de $25 \mu\text{m}^2$. Topográficamente la superficie parece dividida entre montañas y valles y el valor de la rugosidad es de $0.25 \mu\text{m}$. La diferencia entre el punto más alto y más bajo de la muestra es de $1.74 \mu\text{m}$. La diferencia de altura superficial se debe a las zonas que han sido consumidas como consecuencia del proceso corrosivo [49-50,85-88].

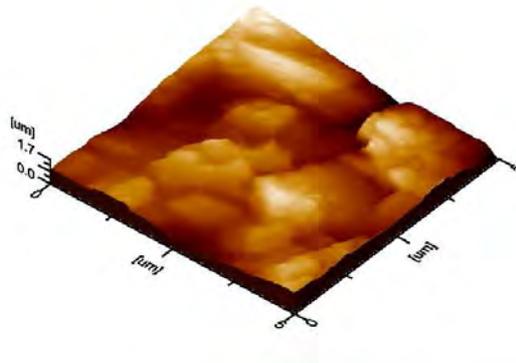


Figura 38. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, $T=25^\circ\text{C}$, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad $0.25 \mu\text{m}$ (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.97 \text{ bar}$)

4.5.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL: $T=55^\circ\text{C}$

La figura 39 es una micrografía obtenida por SEM de la superficie del acero API 5L X52 a 55°C y después de 48 horas de inmersión en la solución corrosiva, así como el respectivo análisis químico general obtenido por EDS [73]. La morfología de la capa superficial de la probeta es más compacta y generalizada. El aspecto de la superficie es de color oscuro, pueden distinguirse estructuras diferentes a las típicas relacionadas sólo con la presencia de Fe_3C . El análisis químico detectó la presencia de los elementos Fe, O, Au, así como trazas de algunos elementos aleantes.

En la figura 40 se observa que la morfología del ataque superficial sufrido por el metal a estas condiciones es más severo en los límites de grano y matriz ferrítica. También

pueden observarse algunas inclusiones provenientes de la fabricación original del metal de estudio.

En la figura 41 corresponde a una imagen topográfica en tres dimensiones obtenida por AFM esta vez de la superficie del acero después de la exposición en el medio corrosivo a una temperatura de 55 °C y 48 horas de inmersión. El área barrida por la punta del equipo fue de 25 μm^2 . El deterioro del material por proceso corrosivo es mayor y el valor de la rugosidad es de 0.31 μm . La diferencia entre el punto más alto y más bajo de la muestra es de 0.81 μm [49-50,85-88].

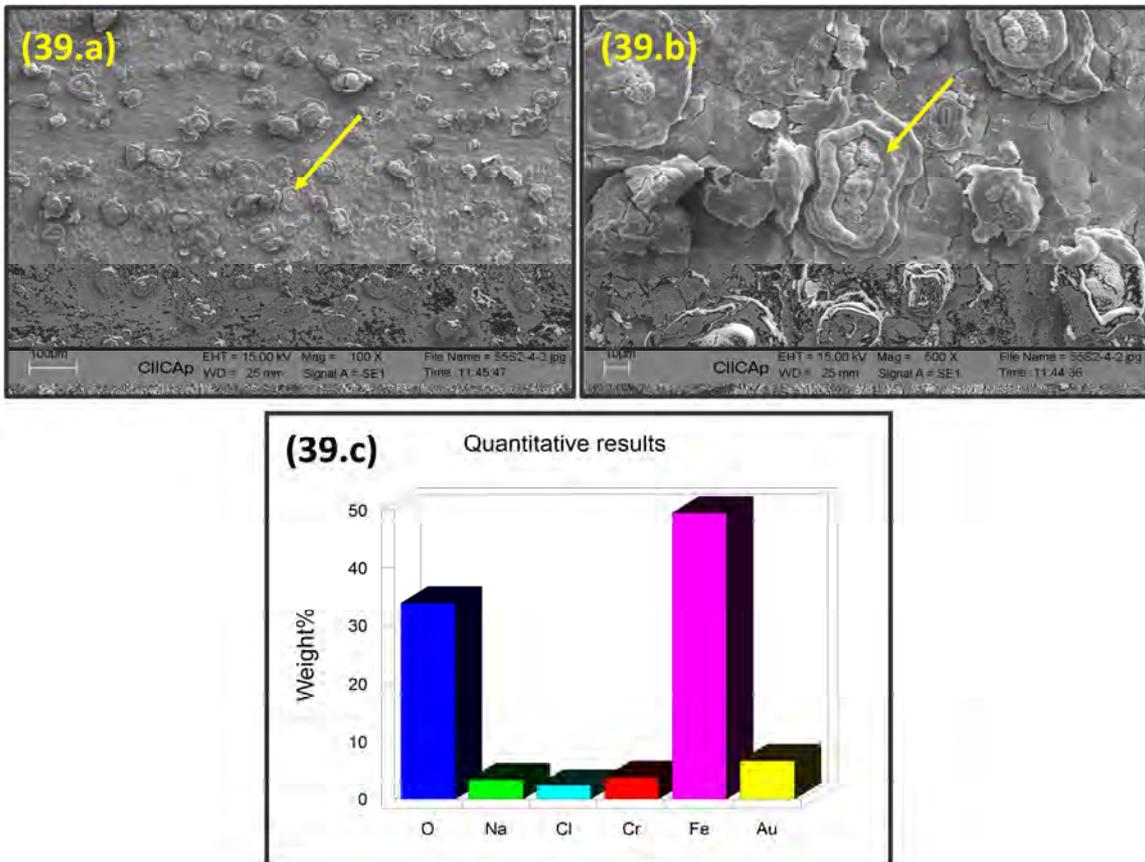


Figura 39 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=55°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO₂, magnificaciones 500X y 1000X, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂} = 0.87 bar)

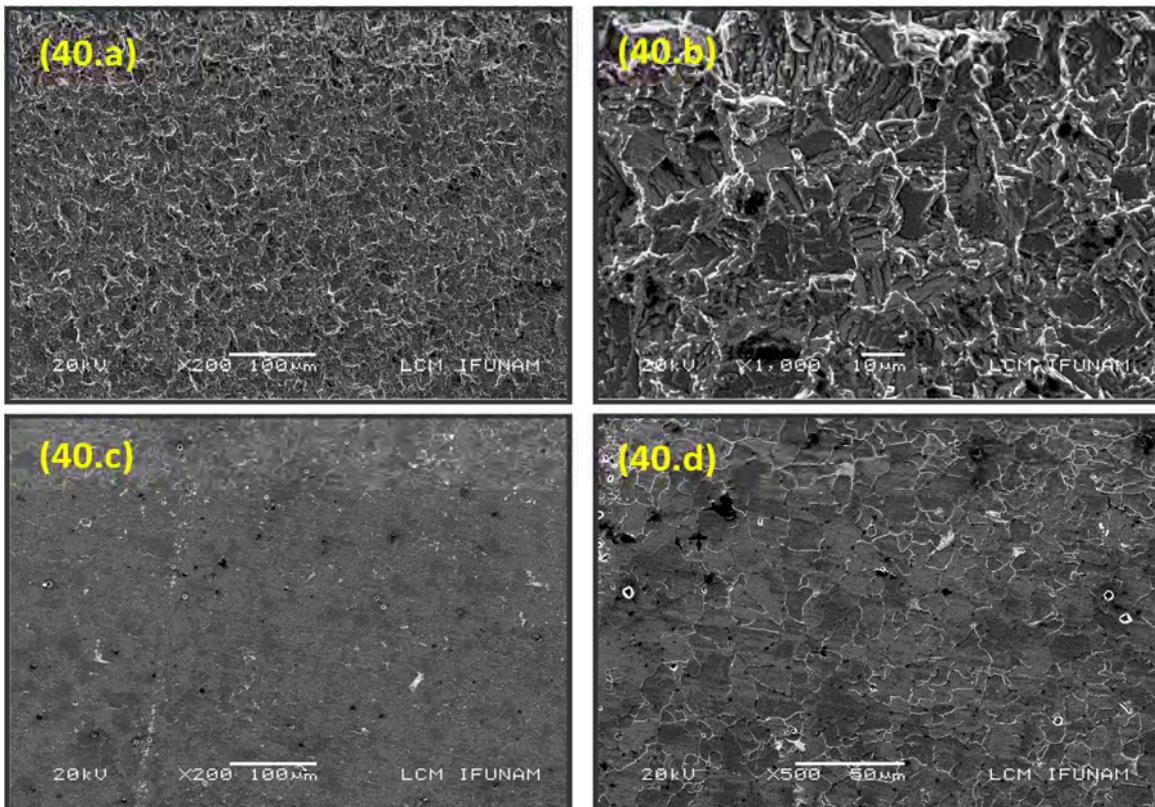


Figura 40 (a,b,c y d). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo con diferentes magnificaciones, $T=55^{\circ}\text{C}$ (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1$ bar, $p_{\text{CO}_2}=0.97$ bar)

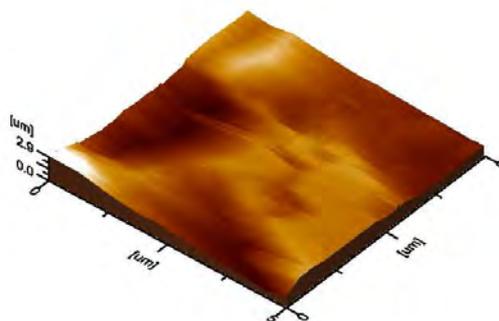


Figura 41. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, $T=55^{\circ}\text{C}$, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad $0.31\mu\text{m}$ (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1$ bar, $p_{\text{CO}_2}=0.87$ bar)

4.5.3 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL: T=85°C

La caracterización realizada en probetas de acero API 5L X52 sometidas al proceso de corrosión por CO₂ durante 48 horas y a la temperatura de 85°C se observa en la micrografía SEM y análisis químico por EDS mostrados la figura 42 [73]. Se observa una densa capa adherida en la superficie metálica de color negro y de matices grisáceos, la cual está distribuida compactadamente sobre toda la probeta, cuya apariencia corresponde a la probable formación de Fe₃C mezclado con algún tipo de óxido debido a que pueden distinguirse estructuras diferentes. La probable presencia de estos productos es consecuencia de la disolución preferencia de la fase ferrítica frente a la presencia de la cementita microestructural incrementado por el aumento de la temperatura. Los elementos detectados por el análisis químico fueron Fe, O y C, considerando que de acuerdo a la composición química es probable la presencia de Fe₃C y óxidos.

En las micrografías SEM de las figura 43 con diferentes magnificaciones, se observa que la morfología del ataque y destrucción del material a estas condiciones es realmente severo y agresivo en comparación con los resultados obtenidos a las otras temperaturas de estudio. La disolución preferencial de la matriz ferrítica y los límites de grano es más evidente (figuras 43.c y 43.d).

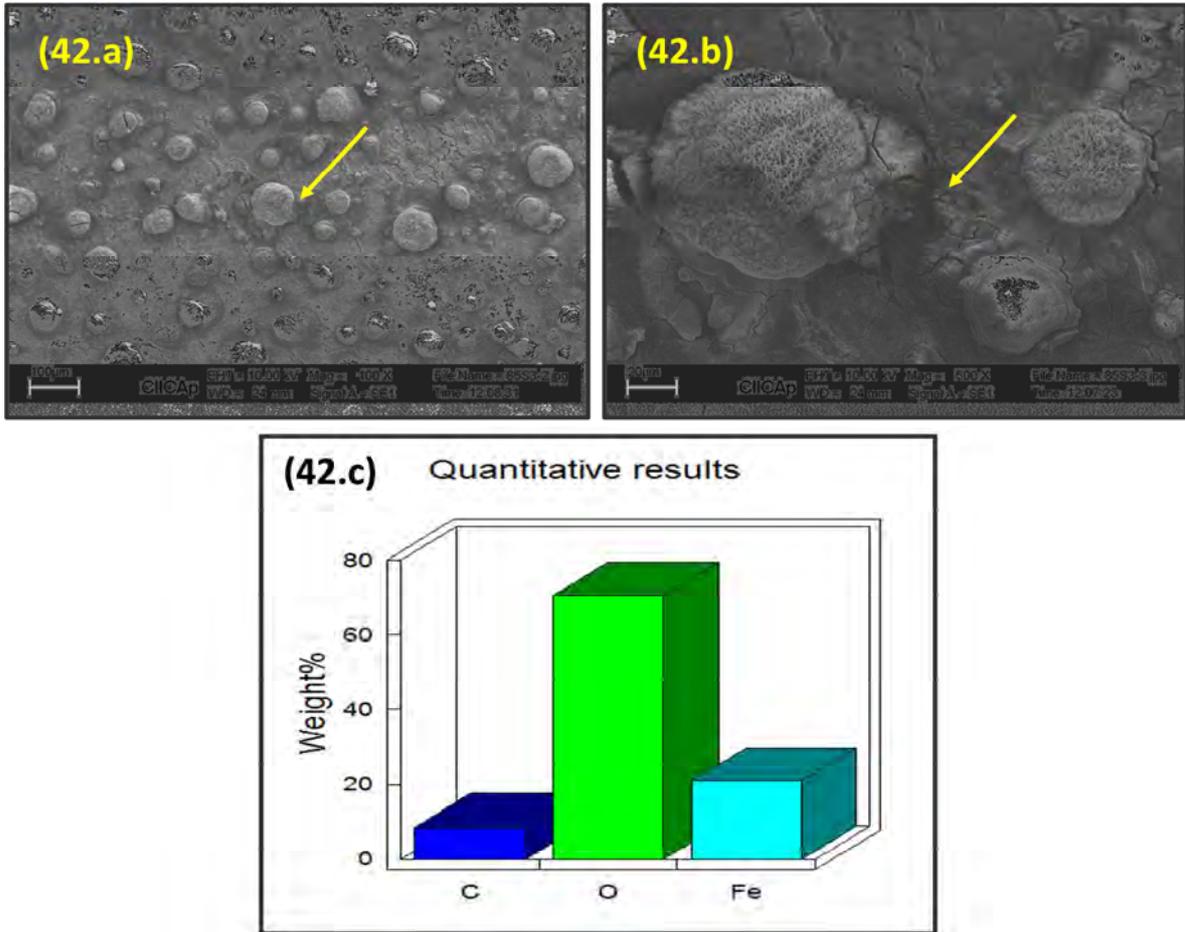


Figura 42 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis EDS del acero API 5L X52, T=85°C, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl saturada con CO₂, magnificaciones 500X y 1000X, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂} = 0.43 bar)

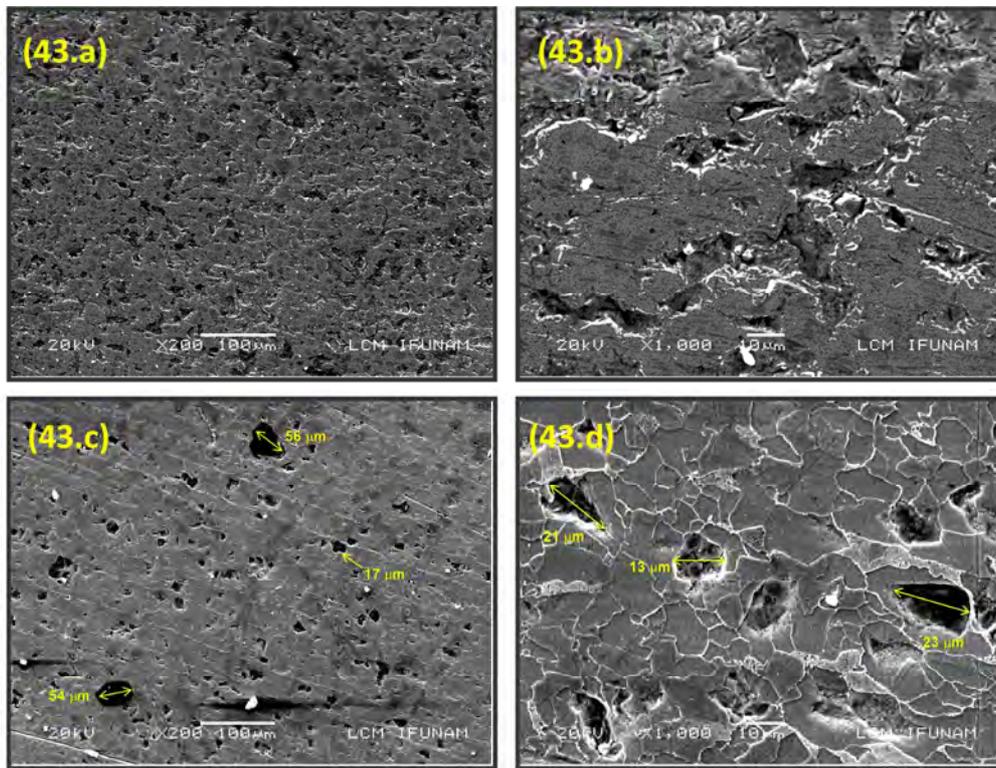


Figura 43 (a, b y c). Micrografías SEM en donde se observa la morfología del ataque corrosivo a diferentes ampliaciones, $T=85^{\circ}\text{C}$, 48 horas de inmersión (3% p/v NaCl, $P_{\text{Total}}=1$ bar, $p_{\text{CO}_2}=0.43$ bar)

En la figura 44 corresponde a una imagen topográfica en tres dimensiones obtenida por AFM del acero después de la exposición en el medio corrosivo a una temperatura de 85°C y 48 horas de inmersión. El área barrida por la punta de contacto del equipo fue de $25 \mu\text{m}^2$. La imagen evidencia el deterioro más intensificado del metal por el aumento de la temperatura mientras que el valor de la rugosidad aumenta hasta $0.36 \mu\text{m}$. La diferencia entre el punto mas alto y mas bajo de la muestra es de $0.83 \mu\text{m}$. El ataque corrosivo más severo ocasiona un aumento en el valor de la rugosidad superficial [49-50,85-88].

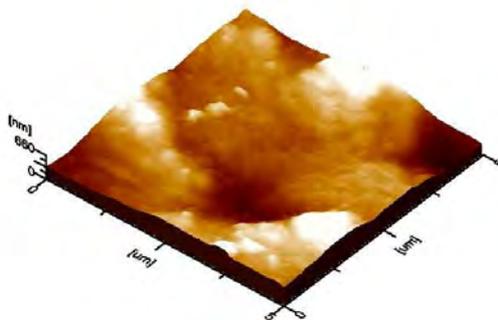


Figura 44. Imagen topográfica de AFM en tres dimensiones de la superficie del acero API 5L X52, T=85°C, después del proceso corrosivo, 48 horas de inmersión, rugosidad 0.36μm (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂} = 0.43 bar)

4.5.4 CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La vida útil de un acero sometido a determinado ambiente corrosivo puede ser determinada en función de la velocidad de corrosión. Sin embargo, la identificación de los productos de corrosión es importante para conocer como ocurre dicho proceso y saber si los mismos también cumplen una función protectora del acero aumentando su resistencia a la corrosión.

Los compuestos provenientes del acero que dan origen a los productos de corrosión tienen diferentes estequiometrías. Cuando un acero está inmerso totalmente en una solución pueden formarse entre otros, varios óxidos u oxihidróxidos como la hematita, la magnetita, la goetita, la lepidocrocita ó la akaganeita como consecuencia del proceso corrosivo sufrido por el material [89-90]. En sistemas en donde el CO₂ es el factor corrosivo se espera la presencia de la cementita como constituyente no disuelto acumulado en la superficie y la presencia de óxidos provenientes del hierro. Las condiciones de formación y características de los mismos dependen de la composición de la solución, los valores de pH y temperatura. Ilustrativamente, la figura 45 muestra la representación del proceso que ocurre en la interfase metal-electrolito

para el sistema Fe-NaCl-H₂O-CO₂. La disolución del metal ocurre rápidamente, se llevan a cabo las reacciones electroquímicas básicas y el transporte de reactantes hacia las zonas catódicas da origen a la formación de productos de corrosión solubles que no protegen verdaderamente a las zonas anódicas en el medio ácido, especialmente en la forma de hidróxidos de hierro. Estos se disuelven en contacto con el líquido y pueden volver a formarse a la misma velocidad. Al primer contacto es difícil que se formen productos de corrosión pero después de un tiempo comienza la disolución preferencial de las zonas ferríticas y el Fe₃C permanece incólume en el esqueleto de cementita microestructural. A medida que se disuelve preferencialmente la matriz ferrítica se origina la formación de óxidos. El carbonato de hierro o siderita, FeCO₃, es un producto de corrosión protector muy importante formado en un ambiente con dióxido de carbono, pero en este caso en particular no fue obtenido debido a las condiciones del pH menores a 6.6 y a la baja concentración de ión ferroso en la solución [91].

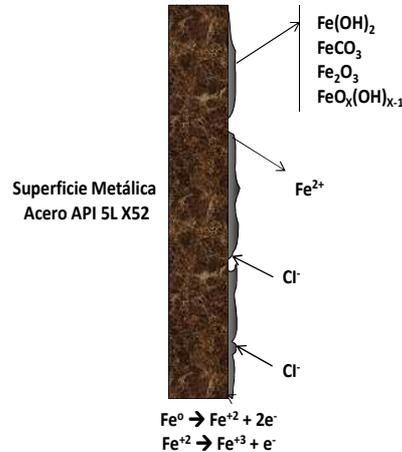


Figura 45. Representación del proceso electroquímico que ocurre en la interfase metal-electrolito del sistema Fe-H₂O-NaCl-CO₂

Se realizó la caracterización los productos de corrosión obtenidos después barridos potenciodinámicos a las diferentes temperaturas de estudio. Las técnicas empleadas para la identificación y caracterización de los productos de corrosión fueron SEM, EDS, TMS y TEM.

4.5.4.1 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=25 °C

La figura 46 corresponden a micrografías de la superficie metálica obtenidas por SEM a 25 °C después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, con magnificaciones de 200X y 1000X respectivamente. Se observa una capa de producto de corrosión oscuro y amorfo no muy abundante pero generalizada en la superficie metálica. El análisis químico por EDS detectó la presencia de 96.77% wt. de hierro y 0.26% wt. de oxígeno. La técnica no es concluyente para identificar cual es el compuesto o fase formada pero de acuerdo a la composición química obtenida se considera la formación de un óxido [73].

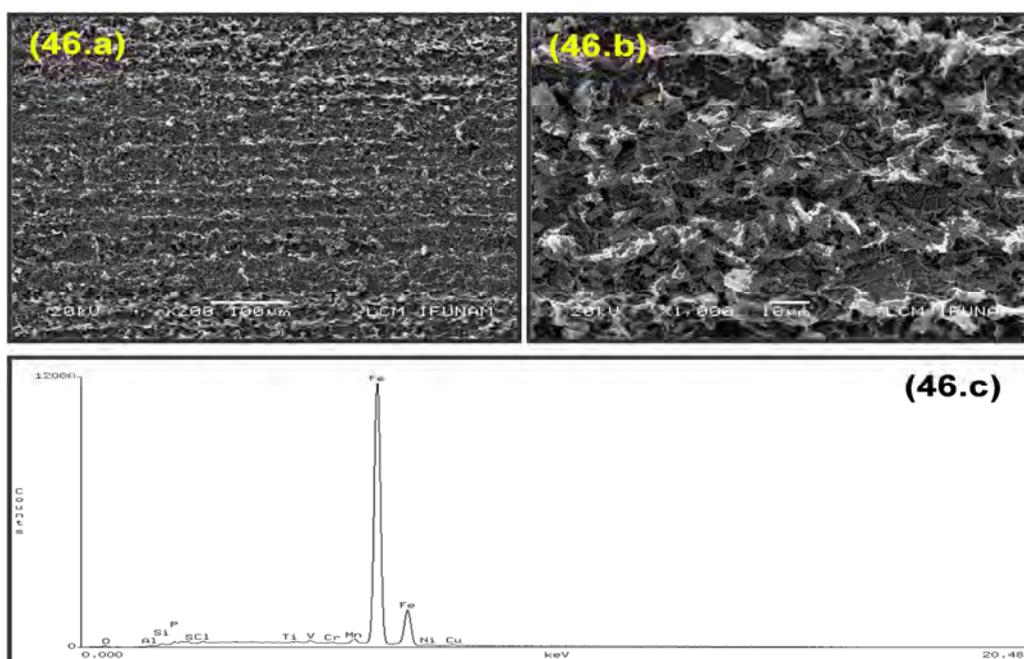


Figura 46 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5LX52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=25 °C (3% p/v NaCl 3%, $P_{Total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.97\text{ bar}$)

La muestra metálica bajo estas condiciones fue llevada directamente al análisis de TMS, pero lamentablemente la cantidad de producto de corrosión adherido en la superficie no fue suficiente para permitir su identificación.

4.5.4.2 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=55 °C

A las demás temperaturas de estudio, el caso fue diferente. A 55 °C el producto de corrosión formado fue más abundante, lo que permitió la aplicación de técnicas para su análisis e identificación.

La figura 47 corresponde a micrografías obtenidas por SEM de la superficie metálica a 55 °C, con magnificaciones de 200X y 1000X. Se observa una capa de producto de corrosión oscuro con dos morfologías diferentes sobre la superficie metálica. El análisis químico elemental obtenido por EDS detectó trazas de elementos aleantes, 96.85% wt. de hierro, 0.34% wt. de carbono y 0.11% wt. de oxígeno [73]. La composición química obtenida permite considerar la probable presencia de Fe₃C mezclado con óxidos.

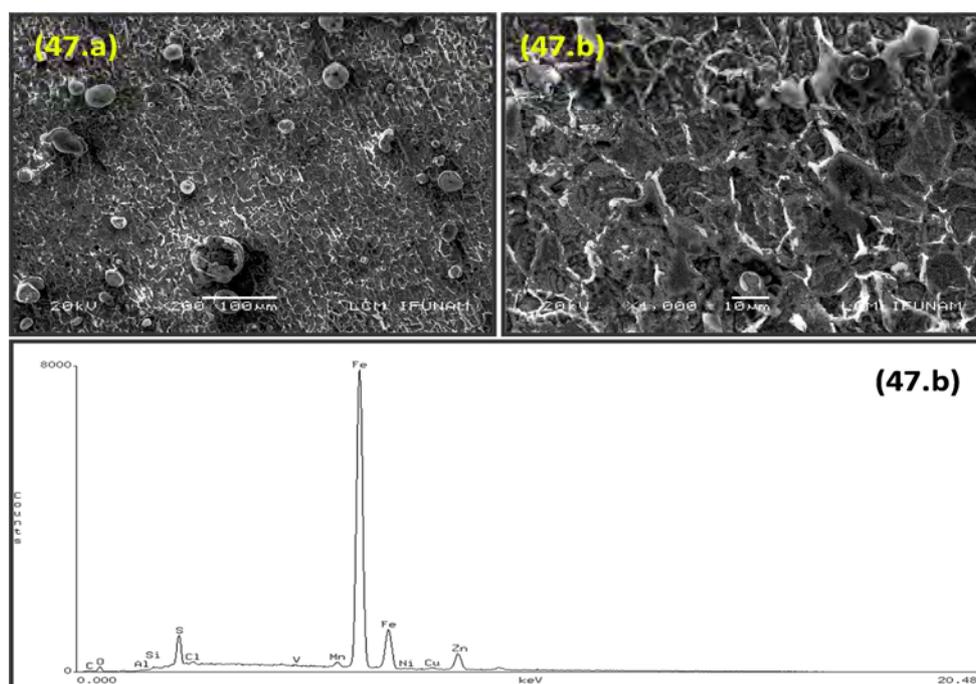


Figura 47 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5LX52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=55 °C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂} = 0.87 bar)

La muestra metálica y el producto de corrosión adherido bajo estas condiciones fue llevado directamente a análisis aplicando la técnica de TMS.

TMS es una técnica analítica no destructiva que puede ser empleada para la identificación y caracterización de nanofases de productos de corrosión provenientes del hierro formados estructuralmente en superficies de aceros expuestos a diferentes ambientes sin importar su grado de adherencia [74-75,92-94]. La figura 48 muestra el espectro obtenido por TMS (intensidad transmitida versus velocidad del efecto Doppler entre la fuente y el absorbedor), como resultado de la difusión del isótopo ^{57}Co en la red cristalina del producto de corrosión en estudio, el cual muestra el registro de la absorción resonante nuclear sin pérdida energética por retroceso en función de la energía del rayo γ emitido por el isótopo Mössbauer del producto de corrosión. El espectro Mössbauer fue ajustado mediante el programa NORMOS y deconvolucionado en sus subespectros. Se observa la presencia de un doblete característico de la fase $\beta/\gamma\text{-FeO(OH)}$. La fase β es un producto de corrosión conocido como “akaganeita” mientras que la fase γ corresponde al oxihidróxido de hierro llamado “lepidocrocita”. Desafortunadamente, a través de la técnica TMS no puede diferenciarse con exactitud ninguna de las dos fases debido a que los espectros de respuesta de ambas fases es exactamente el mismo [74-75,92]. Ante este caso se considera entonces que el espectro corresponde a una mezcla de ambas fases por lo cual es necesaria la aplicación de otra técnica adicional para la identificación final de las fases del producto de corrosión.

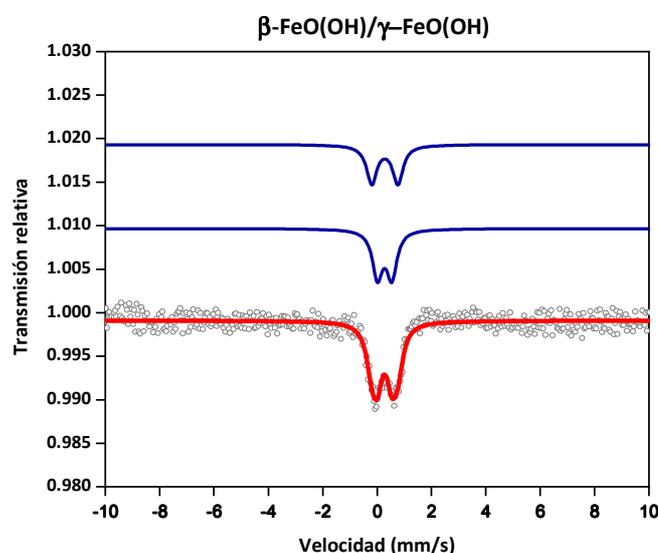


Figura 48. Espectro obtenido por TMS del producto de corrosión identificado como $\beta/\gamma\text{-FeO(OH)}$, $T=55\text{ °C}$ (3% p/v NaCl, $p_{\text{CO}_2}=0.87\text{ bar}$)

Con la finalidad de distinguir cuál de estas posibles fases está presente, se realizó un análisis adicional usando la técnica de TEM convencional para obtener datos de difracción electrónica. Los patrones de difracción obtenidos son únicos para cada estructura cristalina de un compuesto o elemento presente en fases sólidas y depende únicamente de la geometría ó simetría de la celda unitaria [95]. Pequeñas cantidades del producto de corrosión formado fueron utilizadas para obtener patrones de difracción que permitieron la caracterización cristalográfica de la capa formada en la superficie metálica, determinando las distancias interplanares de la fase estudiada.

La figura 49.a muestra el patrón de difracción de área (SADP) selecta de anillos, característico de un material policristalino. Se analizó con el programa “Process Diffraction Program Labar-2000” para obtener la distancia entre los planos cristalográficos del producto de corrosión y la indexación correspondiente [96-97]. El resultado corresponde a la fase $\gamma\text{-FeO(OH)}$ lepidocrocita [98], la cual se puede formar en la superficie de metales sumergidos cuando el valor del pH es superior a 5 [89]. La lepidocrocita es un compuesto del hierro formado por un 62.85% de hierro, 1.13% de

hidrógeno y 36.01% de oxígeno, elementos que constituyen un 89.86% de Fe_2O_3 y 10,14% de agua en su molécula [100]. Su estructura cristalográfica corresponde a una celda ortorrómbica y con una estructura de capas desordenadas que son mantenidas unidas por los átomos de hidrógeno [100]. A partir del patrón de difracción se generó una imagen de campo claro a través de un haz transmitido principal de electrones en uno de los puntos del patrón. La imagen de la figura 49.b fue obtenida a partir de la detección de los electrones directos con una magnificación de 16000X, en la misma se observa nanoestructuralmente el producto de corrosión identificado como lepidocrocita.

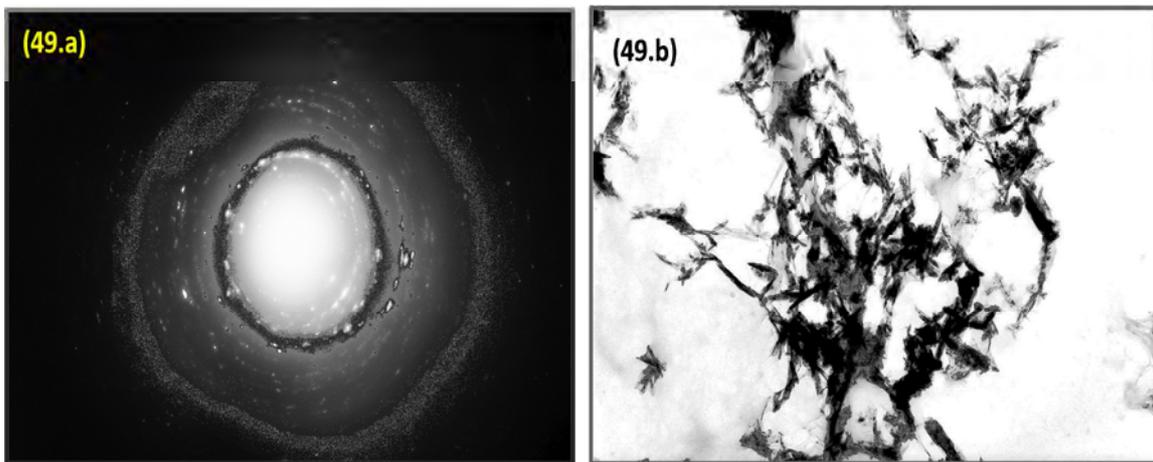


Figura 49 (a y b). Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) de cristales de lepidocrocita, $\gamma\text{-FeO(OH)}$, producto de corrosión encontrado en la superficie del acero API 5L X52 a $T=55\text{ }^\circ\text{C}$ e imagen de campo brillante a una magnificación de 16000X

Las reflexiones de Bragg (distancias interplanares d_{hkl}) y demás datos cristalográficos del compuesto obtenidos a partir de los planos de la red cristalina están disponibles en la tabla 11. Los parámetros de red son $a=3.87\text{ \AA}$, $b=12.51\text{ \AA}$ y $c=3.06\text{ \AA}$ según el archivo Powder Diffraction Files No. 74-1877.

Tabla 11: Datos cristalográficos obtenidos por TEM, fase lepidocrocita Y-FeO(OH), T= 55°C						
Fase	d(Å)	(hkl)	θ	Celda	Parámetros de red (Å)	PDF
Y- FeO(OH)	3.152	(0 4 0)	14.15	ortorrómbica	a=3.87 b=12.51 c=3.06	No. 74-1877
	2.362	(1 1 1)	19.03			
	2.125	(0 6 0)	21.25			
	1.845	(2 2 0)	24.68			
	1.645	(2 4 0)	27.92			
	1.454	(1 8 0)	31.99			
	1.384	(1 2 2)	33.82			
	1.314	(1 4 2)	35.89			
	1.200	(2 0 2)	39.93			
	1.151	(3 3 1)	42.01			
	1.088	(3 6 0)	45.07			
1.077	(0 8 2)	45.66				

4.5.4.3 Caracterización del producto de corrosión obtenido a T=85 °C

La figura 50 corresponde a micrografías obtenidas por SEM con una magnificación de 200X y 1000X respectivamente del producto de corrosión obtenido a 85 °C. Se observa una capa oscura muy compacta, abundante y amorfa sobre la superficie metálica. El análisis químico elemental obtenido por EDS revela trazas de elementos aleantes, 89.13% wt. de hierro, 1.34% wt. de carbono y 2.11% wt. de oxígeno [73].

El producto de corrosión fue analizado con la técnica de TMS. En la figura 48 se muestra el espectro Mössbauer obtenido (intensidad transmitida versus velocidad del efecto Doppler entre la fuente y el absorbedor), nuevamente ajustado mediante el programa NORMOS y deconvolucionado en sus subespectros [74-75,92]. Otra vez se observa la presencia de un doblete característico de la fase Y/ β -FeO(OH) y como en el caso anterior no pudo diferenciarse con exactitud ninguna de las dos fases al ser los espectros de respuesta de ambos idéntico [92,94].

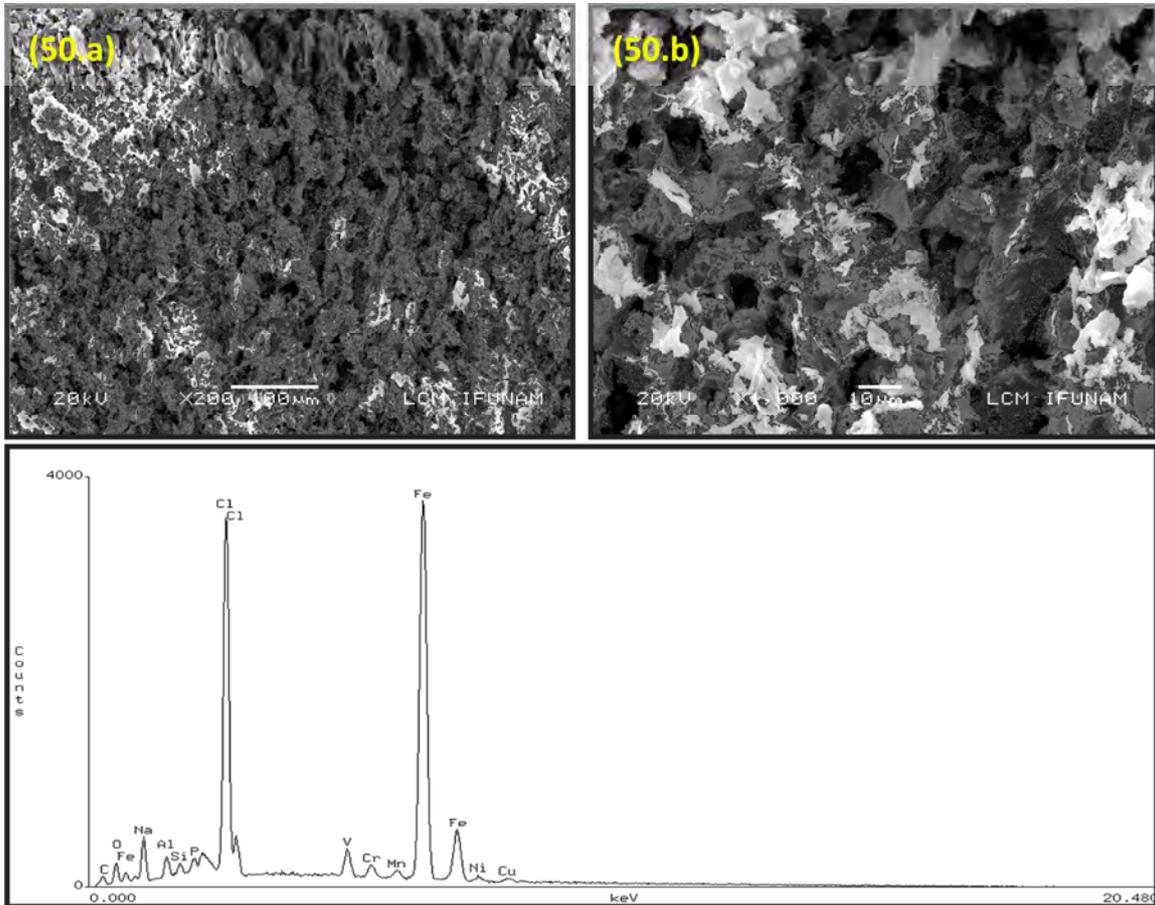


Figura 50 (a, b y c). Micrografía SEM y análisis químico elemental EDS de la superficie acero API 5LX52 después de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, T=85 °C (3% p/v NaCl, P_{Total}=1 bar, p_{CO₂} = 0.43 bar)

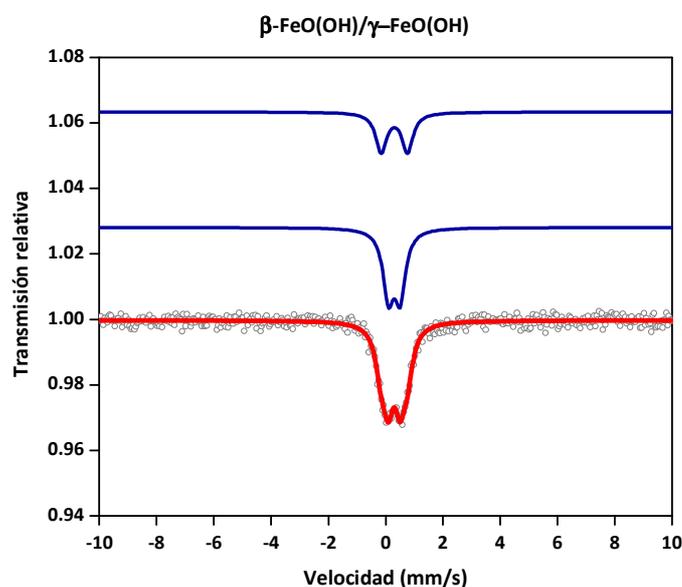


Figura 51. Espectro obtenido por TMS del producto de corrosión identificado como β/γ -FeO(OH), T=85 °C (3% p/v, NaCl, p_{CO_2} = 0.43 bar)

Fue aplicada la técnica TEM convencional para determinar la caracterización cristalográfica del producto de corrosión formado a la temperatura de 85°C [95-98]. El resultado proveyó información adicional muy importante ya que fueron obtenidos dos patrones de difracción de área selecta (SADP) diferentes .

La figura 52.a muestra el primer patrón de difracción de anillos. La distancia entre los planos cristalinos del producto de corrosión corresponde nuevamente a la fase γ -FeO(OH) lepidocrocita, estructura cristalina con celda ortorrómbica y parámetros de red iguales a $a=3.87 \text{ \AA}$, $b=12.51 \text{ \AA}$ y $c=3.06 \text{ \AA}$ según la ficha PDF No. 74-1877 de distancias interatómicas del compuesto (Powder Diffraction File).

El segundo patrón de difracción de área selecta obtenido puede observarse en la figura 52.b. Los datos cristalográficos coinciden con un segundo producto de corrosión, el oxihidróxido β -FeO(OH), conocido como akaganeita. Esta fase es un compuesto del hierro que es estable y puede formarse en superficies de aceros

sumergidos en presencia de iones Cl^- contenidos en la solución. Presenta una estructura básica octaédrica con ciertas cavidades en donde se alojan los iones Cl^- que están en la solución, dándole estabilidad a la estructura y generando sitios equivalentes de Fe^{3+} [100-101]. Los parámetros de red PDF No. 00-008-0093 son $a=10.27 \text{ \AA}$, $b=10.58 \text{ \AA}$ y $c=3.04 \text{ \AA}$.

A partir del anterior patrón de difracción se generó una imagen de campo claro a través de un haz transmitido principal de electrones en uno de los puntos del patrón. La imagen de la figura 52.c con una magnificación de 16000X a partir de la detección de los electrones directos. Puede observarse el producto de corrosión identificado como akaganeita a nivel nanométrico.

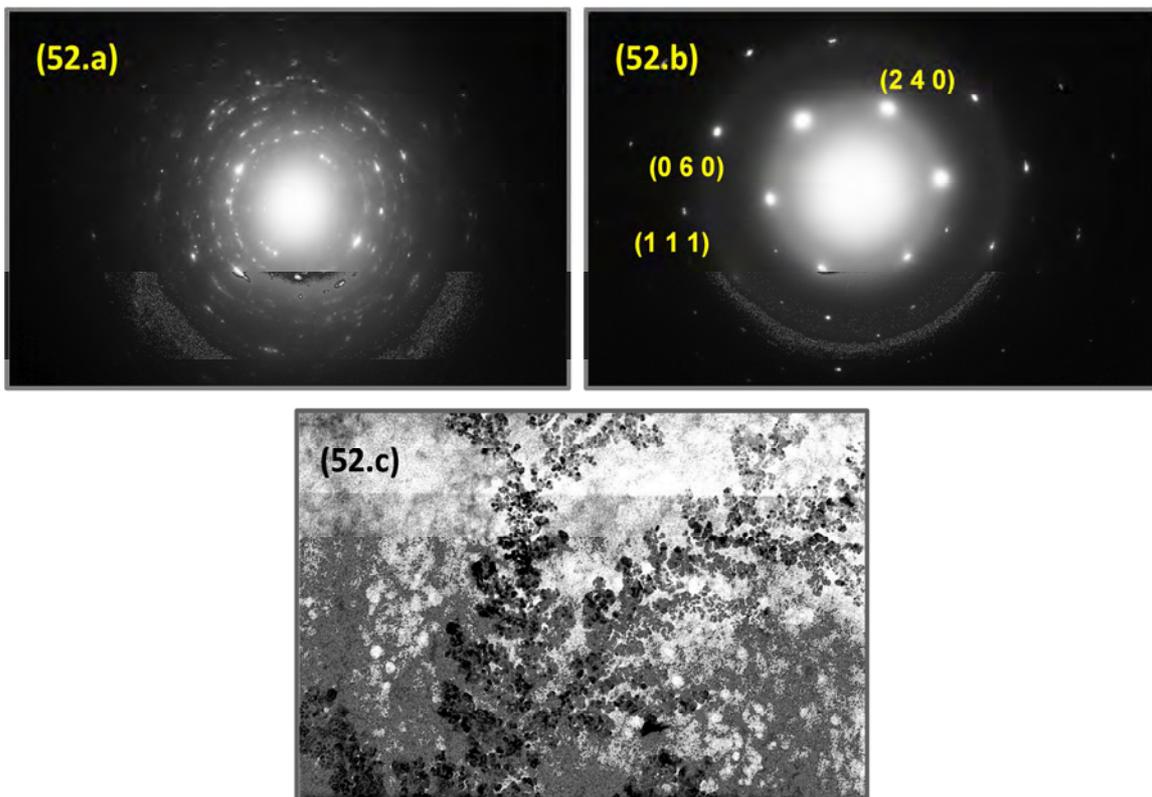
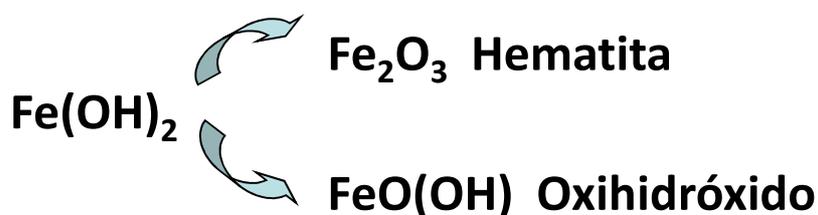


Figura 52 (a, b y c). Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) de cristales de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeO(OH)}$, y akaganeita $\beta\text{-FeO(OH)}$, mezcla de productos de corrosión identificada en la superficie del acero API 5L X52 a $T=85 \text{ }^\circ\text{C}$. (52.c) Imagen de campo brillante de la akaganeita a una magnificación de 16000X

Todos los datos cristalográficos de estos productos de corrosión identificados se muestran en tabla 12.

Tabla 12: Datos cristalográficos obtenidos por TEM, fase lepidocrocita γ -FeO(OH) y akaganeita β -FeO(OH), T= 85°C						
Fase	d(Å)	(hkl)	θ	Celda	Parámetros de red (Å)	PDF
β -FeO(OH)	1.938	(1 1 1)	23.42	ortorrómbica	a=10.26 b=10.58 c=3.04	No.00-008-0093
	1.633	(0 6 0)	28.50			
	1.223	(2 2 0)	39.04			
	1.061	(2 4 0)	46.55			
γ -FeO(OH)	3.196	(1 2 0)	14.15	ortorrómbica	a=3.87 b=12.51 c=3.06	No. 74-1877
	3.091	(0 4 0)	19.03			
	2.447	(1 4 0)	21.25			
	1.893	(0 5 1)	24.68			
	1.850	(2 2 0)	27.92			
	1.493	(0 2 2)	31.99			
	1.422	(2 6 0)	33.82			
	1.352	(2 5 1)	35.89			
	1.209	(1 9 1)	39.93			
	1.164	(1 6 2)	42.01			
	1.130	(3 3 1)	45.07			
	1.088	(3 6 0)	45.17			

La formación de γ -FeO(OH) en soluciones acuosas, se restringe a los casos de la oxidación del ión ferroso y a los intermediarios de Fe^{2+} - Fe^{3+} en soluciones neutras o levemente ácidas.



En soluciones no aeradas, la formación de la hematita, Fe_2O_3 es el producto de corrosión esperado y comienza con la disolución del ión ferroso, Fe^{2+} , favoreciendo la formación de complejos del tipo $\text{Fe}^{2+}_m(\text{OH})_n$. Para sistema como el estudiado se esperaba la precipitación y presencia de Fe_3C .

Se presume que ocurrió una oxidación del ión ferroso a férrico, Fe^{3+} , ocasionando la precipitación de las estructuras identificadas, siendo la solubilidad del ión férrico baja. El producto final obtenido para la identificación en los sistemas de prueba fue filtrado, secado y manipulado antes de los análisis de identificación respectivos, pero expuesto a atmósferas aeradas, por lo que se considera que una oxidación superficial e involuntaria de la muestra se pudo producir.

Existen 3 tipos de mecanismos que llevan a la formación de lepidocrocita ilustrados en la figura 53 [89-90]:

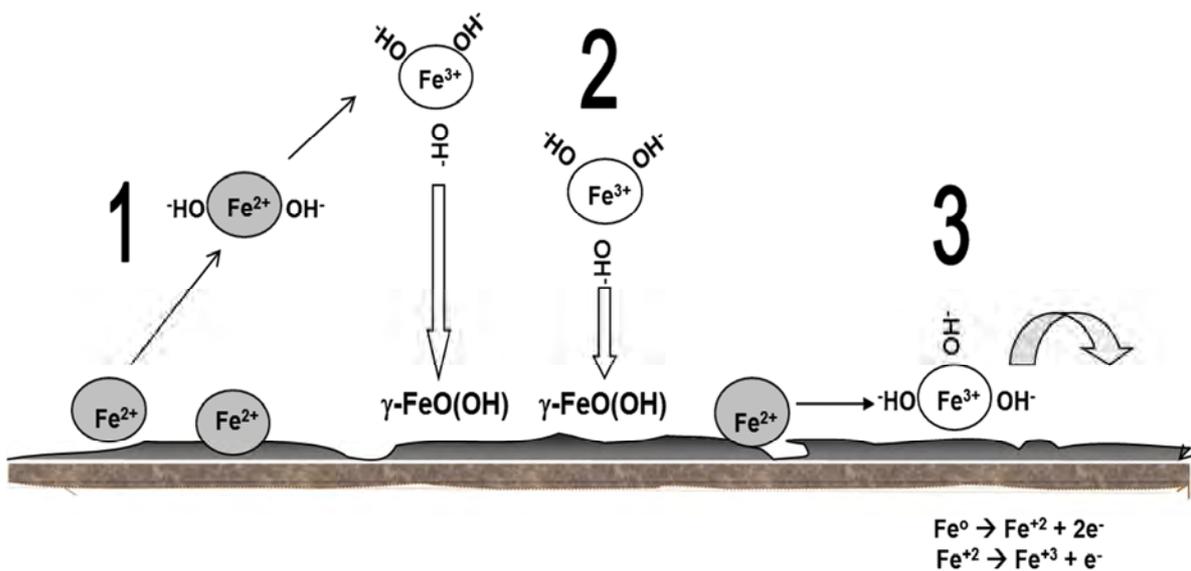


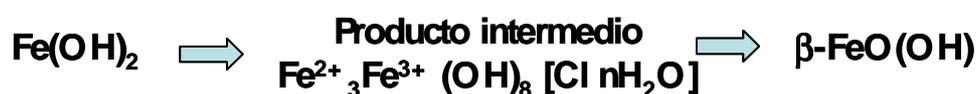
Figura 53. Representación de los mecanismos de formación de lepidocrocita

El mecanismo 1 muestra que la precipitación y formación de la lepidocrocita puede ser llevada a cabo en el seno de la solución en donde el ión ferroso, Fe^{2+} , pasa en una primera etapa a ión férrico, Fe^{3+} , logrando una mayor hidrólisis del medio para luego precipitar por un mecanismo de nucleación que originará la formación de cristales de lepidocrocita.

El mecanismo 2 consiste en un cluster de Fe^{3+} que contribuye al crecimiento del cristal. Esto es, una especie en estado coloidal se une al cristal ya formado.

El mecanismo 3 consiste en el crecimiento cristalino de la lepidocrocita mediante un mecanismo de orden superficial. Aquí existe una absorción de iones férricos y ferrosos que mediante la reducción de oxígeno disuelto se establece una estructura superficial. La estructura tiene como principal mecanismo la transferencia de electrones entre sitios catódicos y anódicos establecidos por el potencial mixto generado.

Por otro lado, se han reportado varias maneras de obtener akaganeita, $\beta\text{-FeO(OH)}$. Uno de los mecanismos propuestos de obtención considera que la formación de la akaganeita se lleva a cabo durante el proceso de corrosión del hierro y aceros sumergidos en soluciones acuosas que contienen cloruros dentro del rango de pH 4-6 a partir del hidróxido de hierro, Fe(OH)_2 seguido de la formación de un producto intermedio que finalmente origina la formación de akaganeita [102-104]:



CAPÍTULO 5:

MODELO ELECTROQUÍMICO

La correcta predicción de la rapidez de corrosión y el comportamiento electroquímico de un metal es muy importante. Los resultados pueden ser acertadamente utilizados para estimar velocidades de corrosión uniforme en estructuras y ser una guía para una acertada selección de materiales bajo ideas de riesgo. Cada modelo propuesto tiene su rango de aplicabilidad y la mayoría está diseñado para predicciones de corrosión uniforme o general definiendo correctamente la naturaleza de las reacciones anódica y catódica.

K.J Vetter en 1976 propuso que la densidad de corriente límite es el resultado de reacciones químicas si una reacción química lenta precede a la reducción del hidrógeno, derivando ecuaciones para predecir estos valores en soluciones ácidas sin movimiento [105]. En 1995 S. Nescic y colaboradores propusieron un modelo basado en las ecuaciones aplicado esta vez a sistemas en condiciones hidrodinámicas [13,20]. Con la finalidad de modelar los resultados experimentales se desarrolló y programó un modelo electroquímico en Excel para predecir el comportamiento del proceso de corrosión inducido por CO₂ del acero API 5L X52 influenciado por la temperatura bajo condiciones estáticas de flujo. Está basado en los modelos anteriormente mencionados basándose en ecuaciones teórica conocidas y considerando un tipo de corrosión generalizada en la superficie del electrodo. El mismo consiste en predecir la contribución de las especies dominantes presentes en la solución corrosiva sobre el comportamiento catódico del sistema y determinar el total de la reacción anódica de disolución del hierro. El modelo requiere datos de entrada como temperatura, pH,

$p\text{CO}_2$ y velocidad de rotación del electrodo en caso de ser necesario, pero en este caso las condiciones del sistema son estáticas.

La cinética catódica del metal API 5L X52 presenta una región de densidad de corriente límite bajo estado estacionario influenciada por el incremento de la temperatura al pH natural de saturación. Esta densidad está formada por componentes independientes de flujo que están asociados con la lenta velocidad de hidratación del dióxido de carbono proveniente del H_2CO_3 .

Los procesos electroquímicos considerados en el programa son descritos teóricamente a continuación [20-24].

5.1 DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL HIERRO

La reacción de disolución del hierro es la reacción anódica dominante y se lleva a cabo bajo control de transferencia de carga [28]. Se asume que la densidad de corriente anódica de disolución del hierro sigue un comportamiento tafeliano en las cercanías del potencial de corrosión:

$$i_{(\text{Fe})} = i_{o(\text{Fe})} * 10^{\frac{\eta}{b_{a(\text{Fe})}}} \quad \dots \quad (56)$$

La pendiente de Tafel para la disolución anódica del hierro se determina a través de la expresión:

$$b_{a(\text{Fe})} = \frac{2.303 * R * T(\text{K})}{1.5 * F} \quad \dots \quad (57)$$

La densidad de corriente de intercambio, i_o , para la disolución anódica del hierro puede ser determinada en función de la temperatura:

$$\frac{i_{o(Fe)}}{i_{o(Fe)}^{ref}} = e^{-\frac{\Delta H_{Fe}}{R} \left[\frac{1}{T(K)} - \frac{1}{T_{ref}(K)} \right]} \quad \dots \quad (58)$$

El potencial reversible para la disolución anódica del hierro es $E_{rev} = -0.488$ V y la densidad de corriente de intercambio i_{oFe} es aproximadamente $1 \frac{A}{m^2}$.

5.2 REDUCCIÓN DEL HIDRÓGENO

La reacción de reducción del hidrógeno en H^+ puede darse por tanto por transferencia de carga como por difusión:

$$\frac{1}{i_{(H^+)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H^+)}} + \frac{1}{i_{lim}^{dif}(H^+)} \quad \dots \quad (59)$$

En donde la densidad de corriente por activación o transferencia de carga para el hidrógeno se calcula como:

$$i_{\alpha(H^+)} = i_{o(H^+)} * 10^{-\frac{\eta}{b_{c(H^+)}}} \quad \dots \quad (60)$$

La pendiente de Tafel catódica para la reducción del hidrógeno se determina a través de la expresión:

$$b_{c(H^+)} = \frac{2.303 * R * T(K)}{0.5 * F} \quad \dots \quad (61)$$

La densidad de corriente de intercambio, i_{oH^+} es función del pH y la temperatura según la siguiente relación:

$$\frac{\partial \log i_{o(H^+)}}{\partial \text{pH}} = -0.5 \quad \dots \quad (62)$$

La misma puede calcularse a través de la siguiente expresión en función de la temperatura:

$$\frac{i_{o(H^+)}}{i_{o(H^+)}^{\text{ref}}} = e^{-\frac{\Delta H(H^+)}{R} \left[\frac{1}{T(K)} - \frac{1}{T_{\text{ref}}(K)} \right]} \quad \dots \quad (63)$$

En donde el valor de la $i_{o(H^+)}^{\text{ref}}$ es aproximadamente $5 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$.

El potencial reversible por la reducción del hidrógeno se calcula en función de la temperatura y el valor del pH:

$$E_{\text{rev}(H^+)} = \frac{2.303 * R * T(K)}{F} * \text{pH} \quad \dots \quad (64)$$

La densidad de corriente límite de transferencia de masa, $i_{\text{lim}(H^+)}^{\text{dif}}$, es un término relacionado con la velocidad del transporte de los iones H^+ desde el volumen de la solución hacia la superficie metálica y se calcula a través de la siguiente expresión:

$$i_{\text{lim}(H^+)}^{\text{dif}} = k_m * F * C_{H^+}^{\text{bulk}} \quad \dots \quad (65)$$

5.3 REDUCCIÓN DEL ÁCIDO CARBÓNICO

La densidad de corriente para la reducción del ácido carbónico está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{i_{(H_2CO_3)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H_2CO_3)}} + \frac{1}{i_{\text{lim}(H_2CO_3)}^{\text{Reacción}}} \quad \dots \quad (66)$$

En donde la densidad de corriente por activación o transferencia de carga para el ácido carbónico se calcula como:

$$i_{\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3)} = i_{o(\text{H}_2\text{CO}_3)} * 10^{-\frac{\eta}{b_{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}}} \quad \dots \quad (67)$$

La pendiente de Tafel catódica para la reducción del hidrógeno se determina a través de la expresión:

$$b_{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{2.303 * R * T(\text{K})}{0.5 * F} \quad \dots \quad (68)$$

La densidad de corriente de intercambio para le ácido carbónico puede calcularse a través de la siguiente expresión en función de la temperatura:

$$\frac{i_{o(\text{H}_2\text{CO}_3)}}{i_{o(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\text{ref}}} = e^{-\frac{\Delta H(\text{H}^+)}{R} * \left[\frac{1}{T(\text{K})} - \frac{1}{T_{\text{ref}}(\text{K})} \right]} \quad \dots \quad (69)$$

En donde el valor de la $i_{o(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\text{ref}}$ es aproximadamente $6 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$.

El potencial reversible para la reducción del ácido carbónico se calcula en función de la temperatura y el valor del pH:

$$E_{\text{rev}(\text{H}^+)} = -\frac{2.303 * R * T(\text{K})}{F} * \text{pH} \quad \dots \quad (70)$$

El cálculo de la densidad límite de reacción del ácido carbónico, $i_{\text{lim}(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\text{Reacción}}$ se determina a través de la siguiente ecuación derivada por K.J Vetter utilizada para soluciones sin movimiento:

$$i_{\text{lim}(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\text{Reacción}} = F * C_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}} * (D_{\text{H}_2\text{CO}_3} * K_{\text{hyd}} * k_{\text{hyd}}^f)^{0.5} \quad \dots \quad (71)$$

El coeficiente de difusión y las constantes de equilibrio de reacción directa e inversa pueden verse en el capítulo 2 de la presente tesis.

5.4 REDUCCIÓN DEL AGUA

La concentración de agua es muy alta en las inmediaciones de la superficie metálica. La densidad de corriente límite difusional no existe y se considera que el proceso está controlado por transferencia de carga. El potencial reversible y la pendiente de Tafel son los mismos que para el hidrógeno. La densidad de corriente de intercambio, $i_{o(\text{H}_2\text{O})}$, es aproximadamente $3 * 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ a 20°C como temperatura de referencia.

$$i_{(\text{H}_2\text{O})} = i_{o(\text{H}_2\text{O})} * 10^{\frac{\eta}{b_{c\text{H}_2\text{O}}}} \quad \dots \quad (72)$$

5.5 DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA TOTAL

La densidad de corriente catódica total es la sumatoria de las contribuciones de las especies catódicas:

$$i_{c\text{T}otal} = i_{(\text{H}^+)} + i_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} + i_{(\text{H}_2\text{O})} \quad \dots \quad (73)$$

5.6 COMPARACIÓN DE LOS DATOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

Aplicando el modelo electroquímico se procedió a evaluar el efecto de la temperatura sobre el proceso de corrosión inducido por la presencia de CO₂, a condiciones estáticas y pH de saturación. En las figuras 51, 52 y 53 se observa la comparación del modelo teórico versus la curva potenciodinámica obtenida experimentalmente para cada

temperatura de estudio. Hay una buena concordancia entre los barridos potenciodinámicos teóricos y experimentales principalmente a 25 °C, no así a temperaturas elevadas. El efecto más importante es el incremento de las densidades de corriente límite debido a la aceleración del proceso de difusión para los iones H^+ y el incremento cinético de las demás reacciones involucradas. Se observa que la reacción catódica dominante es la del ácido carbónico y a mayores sobrepotenciales la reducción del agua. Teóricamente la rapidez de corrosión se incrementa de $0.9 \frac{mm}{año}$ a 25 °C a $2.8 \frac{mm}{año}$ a 55 °C y $4.2 \frac{mm}{año}$ a 85°C, variación de valores que concuerdan con los obtenidos experimentalmente a 25 °C, pero a temperaturas elevadas no presentan una coincidencia muy exacta, quizás debido a que no se están considerando probables especies o complejos que se adsorben en la superficie metálica.

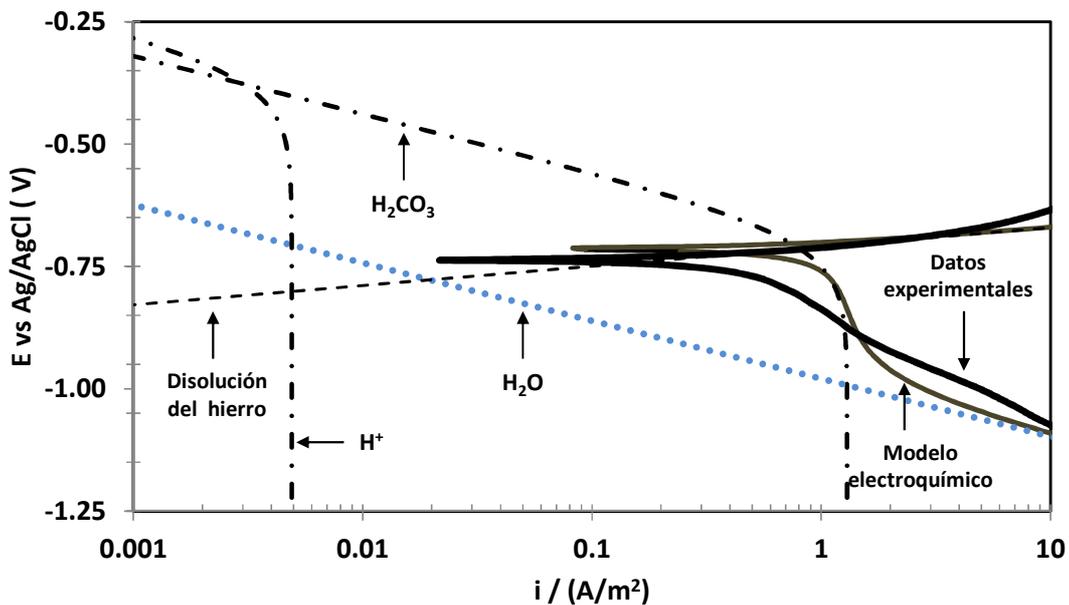


Figura 54. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=25 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1bar$, $p_{CO2}=0.97 bar$, pH=3.9)

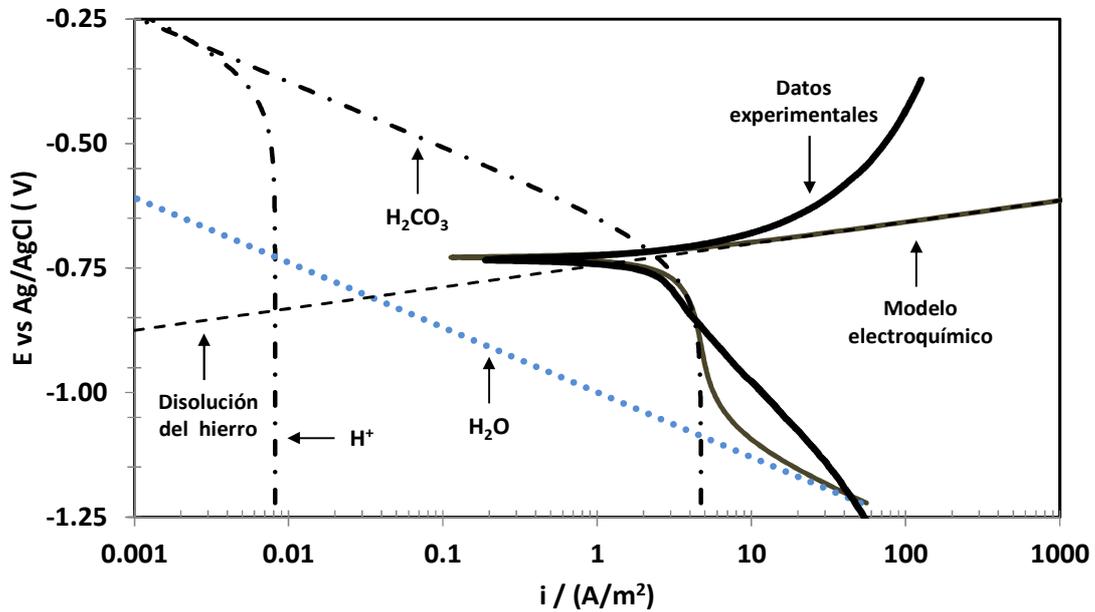


Figura 55. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=55 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.84\text{ bar}$, pH=4.0)

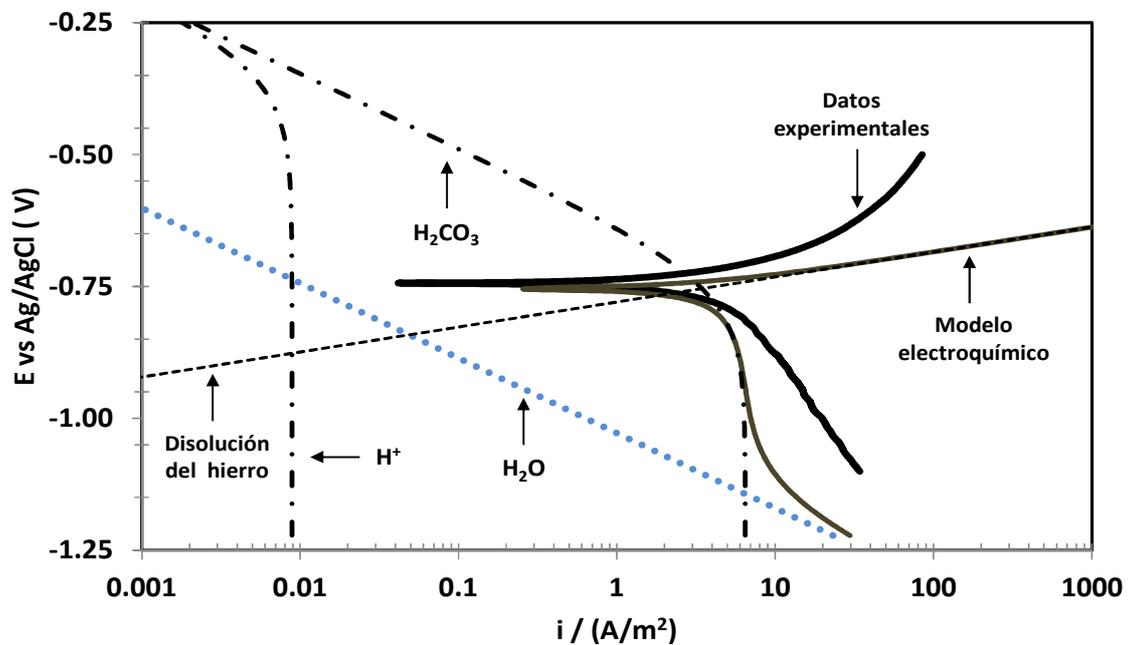


Figura 56. Aplicación y comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales, acero API 5L X52, T=85 °C (3% p/v NaCl sat., $P_{total}=1\text{bar}$, $p_{CO_2}=0.43\text{ bar}$, pH=4.2)

CONCLUSIONES

-  El efecto de la temperatura sobre los sistemas estudiados se observa en el incremento de los procesos de transferencia de masa y difusión, reflejado en el aumento del valor de las densidades de corriente límite y disminución de la viscosidad de la solución a medida que el parámetro de la temperatura se incrementa bajo condiciones estáticas de flujo. La rapidez de la corrosión uniforme es 4 veces mayor a 85 °C en comparación con los resultados obtenidos en el sistema a 25°C.
-  El mecanismo de disolución del hierro involucra a un complejo intermedio adsorbido en la superficie metálica, probablemente FeOH_{ads} , siguiendo el mecanismo de disolución planteado por J.O'M. Bockris. El mecanismo anódico de disolución del hierro no es altamente influenciado por la temperatura.
-  A medida que aumenta la temperatura y los tiempos de inmersión del metal estudiado, las transformaciones electroquímicas ocasionan la formación de irregularidades y productos rugosos que traen como consecuencia la distribución desigual de la corriente en la superficie metálica, lo cual se observa en el incremento de la actividad a nivel de la interfase electroquímica reflejado en el valor del término "n" asociado a la capacitancia.
-  El proceso de corrosión del acero API 5L X52 en medios que contienen CO_2 bajo condiciones estáticas y diferentes temperaturas se lleva a cabo a través de un proceso activo de adsorción y posterior desorción de especies.
-  La morfología del ataque y destrucción de la superficie metálica es realmente más severo y agresivo a medida que aumenta la temperatura del sistema. La

disolución preferencial de la matriz ferrítica y el ataque en los límites de grano es más evidente.

-  La reacción catódica dominante es la reducción del ácido carbónico.
-  A medida que aumenta el tiempo de inmersión del acero API 5L X52, el efecto del cambio del valor del pH natural de la solución de prueba es la ligera disminución de i_{corr} debido a que las reacciones catódicas a estas condiciones se hacen más lentas, aumenta la concentración del ión bicarbonato en las inmediaciones de la interfase electroquímica y aumenta la concentración del ión ferroso aumenta en el volumen de la solución.
-  Se presume presencia de un componente, probablemente Fe_3C como consecuencia de la disolución selectiva de la fase ferrítica ocasionando el efecto galvánico que acelera el proceso de corrosión, mezclado con óxidos. La identificación y caracterización de oxihidróxidos de hierro, lepidocrocita y akaganeita, son la consecuencia de una oxidación involuntaria del ión ferroso a férrico, Fe^{3+} , causando la precipitación de las estructuras identificadas debido a que la solubilidad del ión férrico es baja.
-  El modelo electroquímico propuesto muestra una buena aproximación entre los datos experimentales y teóricos a 25 °C. Sin embargo se obtuvo no se obtuvo una aproximación tan exacta para predecir el comportamiento a temperaturas más elevadas.

REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

1. J.L. Crolet. ***Which CO₂ Corrosion Hence, Which Prediction?***, en “Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry”. The European Federation of Corrosion. No. 13. The Institute of Materials. p.p 1-29. U.K. 1994.
2. G. Schmitt. ***Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion***. Corrosion 83/43. NACE International. Houston, Texas. 1983.
3. M. Sánchez, Y. Reyes, A. Viloria. ***Comportamiento del Acero P-110 en Medios con Altos Contenidos de CO₂ a Condiciones de Pozo***. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Vol 16. No.3. p.p 233-246. 1993.
4. L.D. Paollinelli, T. Pérez, S.N. Simison. ***The Effect of Pre-corrosion and Steel Microstructure on Inhibitor Performance in CO₂ Corrosion***. Corrosion Science. Vol. 50. p.p 2456-2464. 2008.
5. D. Clover, B. Kinsella, B. Pejčić, R. De Marco. ***The Influence of Microstructure on the Corrosion Rate of Various Carbon Steels***. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 35. p.p 139-149. 2005.
6. D. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten. ***Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation***. Corrosion. Vol. 57. No 4. p.p 369-378. 2001.
7. R.C Buchan. ***Corrosion and Preventive Methods in the Katy Field***, en “Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry”. The Institute of Materials. No.13. p.p 377-384. U.K. 1994.
8. H.L. Bilhartz. ***High Pressure Sweet Oil Well Corrosion***, en “Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry”. The Institute of Materials. No.13. p.p 384-393. U.K. 1994.

9. K. Videm. ***The Influence of pH and Concentration of Bicarbonate and Ferrous Ions on the CO₂ Corrosion of Carbon Steels***. CORROSION 93/83. NACE International. Houston, Texas. 1993.
10. K. Videm, A. Dugstad. ***Effect of Flow Rate, pH, Fe²⁺ Concentration of Carbon Steels***. CORROSION 87/42. NACE International. Houston, Texas. 1987.
11. S.L. Grise, B.J Saldanha. ***Effects of Oxygen, Temperature and Salinity on Carbon Steel Corrosion in Aqueous Solutions, Model Prediction versus Laboratory Results***. CORROSION/2008. Paper No. 08271. NACE International. Houston, Texas. 1987.
12. M.B. Kermani, A. Morshed. ***Carbon Dioxide in Oil and Gas Production-a Compendium***. Corrosion. Vol. 59. No. 8. p.p 659-683. 2003.
13. S. Netic, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Stangeland. ***A Mechanistic Model for CO₂ Corrosion with Protective Iron Carbonate Films***. CORROSION/2001. Paper 01040. NACE International. Houston, Texas. 2001.
14. S. Netic, K.L.J. Lee. ***Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part 3: Film Growth Model***. Corrosion. Vol. 59. No. 7. p.p 616-628. 2003.
15. C. De Waard, D.E. Milliams. ***Carbonic Acid Corrosion of Steel***. Corrosion. Vol. 31. No. 5. p.p 177-181. 1975
16. S. Netic, B.F.M. Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot. ***Superposition of Diffusion and Chemical Reaction Controlled Limiting Currents-Application to CO₂ Corrosion***. Journal of Corrosion Science and Engineering. Vol. 1. No. 3. p.p 1-14. 1999.
17. B.D Craig, D.S Anderson. ***Handbook of Corrosion Data***. 2nd. Edition. AS International. p.p 250. 1995.
18. J.J Carroll, J.D Slupsky, A.E Mather. ***The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure***. The Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol. 20. No. 6. p.p 1201-1209. 1991.
19. R. Crovetto. ***Evaluation of Solubility Data of system CO₂-H₂O from 273 K to the Critical Point of Water***. The Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol. 20. No. 3. p.p 575-589. 1991.

-
20. S. Netic, J. Postlethwaite, S. Olsen. ***An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions***. Corrosion. Vol. 52. No. 4. p.p 280-294. 1996.
 21. F. Wang. ***Modeling of Aqueous Carbon dioxide Corrosion in Turbulent Pipe Flow***. Ph.D Thesis. University of Saskatchewan. Department of Chemical Engineering. Canada. 1999.
 22. C. de Waard, U. Lotz. ***Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel***, en "Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry". The Institute of Materials. No.13. p.p 30-48. U.K. 1994.
 23. S. Netic. ***Prediction of Transport Processes in CO₂ Corrosion***, en "Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry". The Institute of Materials. No.13. p.p 120-132. U.K. 1994.
 24. S. Netic. ***Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A review***. Corrosion Science. Vol. 49. p.p 4308–4338. 2007.
 25. M. Nordsveen, S. Netic, R. Nyborg, A. Stangeland. ***A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 1: Theory and Verification***. Corrosion. Vol. 59. No. 5. p.p 443-456. 2003.
 26. A. Dugstad. ***Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion. Part I: Mechanism***. CORROSION/2006. Paper No.06111. NACE International. Houston, Texas. 2006.
 27. D.M Kern. ***The Hydratation of Carbon Dioxide***. Journal of Chemical Education. Vol. 37. No. 1. p.p 14-27. 1960.
 28. J. O'M Bockris, D. Drazic, A.R Despic. ***The Electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of Iron***. Electrochimica Acta. Vol. 4. p.p 325-361. 1961.
 29. K. Videm. ***The Anodic Behavior of Iron and Steel in Aqueous Solutions with CO₂, HCO³⁻, CO₃⁻² and Cl***. CORROSION/2000. Paper No. 39. NACE International. Houston, Texas. 2000.
 30. S. Netic, N. Thevenot, J.L Crolet, D.M Drazic. ***Electrochemical Properties of Iron Dissolution in Presence of CO₂-Basic Revisited***. CORROSION/96. Paper No. 3. NACE International. Houston, Texas. 1996.
-

-
31. K. Videm. ***The influence of Composition of Carbon Steels on Anodic and Cathodic Reaction Rate in CO₂ Corrosion.*** CORROSION/98. Paper No. 30. NACE International. Houston, Texas. 1998.
 32. B.F.M Pots. ***Mechanistic Models for the Prediction of CO₂ Corrosion Rates Under Multi-Phase Flow Conditions.*** CORROSION/95. Paper No. 137. NACE International. Houston, Texas. 1995.
 33. F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon, D.E. Cormack. ***Predictions for CO₂ Corrosion of Active Steel Under a Precipitate.*** CORROSION/2004. Paper No. 04382. Houston, Texas. NACE International. 2004.
 34. D. Macdonald. ***The Thermodynamics and Theoretical Corrosion Behavior of Manganese in Aqueous Systems at Elevated Temperatures.*** Corrosion Science. Vol. 16. p.p 461-482.1976.
 35. E.D. Verink. ***Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagram.*** Uhlig's Corrosion Handbook. Ed. R.W. Revie, Jon Wiley. 2nd edition. New York. 2000.
 36. D. Macdonald, P. Butler. ***The Thermodynamics of the Aluminium-Water System at Elevated Temperatures.*** Corrosion Science. Vol. 13. p.p 259-274. 1973.
 37. G.E Zambrano-Rengel. ***Efecto de la Velocidad del Flujo Laminar en la Corrosión del Acero X-52 en una Salmuera con CO₂ Disuelto.*** M.I Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Programa de Maestría en Ingeniería Química. Área de Materiales y Corrosión. México. 2004.
 38. J. Palafox Reyes. ***Introducción a la Cristalografía Geométrica.*** Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. 1998.
 39. J.C. Bazán. ***Química de Sólidos.*** Secretaria General de la O.E.A. Programa de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington D.C. 1984.
 40. J.P. McKelvey. ***Física del Estado Sólido y de Semiconductores.*** Editorial Limusa, S.A de C.V. México. 1996.
 41. S.H Avner. ***Introduction Physical Metallurgy.*** McGraw-Hill INC. USA. 1964.
 42. W.F Smith, J. Hashemi. ***Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.*** Mc.Graw-Hill Interamericana Editores, S.A de C.V. México. 2006.
-

-
43. D.R Askeland, P.P Phulé. ***Ciencia e Ingeniería de los Materiales***. Cuarta edición. Editorial Thomson. 2004.
 44. W.B Lee, S.G Hong, C.H Park, S.H Park. ***Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-Rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo***. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 33. p.p 1689-1698. 2002.
 45. J.Q Wang, A. Atrens, D.R Cousens, N. Kinaev. ***Microstructure of X52 and X65 Pipeline Steels***. Journal of Materials Science. Vol. 34. p.p 1721–1728. 1999.
 46. J. Sojka, M. Jérôme, M. Sozaňska, P. Vaňová, L. Rytirová, P. Jonsta. ***Role of Microstructure and Testing Conditions in Sulphide Stress Cracking of X52 and X60 API Steels***. Materials Science and Engineering. Vol. A. p.p 237–243. 2008.
 47. J.Q Wang, A. Atrens, D.R Cousens, C. Nockolds, S. Bulcock. ***Boundary Characterization of X65 Pipeline Steel Using Analytical Electron Microscopy***. Journal of Materials Science. Vol. 34. p.p. 1711-1719. 1999.
 48. M. Militzer, R. Pandi, E.B Hawbolt. ***Ferrite Nucleation and Growth During Continuous Cooling***. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 27. p.p. 1547-1556. 1996.
 49. J. Sánchez, J. Fulla, C. Andrade, J.J Gaitero, A. Porro. ***AFM Study of the Early Corrosion of High Strength Steel in a Diluted Sodium Chloride Solution***. Corrosion Science. Vol. 50. p.p 1820–1824. 2008.
 50. D. Rugar, P.Hansma. ***Atomic Force Microscopy***. Physics Today. American Institute of Physics. p.p 23-30. 1990.
 51. ASTM E112-96. ***Standard Test Methods for Determining Average Grain Size***. 2004.
 52. ASTM G 5-94. ***Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements***. ASTM International. 2004.
 53. S.W Dean, Jr. ***Electrochemical Method of Corrosion Testing***. CORROSION/76. Paper 113. Houston, Texas. NACE International. 1976.
 54. Y. Meas Wong, W. López González, P. Rodríguez López, J. Ávila Mendoza, J. Genescá Llongueras. ***Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión***. Ingeniería Hidráulica en México. p.p 21-35. 1991.
-

-
55. ASTM G 102-89. **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.** ASTM International. 2004.
 56. ASTM G 31-72. **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.** ASTM International. 2004.
 57. ASTM G 1-90. **Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.** ASTM International. 1999.
 58. ASTM E 3-62. **Preparation of Metallographic Specimens.** ASTM International. 1974.
 59. ASTM E 2-62. **Preparation of Micrograph of Metals and Alloys.** ASTM International. 1974.
 60. ASTM E 3-01. **Standard Guide for Preparation Metallographic Specimens.** ASTM International. 2007.
 61. ASTM 59-97. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.** ASTM International. 2003.
 62. ASTM G 96-90. **Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment Electrical and Electrochemical Method.** ASTM International. 2001.
 63. Z. Nagy, J.M Wesson. **Error analysis of the Polarization-Resistance Technique for Corrosion-Rate Measurements.** *Journal of Electrochemical Society.* Vol. 139. No. 5. p.p 1261-1266. 1992.
 64. A.J Bard, L.R. Faulkner. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons, Inc. United States of America. 1980.
 65. R. Cottis, S. Turgoose. **Electrochemical Impedance and Noise.** Corrosion Testing Made Easy. Barry C. Syrett. Series Editor. 1999.
 66. C. Gabrielli. **Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation and Applications.** Université Pierre et Marie Curie. Paris. France.
 67. ASTM G 3-89. **Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.** ASTM International. 1999.
-

-
68. ASTM G 106-89. **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance**. ASTM International. 2010.
 69. J.A Beavers, C.L Durr, N.G Thompson. **Unique Interpretation of Potentiodynamic Polarization Technique**. CORROSION/98. Paper 300. Houston, Texas. NACE International. 1998.
 70. B.M Dearing. **The 100-mV Polarization Criterion. Practical Application for Buried Pipelines**. Materials Performance. p.p 23-27. September. 1994.
 71. ASM Handbook®. Volume 10: **Materials Characterization**. ASM International. 10th edition. 1991.
 72. M.J. Yacamán, J. Reyes Gasga. **Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos**. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de Cultura Económica. México. 1995.
 73. D. Vaughan. **Energy-Dispersive X-ray Microanalysis, An Introduction**. Editor Kevex Instruments, Inc. CA. USA, 1989.
 74. D.C Cook. **Application of Mössbauer Spectroscopy to Study of Corrosion**. Hyperfine Interactions. p.p 61-82. 2004.
 75. D.C Cook. **Applications of Mössbauer Spectroscopy in Industry**. Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. ICAME 2001. Oxford, UK. 2001
 76. D.B Williams, C. Barry Carter. **Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science: 4 Volume Set**. Plenum Publisher Corporation. New York. 1996.
 77. K. Videm. **The Effect of Some Environmental Variables on the Aqueous CO₂ Corrosion of Carbon Steels**, on "Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry". The Institute of Materials. No.7. p.p 134-150. U.K. 1994.
 78. G. Schmitt, B. Rothmann. **Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen-Free Carbon Dioxide Solutions. Part I. Kinetics of Liberation of Hydrogen**. Werkstoffe und Korrosion. Vol. 28. p.p 816-824. 1977.
 79. D.A López, S.N Simison, S.R de Sánchez. **The Influence of Steel Microstructure on CO₂ Corrosion. EIS Studies on the Inhibition Efficiency of Benzimidazole**. Electrochimica Acta. Vol. 49. p.p 845-854. 2003.
-

-
80. D.A López, W.H Schreiner, S.R de Sánchez, S.N Simison. ***The Influence of Carbon Steel Microstructure on Corrosion Layers. An XPS and SEM Characterization.*** Applied Surface Science. p.p 69-85. 2003.
 81. K. Videm, J. Kvarekvaal, T. Pérez, G. Fitzsimons. ***Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steels Electrodes in Aqueous CO₂ Solutions.*** CORROSION/96. Paper 1. Houston, Texas. NACE International. 1996.
 82. A. Dugstad, L. Lunde, K. Videm. ***Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel.*** CORROSION/94. Paper 14. Houston, Texas. NACE International. 1994.
 83. J.L Crolet, N. Thevenot, S. Nestic. ***Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers.*** CORROSION/96. Paper No. 4. NACE International. Houston, Texas. 1996.
 84. J.L Mora-Mendoza, S. Turgoose. ***Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems Under Turbulent Flow Conditions.*** Corrosion Science. Vol. 44. p.p 1223-1246. 2002.
 85. J. Sánchez, J. Fulla, C. Andrade, J.J Gaitero, A Porro. ***AFM Study of the Early Corrosion of High Strength Steel in a Diluted Sodium Chloride Solution.*** Corrosion Science. Vol. 50. p.p 1820-1824. 2008.
 86. S. Al-Hassan, B. Mishra, D.L. Olson, M.M. Salama. ***Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide.*** Corrosion. Vol. 54. No. 6. p.p 461-491. 1998.
 87. R. Jeffrey, R.E Melchers. ***The Changing Topography of Corroding Mild Steel Surfaces in Seawater.*** Corrosion Science. Vol. 49. No. 5. p.p 2270-2288. 2007.
 88. Y. Min Kim. ***Image Processing of Atomic Resolution Transmission Electron Microscope Images.*** Journal of the Korean Physical Society. Vol. 48. p.p. 250-255. 2006.
 89. F. Pérez, C.A Barrero, O. Arnache. ***Caracterización de Herrumbres en Procesos de Corrosión de Aceros en Inmersión Total.*** Revista Colombiana de Física. Vol. 39. 2007.
 90. F.J Novegil-Anleo, K.E García, C.A Barrero. ***Transformaciones Térmicas de Algunos Óxidos de Hierro.*** Revista Colombiana de Física. Vol. 35. p.p 279-282. 2003
-

-
91. A. Dugstad. **Formation of Protective Corrosion Films During CO₂ Corrosion of Carbon Steel**. Eurocorr 1997. Conf. of European Federation of Corrosion. Institute of Materials. London. U.K. 1997.
 92. S.J Oh, D.C Cook, H.E Townsend. **Study of the Protective Layer formed on Steels**. Hyperfine Interactions C3. p.p 84-87. 1998.
 93. I. Raspini, E. Chung, C. Saragovi. **Corrosion Layers of Low-Alloy Carbon Steels in CO_{2(g)}-Saturated Solutions by Mössbauer Spectroscopy**. Corrosion. p.p 832-838. 2000.
 94. S.J Oh, D.C Cook, H.E Townsend. **Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel**. Hyperfine Interactions. p.p 59-65. 1998.
 95. D.B Williams, C. Barry Carter. **Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science**. Volume 4 Set. Plenum Publisher corporation. New York. 1996.
 96. J.L. Lábár. **Process Diffraction: A Computer Program to Process Electron Diffraction Patterns from Polycrystalline or Amorphous Samples**. EUREM 12. Vol. 3. p.p 379-380. 2000.
 97. J.L. Lábár. **Role of Electron Powder Diffraction in Solving Structures**. Electron Crystallography. Vol. 211. p.p 1568-2609. Springer Netherlands. 2006.
 98. S.K. Mishra (Pathak), S. Das, S. Ranganathan. **Precipitation in High Strength Low Alloy (HSLA) Steel: a TEM Study**. Materials Science and Engineering. Vol. A 323. p.p 285-292. 2002.
 99. J.B Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébere, B. Tribollet. **CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Electrochemical Acta. Vol. 51. p.p 1473-1479. 2006.
 100. R.W.G Wyckoff. **Crystal Structures**. Vol. 1. Second edition. Interscience Publishers. New York. New York
 101. I.I Diakonov. **Thermodynamic Properties of Iron Oxides and Hydroxides; III, Surface and Bulk Thermodynamic Properties of Lepidocrocite (gamma -FeOOH) to 500 K**. European Journal Mineral. Vol. 10. p.p 17-29. 1998.
-

-
102. C. Rémazeilles, P.H Refait. ***On the Formation of β -FeOOH (akaganéite) in Chloride-Containing Environments.*** Corrosion Science. Vol. 49. p.p 844-857. 2007.
 103. U. Schwertmann. ***The Formation of Green Rust and its Transformation to Lepidocrocite.*** Clay Minerals. Vol. 29. p.p 87-92. 1994.
 104. P. Refait, J.M.R Génin. ***The Mechanisms of Oxidation of Ferrous Hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in Aqueous Solution: The Formation of Akaganéite versus Goethite.*** Corrosion Science. Vol. 39. p.p 539-553. 1997.
 105. K.J Vetter. ***Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects.*** Academic Press. New York. 1967.
 106. I. Olivares; M. Alanis, R. Mendoza, B. Campillo, J.A Juárez-Islas. ***Development of Microalloyed Steel for Pipeline Applications.*** Ironmaking & Steelmaking, Vol. 35. p.p. 452-457. 2008.
 107. D.R.G. Mitchella, B. Schaffer. ***Scripting-Customized Microscopy Tools for Digital MicrographTM.Ultramicroscopy.*** Vol. 103. p.p 319–332. 2005.
 108. Y.M Kim, J.M Jeong, J.G Kim, Y.J Kim, Y.S Lim. ***Image Processing of Atomic Resolution Transmission Electron Microscope Images.*** Journal of the Korean Physical Society. Vol. 48. p.p 250-255. 2006.
 109. Y. Zhang, X. Panga, S. Qua, X. Li, K. Gaoa. ***The Relationship Between Fracture Toughness of CO₂ Corrosion Scale and Corrosion Rate of X65 Pipeline Steel Under Supercritical CO₂ Condition.*** International Journal of Greenhouse Gas Control. Vol. 5. p.p 1643–1650. 2011.
 110. I.S. Cole, P. Corrigan, S. Sima, N. Birbilis. ***Corrosion of Pipelines Used for CO₂ Transport in CCS: Is it a Real Problem?.*** International Journal of Greenhouse Gas Control. Vol. 5. p.p 749-756. 2011.
 111. F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nestic, H. Castaneda. ***Evolution of Dissolution Processes at the Interface of Carbon Steel Corroding in a CO₂ Environment Studied by EIS.*** Corrosion Science. Vol. 52. p.p 509-517. 2010.
-

ANEXOS

ANEXO 1: CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DEL METAL API 5L X52

Con la finalidad de obtener información adicional acerca del acero de estudio utilizado, se aplicaron varias técnicas de caracterización de materiales para obtener información cristalográfica fina y detallada del mismo. Las técnicas empleadas fueron difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La figura 54 muestra la gráfica de difracción obtenida a través de la técnica de XRD aplicada a la muestra del acero de estudio. Los picos representan los planos cristalinos (110), (200), (211) y (220) que corresponden a los valores de los índices de Miller de cristales puros de hierro (fase α). La estructura cristalina es BCC y el valor de parámetro de red es 2.8684 Å según la ficha PDF No. 06-0696 de distancias interatómicas del acero (Powder Diffraction File).

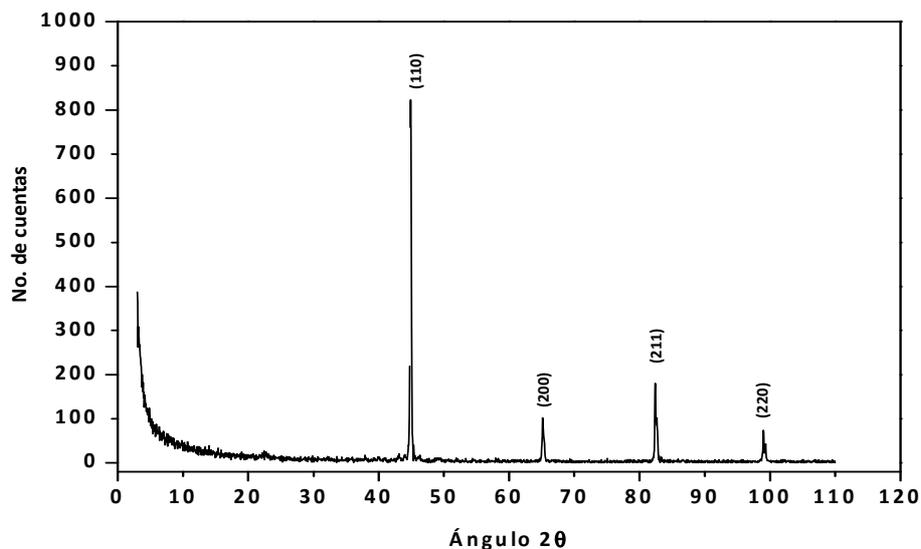


Figura 57. Difractograma obtenido por XRD, correspondiente a la fase α del hierro, acero API 5L X52

La figura 58.a muestra el patrón de difracción de área selecta (SADP) de puntos luminosos obtenido a través de la técnica de TEM convencional haciendo incidir el haz de electrones perpendicularmente sobre la muestra cristalina en un área seleccionada (SAED) [71-72]. La imagen obtenida fue trabajada con ayuda del programa “*Process Diffraction Program Labar-2000*”, ejecutado bajo el sistema operativo Windows [96-97] para determinar el espaciado existente entre los planos atómicos del acero, identificándose la posición de los mismos y la orientación de estos en el espacio. El resultado obtenido corresponde igualmente a cristales puros de hierro (fase α) cuya dirección cristalográfica corresponde a los índices de Miller (110), (200), (211), (220) y (310); celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y parámetro de red 2.8684 Å.

A partir del patrón de difracción obtenido, se generó una imagen de campo claro a través de un haz transmitido principal de electrones en uno de los puntos del patrón (figura 58.b). La imagen fue realizada con una magnificación de 16000X a partir de la detección de los electrones directos. En la misma puede observarse nanoestructuralmente la presencia de precipitados procedentes de la fabricación del acero [106-108].

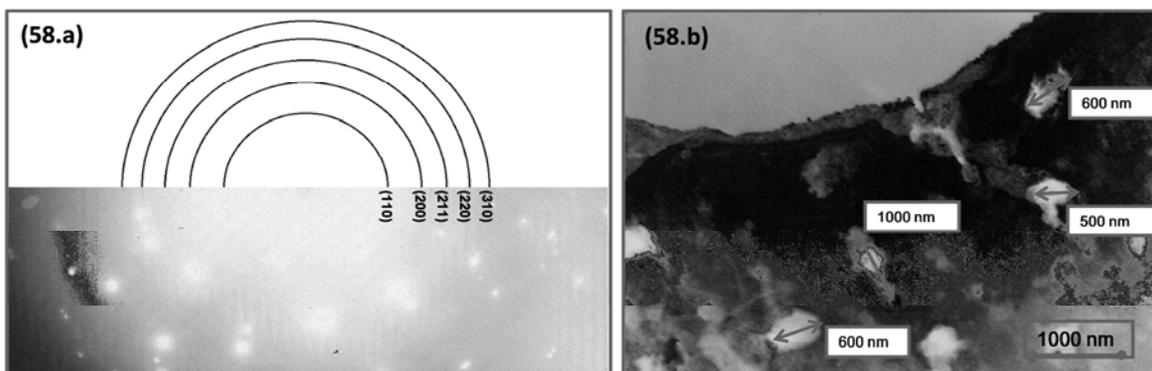


Figura 58 (a y b). Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) e imagen de campo brillante del acero API 5LX52 en donde se observa la presencia de probables precipitados, 16000X

Hay que mencionar que un análisis de transmisión de las imágenes SAED de estos precipitados no confirma de ninguna manera la identidad de las partículas ni describe

el fenómeno de precipitación de las mismas. El proceso y el comportamiento de precipitación de un carburos en un acero microaleado es complicado, también existe la posibilidad de la formación de carburos mixtos de diferentes elementos. Todo dependerá de la termodinámica y forma en que fue obtenido el acero original.

En la tabla 13 se observa un resumen de los datos cristalográficos obtenidos a través de la técnica de TEM convencional, correspondientes a la fase α del hierro.

Tabla 13: Datos cristalográficos obtenidos por TEM correspondientes a la fase α -Fe del acero API 5L X52						
Fase	d (Å)	(hkl)	θ	Celda	Parámetros de red (Å)	PDF
α -Fe	2.021	(1 1 0)	22.40	cúbica	2.8664	No.06-0696
	1.430	(2 0 0)	32.59			
	1.167	(2 1 1)	41.31			
	1.014	(2 2 0)	49.44			
	0.904	(3 1 0)	58.44			

La figura 59 muestra una imagen de HRTEM del acero API 5L X52 en donde se ve una proyección de la estructura del material. La imagen fue trabajada con ayuda del programa Digital Micrograph™ Gatan Software, a través del cual se escogió una zona de estudio en la muestra [107-108]. Se determinó la transformada de Fourier (FFT) y posteriormente las distancias entre los planos interatómicos en la zona seleccionada, realizándose la indexación correspondiente. En la imagen de la inversa de Fourier (IFFT) se observa con más detalle los planos interatómicos del material orientados en la dirección (221). El resultado corresponde a la fase α del hierro, cuya dirección cristalográfica corresponde a los índices de Miller (110), (200), (211) y (220), celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y parámetro de red igual a 2.8684 Å. Esta información coincide con la contenida en el PDF No. 06-0696.

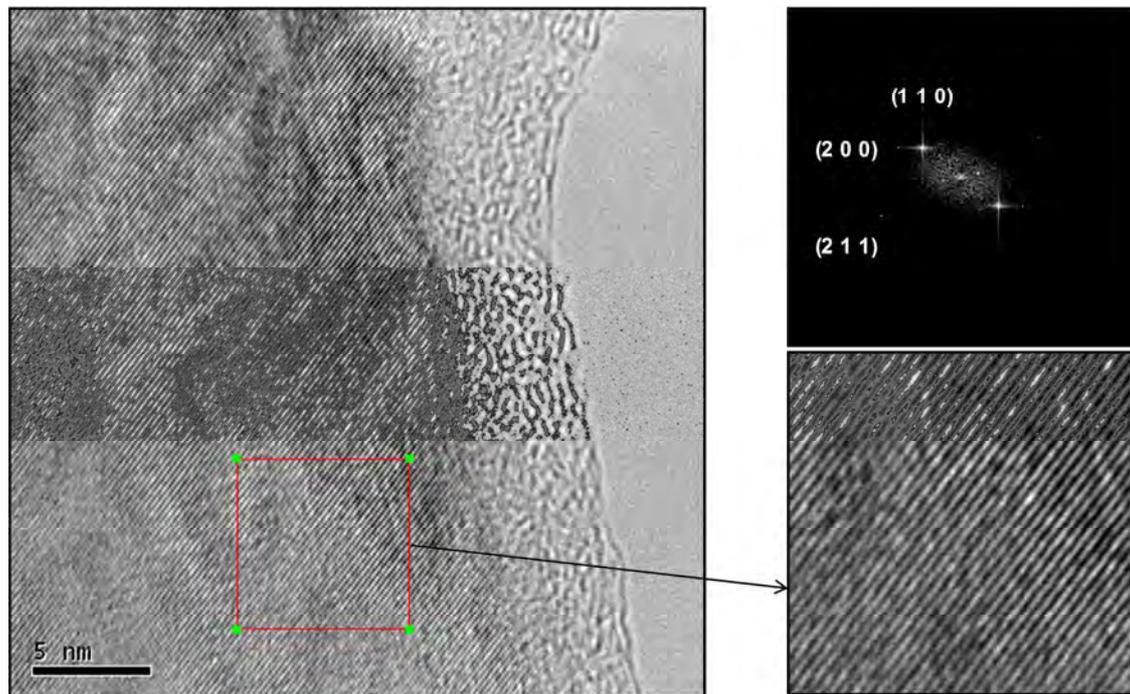


Figura 59. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a la fase α -Fe, 600000X.
En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)

Un acero microaleado como el API 5L X52 contiene varios elementos aleantes los cuales pueden formar varios tipos de precipitados, siendo el molibdeno, el titanio, el vanadio y el niobio los elementos con mas afinidad para formarlos [98]. Los aceros para construcción de tuberías como el metal de estudio pueden contener carburos y/o precipitados complejos de titanio y molibdeno, y por ultimo de vanadio y niobio en la fase ferrítica. La presencia de estos elementos aleantes hace que proceso de precipitación sea muy complejo.

La figura 60 muestra una imagen de HRTEM de otra zona de la muestra de estudio en donde se identificaron tres pequeños precipitados redondeados de aproximadamente 5 nm. de diámetro localizados en la matiz ferrítica. Se determinó la transformada de Fourier (FFT) para cada uno de ellos y su imagen inversa (IFFT). El resultado obtenido es que las distancias interatómicas corresponden probablemente a carburos de

molibdeno, Mo_2C , con celda unitaria ortorrómbica y parámetros de red: $a=6.022 \text{ \AA}$, $b=4.725 \text{ \AA}$ y $c=5.195 \text{ \AA}$ según el PDF No. 77-0720. La indexación corresponde a los índices de Miller (201), (121) y (202). La presencia de estas partículas se debe a la baja velocidad de enfriamiento del acero original [106,108].

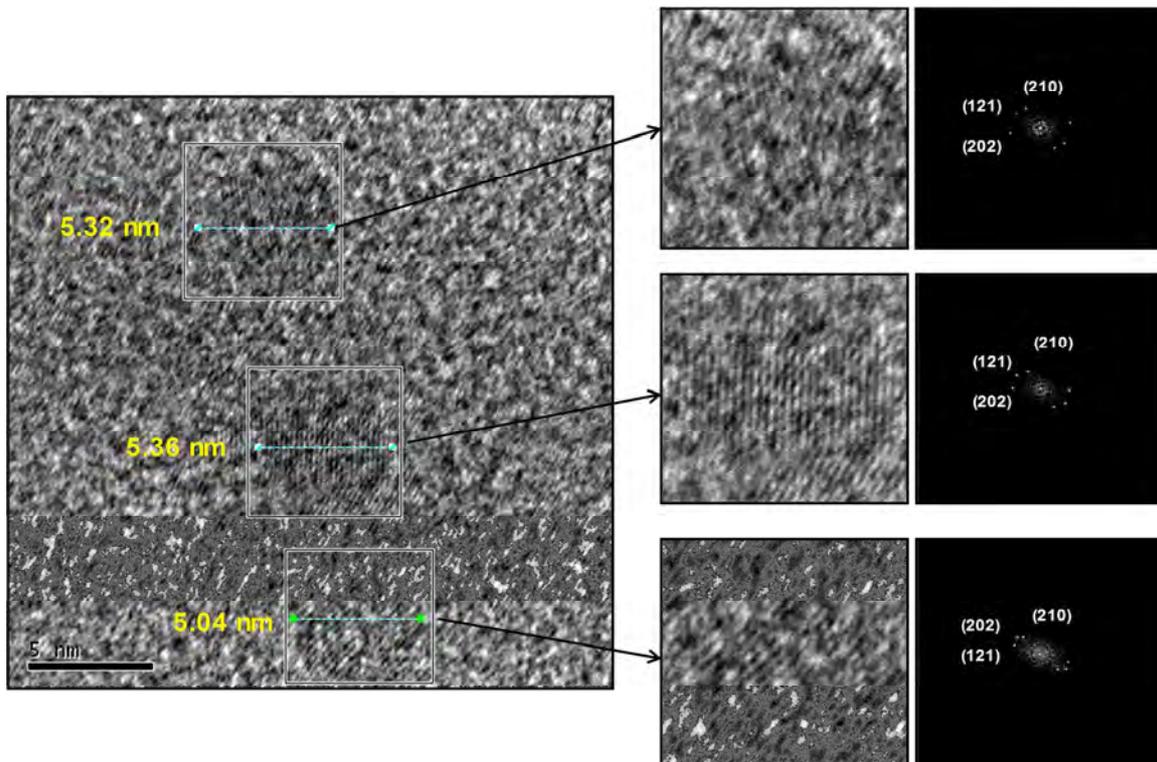


Figura 60. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a los precipitados de Mo_2C , 600000X. En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)

La figura 61 muestra una imagen de alta resolución de otra zona de la muestra en donde se identifican un precipitado más grande poliédrico de aproximadamente 18 nm. de diámetro y localizado igualmente en la matriz ferrítica. A partir de la transformada de Fourier (FFT) de la zona marcada se determinó que las distancias interatómicas corresponden probablemente a un nitruro de niobio (NbN) [106, 108] de celda unitaria cúbica y con un parámetro de red $a=4.442 \text{ \AA}$ según el

PDF No. 88-2404. La indexación corresponde a los índices de Miller (111), (210) y (200) respectivamente.

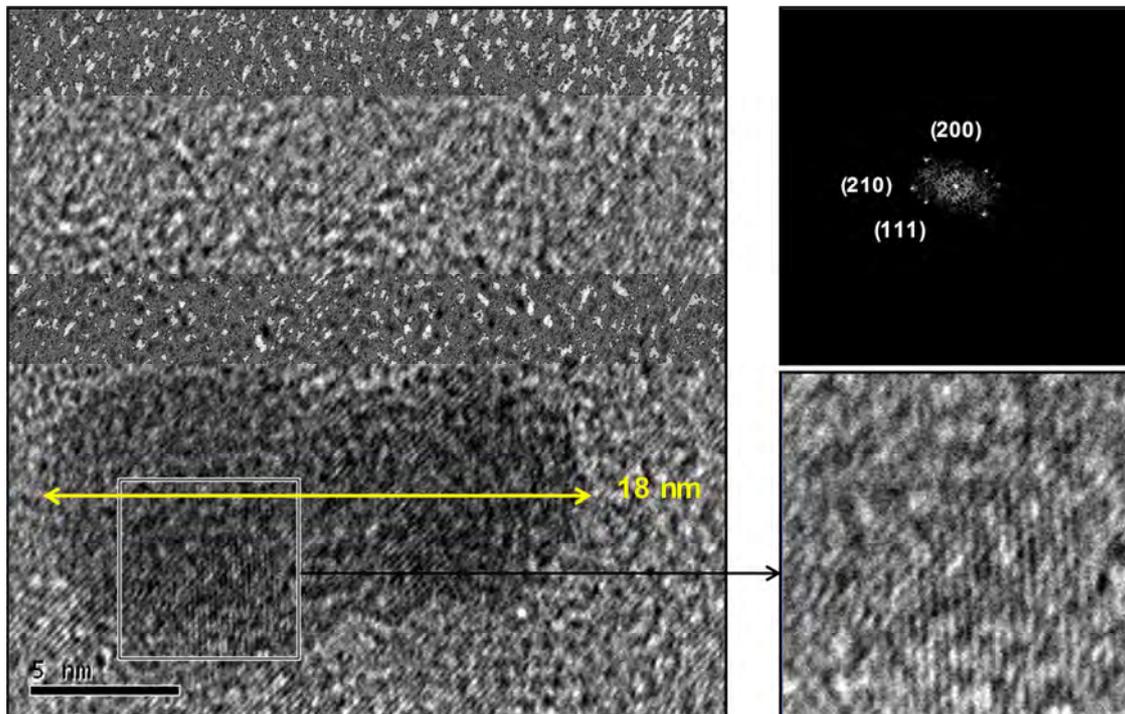


Figura 61. Imagen de alta resolución del acero API 5L X52, correspondiente a los precipitados de NbN, 600000 X. En los recuadros se observa la transformada de Fourier (FFT) y su inversa (IFFT)

En la tabla 14 se resumen datos cristalográficos obtenidos a través de la técnica de HRTEM, correspondientes a la fase α -Fe y de los precipitados probablemente identificados por la técnica.

Tabla 14: Datos cristalográficos obtenidos por HRTEM, fase α -Fe y de los posibles precipitados presentes en el acero API 5L X52						
Fase	d (Å)	(hkl)	θ	Celda	Parámetros de red (Å)	PDF
α -Fe	2.030	(1 1 0)	22.30	cúbica	2.866	No.06-0696
	1.433	(2 0 0)	32.52			
	1.142	(2 1 1)	42.42			
Mo ₂ C-1	2.490	(2 1 0)	18.02	ortorrómbica	a=6.022 b=4.725 c=5.195	No. 77-0720
	2.051	(1 2 1)	22.06			
	1.976	(2 0 2)	22.94			
Mo ₂ C-2	2.551	(2 1 0)	17.58			
	2.022	(1 2 1)	22.39			
	1.966	(2 0 2)	23.07			
Mo ₂ C-3	2.518	(2 1 0)	17.81			
	2.057	(1 2 1)	21.99			
	1.961	(2 0 2)	23.13			
NbN	2.549	(1 1 1)	17.59	cúbica	4.442	No. 88-2404
	2.149	(2 0 0)	21.00			
	1.938	(2 1 0)	23.42			

ANEXO 2: PROTOCOLO DE MUESTRAS PARA TEM Y HRTEM

El protocolo de las muestras utilizadas para a aplicación de TEM y HRTEM consintió en la aplicación de técnicas mecánicas de desbaste y pulido metalográfico a muestras del metal API 5L X52 hasta obtener una lámina metálica del espesor requerido. Posteriormente fueron cortados discos de 3 mm de diámetro a partir de la lámina obtenida.

Las láminas metálicas fueron sometidas a un proceso de pulido y ataque electroquímico automático conocido como “jet polishing method” que consiste en sumergir el espécimen en un electrolito y aplicar un potencial constante para obtener una pequeña perforación en el disco, cuyas orillas son aún mas delgadas y en cuya zona se va a realizar propiamente el estudio de transmisión. El pequeño disco se

introdujo en un sostenedor especial de teflón con un contacto de platino y fue llevado a un equipo Marca Struers, Modelo TenuPol-5 para ataque electrolítico de especímenes. El equipo contenía en su interior ácido perclórico al 5 % en ácido acético a una temperatura de 5 °C. Se aplicó un potencial de 12 V y al cabo de pocos segundos el equipo realizó automáticamente un agujero tan pequeño como fue posible, dando como resultado zonas mucho más delgadas y transparentes; adecuadas para el paso de electrones permitiendo la observación en TEM. Posteriormente se lavó el espécimen con etanol anhidro por triplicado antes de ser secado y llevado al microscopio de transmisión para la realización de las pruebas.

ANEXO 3: CALIBRACIÓN DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN Y CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE CÁMARA (κ)

La calibración del microscopio electrónico de barrido y el cálculo de la constante cámara (κ) del equipo se realizaron utilizando como patrón de referencia al elemento oro (Au).

La expresión 73 corresponde a la ecuación de la constante de cámara derivada de la Ley de Bragg para ángulos pequeños. Esta relaciona las distancias interplanares “d” en el cristal con las distancias “r” en el patrón de difracción del oro:

$$d(\text{Å}) = \lambda * L * \left(\frac{1}{r}\right) = \kappa * \left(\frac{1}{r}\right) \quad \dots \quad (74)$$

El patrón de difracción de área selecta (SAPD) obtenido a partir de una muestra de oro se observa en la figura 62. A partir del mismo se determinaron las distancias entre los anillos en Å y en mm (r) y se obtuvo el valor de la constante de cámara ($\kappa=26.421\text{Å}^*\text{mm}$). Los resultados obtenidos coinciden con los datos cristalográficos del PDF No. 04-0784 correspondiente al oro y finalmente el equipo está calibrado.

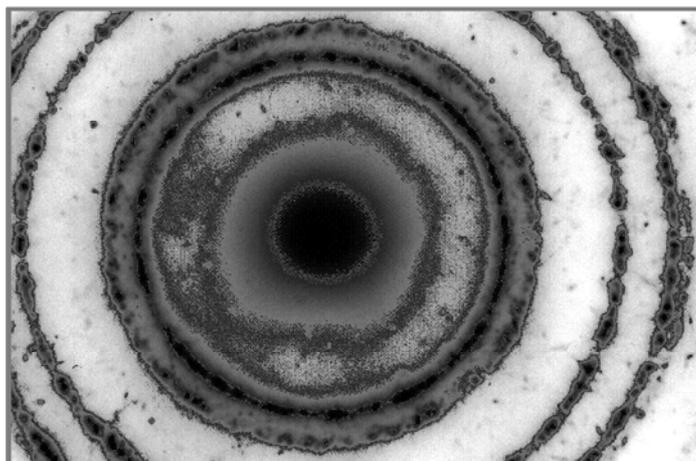
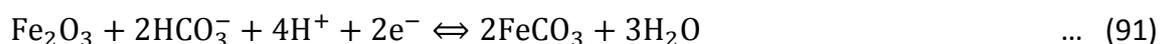
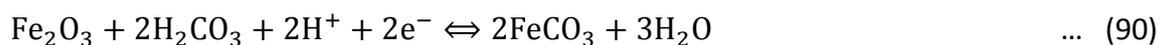
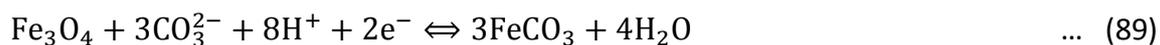
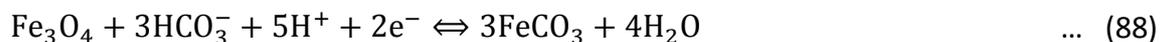


Figura 62. Patrón de difracción electrónico de área selecta (SADP) del oro

ANEXO 4: REACCIONES QUÍMICAS Y ELECTROQUÍMICAS PARA EL SISTEMA Fe-H₂O-NaCl-CO₂





ANEXO 5: PROGRAMACIÓN EN MATLAB PARA REALIZAR EL DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA Fe-H₂O-NaCl-CO₂ [37]

```

> restart;
> with(plots):
CONSTANTES
> R:=1.98: # cal/mol K
> T:=298: #K
> FC:= 23060: # cal/equiv V
EJES
> a:=-2: # pH
> b:=14: # pH
> c:=-2: # V
> d:=2: # V
ACTIVIDADES
> A[aFe2]:=1e-6: # ión
> A[aFe3]:=1e-6: # ión
> A[aFeCO3]:=1: # sólido
> A[aO2]:=1: # presión parcial
> A[aH2]:=1: # presión parcial

```

```

> A[aH2O]:=1: # compuesto puro
> A[aFe]:=1: # sólido
> A[aH]:=1: # hidrógeno
> A[aH2CO3]:=1: # molar
> A[aHCO3]:=1: # molar
> A[aCO3]:=1: # molar
> A[aCl]:=1: # molar
> A[aHCl]:=1: # molar
> A[aFeCl2]:=1e-6: # compuesto iónico
> A[aFeCl1]:=1e-6: # compuesto iónico
> A[aFe2O3]:=1: # sólido
> A[aFe3O4]:=1: # sólido

```

ENERGÍAS LIBRES DE GIBBS (cal/mol)

```

> H2:=0:
> O2:=0:
> H:=0:
> H2O:=-56689.9:
> Fe:=0:
> Fe2:=-20300:
> Fe3:=-2530:
> H2CO3:=-149000:
> HCO3:=-140310:
> CO3:=-126220:
> FeCO3:=-161060:
> Cl:=-31350:
> HCl:=-31350:
> FeCl2:=-66706.50:
> FeCl1:=-51272.67:
> Fe2O3:=-177390.06:
> Fe3O4:=-242710.33:

```

Equilibrios del agua

Reacción 1: $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- = H_2O$

```

> G1:=(H2O-((2*H)+(0.5*O2))):
> E1:=(-G1/(2*FC))-(((2.303*R*T)/(2*FC))*(-0.5)*log(A[aO2]))-
((2.303*R*T*2)/(2*FC))*pH;

```

$$E1 := 1.229182567 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 2: $2H^+ + 2e^- = H_2$

```

> G2:=(H2-(2*H)):
> E2:=(-G2/(2*FC))-(((2.303*R*T)/(2*FC))*log10(A[aH2]))-
((2.303*R*T*2)/(2*FC))*pH;

```

$$E2 := -0.05892723851 \text{ pH}$$

Otras reacciones

Reacción 3: $Fe_2 + 2e^- = Fe$

```

> G3:=(Fe-(Fe2));

```

$$G3 := 20300$$

```

> E3:=(-G3/(2*FC))-(((2.303*R*T)/(2*FC))*(log10(A[aFe])-log10(A[aFe2])));

```

$$E3 := -0.6169378300$$

Reacción 4: $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{H}_2\text{CO}_3$

> $G4 := (\text{Fe} + \text{H}_2\text{CO}_3) - (\text{FeCO}_3 + (2 * \text{H}))$;

$$G4 := 12060$$

> $E4 := (-G4 / (2 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * (\log_{10}(\text{A}[\text{aFe}]) + \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{CO}_3]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]))) - ((2.303 * \text{R} * \text{T} * 2) / (2 * \text{FC})) * \text{pH}$;

$$E4 := -0.2614917606 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 5: $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$

> $G5 := (\text{Fe}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3) - (\text{FeCO}_3 + (2 * \text{H}))$;

$$G5 := -8240$$

> $\text{pH5} := -0.5 * ((G5 / (2.303 * \text{R} * \text{T})) + \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2]) + \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{CO}_3]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]))$;

$$\text{pH5} := 6.031948525$$

Reacción 6: $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

> $G6 := ((3 * \text{H}_2\text{O}) + (2 * \text{Fe}_2)) - ((6 * \text{H}) + \text{Fe}_2\text{O}_3)$;

$$G6 := -33279.64$$

> $E6 := (-G6 / (2 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * (2 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2]) + \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{O}]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2\text{O}_3]))) - ((2.303 * \text{R} * \text{T} * 6) / (2 * \text{FC})) * \text{pH}$;

$$E6 := 1.075151462 - 0.1767817155 \text{ pH}$$

Reacción 7: $\text{Fe}_3 + 1\text{e}^- = \text{Fe}_2$

> $G7 := (\text{Fe}_2) - (\text{Fe}_3)$;

$$G7 := -17770$$

> $E7 := (-G7 / (1 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (1 * \text{FC})) * ((\log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_3]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2])))$;

$$E7 := 0.7705984389$$

Reacción 8: $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

> $G8 := ((2 * \text{Fe}_3) + (3 * \text{H}_2\text{O})) - ((6 * \text{H}) + \text{Fe}_2\text{O}_3)$;

$$G8 := 2260.36$$

> $\text{pH8} := (-1/6) * ((G8 / (2.303 * \text{R} * \text{T})) + (2 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2])) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2\text{O}_3]))$;

$$\text{pH8} := 1.722763140$$

Reacción 9: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

> $G9 := ((2 * \text{FeCO}_3) + (3 * \text{H}_2\text{O})) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + (2 * \text{H}_2\text{CO}_3) + (2 * \text{H}))$;

$$G9 := -16799.64$$

> $E9 := -(G9 / (2 * \text{FC})) - ((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * (2 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]) + 3 * \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{O}]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_2\text{O}_3])) - (2 * \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{CO}_3])) - ((2.303 * \text{R} * \text{T} * 2) / (2 * \text{FC})) * \text{pH}$;

$$E9 := 0.3642593235 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 10: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$

> $G10 := \text{H}_2\text{CO}_3 - (\text{HCO}_3 + \text{H})$;

$$G10 := -8690$$

> pH10 := -((G10/(2.303*R*T)) + log10(A[aH2CO3]) - log10(A[aFeCO3]));

$$pH10 := 6.395056474$$

Reacción 11: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

> G11 := ((2*FeCO3)+(3*H2O)) - (Fe2O3+(2*HCO3)+(4*H));

$$G11 := -34179.64$$

> E11 := -(G11/(2*FC)) -
 (((2.303*R*T)/(2*FC))*(2*log10(A[aFeCO3])) + (3*log10(A[aH2O])) -
 log10(A[aFe2O3])) - (2*log10(A[aHCO3])) - ((2.303*R*T*4)/(2*FC))*pH;

$$E11 := 0.7411023415 - 0.1178544770 \text{ pH}$$

Reacción 12: $\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{HCO}_3^-$

> G12 := (HCO3+Fe) - (FeCO3+H);

$$G12 := 20750$$

> E12 := (-G12/(2*FC)) - ((2.303*R*T)/(2*FC))*(log10(A[aFe]) + log10(A[aHCO3]) -
 log10(A[aFe2O3])) - ((2.303*R*T)/(2*FC))*pH;

$$E12 := -0.4499132697 - 0.02946361925 \text{ pH}$$

Reacción 13: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$

> G13 := (HCO3) - (CO3+H);

$$G13 := -14090$$

> pH13 := -((G13/(2.303*R*T)) + log10(A[aHCO3]) - log10(A[aCO3]));

$$pH13 := 10.36896959$$

Reacción 14: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

> G14 := ((2*Fe3O4)+H2O) - ((3*Fe2O3)+(2*H));

$$G14 := -9940.38$$

> E14 := (-G14/(2*FC)) -
 (((2.303*R*T)/(2*FC))*(log10(A[aFe3O4]) + log10(A[aH2O])) -
 3*log10(A[aFe2O3])) - ((2.303*R*T*2)/(2*FC))*pH;

$$E14 := 0.2155329575 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 15: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

> G15 := ((3*FeCO3)+(4*H2O)) - (Fe3O4+(3*HCO3)+(5*H));

$$G15 := -46299.27$$

```
> E15:=(-G15/(2*FC))-
(((2.303*R*T)/(2*FC))*(3*log10(A[aFeCO3])+4*log10(A[aH2O]))-
log10(A[aFe3O4])-3*log10(A[aHCO3])))-((2.303*R*T*5)/(2*FC))*pH;
```

$$E15 := 1.003887034 - 0.1473180963 \text{ pH}$$

Reacción 16: $\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$

```
> G16:=(Fe+CO3)-(FeCO3);
```

$$G16 := 34840$$

```
> E16:=(-G16/(2*FC))-((2.303*R*T)/(2*FC))*((log10(A[aFe])+log10(A[aCO3]))-
log10(A[aFeCO3])));
```

$$E16 := -0.7554206418$$

Reacción 17: $8\text{H}^+ + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

```
> G17:= ((3*Fe)+(4*H2O))-((8*H)+Fe3O4);
```

$$G17 := 15950.73$$

```
> E17:=(-G17/(8*FC))-
(((2.303*R*T)/(8*FC))*(3*log10(A[aFe])+4*log10(A[aH2O]))-
log10(A[aFe3O4])))-((2.303*R*T*8)/(8*FC))*pH;
```

$$E17 := -0.08646319384 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 18: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

```
> G18:=((3*FeCO3)+(4*H2O))-((Fe3O4+(3*CO3)+(8*H)));
```

$$G18 := -88569.27$$

```
> E18:=(-G18/(2*FC))-
(((2.303*R*T)/(2*FC))*(3*log10(A[aFeCO3])+4*log10(A[aH2O]))-
log10(A[aFe3O4])))-((2.303*R*T*8)/(2*FC))*pH;
```

$$E18 := 1.920409150 - 0.2357089540 \text{ pH}$$

Reacciones con Cl^-

Reacción 19: $\text{Fe}_2 + \text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}^+$

```
> G19:=(FeCl2)-(Fe2+HCl);
```

$$G19 := 377.33$$

```
> pH19:=(-G19/(2.303*R*T))+log10(A[aFeCl2])-log10(A[aFe2])-
log10(A[aHCl]);
```

$$\text{pH19} := -0.277680858$$

Reacción 20: $\text{Fe}_3 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}^+$

```
> G20:=(FeCl2+(2*H))-((Fe3+(2*HCl)));
```

$$G20 := -1476.50$$

```
> pH20:=(0.5)*(-G20/(2.303*R*T))+log10(A[aFeCl2])-log10(A[aFe3])-
log10(A[aHCl]);
```

$$\text{pH20} := 0.543285436$$

Reacción 21: $\text{Fe}_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^-$

```
> G21:=(FeCl2+(2*H))-(Fe2+2*(HCl));
```

$$G21 := 16293.50$$

```
> E21:=(G21/(1*FC))+((2.303*R*T)/(1*FC))*(log10(A[aFeCl2])-log10(A[aFe2])-2*log10(A[aHCl])))+((2.303*R*T*2)/(1*FC))*pH;
```

$$E21 := 0.7065698179 + 0.1178544770 \text{ pH}$$

Reacción 22: $\text{FeCl} + \text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H} + \text{1e}^-$

```
> G22:=(FeCl2+H)-(FeCl1+HCl);
```

$$G22 := 15916.17$$

```
> E22:=(G22/(1*FC))+((2.303*R*T)/(1*FC))*(log10(A[aFeCl2])-log10(A[aFeCl1])-log10(A[aHCl])))+((2.303*R*T*1)/(1*FC))*pH;
```

$$E22 := 0.6902068517 + 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 23: $\text{Fe} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{H} + \text{2e}^-$

```
> G23:=(FeCl1+H)-(Fe+HCl);
```

$$G23 := -19922.67$$

```
> E23:=(G23/(2*FC))+((2.303*R*T)/(2*FC))*(log10(A[aFeCl1])-log10(A[aFe])-log10(A[aHCl])))+((2.303*R*T*1)/(2*FC))*pH;
```

$$E23 := -0.6087563469 + 0.02946361925 \text{ pH}$$

GRÁFICA

```
> A12:=plot({E1,E2},pH=a..b,E=c..d,style=[point,point], color=black):
```

```
> L3:=line([pH19,E3],[pH5,E3],colour=black);
```

$$L3 := \text{CURVES}([[-0.277680858, -0.6169378300], [6.031948525, -0.6169378300]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L4:=line([pH5,eval(E4,pH=pH5)],[pH10,eval(E4,pH=pH10)],color=black);
```

$$L4 := \text{CURVES}([[6.031948525, -0.6169378300], [6.395056474, -0.6383347787]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L5:=line([pH5,E3],[pH5,eval(E6,pH=pH5)],colour=black);
```

$$L5 := \text{CURVES}([[6.031948525, -0.6169378300], [6.031948525, 0.008813254]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L6:=line([pH8,eval(E6,pH=pH8)],[pH5,eval(E6,pH=pH5)],color=black);
```

$$L6 := \text{CURVES}([[1.722763140, 0.7705984387], [6.031948525, 0.008813254]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L7:=line([pH20,E7],[pH8,E7],colour=black);
```

$$L7 := \text{CURVES}([[0.543285436, 0.7705984389], [1.722763140, 0.7705984389]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L8:=line([pH8,E7],[pH8,d], colour=black);
```

$$L8 := \text{CURVES}([[1.722763140, 0.7705984389], [1.722763140, 2.]], \text{COLOUR}(\text{RGB}, 0, 0, 0))$$

```
> L9:=line([pH5,eval(E9,pH=pH5)],[pH10,eval(E9,pH=pH10)],color=black);
```

```

L9 := CURVES([[ 6.031948525 , 0.0088132541 ], [ 6.395056474 , -0.0125836946 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L10:=line([pH10,c],[pH10,d],colour=black,linestyle=5);
L10 := CURVES([[ 6.395056474 , -2. ], [ 6.395056474 , 2. ]], COLOUR( RGB, 0, 0, 0),
  LINESYLE( 5))

>L11:=line([pH10,eval(E11,pH=pH10)],[solve(E11=E15,pH),eval(E11,pH=solve(
E11=E15,pH))],colour=black);
L11 := CURVES([[ 6.395056474 , -0.0125836946 ], [ 8.918954926 , -0.3100364265 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>
L12:=line([pH10,eval(E12,pH=pH10)],[pH13,eval(E12,pH=pH13)],colour=black)
;
L12 := CURVES([[ 6.395056474 , -0.6383347787 ], [ 10.36896959 , -0.7554206417 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L13:=line([pH13,c],[pH13,d], colour=black,linestyle=5);
L13 := CURVES([[ 10.36896959 , -2. ], [ 10.36896959 , 2. ]], COLOUR( RGB, 0, 0, 0),
  LINESYLE( 5))

>L14:=line([solve(E11=E15,pH),eval(E14,pH=solve(E11=E15,pH))],[b,eval(E14
,pH=b)],colour=black);
L14 := CURVES([[ 8.918954926 , -0.3100364267 ], [ 14., -0.6094483816 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L15:=line([solve(E11=E15,pH),eval(E15,pH=solve(E11=E15,pH))],[pH13,eval(E
15,pH=pH13)],colour=black);
L15 := CURVES([[ 8.918954926 , -0.310036427 ], [ 10.36896959 , -0.523649827 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L16:=line([pH13,E16],[solve(E16=E17,pH),eval(E17,pH=solve(E16=E17,pH))],
colour=black);
L16 := CURVES([[ 10.36896959 , -0.7554206418 ], [ 11.35226196 , -0.7554206419 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L17:=line([solve(E16=E17,pH),eval(E17,pH=solve(E16=E17,pH))],[b,eval(E17
,pH=b)],colour=black);
L17 := CURVES([[ 11.35226196 , -0.7554206419 ], [ 14., -0.9114445329 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L18:=line([solve(E15=E18,pH),eval(E18,pH=solve(E15=E18,pH))],[solve(E17=
E18,pH),eval(E18,pH=solve(E17=E18,pH))],colour=black);
L18 := CURVES([[ 10.36896960 , -0.523649828 ], [ 11.35226196 , -0.755420642 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>
L19:=line([pH19,E3],[solve(E22=E21,pH),eval(E22,pH=solve(E22=E21,pH))],co
lour=black);
L19 := CURVES(
  [[ -0.277680858 , -0.6169378300 ], [ -0.2776808590 , 0.6738438855 ]],
  COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

```

```

> L20:=line([pH20,d],[pH20,E7],colour=black);
      L20 := CURVES([[0.543285436, 2.], [0.543285436, 0.7705984389 ]],
      COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>
L21:=line([pH19,eval(E21,pH=pH19)],[pH20,eval(E21,pH=pH20)],colour=black)
;
      L21 := CURVES([[ -0.277680858, 0.6738438856 ], [0.543285436, 0.7705984388 ]],
      COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L22:=line([a,eval(E22,pH=a)],[solve(E22=E21,pH),eval(E22,pH=solve(E22=E2
1,pH))],colour=black);
      L22 := CURVES([[ -2., 0.5723523747 ], [ -0.2776808590, 0.6738438855 ]],
      COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L23:=line([a,eval(E23,pH=a)],[pH19,eval(E23,pH=pH19)],colour=black);
      L23 := CURVES([[ -2., -0.6676835854 ], [ -0.277680858, -0.6169378300 ]],
      COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

display({A12,L3,L4,L5,L6,L7,L8,L9,L10,L11,L12,L13,L14,L15,L16,L17,L18,L19
,L20,L21,L22,L23},`Gris1`,`Gris2`,`Gris3`,`Gris4`,`Gris5`,`Gris6`,`Gris7`
,`Gris8`,`Gris9`,`Gris10`,`Gris11`,`Gris12`,axes=boxed,labels=[`pH`,`E(v)
`]);

```

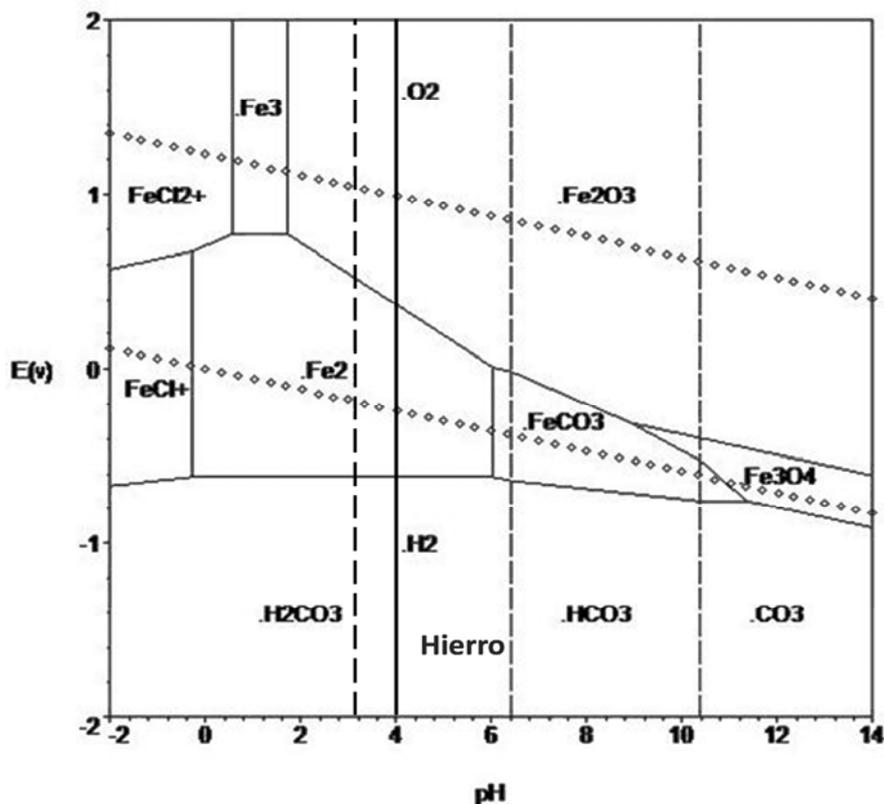


Figura 63. Diagrama potencial-pH del sistema Fe-H₂O-NaCl-CO₂, T=25 °C

NOMENCLATURA, SÍMBOLOS Y UNIDADES

SÍMBOLOS ROMANOS		
SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES DIMENSIONALES
A		
A	Área	cm ² , m ²
AES	Espectroscopía de emisión atómica por chispa	
ads	Átomo o complejo adsorbido	
AFM	Microscopía de fuerza atómica	
API	American Petroleum Institute	
Ag/AgCl	Electrodo de referencia plata/cloruro de plata	
B		
ba, bc	Pendientes de Tafel anódica y catódica	$\frac{V}{\text{déc}}$ ó $\frac{mV}{\text{déc}}$
BCC	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo	
C		
C _{dl}	Capacitancia de la doble capa electroquímica	$\mu\text{F} * \text{cm}^{-2} * \text{S}^{n-1}$
CPE	Elemento de fase constante	
[Cl ⁻]	Concentración del ión cloruro	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

[CO ₂]	Concentración de dióxido de carbono	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
[CO ₃ ²⁻]	Concentración del ión carbonato	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
D		
<i>D</i>	Coefficiente de difusión	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
E		
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica	
E	Potencial	V ó mV
E _{celda}	Potencial de celda	V ó mV
E _{rev}	Potencial reversible	V ó mV
E°	Potencial estándar	V ó mV
F		
F	Constante de Faraday	96500 $\frac{\text{C}}{\text{eq}}$ ó 23060 $\frac{\text{cal}}{\text{eq} \cdot \text{mol}}$
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras	
FFT, IFFT	Transformada de Fourier e inversa de la transformada de Fourier	
Fe°	Hierro puro	
Fe ²⁺	Ión ferroso	
Fe ³⁺	Ión férrico	
Fe ₃ C	Carburo de hierro, cementita	

FeOH_{ads}	Complejo intermedio, hidróxido de hierro
Fe_2O_3	Hematita
Fe_3O_4	Magnetita

H

H_2	Hidrógeno molecular	
HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta	
H	Constante de Henry	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{bar}}$
$[\text{H}^+]$	Concentración de protones	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
$[\text{HCO}_3^-]$	Concentración del ión bicarbonato	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	Concentración del ácido carbónico	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	

I

Fuerza iónica

i	Densidad de corriente	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
i_{lim}	Densidad de corriente límite	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
i_o	Densidad de corriente de intercambio	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
i_α	Densidad de corriente por activación ó transferencia de carga	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
i^{dif}	Densidad de corriente por difusión	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
$i_{\text{H}_2\text{O}}$	Densidad de corriente de reducción del agua	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ó $\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$

i_{H^+}	Densidad de corriente de reducción del hidrógeno	$\frac{A}{cm^2}$ ó $\frac{A}{m^2}$
$i_{H_2CO_3}$	Densidad de corriente de reducción del ácido carbónico	$\frac{A}{cm^2}$ ó $\frac{A}{m^2}$
i_{Fe}	Densidad de corriente de disolución del hierro	$\frac{A}{cm^2}$ ó $\frac{A}{m^2}$

K

k_m	Coeficiente de transferencia de masa	$\frac{m}{s}$
K_w	Constante de equilibrio de disociación del agua	
K_{sol}	Constante de equilibrio de disolución del dióxido de carbono	
K_{hy}	Constante de equilibrio de hidratación del dióxido de carbono	$2.58 \cdot 10^{-3}$
K_{ca}	Constante de equilibrio de disociación del ácido carbónico	
K_{bi}	Constante de equilibrio de disociación del ión bicarbonato	
$k_{f,hy}$	Coeficiente de reacción directa de hidratación del dióxido de carbono	
$k_{f,ca}$	Coeficiente de reacción directa de disociación del ácido carbónico	
$k_{f,bi}$	Coeficiente de reacción directa de disociación del ión bicarbonato	$10^9 s^{-1}$
$k_{b,w}$	Coeficiente de reacción inversa de disociación del agua	

N

NaCl	Cloruro de sodio	
[Na ⁺]	Concentración del ión sodio	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

O

OM	Microscopía óptica metalográfica	
[OH ⁻]	Concentración de iones hidroxilos	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ó $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

P

PCA	Potencial a circuito abierto	
PDF	Powder diffraction files	
P _{Total}	Presión total	bar
p _{CO2}	Presión parcial del dióxido de carbono	bar

R

R	Constante universal de los gases	$8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ó $1.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
RDS	Etapa de reacción determinante	
Rp	Técnica electroquímica de resistencia a la polarización	

S

SADP	Patrón de difracción de área selecta	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	

T

t	Temperatura en grados centígrados	°C
T	Temperatura en grados Kelvin	K
T _{ref}	Temperatura de referencia	K
TEM	Microscopía electrónica de transmisión convencional	
TMS	Espectroscopía de transmisión Mössbauer	

V

V _{corr}	Rapidez de la corrosión	$\frac{\text{mm}}{\text{año}}$
-------------------	-------------------------	--------------------------------

X

X _i	Fracción molar de un componente i	X _{mol}
----------------	-----------------------------------	------------------

Z

Z	Número de electrones transferidos en la reacción electroquímica	
---	---	--

SÍMBOLOS GRIEGOS

α	Fase ferrita	
γ	Fase austenita	
α _a , α _c	Coeficiente de transferencia aparente	
β _a y β _c	Pendientes de Tafel anódica y catódica	$\frac{\text{V}}{\text{déc}}$ ó $\frac{\text{mV}}{\text{déc}}$
β-FeO(OH)	Oxihidróxido de hierro, fase akaganeita	
γ-FeO(OH)	Oxihidróxido de hierro, fase lepidocrocita	

NOMENCLATURA, SÍMBOLOS Y UNIDADES

ΔC_p	Capacidad calorífica	$\frac{J}{K}$ ó $\frac{cal}{^\circ C}$
ΔG°	Energía libre de Gibbs estándar	$\frac{J}{m^2}$
ΔH	Entalpía de activación	$\frac{J}{m^2}$
ΔS	Entropía	$\frac{J}{K}$
η	Sobrepotencial	V ó mV
ρ	Densidad	$\frac{Kg}{m^3}$ ó $\frac{g}{ml}$
μ	Viscosidad	$\frac{Kg}{m * s}$
μ_{ref}	Viscosidad de referencia	$\frac{Kg}{m * s}$