



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA

**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ACERO API 5L X-52
SOMETIDO A PRESIÓN HIDRODINÁMICA ELEVADA”**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

ALBERTO MENDOZA MELÉNDEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

DR. GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A

Mis padres, Rigoberto Mendoza y Ma. Lourdes Meléndez,

mi compañera querida Dulce A. Bocanegra

quienes siempre me han dado apoyo y cariño

Agradecimientos

A mis padres Rigoberto Mendoza G. y Ma. de Lourdes Meléndez L. por el apoyo y el amor incondicional.

A mi abuelita Juliana Petra Lira por el amor incondicional que siempre me ha brindado.

A mis hermanos y familia por los consejos y motivación durante la realización de este trabajo.

A ti Dulce A. Bocanegra que siempre me has apoyado y motivado para seguir adelante en las buenas y en las malas durante tanto tiempo.

A mis amigos del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, generación 2016-1 – 2017-2: David Hinojosa Romero, Mauro Velasco Castro, Elizabeth Tenorio García, Roberto Ramírez Flores, por los buenos consejos, apoyo y amistad que me han brindado en el transcurso de este proceso.

To my friends at the Institute for Corrosion and Multiphase Technology (ICMT) at Ohio University: Dr. Fernando Farelas, Dr. Luciano Paolinelli, Dr. David Young, Fazlollah Madani, Hamed Mansoori, Alexis Barxias, for all the knowledge shared with me. Especially to Claudia Prieto Nieto, Juan Dominguez Olivo, Andrew Kasick, for all the support and kindness that you always showed me, I'll be always in debt with you.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández por el tiempo, las observaciones, el apoyo y las oportunidades brindadas.

A Vianney Torres Mendoza y al Departamento de Ing. Metalúrgica de la Facultad de Química por el apoyo, la paciencia y el préstamo de equipo necesario para el desarrollo de este trabajo.

A los miembros de mi comité tutor y miembros de jurado; Dr. Emilio Bucio, Dr. Gabriel A. Lara, Dr. Alejandro Figueroa, Dr. Arturo Barba, el M. en C. José G. Bañuelos y el M. en C. Rubén Duran por su tiempo al revisar este trabajo y por su conocimiento compartido.

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo para la realización de la estancia corta de investigación.

Al Conacyt por la beca nacional para estudios de posgrado.

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT 1T101318, se agradece por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

Resumen

El acero API 5L X-52 es tradicionalmente utilizado para la fabricación de tuberías destinadas al transporte de gas y petróleo (risers) utilizadas en el área de exploración y producción (PEMEX PEP),^[2] por lo cual es importante su estudio para predecir su comportamiento en condiciones operativas. Este trabajo está orientado a evaluar cuáles son los efectos de la presión hidrodinámica en la corrosión de este acero. Tomando en cuenta que en condiciones marinas son muchos los factores que influyen en la corrosión de un sistema, se tomarán como factores determinantes: la presión hidrodinámica, la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto en el sistema.

En la presente investigación se reportan los resultados obtenidos al evaluar la respuesta electroquímica del acero API 5L X-52, sometido a condiciones similares a las presentes en el Golfo de México hasta 1055 metros de profundidad (presión 1500 psi), mediante las técnicas electroquímicas de: Ruido Electroquímico (RE), Resistencia a la Polarización (Rp), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Curvas de Polarización y Gravimetría.

Para llevar a cabo esta caracterización el primer paso fue diseñar y construir una cámara de alta presión (celda electroquímica) que fuese capaz de simular las condiciones de trabajo preestablecidas. Posteriormente a la construcción de la cámara, se manufacturaron las probetas de trabajo, las cuales fueron introducidas y ensayadas durante un periodo de 168 h en solución salina en diferentes condiciones de trabajo.

Los principales resultados obtenidos mediante las técnicas de Ruido Electroquímico, Resistencia a la Polarización y Gravimetría muestran un incremento en la tasa de corrosión conforme la presión de trabajo aumenta, además de diferentes mecanismos de corrosión presentes en la superficie del material de estudio.

Objetivo General

Evaluar la respuesta electroquímica del acero API 5L X-52 mediante las técnicas electroquímicas de: Ruido Electroquímico (RE), Resistencia a la Polarización (R_p), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Curvas de Polarización y Gravimetría sometido a tres presiones hidrodinámicas (14.7, 500, 1500 psi), controlando la concentración de oxígeno disuelto en cada una de estas presiones (4.5, 2.5, 3.85 ml/l) y temperatura (24, 10, 5 °C) en un medio salino (0.6034 M NaCl), con el fin de simular las condiciones operacionales en aguas profundas.

Objetivos particulares

- Evaluar la respuesta electroquímica del acero API 5L X-52 a presiones de 14.7 psi (atm), 500 psi y 1500 psi.
- Caracterizar el comportamiento electroquímico del acero API 5L X-52 utilizando dos arreglos electródicos propuestos (electrodos nominalmente idénticos y electrodos de Platino), mediante el análisis de los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas de: Ruido Electroquímico, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Resistencia a la Polarización y Curvas de Polarización.

Hipótesis

El incremento de la presión hidrodinámica en el sistema en conjunto con la temperatura y concentración de oxígeno disuelto en un medio salino (0.6034 M NaCl), afectará el proceso de corrosión del acero API 5L X-52 teniendo como consecuencia una disminución en su velocidad de corrosión.

Alcances

Al término de este trabajo se tendrá caracterizado el comportamiento del acero API 5L X-52 en diferentes condiciones de operación (presión hidrodinámica, temperatura y concentración de oxígeno).

Contenido

| | |
|---|-----|
| Resumen | v |
| Objetivo General..... | vi |
| Objetivos particulares | vi |
| Hipótesis | vi |
| Alcances..... | vii |
| Capítulo I Antecedentes..... | 1 |
| 1.1 Estado del arte..... | 1 |
| 1.2 Condiciones Físico-Químicas Golfo de México..... | 5 |
| 1.3 Corrosión | 11 |
| Capítulo II Desarrollo experimental..... | 35 |
| 2.1 Material de estudio..... | 35 |
| 2.2 Construcción de la cámara de alta presión..... | 37 |
| 2.2.1 Requerimientos de diseño | 37 |
| 2.2.2 Construcción de la cámara..... | 39 |
| 2.2.3 Diseño de celda electroquímica y construcción de electrodos (referencia y contraelectrodo) | 41 |
| 2.4 Técnicas Electroquímicas | 47 |
| 2.4.1 Ruido Electroquímico (RE)..... | 47 |
| 2.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) | 48 |
| 2.4.3 Resistencia a la polarización (Rp) | 48 |
| 2.4.4 Curvas de polarización | 49 |
| 2.4.5 Técnica de pérdida de peso (Gravimetría)..... | 49 |
| Capítulo III Resultados y Discusión..... | 51 |
| 3.1 Ruido Electroquímico (RE) | 51 |
| 3.1.1 Series de Tiempo – Potencial/Corriente (V/I)..... | 51 |
| 3.1.2 Cálculos Estadísticos | 60 |
| 3.2 Resistencia a la Polarización (Rp) | 64 |
| 3.3 Curvas de Polarización | 68 |
| 3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)..... | 72 |
| 3.5 Técnica de pérdida de peso (Gravimetría) | 79 |
| 3.6 Morfología de productos de corrosión..... | 80 |

| | |
|---|----|
| Capítulo V Conclusiones | 84 |
| Bibliografía..... | 86 |
| Apéndice A Resultados en condiciones de presión hidrostática. | 89 |
| Apéndice B Estudio preliminar del efecto del Oxígeno Disuelto en la corrosión del sistema. | 98 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 SISTEMA SIMPLE DE ALTA PRESIÓN PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS RANGO 1- 5000 ATM. ^[3] | 2 |
| FIGURA 2 CELDA ELECTROQUÍMICA DE ALTA PRESIÓN CONSTRUIDA POR SACHIDIS. ^[6] | 3 |
| FIGURA 3 RECIPIENTE DE PRESIÓN. A: CELDA DE ELECTRODOS (TEFLÓN). B: CONECTOR ROSCADO (TEFLÓN). C: PISTÓN. D: TAPA DE LLENADO. E: SOPORTE CELDA (ACERO). F,G: SUPERFICIE DE SELLADO PRINCIPAL. H: CONEXIÓN ESTÁNDAR. I: PASO DE TERMINALES. J: AROSELLO. K: TORNILLOS. ^[5] | 4 |
| FIGURA 4 CELDA ELECTROQUÍMICA CONSTRUIDA POR FAULKNER ^[3] | 5 |
| FIGURA 5 PERFILES REPRESENTATIVOS DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DISUELTOS EN LOS OCEANOS: A) PACÍFICO TROPICAL ORIENTAL B) CONVERGENCIA ANTÁRTICA C) PACÍFICO TROPICAL ORIENTAL. ^[7] | 9 |
| FIGURA 6 DISTRIBUCIÓN VERTICAL DEL OXÍGENO DISUELTOS EN EL GOLFO DE MÉXICO Y MAR CARIBE. ^[7] | 10 |
| FIGURA 7 REACCIÓN ELECTROQUÍMICA. | 12 |
| FIGURA 8 EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGENTES OXIDANTES EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN. ^[11] | 17 |
| FIGURA 9 EFECTO DE LA VELOCIDAD EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN. ^[11] | 18 |
| FIGURA 10 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL LOG DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE FRENTE AL POTENCIAL. LA EXTRAPOLACIÓN DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN PRODUCEN EL DIAGRAMA DE EVANS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA. EL PUNTO DE CORTE DETERMINA EL E_{CORR} Y LA I_{CORR} . ^[13] | 23 |
| FIGURA 11 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE INTERSECCIÓN AL SISTEMA Fe/H_2SO_4 1N A 30° C. LAS DISTINTAS I_{CORR} OBTENIDAS POR EXTRAPOLACIÓN DE LAS CURVAS ANÓDICA Y CATÓDICA, PUEDEN SER EFECTO DE LAS MODIFICACIONES PROVOCADAS POR LAS GRANDES POLARIZACIONES EN LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO. ^[13] | 24 |
| FIGURA 12 RUIDO ELECTROQUÍMICO DE ACERO EN $NaCl$. ^[14] | 28 |
| FIGURA 13 SEÑALES DE CORRIENTE OBTENIDAS DE ACERO SUMERGIDO EN $NaCl$. ^[24] | 29 |
| FIGURA 14 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UN SISTEMA SIMPLE DE CORROSIÓN CON RESISTENCIA DE SOLUCIÓN R_s . ^[15] | 32 |
| FIGURA 15 GRÁFICO DE NYQUIST PARA EL CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLE. | 33 |
| FIGURA 16 EFECTO DE R_s : A, $R_s=1$; B, $R_s=10$; C, $R_s=100$; D, $R_s=1000 \Omega$ | 34 |
| FIGURA 17 LÍNEAS MACROSCÓPICAS DE CONFORMADO..... | 36 |
| FIGURA 18 MICROGRAFÍAS ÓPTICAS DE LA ESTRUCTURA DEL ACERO API 5L X-52 A UNA AMPLIFICACIÓN DE A) 500X Y B) 1000X | 37 |
| FIGURA 19 DISEÑO CONCEPTUAL CAD | 41 |
| FIGURA 20 ELECTRODO REFERENCIA Y CONTRAELECTRODO DE ACERO. | 42 |
| FIGURA 21 HILO DE PLATINO Y TUBOS DE ACERO INOXIDABLE..... | 43 |
| FIGURA 22 ELECTRODO DE PT EMBEBIDO EN UN TUBO DE ACERO RODEADO Y SELLADO CON RESINA EPÓXICA. | 43 |
| FIGURA 23 ELECTRODO DE TRABAJO LIJADO (HASTA LIJA 600) | 44 |
| FIGURA 24 ELECTRODOS DE TRABAJO | 44 |
| FIGURA 25 EQUIPO Y Sonda PARA MEDIR CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO | 46 |
| FIGURA 26 ESQUEMATIZACIÓN EXPERIMENTAL | 46 |
| FIGURA 27 POTENCIOSTATO GILL ACM INSTRUMENTS..... | 47 |
| FIGURA 28 BALANZA ANALÍTICA. | 50 |
| FIGURA 29 SERIES DE POTENCIAL Y CORRIENTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO $T=24^\circ C$ Y $OD=4.5$ ML/L..... | 51 |
| FIGURA 30 SERIES DE CORRIENTE Y POTENCIAL A 500 PSI, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO, $T=10^\circ C$ Y $OD=2.5$ ML/L..... | 53 |
| FIGURA 31 SERIES DE CORRIENTE Y POTENCIAL A 1500 PSI, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO, $T=5^\circ C$ Y $OD=3.85$ ML/L..... | 54 |
| FIGURA 32 SERIES DE CORRIENTE Y POTENCIAL A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE), $T=24^\circ C$ Y $OD=4.5$ ML/L. | 56 |
| FIGURA 33 SERIES DE CORRIENTE Y POTENCIAL A 500 PSI, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE), $T=10^\circ C$ Y $OD=2.5$ ML/L..... | 57 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 34 SERIES DE CORRIENTE Y POTENCIAL A 1500 PSI, A) 1 H Y B) 168 H UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE), T=5 °C Y OD=3.85 ML/L..... | 58 |
| FIGURA 35 RESISTENCIA DEL RUIDO PROMEDIO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN, UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO. | 61 |
| FIGURA 36 ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN PROMEDIO UTILIZANDO ELECTRODOS DE ACERO Y PT EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN..... | 62 |
| FIGURA 37 RESISTENCIA DEL RUIDO PROMEDIO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE). | 63 |
| FIGURA 38 Rp PROMEDIO UTILIZANDO ELECTRODOS DE ACERO Y PT EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DE TRABAJO | 66 |
| FIGURA 39 VELOCIDAD DE CORROSIÓN PROMEDIO UTILIZANDO ELECTRODOS DE ACERO Y PT EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN. | 66 |
| FIGURA 40 CURVAS DE POLARIZACIÓN A 168 H DE ENSAYO, UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO: A) ZONA DE PSEUDO-PASIVACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, B) ZONA DE PSEUDO-PASIVACIÓN A 500 PSI..... | 69 |
| FIGURA 41 CURVAS DE POLARIZACIÓN A 168 H DE ENSAYO, UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE PT (ER,CE); A) ZONA DE PSEUDO-PASIVACIÓN A 500 PSI. | 70 |
| FIGURA 42 VELOCIDAD DE CORROSIÓN OBTENIDA DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LAS FIGURAS 40,41 PARA LOS DOS ARREGLOS ELECTRÓDICOS, EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DE TRABAJO. | 71 |
| FIGURA 43 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO. | 72 |
| FIGURA 44 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A 500 PSI DE PRESIÓN, UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO. | 73 |
| FIGURA 45 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A 1500 PSI DE PRESIÓN, UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO. | 74 |
| FIGURA 46 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE)..... | 75 |
| FIGURA 47 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A 500 PSI, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE). | 75 |
| FIGURA 48 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS, B) GRÁFICO DE BODE A 1500 PSI, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE). | 76 |
| FIGURA 49 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS Y B) GRÁFICO DE BODE A 168 H DE ENSAYO UTILIZANDO TRES ELECTRODOS DE ACERO. | 77 |
| FIGURA 50 A) GRÁFICO DE NYQUIST CON ZOOM A ALTAS FRECUENCIAS Y B) GRÁFICO DE BODE A 168 H UTILIZANDO ELECTRODOS DE PT (ER,CE). | 77 |
| FIGURA 51 VELOCIDAD DE CORROSIÓN OBTENIDA POR LA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA PARA LAS 3 PRESIONES DE TRABAJO (14.7, 500 Y 1500 PSI). | 79 |
| FIGURA 52 MORFOLOGÍA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS A 1000 PSI: A) 300x, B) 500x, C) 800x, D) 1000x, UTILIZANDO ELECTRONES SECUNDARIOS. | 80 |
| FIGURA 53 MORFOLOGÍA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS A 1500 PSI: A) 400x, B) 600x, C) 800x, D) 2000x, UTILIZANDO ELECTRONES SECUNDARIOS. | 81 |
| FIGURA 54 MAPEO QUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS A 1000 PSI: A) ZONA 600x, B) FE, C) O, D) CL. ... | 81 |
| FIGURA 55 ESPECTRO EDS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS AL FINAL DEL ENSAYO A 1000 PSI. | 82 |
| FIGURA 56 MAPEO QUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS A 1500 PSI: A) ZONA 2000x, B) FE, C) CL, D) O. . | 82 |
| FIGURA 57 ESPECTRO EDS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS AL FINAL DEL ENSAYO A 1500 PSI. | 83 |

Capítulo I Antecedentes

México es uno de los principales productores de hidrocarburos en el mundo, durante más de 70 años ha explorado las cuencas sedimentarias del país en busca de acumulaciones comerciales de hidrocarburos, evolucionando en la aplicación de métodos de trabajo y tecnologías. En los últimos años debido a que la extracción de hidrocarburos en aguas profundas se ha vuelto rentable, se ha desarrollado de manera acelerada la tecnología e infraestructura necesaria para la exploración y producción en esos lugares.^[1]

1.1 Estado del arte

Una revisión de la literatura revela que las mediciones electroquímicas en sistemas sometidos a presiones elevadas han sido estudiadas e implementadas por casi un siglo. El ímpetu del estudio de sistemas electroquímicos sometidos a estas condiciones ha sido desarrollado principalmente por las necesidades específicas de la geología (análisis hidrotérmicos in situ de las reacciones químicas en autoclaves o reactores presurizados), las ciencias del mar (medición del pH) y la industria petrolera (corrosión de tuberías sumergidas), para conocer el comportamiento de ciertos materiales sometidos a condiciones extremas (presión elevada).

Esencialmente un arreglo experimental de alta presión consiste en una unidad de generación de presión y un recipiente diseñando acorde con el fluido de trabajo. En un principio estos recipientes fueron hechos de acero, posteriormente se observó que este tipo de recipientes se corroían y contaminaban la probeta, por lo cual se optó por recubrirlos con metales inertes como Paladio, Titanio y Oro, esto era una solución sin embargo aumentaba los costos de manera considerable.

Estudios recientes se han enfocado principalmente en el efecto de la presión en la conducción iónica de diferentes electrolitos y su efecto en la fuerza electromotriz de la celda. Sin embargo la poca reproducibilidad y la falta de precisión en las mediciones, son los problemas más frecuentes en este tipo de sistemas, dichos problemas son atribuidos a las dificultades prácticas y los dispositivos experimentales utilizados para implementar estos sistemas.

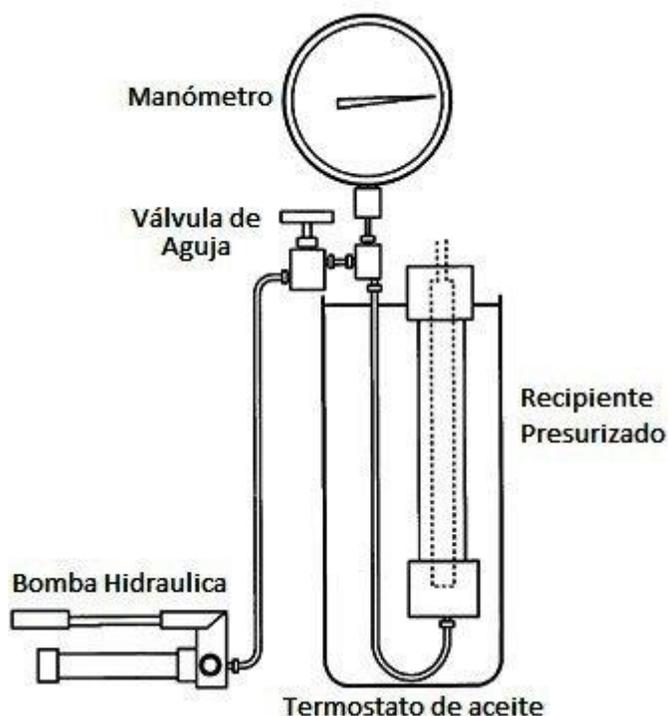


Figura 1 Sistema simple de alta presión para mediciones electroquímicas rango 1- 5000 atm. ^[3]

Problemas como: la durabilidad y el sellado de los dispositivos, contaminación por fluidos hidráulicos, fragilidad de los electrodos de referencia u inexistencia de los mismos para soportar altas presiones e interferencia de las mediciones por elementos metálicos del dispositivo de medición, son los más reportados. Todos estos problemas se han ido superando a lo largo de los últimos años, el desarrollo de materiales de alta resistencia mecánica, químicamente inertes al medio, son la opción para la implementación de estos sistemas.^[3]

Existen cinco metodologías principales reportadas para la presurización de un líquido en un recipiente; a) el uso de un cabezal de presión hidrostático de un líquido, b) el comienzo de un cambio de fase en el líquido estudiado, c) la generación de una reacción química o explosión, d) la expansión térmica del material ^[4] y e) la introducción de un pistón o bomba (Figura 1).

Sachinidis y colaboradores, reportaron una celda que podía realizar mediciones precisas y alcanzar 1.5 KBar (21756 psi). Esta celda fue utilizada para el estudio de una amplia gama de reacciones redox y procesos en sistemas disolventes en medio acuoso y no acuoso (Figura 2). En este caso la celda electroquímica consistía en dos electrodos de trabajo (Pt y Au), un electrodo auxiliar de Pt y un electrodo de referencia plata/nitrato de plata (Ag/AgNO₃), se montó en una cámara de acero inoxidable de 90 mm de diámetro utilizando un soporte de teflón, esta cámara se presurizaba mediante el uso de una bomba manual (fluido de trabajo aceite). ^[6]

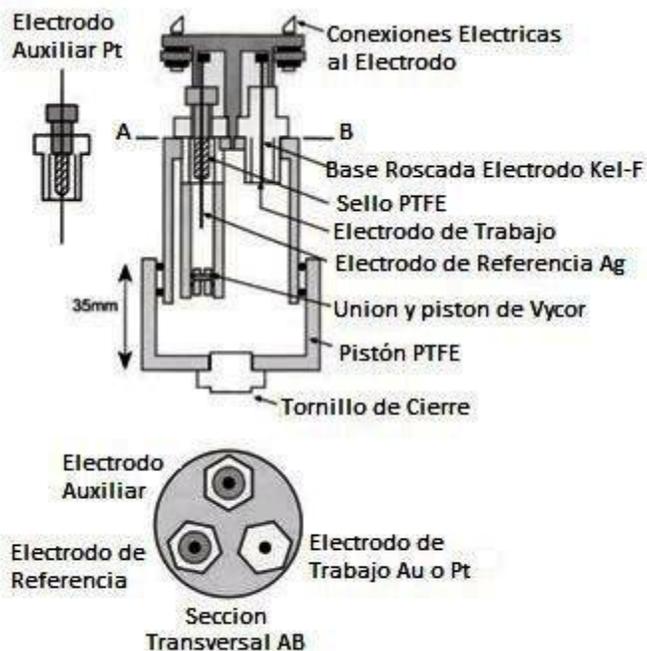


Figura 2 Celda electroquímica de alta presión construida por Sachidis.^[6]

En 1992 Hideo Doine reportó una celda de tres electodos construida en acero inoxidable y presurizada mediante el uso de una bomba manual Figura 3. El arreglo de esta celda consistía en un electrodo de trabajo (hilo de Pt o Au), un electrodo de auxiliar (hilo de Pt) y un electrodo de referencia (barra de Au). Esta celda generaba una presión hidrostática máxima de 300 MPa (43511 psi).^[5]

Otra celda similar fue desarrollada por Faulkner (Figura 4), dicha celda tenía 3.4 cm de longitud y consistía en dos compartimentos separados por un par de membranas porosas de acero inoxidable. Este dispositivo era capaz de soportar 10 KBar de presión (145037 psi).

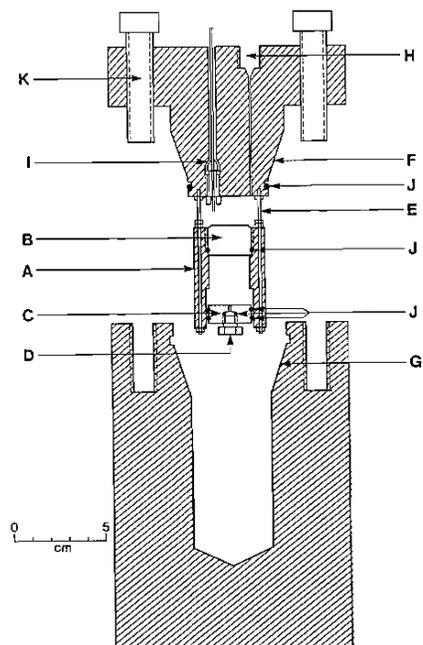


Figura 3 Recipiente de presión. A: celda de electrodos (teflón). B: conector roscado (teflón). C: Pistón. D: Tapa de llenado. E: Soporte celda (acero). F,G: superficie de sellado principal. H: conexión estándar. I: paso de terminales. J: Arosello. K: tornillos.^[5]

El compartimiento superior era llenado con la solución de interés y el compartimiento inferior con la solución de referencia (0.1 M KCl saturada con AgCl). Se utilizaron como electrodo de referencia y auxiliar hilos de Pt con plata electrodepositada y posteriormente se aplicó un proceso de anodizado en HCl para formar una película de AgCl. La presión era generada por un pistón de acero inoxidable que deslizaba libremente dentro de la cámara en respuesta de la compresión del fluido que rodeaba la celda.^[3]

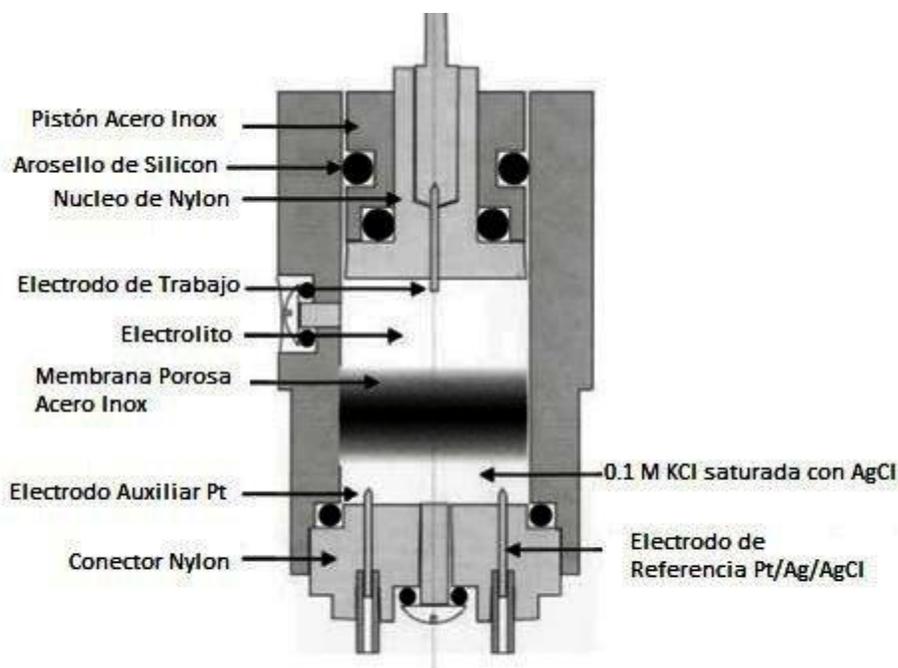


Figura 4 Celda electroquímica construida por Faulkner ^[3]

1.2 Condiciones Físico-Químicas Golfo de México

Temperatura

La cantidad de radiación que incide sobre el planeta depende principalmente de la latitud, época del año, humedad y nubosidad de la atmósfera; una vez absorbida y transformada en forma de energía térmica por el agua de los océanos, es almacenada y redistribuida a través de las corrientes. Sin embargo, esta energía térmica resultante, no solo tiene una distribución horizontal distinta en el océano mundial, sino también vertical, que se presenta en forma de un gradiente, consecuencia de la transferencia de calor conforme aumenta la profundidad. Con base en esta distribución, se ubican en los océanos y mares tres capas bien definidas: a) la superficial, de profundidad variable (de la interfaz atmósfera-agua hasta 200 m de profundidad), con una temperatura más o menos constante y habitable para la mayoría de los organismos, donde se sucede la transferencia térmica entre el aire y el agua; b) capa intermedia, que se encuentra por debajo de la superficial, cuyo grosor es regionalmente

diferente, con un gradiente intenso de disminución de la temperatura o termoclina (línea imaginaria que separa dos masas de agua de temperatura diferente) aproximadamente 1 grado por cada 10 m de profundidad; esta capa divide y aísla a la superficial “caliente” de la profunda “fría” y c) capa fría cercana a 4 °C que va del nivel inferior de la termoclina hasta el fondo del océano (es la de mayor grosor).^[7]

Salinidad

La cuantificación de la salinidad se ha realizado de diversas formas y se tiende a incrementar su precisión. Esta se inició mediante la evaporación, pasó a la titulación y actualmente, se realiza, a través de la conductividad eléctrica, aprovechando la alta disociación de los iones y la propiedad de orientarse en un campo eléctrico, con una precisión de 0.001 %. Las unidades experimentaron también cambios de g/l a % y actualmente UPS (Unidad Práctica de Salinidad; $1 \text{ UPS} = 1 \text{ g}_{\text{NaCl}} / \text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$).

La salinidad en los diferentes océanos varía en un intervalo de 36 a 27 UPS, resultado especialmente del clima en cada latitud; es decir, en el hemisferio norte la salinidad es menor (alrededor de 34 UPS) en comparación con el hemisferio sur (alrededor de 35 UPS); los océanos del norte reciben más escurrimientos fluviales procedentes de los continentes que los del sur.

Las sales disueltas en el agua de mar se encuentran en un alto grado de disociación y Dittmar, desde 1884, propuso la composición mostrada en la Tabla 1.^[7]

Por la concentración con que se encuentran estos iones se les denomina constituyentes principales y por su menor reactividad química y escasa asimilación biológica se les conoce como conservativos.

Las proporciones en las que se encuentran los constituyentes principales son virtualmente constantes, independientemente de la concentración absoluta de sales, de modo que uno de ellos (cloro, el más abundante) puede ser tomado como referencia para indicar la cantidad en que se encuentran los otros.^[7]

Tabla 1 Sales disueltas en agua de mar ^[7]

| | | |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|
| Cloruro de Sodio | NaCl | 27.213 (g/l,% ó UPS) |
| Cloruro de Magnesio | MgCl ₂ | 3.807 |
| Sulfato de Magnesio | MgSO ₄ | 1.658 |
| Sulfato de Calcio | CaSO ₄ | 1.26 |
| Sulfato de Potasio | K ₂ SO ₄ | 0.863 |
| Carbonato de Calcio | CaCO ₃ | 0.123 |
| Bromuro de Magnesio | MgBr ₂ | 0.076 |

Distribución de la salinidad en los mares de México

En el Golfo de México los contenidos más bajos se registran en el norte, donde alcanzan hasta 32.16 UPS en invierno, y en el banco de Campeche, donde varían de 36.4 a 36.6 UPS, son los más altos de todo el golfo, más aún que los del Caribe. En el perfil vertical destaca un máximo de hasta 36.6 y 37 UPS, que identifica la masa de agua Subtropical Subsuperficial comprendida entre los 50 y 250 m de profundidad, penetrando al Golfo de México a través del Canal de Yucatán. Debajo de esta última disminuye la salinidad, asociada también a masas como el Agua Central del Atlántico noroccidental con 35 y 36.7 UPS entre los 250 y 750 m: Agua Intermedia del Antártico, donde oscila de 33.8 a 34.8 UPS entre los 750 y 950 m y el fondo.^[7]

Gases disueltos

Todos los gases que se encuentran en la atmósfera también se encuentran en el océano, especialmente en la superficie, donde hay un equilibrio gaseoso entre ambos medios (Oxígeno, Dióxido de Carbono, Ácido Sulfhídrico y Nitrógeno que son los más reactivos químicamente a excepción del Nitrógeno y de los inertes; Helio, Argón, Kriptón, Xenón, Neón). Estos gases están en equilibrio en la interfaz atmósfera-agua y su transporte hacia diferentes profundidades se hace a través de una difusión turbulenta y advección de masas de aguas superficiales. Su concentración depende de la temperatura y la salinidad

fundamentalmente y, para aspectos comparativos, se expresa como por ciento de saturación.^[7]

$$\%saturación = 100 G/G'$$

donde G es la concentración observada del gas y G' es la concentración esperada del gas a la temperatura y salinidad in situ. ^[7]

Oxígeno

Generalmente la concentración de un gas en la superficie del agua se encuentra cerca de su saturación, pero los factores de temperatura y salinidad y su variación temporal, la controlan. En una masa de agua las características termohalinas (movimientos internos de agua en el océano profundo) y el contenido de oxígeno pueden servir como trazadores de origen al hundirse a grandes profundidades, como sucede en aguas antárticas que alcanzan el fondo oceánico y se difunden a diferentes latitudes.

La distribución de los gases en el océano depende de su disolución, utilización y reactividad; en el caso del oxígeno a nivel superficial, en general se encuentra determinado por el clima (variación temperatura y salinidad). En el perfil vertical de las regiones polares disminuye ostensiblemente menos con la profundidad, comprado con las regiones del Pacífico oriental tropical, donde decrece marcadamente hasta llegar a la anoxia^[7] (completa falta de oxígeno). En la Figura 5 se muestran tres tipos característicos de perfiles con diferentes contenidos de oxígeno, y en dos de ellos cabe destacar que en aguas profundas el gas aumenta, como resultado del hundimiento de las aguas superficiales subpolares ricas en oxígeno y distribuidas por corrientes profundas.^[7]

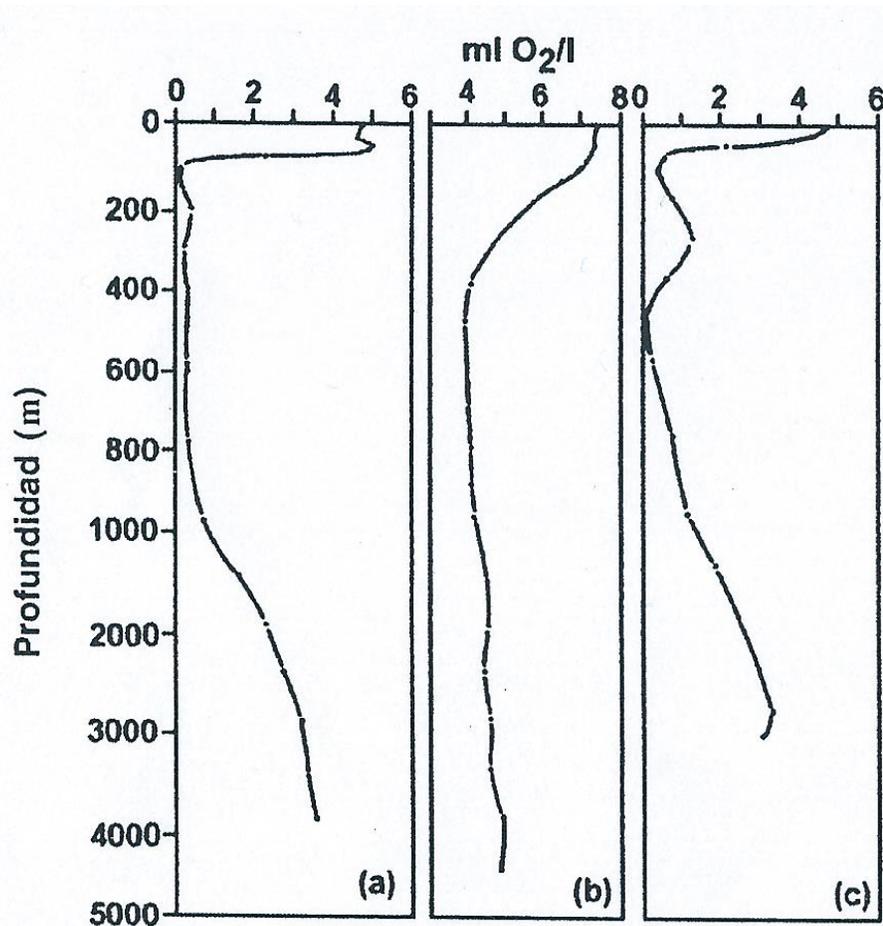


Figura 5 Perfiles representativos de la concentración de oxígeno disuelto en los océanos: a) Pacífico tropical oriental b) Convergencia antártica c) Pacífico tropical oriental.^[7]

Distribución de Oxígeno Disuelto en los mares de México

Golfo de México. La distribución espacial y temporal del oxígeno disuelto puede ser ejemplificada ampliamente en los litorales mexicanos.

En el Golfo de México se observa una distribución típica de la variación del gas (Figura 6), con máximos superficiales de poco más de 4.5 ml/l y la denominada *capa mínima* de oxígeno de 2.5 ml/l, localizada entre los 200 y 600 m de profundidad y el incremento hasta alcanzar 4.5 ml/l a 1250 m.^[7]

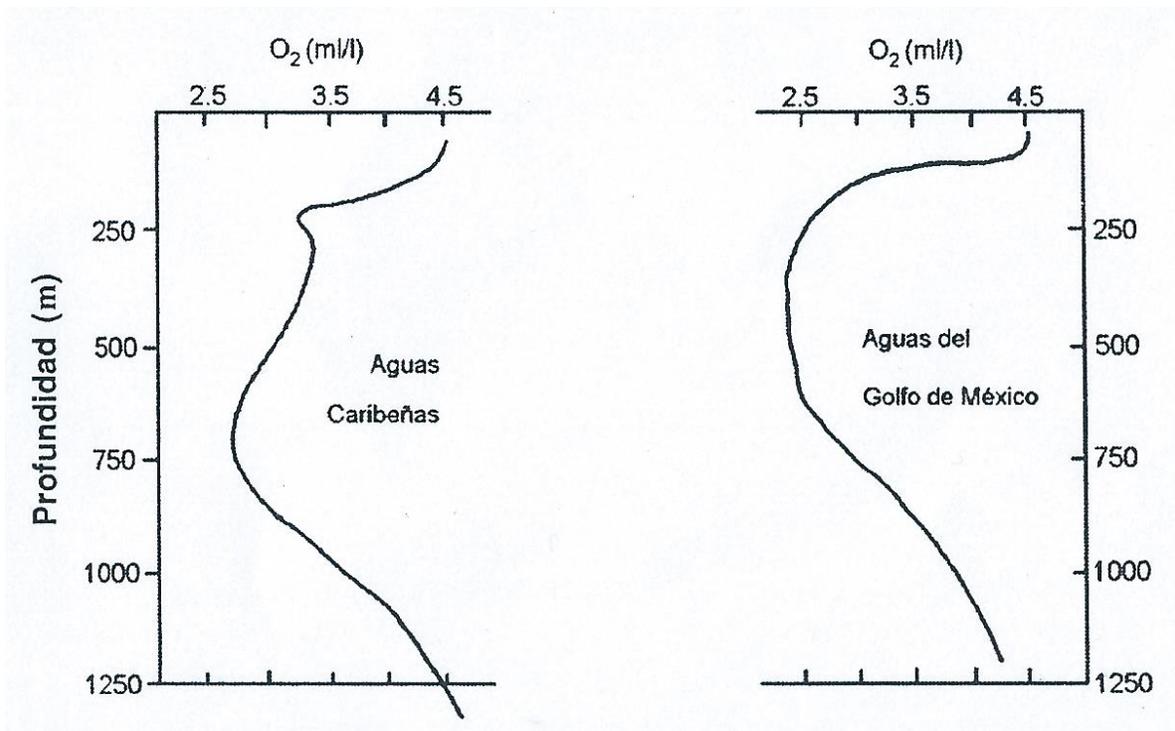


Figura 6 Distribución vertical del oxígeno disuelto en el Golfo de México y Mar Caribe.^[7]

1.3 Corrosión

Termodinámica de la corrosión^[9]

Los metales en general, salvo los metales nobles, se encuentran en estado natural combinados con otros elementos químicos formando minerales como: óxidos, carbonatos sulfuros, etc. Para obtener los metales en estado puro, se recurre a la extracción a partir de sus minerales, lo que en muchos casos requiere un gran aporte energético. La tendencia de los metales a volver a su estado natural de óxido metálico es más fuerte, en cuanto mayor es la energía necesaria para extraer el metal del mineral.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre (G). Se pueden presentar tres casos:

- El cambio de energía libre (ΔG) es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- Si el cambio de $\Delta G > 0$, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin ser atacado. Se dice que el metal está pasivado.
- El cambio de la energía libre (ΔG) es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible a ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Se entiende por corrosión la reacción de un metal o una aleación con el medio o ambientes reactivos teniendo como consecuencia su deterioro o destrucción. A causa de este fenómeno los metales de su estado elemental, vuelven a su estado combinado de origen.

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología de ataque: uniforme, localizado, intergranular, etc. Por el medio atacante: corrosión por ácidos, corrosión aerobia, atmosférica, etc. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan al deterioro del metal: corrosión bajo tensión, corrosión por cavitación, etc. Por los mecanismos de reacción: oxidación directa y corrosión electroquímica.

Una reacción de corrosión Figura 7 es del tipo electroquímica y puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo pierde electrones (oxidación) y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se pierden). Dicha entidad cargada constituye un ion positivo o catión. De tal manera que:



Donde Me es un metal en estado basal, M^{n+} su forma iónica y ne el número de electrones.

Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies eléctricas en un medio en equilibrio termodinámico. La corrosión es un proceso espontáneo irreversible de reacciones electroquímicas. Se lleva a cabo en un electrolito (medio acuoso), con la existencia de una zona anódica (de oxidación o corrosión) y una zona catódica (reducción), siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que exista la corrosión. Se requiere también que haya contacto eléctrico entre el ánodo y cátodo para generar una diferencia de potencial entre ambos y con ello activar el proceso electroquímico.

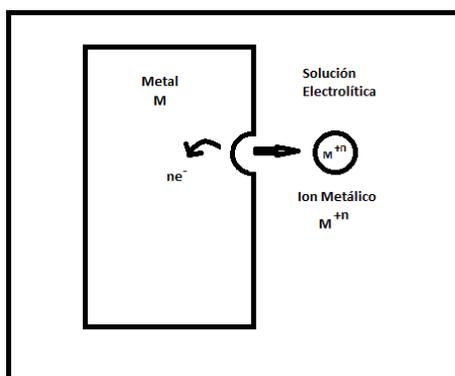


Figura 7 Reacción electroquímica.

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos, que pueden constituir de dos diferentes tipos de metal, o bien producto de zonas diferentes sobre la superficie de un mismo metal en contacto con la disolución que conduce la electricidad (electrolito).

La diferencia de potencial creada entre los electrodos provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo y constituye lo que se conoce como una pila galvánica.

A esta diferencia de potencial se le llama potencial de la celda (E^\ominus). Al haber transporte de cargas, tiene que existir un trabajo para transportarlas. A este trabajo se le llama trabajo eléctrico (We), que se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre los electrodos y se tiene:

$$\Delta We = nFE^\ominus$$

Donde n es el número de electrones implicados en la reacción; F es la constante de Faraday (96500 C), que representa la cantidad de electricidad necesaria para el depósito o disolución (corrosión) de un equivalente grammo y E^\ominus el potencial estándar de la especie óxido-reducción. Como We es el único tipo de trabajo que se obtiene en una reacción electroquímica, la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se ha transformado en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases.

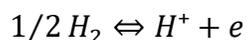
Sustituyendo en la fórmula que relaciona la energía libre y el trabajo, se obtiene:

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

El cambio de energía libre de una reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial electroquímico o de la celda generado.^[9]

Serie Electromotriz^[9]

Para establecer una base cuantitativa a lo expuesto anteriormente, se diseña y constituye una escala en donde los diversos metales se colocan en soluciones que contienen sus mismas sales, para iguales condiciones de temperatura, presión y concentración de electrolitos. Cada metal se observa en una reacción electroquímica en equilibrio, en una solución de sus propios iones a una concentración de un mol del ion por litro de solución, 25 °C y una presión atmosférica estándar. No es posible medir el valor absoluto del potencial de cualquier interfaz metal-solución, ya que para esto se requiere cerrar el circuito eléctrico de medición, por lo que se introduce así una segunda interfaz como patrón de referencia contra la cual se pueden medir todos los demás potenciales de electrodo. Para esto se seleccionó la reacción de equilibrio de Hidrógeno.



llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándar, asignándole un valor de 0.00 Volts. A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal, relativos a la reacción de hidrógeno.

A esta escala se le conoce como serie electroquímica o electromotriz de potenciales estándar (Tabla 2). Cuanto más negativo sea el valor del potencial, mayor será la tendencia a corroerse. Se puede decir que todos los metales que se encuentre por debajo de la reacción del hidrógeno se disuelven siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas.^[9]

Tabla 2 Serie Electromotriz. [9]

| Reacción en equilibrio | | | | | E°H (Volt) | |
|------------------------|---|----------------------|---|------------------|------------|----------------|
| NOBLE | | | | | | |
| Au ¹⁺ | + | 1e | ↔ | Au | 1.83 | |
| 1/2 O ₂ | + | 2H ⁺ + 2e | ↔ | H ₂ O | 1.229 | |
| Pt ²⁺ | + | 2e | ↔ | Pt | 1.2 | |
| Ag ¹⁺ | + | 1e | ↔ | Ag | 0.799 | |
| Cu ¹⁺ | + | 1e | ↔ | Cu | 0.522 | |
| Cu ²⁺ | + | 2e | ↔ | Cu | 0.34 | |
| 2H ⁺ | + | 2e | ↔ | H ₂ | 0 | Por definición |
| Pb ²⁺ | + | 2e | ↔ | Pb | -0.126 | |
| Sn ²⁺ | + | 2e | ↔ | Sn | -0.136 | |
| Ni ²⁺ | + | 2e | ↔ | Ni | -0.25 | |
| Fe ²⁺ | + | 2e | ↔ | Fe | -0.44 | |
| Cr ³⁺ | + | 3e | ↔ | Cr | -0.744 | |
| Zn ²⁺ | + | 2e | ↔ | Zn | -0.763 | |
| Al ³⁺ | + | 3e | ↔ | Al | -1.662 | |
| BASE | | | | | | |

Cinética de la corrosión [9]

La corrosión de metales en medios ambientales acuosos es un proceso de reducción y oxidación heterogénea controlado electroquímicamente y que ocurre simultáneamente en la superficie del metal. Como no es posible tener una transferencia de carga eléctrica desde dentro o fuera de un metal que se corroe estando éste eléctricamente aislado, las reacciones de oxidación asociadas con la disolución del metal o la formación de óxido deben estar balanceadas por las reacciones de reducción para consumir los electrones producidos en las reacciones de oxidación.

La cinética predice la velocidad a la cual el metal se va a corroer y para realizar esto se necesita incluir factores cinéticos. Se requiere saber qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando el sistema esté desplazado de un estado de equilibrio. [9]

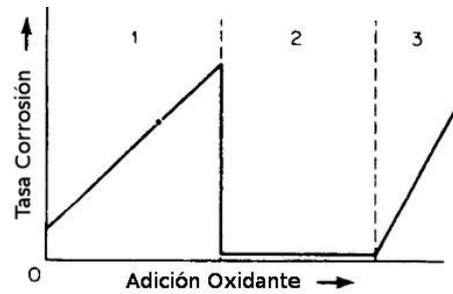
Factores ambientales^[10]

Los factores ambientales, tales como la velocidad de flujo, la temperatura y la composición, influyen decisivamente en las características de corrosión de los materiales que están en contacto con el ambiente. Generalmente el aumento de la velocidad de flujo aumenta la velocidad de corrosión. Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan al incrementar la temperatura; también ocurre en la gran mayoría de las reacciones de corrosión. Incrementando la concentración de sustancias corrosivas en muchas situaciones se acelera la velocidad de corrosión.^[10]

Efecto del oxígeno y sustancias corrosivas^[11]

El efecto de los agentes oxidantes en la tasa de corrosión se presenta en la Figura 8. El comportamiento de la sección 1 es característico de los metales normales y también de metales activos-pasivos cuando sólo existen en el estado activo. En los metales que presentan una transición activa-pasiva, la pasividad es lograda si una cantidad suficiente de oxidante es agregado al medio. Incrementando la tasa de corrosión utilizando el incremento de las concentraciones de oxidantes como se muestra en la sección 1 es característico del Cobre y Monel en disoluciones ácidas que contienen oxígeno. Ambos materiales no se pasivan. Aunque el hierro puede pasivarse en agua, la solubilidad del oxígeno es limitada y en la mayoría de los casos esto es insuficiente para producir un estado pasivo.

Se ha observado que el efecto de la adición de agentes oxidantes o la presencia de oxígeno en la tasa de corrosión depende de dos factores, el medio y los metales involucrados. La tasa de corrosión puede aumentar con la adición de agentes oxidantes, puede que los agentes oxidantes no tengan efecto en la tasa de corrosión o puede ser observado un comportamiento muy complejo.



| Ejemplos | |
|----------|---|
| 1 | Monel en HCl + O ₂ Cu en H ₂ SO ₄ + O ₂ Fe en H ₂ O + O ₂ |
| 1-2 | 18Cr – 8Ni en H ₂ SO ₄ + Fe ³⁺ Ti en HCl + Cu ²⁺ |
| 2 | 18Cr – 8Ni en HNO ₃ Hastelloy C en FeCl ₃ |
| 2-3 | 18Cr – 8Ni en HNO ₃ + Cr ₂ O ₃ |
| 1-2-3 | 18Cr – 8Ni en H ₂ SO ₄ + HNO ₃ concentrado a elevadas temperaturas |

Figura 8 Efecto de la adición de agentes oxidantes en la velocidad de corrosión.^[11]

Efectos de la velocidad ^[11]

El efecto de la velocidad en la tasa de corrosión es como el efecto de la adición de agentes oxidantes, es complejo y depende de las características del metal y el ambiente al cual está expuesto. La Figura 9 muestra las observaciones típicas cuando la agitación o la velocidad de la disolución son incrementadas. Para los procesos de corrosión que son controlados por polarización de activación, la agitación y la velocidad no tienen efecto en la tasa de corrosión como se muestra en la curva B.

Si el proceso de corrosión está bajo control de la difusión catódica, entonces la agitación incrementa la tasa de corrosión como se muestra en la curva A, sección 1. Este efecto generalmente ocurre cuando un agente oxidante está presente en cantidades muy pequeñas, como es el caso del oxígeno disuelto en ácidos o agua.

Algunos metales deben su resistencia a la corrosión en ciertos medios a la formación de capas protectoras masivas en sus superficies. Estas capas difieren de las capas usuales de pasivación en que éstas son visibles y mucho menos tenaces. Se cree que tanto el plomo como el hierro

son protegidos del ataque en ácido sulfúrico por unas capas de sulfato insolubles. Cuando materiales como éstos son expuestos a altas velocidades corrosivas, puede ocurrir daño mecánico o desprendimiento de dichas capas, dando como resultado un ataque más acelerado como se muestra en la curva C .^[11]

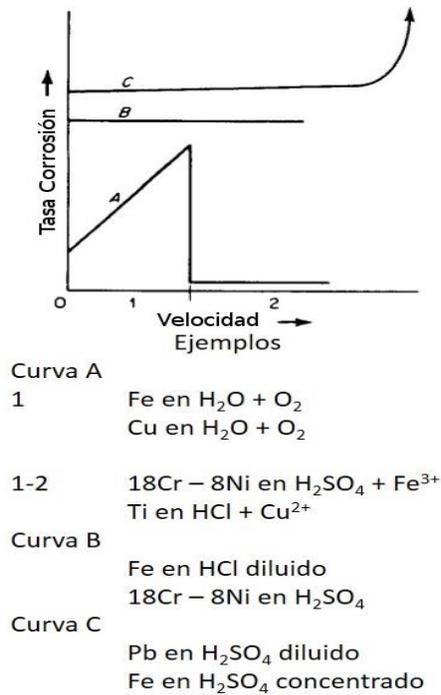
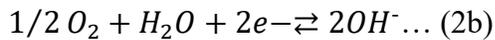
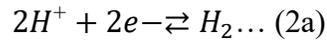
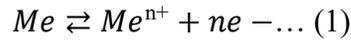


Figura 9 Efecto de la velocidad en la velocidad de corrosión.^[11]

Para llevar a cabo el estudio de la corrosión mediante técnicas electroquímicas es necesario mencionar los conceptos fundamentales en los que se basan dichas técnicas:

- La mayoría de los procesos de corrosión en la práctica son de carácter electroquímico. Esto es válido tanto para las reacciones de corrosión que se realizan en medios acuosos, como en disoluciones orgánicas, sales fundidas, en medios gaseosos con componentes condensables, como la atmósfera.

- Toda reacción de corrosión que transcurre según un mecanismo electroquímico consta, al menos, de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción, que pueden formularse como:



siendo la última ecuación los procesos parciales catódicos más importantes en la naturaleza.

- La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que en ausencia de perturbaciones externas, se corroen a su potencial de corrosión libre, E_{corr} , la exigencia de una estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos parciales, cumpliéndose que:

$$i_a = |i_c| = i_{corr} \dots (3)$$

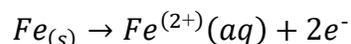
$$i_t = i_a + i_c = 0 \dots (4)$$

Donde i_t es la intensidad total o externa, i_a la de la reacción semireacción anódica e i_c de la catódica.

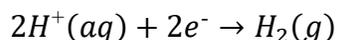
- La corrosión sucede debido a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y a los procesos parciales anódicos y catódicos les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno. Esto hace que sea posible estimar la velocidad de corrosión midiendo magnitudes eléctricas.^[12]

Reacciones Electroquímicas^[12]

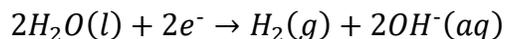
En una reacción electroquímica, se lleva a cabo una transferencia de electrones de las zonas anódica y catódica en la superficie del acero. En el proceso de corrosión del acero dulce, el Hierro cede dos de sus electrones cuando éste se oxida en la reacción anódica.



Los iones Ferrosos, Fe^{2+} , migran hacia la solución adyacente de la superficie del acero. En una solución ácida, los iones Hidrógeno (H^{+}) se difunden hacia la superficie del acero para recibir los electrones liberados por el Hierro mediante la siguiente reacción de reducción:

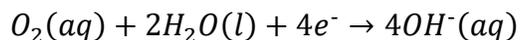


Esta reducción resulta en la evolución de gas Hidrógeno. Otra reacción catódica puede ocurrir debido a la reducción directa del agua.

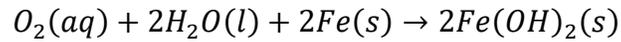


Esta reacción es completamente transferencia de carga controlada debido a que el agua está presente en abundancia en la superficie del acero. La reacción en cuestión es muy lenta y ocurre en potenciales por debajo de -1000 mV.

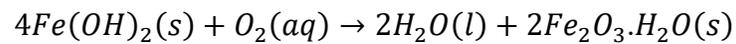
Hasta ahora en esta discusión del proceso electroquímico, se asume que el agua se encuentra libre de oxígeno. Para el caso en el cual el oxígeno se encuentra presente en el sistema, se lleva a cabo una reacción de reducción del oxígeno adicional.



Los electrones en proceso de reducción del oxígeno son suministrados por el la reacción de oxidación del Hierro. La reacción general puede ser expresada como:



El oxígeno se disuelve fácilmente en el agua y cuando existe excedente, reacciona con el Hidróxido de Hierro para producir Oxido Férrico hidratado.



La presencia de oxígeno también provoca que se lleven a cabo otras reacciones formando diferentes tipos de óxidos. Además la tasa de corrosión del Hierro generalmente aumenta conforme el oxígeno disuelto en el agua incrementa.

Métodos electroquímicos de estimación de las velocidades de corrosión ^[13]

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, como es el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse, a partir de la teoría de la cinética electroquímica, que las densidades de corriente de los procesos parciales (1) y (2) se ajustan a las expresiones:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \dots (5a)$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \dots (5b)$$

El equilibrio eléctrico existente en el potencial de corrosión libre, expresado por la ecuación (3) impide la determinación directa de i_{corr} .

Cuando se rompe dicho equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia instrumentalmente una corriente externa, resultante de la suma algebraica de las correspondientes a los procesos parciales.

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \dots (6)$$

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límite, que se corresponden con las rectas de Tafel y el llamado método de resistencia de polarización una estimación de i_{corr} es decir, de la velocidad de corrosión.

Método de intersección^[13]

Para polarizaciones suficientemente grandes:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F} \text{ o bien } -\eta \gg \frac{RT}{\beta n F}$$

la ecuación general (6) se reduce a las ecuaciones (5a) y (5b) de las semi-reacciones anódica y catódica, que se corresponden con las rectas de Tafel respectivas, con pendientes

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \text{ y } b_c = \frac{-2.3RT}{\beta n F}.$$

Para comprobarlo basta tomar logaritmos en cualquiera de las citadas ecuaciones, por ejemplo en la (5a).

$$\log i_a = \log i_{corr} + \frac{\alpha n F}{2.3RT} \eta \dots (7)$$

de donde:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha n F} \log i_{corr} + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_a = a + b_a \log i_a \dots (8)$$

ya que para un sistema metal/medio dado, i_{corr} tiene un valor determinado y el primer término del segundo miembro puede englobarse en la constante a de la ley de Tafel.

En las proximidades de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogaritmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo como para $\eta=0$ (para el E_{corr}) de cualquiera de las ecuaciones (5) resulta:

$$i_a = |i_c| = i_{corr}$$

Se llega a la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta la línea $E = E_{corr}$, tal como se esquematiza en la Figura 10. En la Figura 11 se reproduce una determinación experimental.

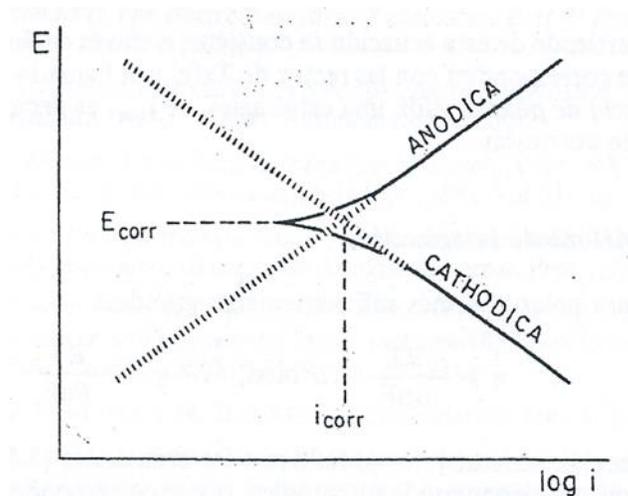


Figura 10 Representación esquemática del log de la densidad de corriente frente al potencial. La extrapolación de las curvas de polarización producen el diagrama de Evans correspondiente al sistema. El punto de corte determina el E_{corr} y la i_{corr} .^[13]

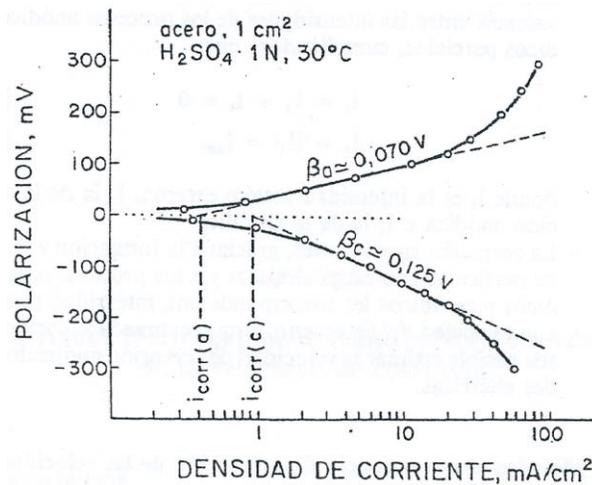


Figura 11 Aplicación del método de intersección al sistema Fe/H₂SO₄ 1N a 30° C. Las distintas i_{corr} obtenidas por extrapolación de las curvas anódica y catódica, pueden ser efecto de las modificaciones provocadas por las grandes polarizaciones en la superficie del electrodo.^[13]

La principal ventaja y desventaja de este método, derivado en principio por Evans y Wagner, reside en el trazado completo de las curvas de polarización, que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones. Inversamente, si se llega a una concordancia entre las velocidades de corrosión derivadas de las pérdidas de peso y de la utilización de este método, puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico.^[13]

Método de la resistencia a la polarización ^[13]

El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas cuando el sobrepotencial tiende a cero ($\eta \rightarrow 0$) en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Teniendo en cuenta que en el límite, para $x \rightarrow 0$, $e^x = 1+x$ y $e^{-x}=1-x$, de la expresión (6) se deduce:

$$i_t = i_{corr} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right) \eta \dots (9)$$

y considerando los valores antes mencionados de las pendientes de Tafel:

$$i_t = i_{corr} \eta 2.3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \dots (10)$$

y para $\eta \rightarrow 0$

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3(1/b_a + 1/b_c)} \frac{di_t}{d\eta} = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{di_t}{dn} \dots (11)$$

A través de la medida de cociente $\frac{di_t}{dn} = \frac{\Delta i}{\Delta E}$, se llega a la determinación de i_{corr} . Para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta su forma más simple:

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \dots (12)$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o ΔE , de ± 10 mV generalmente y se mide el Δi correspondiente, dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del coeficiente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ sean las de una resistencia. El valor de la constante $B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$ de la

fórmula, varía entre límites estrechos, ya que tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel que, en la mayoría de los casos, están comprendidas entre 60 y 120 mV, figurando además en el numerador y denominador, de manera que aun desconociendo tales parámetros, es posible la estimación aproximada de i_{corr} , si se parte de un valor intermedio de B.

En cada sistema podría determinarse B por varios procedimientos siendo el más inmediato y conveniente la obtención experimental de b_a y b_c a partir de las curvas de polarización. Pero en la relación semilogarítmica teórica entre intensidad y potencial viene a menudo deformada por fenómenos de transferencia de masa, cambios del electrodo con la polarización, o por la caída óhmica entre los electrodos en medios de elevada resistividad. Siempre cabe la posibilidad de realizar ensayos gravimétricos simultáneos, que conducirán a una i_{corr} a través de la ley de Faraday y a un valor de B al introducirla en la fórmula (12). Caminos alternativos pueden ser el cálculo teórico de b_a y b_c y la dependencia del potencial de corrosión con el pH, que se ajusta en muchos sistemas a la expresión:

$$dE_{corr} = 2.3BdpH... (13)$$

y permite una expresión empírica de B.

Sea cual sea la precisión con que se conozca B, la ventaja esencial de este método reside en que solo se requiere la aplicación de polarizaciones tan pequeñas que, en la gran mayoría de los casos, no se altera prácticamente el electrodo durante el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables determinaciones de i_{corr} con el tiempo.

El método de resistencia de polarización también es más general que el de intersección, sobre todo en el supuesto que la reacción parcial catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se ve controlada por un fenómeno de pasivación, entonces b_c o b_a se hacen infinitamente grandes y de (11) se deduce:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.3R_p} \text{ o bien } i_{corr} = \frac{b_c}{2.3R_p}$$

Pudiendo utilizarse el procedimiento cuando el de intersección resulta inaplicable.^[13]

Ruido Electroquímico ^[14]

El ruido electroquímico consiste en la medición de las oscilaciones en el potencial o corriente. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente idéntico, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede realizarse de manera simultánea.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico.

Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica), o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la disolución debida a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

La Figura 12 presenta el registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo, del acero inmerso en cloruro de sodio que se conocen como series de tiempo. Se puede observar que se puede dividir por lo menos en dos partes el comportamiento registrado y presentes en la series de tiempo. La primera parte (Figura 12 a), es el comportamiento para un periodo largo que consiste en un decaimiento transitorio o corrimiento de la señal de potencial, a medida que se desarrolla el producto de corrosión o película sobre la superficie, la cual suministra una barrera creciente al oxígeno. La segunda parte o característica de la serie de tiempo (Figura 12 b), presenta oscilaciones a una escala de tiempo menor en su estructura.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción.

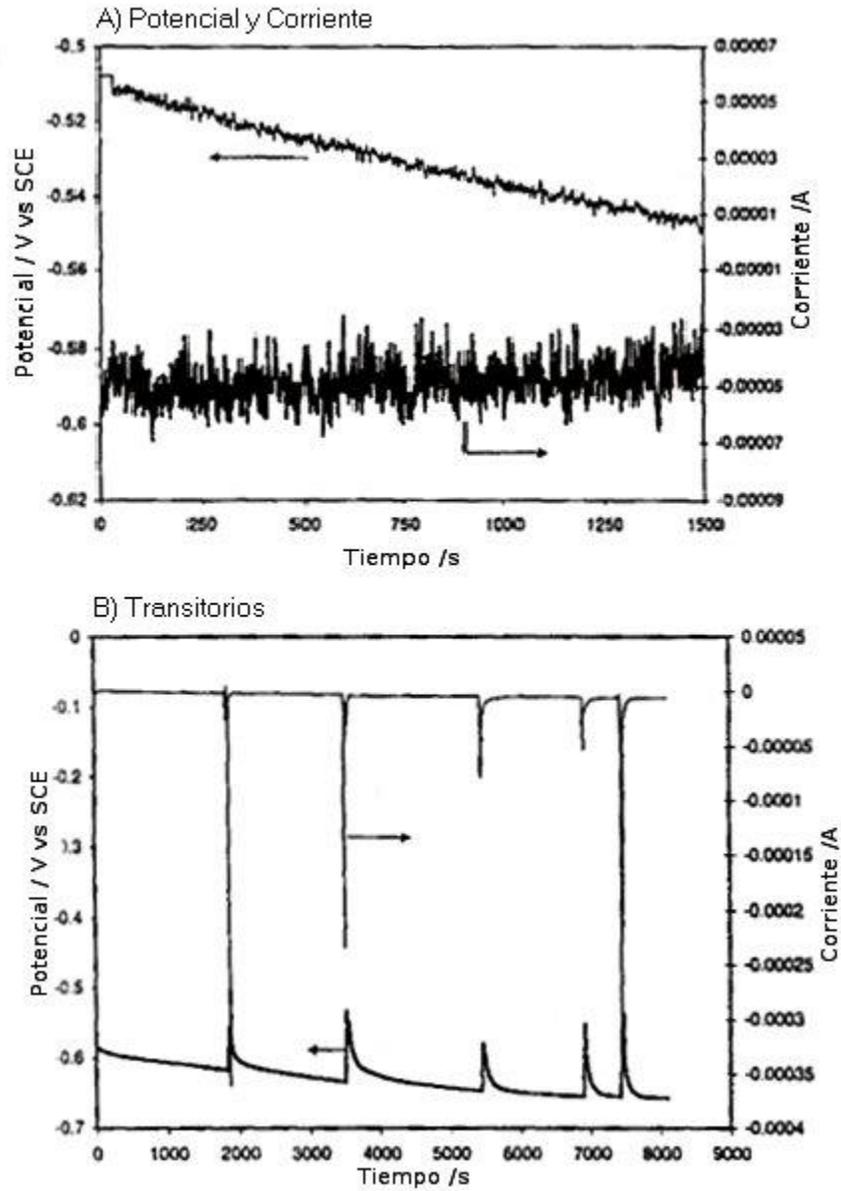


Figura 12 Ruido electroquímico de acero en NaCl^[14]

Las oscilaciones de potencial y corriente para periodos más cortos de tiempo, son el verdadero ruido electroquímico (Figura 13), pero aún aquí las propiedades del ruido cambiarán con el paso del tiempo cuando la película de corrosión se desarrolle.^[15]

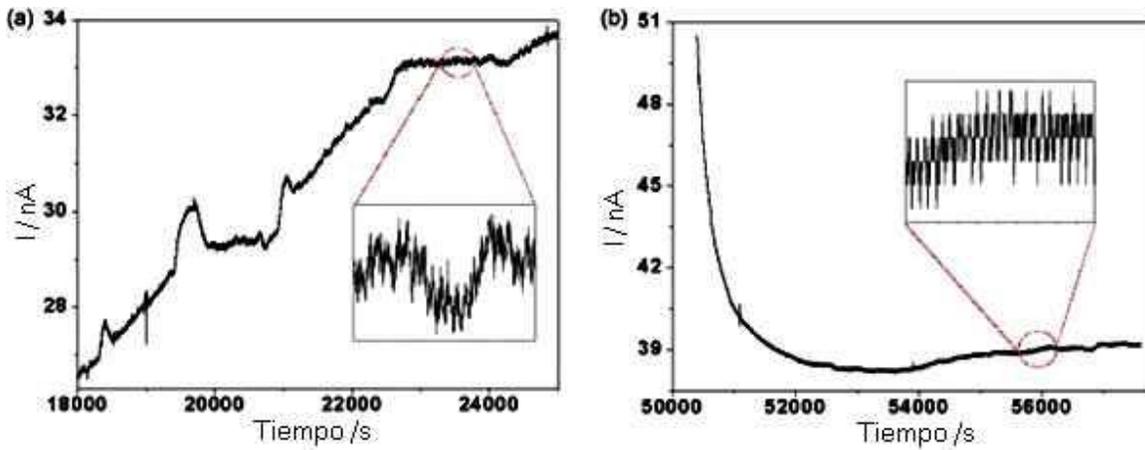


Figura 13 Señales de corriente obtenidas de acero sumergido en NaCl.^[24]

Métodos estadísticos^[15]

Los métodos estadísticos tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores. La media o promedio es la más común de los parámetros, el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos periodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

La varianza de una señal depende del rango de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia del ruido, se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado. Esto se cumple para la mayoría de los tipos de corrosión.

A partir de las desviaciones estándar de potencial y corriente, por analogía de la ley de Ohm se calcula la resistencia de ruido, esta es equivalente a la resistencia de polarización. Se relaciona con la velocidad de corrosión total uniforme o generalizada. La resistencia de ruido incorpora fluctuaciones de la resistencia de la solución, a pesar de que no se aplica una corriente a la celda.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica ^[15]

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica en la cual se aplica una señal de corriente alterna (AC). Esta señal se aplica a un electrodo, en este caso un electrodo que se está corroyendo y se mide su respuesta. Usualmente se aplica una señal pequeña de voltaje y se mide la corriente resultante a dicha señal de voltaje. El equipo de medición procesa las mediciones de corriente-tiempo y voltaje-tiempo para proveer la impedancia a diferentes frecuencias (espectro de impedancia).

Las medidas obtenidas son similares a las obtenidas por las técnicas de corriente directa (DC) en las cuales se determina la respuesta en corriente de un metal corroyéndose a un voltaje dado. Sin embargo, los datos de voltaje y corriente son tratados de tal forma que la similitud con los métodos de corriente directa (DC) son difíciles de observar y la interpretación de los datos requiere aproximaciones diferentes.

La impedancia es el término usado para describir el equivalente en AC de la resistencia en DC. Para corriente directa la relación entre el voltaje y la corriente está dada por la ley de Ohm:

$$V = IR$$

donde V es el voltaje a través de un resistor (Volts), R la resistencia (Ohm) e I la corriente (Amper).

Para las señales de corriente alterna:

$$V = IZ$$

Donde Z es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito dependerá de la frecuencia de la señal aplicada. Para una señal de AC la frecuencia (Hertz) es el número de ciclos por segundo.

La admitancia Y de un circuito es el recíproco de la impedancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{V}$$

Se debe resaltar que formalmente la función siendo registrada está definida por la señal de salida dividida entre la señal de entrada. Con un voltaje de entrada controlado, estrictamente se está midiendo la admitancia no la impedancia.

Información obtenida por EIE^[15]

Los métodos de corriente directa, como la polarización lineal, son generalmente usados para obtener la resistencia total del sistema, la resistencia de polarización R_p .

Cuando una señal de AC es aplicada, hasta un sistema simple de corrosión se comporta de una manera más complicada que una simple resistencia. También existe una capacitancia, la capacitancia de la doble capa C_{dl} esto debido a la separación de las cargas en o cerca de la superficie del material, esto se presenta en todos los sistemas de corrosión. Además está la resistencia de la solución R_s . La combinación de estos tres componentes provee un circuito simple equivalente de un metal corroyéndose Figura 14.

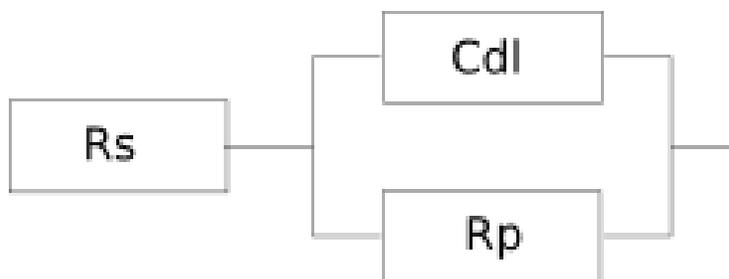


Figura 14 Circuito equivalente para un sistema simple de corrosión con resistencia de solución R_s .^[15]

Alternar las mediciones de corriente a diferentes frecuencias permite identificar y separar estos componentes. El espectro de impedancia puede ser usado para identificar y cuantificar capacitancias en el sistema y para separar diferentes resistencias (R_s y R_p). En altas frecuencias R_s puede ser cuantificada.

A bajas frecuencias, diferentes tipos de procesos ocurren a diferentes frecuencias, y es posible identificar procesos de difusión o fenómenos de adsorción/desorción.

Presentación de datos^[15]

La información obtenida del equipo de medición usualmente es presentada en dos formas:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase θ
- Parte real Z' e imaginaria Z'' de la impedancia

Que están relacionadas por:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'}$$

$$Z' = |Z|\cos\theta$$

$$Z'' = |Z|\sen\theta$$

Estas dos formas para describir los datos son al mismo tiempo la base para dos métodos utilizados para la representación de los mismos, los gráficos de Bode y Nyquist.

Gráficos de Nyquist^[15]

También conocido como gráfico del plano complejo, cuyos ejes son Z' (parte real) y Z'' (parte imaginaria).

La Figura 15 representa es la representación en el gráfico de Nyquist para el circuito simple de tres componentes visto anteriormente (Figura 14), los puntos trazan un semicírculo con centro en $Z' = R_s + R_p/2$, $Z'' = 0$ y diámetro R_p .

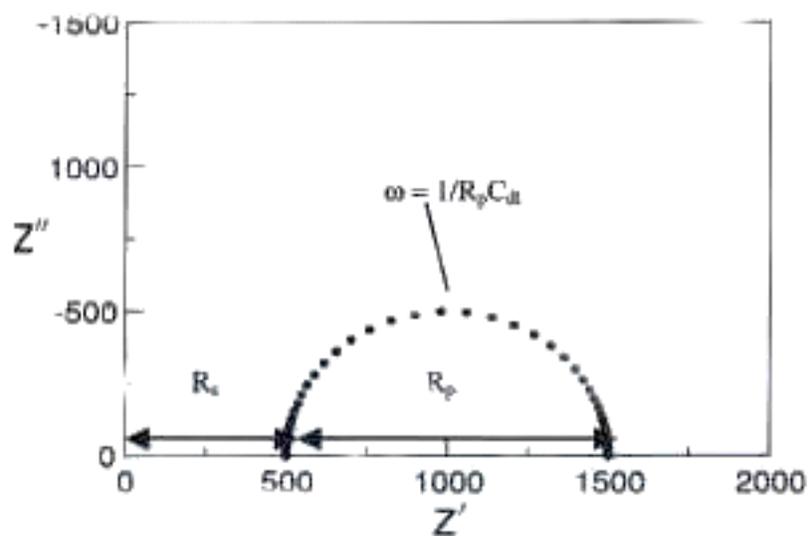


Figura 15 Gráfico de Nyquist para el circuito equivalente simple.

Del gráfico de Nyquist se puede obtener la resistencia de la solución en el límite de alta frecuencia de Z' , la suma de las resistencias de disolución y polarización es igual al límite de baja frecuencia de Z' , la capacitancia puede ser calculada conociendo la frecuencia en la parte más alta del semicírculo. En la Figura 15, la frecuencia en lo más alto del semicírculo no es

fácil de estimar desde el diagrama de Bode convencional, pero puede ser obtenida directamente del gráfico de Z'' vs frecuencia (Bode).

Gráfico de Bode^[15]

Estos son gráficos de los parámetros de impedancia contra la frecuencia, existen diferentes formas de representarlos. El más común es graficar el $\log|Z|$ y el ángulo de fase contra la frecuencia.

La Figura 16 muestra el efecto de la resistencia de la solución en el comportamiento del ángulo de fase y el módulo de impedancia.

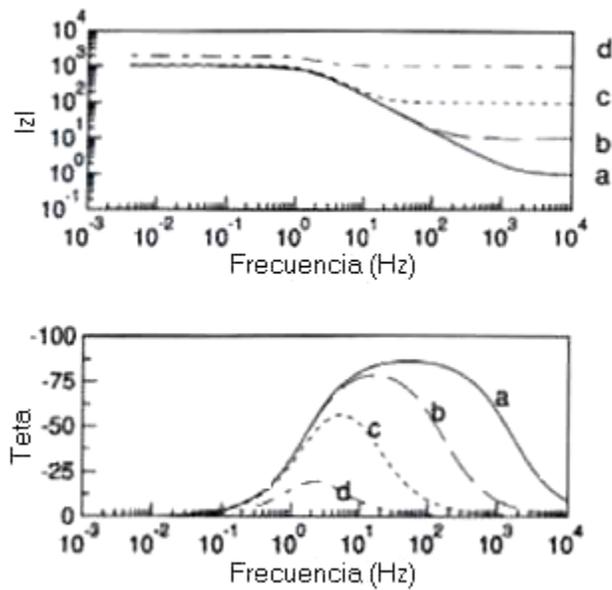


Figura 16 Efecto de R_s : a, $R_s=1$; b, $R_s=10$; c, $R_s=100$; d, $R_s=1000 \Omega$.

Capítulo II Desarrollo experimental

2.1 Material de estudio

Para la caracterización electroquímica del acero API 5L X-52, se eligieron tres condiciones experimentales diferentes con base en los datos reportados en el Golfo de México^[26] (presión, temperatura y concentración de oxígeno disuelto), la Tabla 3 muestra las condiciones experimentales a las cuales se ensayaron las probetas para su caracterización mediante las técnicas electroquímicas de: Ruido Electroquímico (RE), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Resistencia a la Polarización (Rp), Curvas de Polarización y Gravimetría, el equipo y los parámetros empleados se especifican a detalle en la sección 2.4. Para cada una de las condiciones seleccionadas, se utilizaron dos arreglos electródicos diferentes (electrodos nominalmente idénticos y electrodos de Pt) cuya construcción y dimensiones se especifican en la sección 2.2.3.

Tabla 3 Condiciones Físico-Químicas.

| Presión [psi] | Temperatura [°C] | Concentración Oxígeno [ml/l] |
|---------------|------------------|------------------------------|
| 14.7 | 24 | 4.5 |
| 500 | 10 | 2.5 |
| 1500 | 5 | 3.85 |

En la Figura 17 se muestra la superficie de una probeta de acero API 5L X-52 después de ser atacada químicamente, se pueden observar a lo largo de toda la superficie líneas macroscópicas semi-elípticas producidas por el proceso de conformado del material.

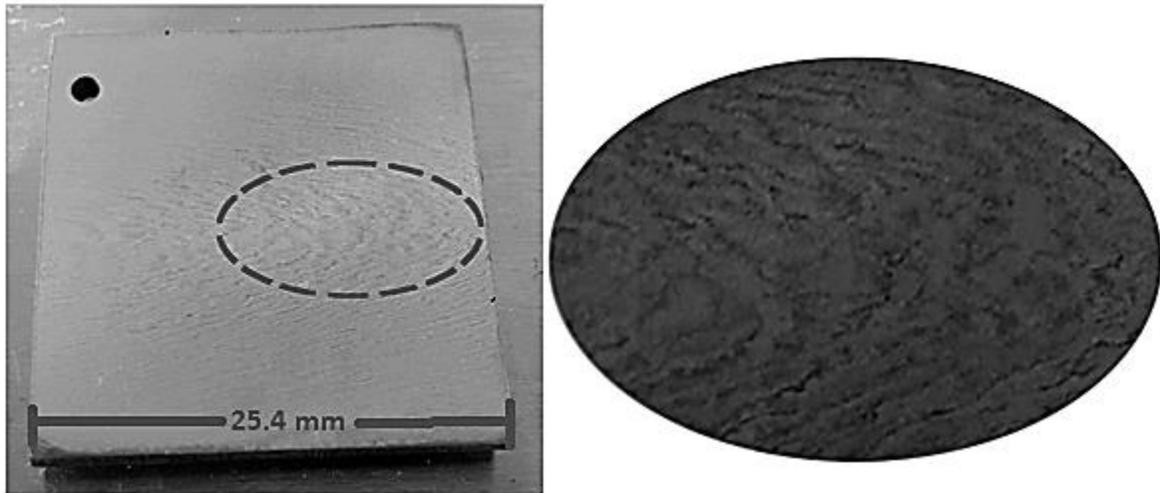


Figura 17 Líneas macroscópicas de conformado

La Figura 18 muestra las micrografías obtenidas con microscopio óptico a 500x y 1000x en donde se observa la microestructura de las probetas de acero antes de ser estudiadas. Se pueden observar dos fases sólidas, la primera en color claro rica en ferrita y la segunda en forma de láminas de color oscuro perlita (α y cementita), se puede observar que la fase predominante es la ferrita. La Tabla 4 muestra la composición química reportada para este acero^[27], como se puede observar el contenido de Carbono es característico de un acero dulce (<25 %wt C), el Manganeso es el segundo elemento más abundante en la aleación.

Tabla 4 Composición química acero API 5L X-52 (% wt)^[27]

| C máximo | Mn máximo | S máximo | P máximo | Ti máximo | Otros |
|--|--------------|-------------|-------------|--------------|-------|
| 0.24 | 1.4 | 0.015 | 0.025 | 0.04 | a, b |
| ^a Niobio, Vanadio o sus combinaciones pueden ser usados a discreción del fabricante ^b La suma del contenido de Niobio, Vanadio y Titanio no deberán exceder 0.15% | | | | | |

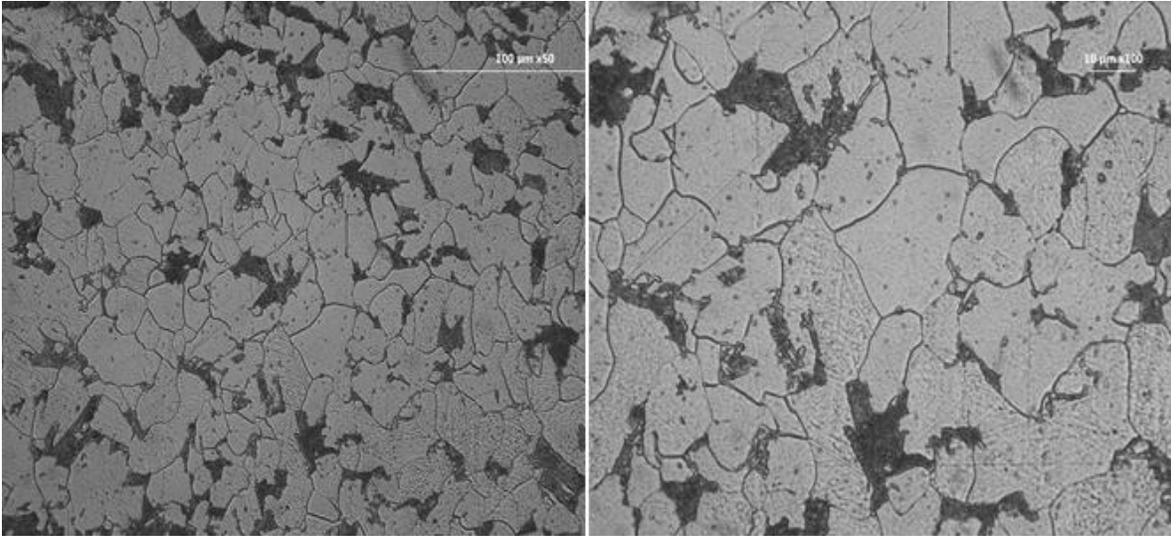


Figura 18 Micrografías ópticas de la estructura del acero API 5L X-52 a una amplificación de a) 500x y b) 1000x

2.2 Construcción de la cámara de alta presión

2.2.1 Requerimientos de diseño

El primer paso de este proceso fue la identificación de todas las necesidades y requerimientos de la cámara de alta presión para llevar a cabo el desarrollo experimental.

Funcionamiento

Con el diseño de la cámara de alta presión se pretende simular las condiciones externas de trabajo del acero API 5L X-52 utilizado para la fabricación de tuberías destinadas a la extracción de hidrocarburos en aguas someras y profundas (risers).

El dispositivo deberá de ser capaz de soportar presiones hidrodinámicas de trabajo hasta de 1500 [psi], ser fácilmente desmontable para el intercambio de las probetas estudiadas, tener un tamaño compacto y en caso de ser metálico, las paredes no deberán tener contacto directo con el electrolito de trabajo para evitar perturbación en las mediciones.

Condiciones experimentales

La cámara de alta presión deberá ser funcional para las siguientes condiciones de trabajo:

- Temperatura del fluido de trabajo: 5°C, 10°C y 24 °C
- Fluido de trabajo altamente corrosivo (solución NaCl 0.6034 M)
- Presiones elevadas de trabajo: 14.7, 500 y 1500 psi

Materiales

Debido a la agresividad del medio y las altas sollicitaciones mecánicas del dispositivo, se buscará utilizar materiales con alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión, además dichos materiales deberán de ser de fácil adquisición y bajo costo.

Seguridad

La cámara de alta presión debe asegurar su funcionamiento bajo condiciones normales de uso, además el dispositivo debe garantizar la integridad física del usuario, es decir, se debe evitar cualquier fuga de fluido corrosivo y en caso extremo la explosión del dispositivo.

Facilidad de manufactura

El material seleccionado deberá ser de fácil maquinado, la geometría de la cámara debe ser sencilla para su fácil manufactura.

Mantenimiento

El mantenimiento de la cámara deberá de ser de tipo preventivo, de tal manera que el usuario pueda realizarlo por sí solo de forma sencilla.

En caso de necesitar un mantenimiento correctivo, el dispositivo debe permitir el libre acceso a la totalidad de sus componentes sin necesidad de utilizar equipo especializado.

2.2.2 Construcción de la cámara

Una vez identificados todos los requerimientos y necesidades, se consultó la norma *ASME sección VIII, Reglas para la construcción de recipientes a presión, división II, 2010*, para la construcción de la misma. Este procedimiento se llevó a cabo debido a que un proceso de diseño completo es una tarea más compleja y se desvía de los objetivos de este trabajo.

A continuación se detallan todos los cálculos teóricos realizados para la construcción de la cámara de alta presión.

Presión de operación (P_0)

$$P_0 = 1500 \text{ [psi]} = 103.42 \text{ [Bar]} = 1055 \text{ [mH}_2\text{O]}$$

Presión de diseño (P_D)

$$\text{Si: } P_0 > 300 \text{ [psi]} \rightarrow P_D = 1.1P_0$$

$$P_D = 1.1 (1500) = 1650 \text{ [psi]}$$

Esfuerzo máximo permisible (S):

$$S = \frac{\sigma_y}{FS}$$

Donde:

$\sigma_y \equiv$ Esfuerzo de fluencia

Para la fabricación de tanques sometidos a presión interna se recomienda utilizar placa de acero A-285:

A-285 Grado A

$$\sigma_y = 165 \text{ [MPa]} = 23.9 \text{ [Kpsi]}$$

Factor de seguridad (FS) para recipientes sometidos a presión interna es:

$$FS = 4$$

Por lo tanto:

$$S = 5975 \text{ [psi]}$$

El espesor de pared (t) está dado por:

$$t = \frac{P_D * h}{2 * S * E_m}$$

Donde:

$h \equiv$ longitud interna del recipiente = 0.15[m]

$E_m \equiv$ Factor de unión de soldadura = 0.8

Entonces:

$$t = \frac{11.38 * 0.15}{2 * 0.8 * 41.2} = 0.0259 \text{ [m]}$$

Se elige una placa A-285 Grado A de una pulgada de espesor (0.0259 m) para la construcción de la cámara

Una vez calculado el espesor de la placa, se utilizó una paquetería CAD para el diseño conceptual (Figura 19) y posteriormente para el diseño a detalle. Una vez teniendo los planos y el modelo en 3D se procedió a la construcción de la cámara.

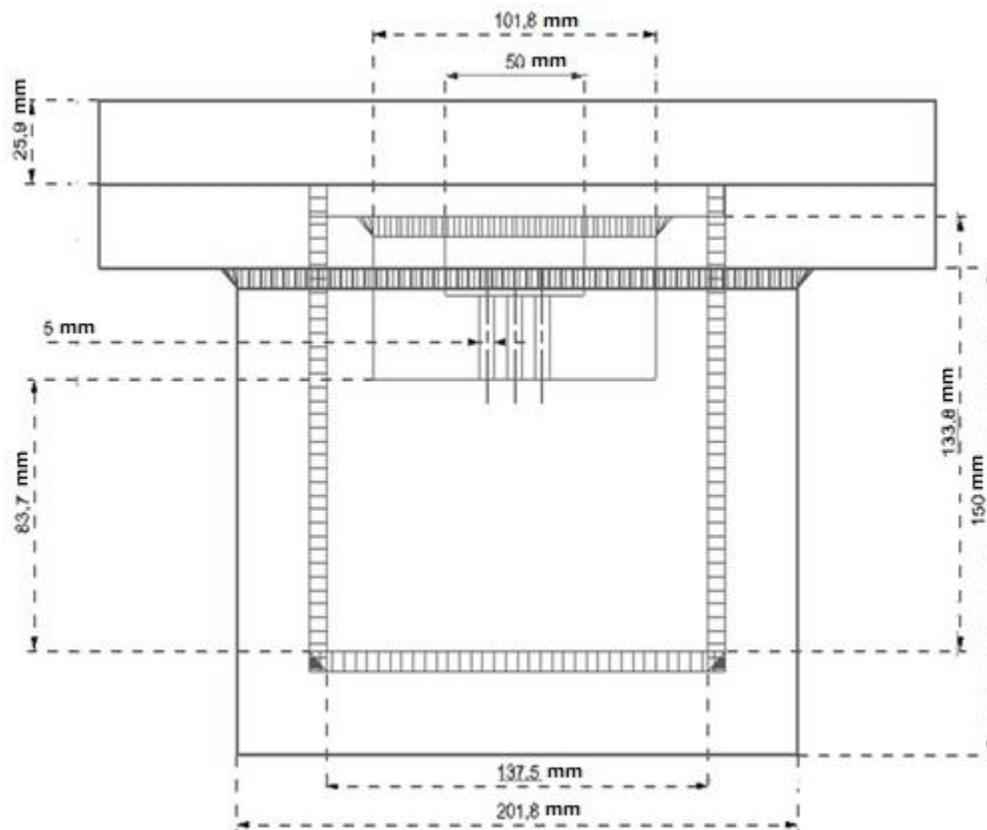


Figura 19 Diseño conceptual CAD

2.2.3 Diseño de celda electroquímica y construcción de electrodos (referencia y contraelectrodo)

El siguiente paso fue diseñar la celda electroquímica dentro de la cámara de alta presión para el monitoreo de los electrodos de trabajo (ET) mediante las técnicas de Ruido Electroquímico, Resistencia a la polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Debido a la inexistencia de un electrodo de referencia (ER) comercial capaz de soportar altas presiones de trabajo, se optó por utilizar como electrodo de referencia dos metales: acero (API 5L X-52) y platino (Pt), el primero debido a la similitud en composición al electrodo de trabajo y el segundo por ser un metal noble que difícilmente reacciona con el agente oxidante del medio (Cl^-). El electrodo de referencia y el contraelectrodo (CE) fueron

dispuestos en un arreglo lineal equidistante, esto con el fin de disminuir los efectos perjudiciales debidos a la disposición de los electrodos en la celda.

Construcción electrodos referencia y contraelectrodo

a) Electrodos de acero

Este tipo de electrodos fueron construidos del mismo material que los electrodos de trabajo (acero API 5L X-52) y consisten en dos barras cuadradas de 5 x 5 x 35 mm con un área transversal de 5 mm² (Figura 20), las cuales posteriormente al corte fueron sometidas a un proceso de lijado (hasta lija 600) y limpieza para su posterior colocación dentro de la cámara de alta presión.

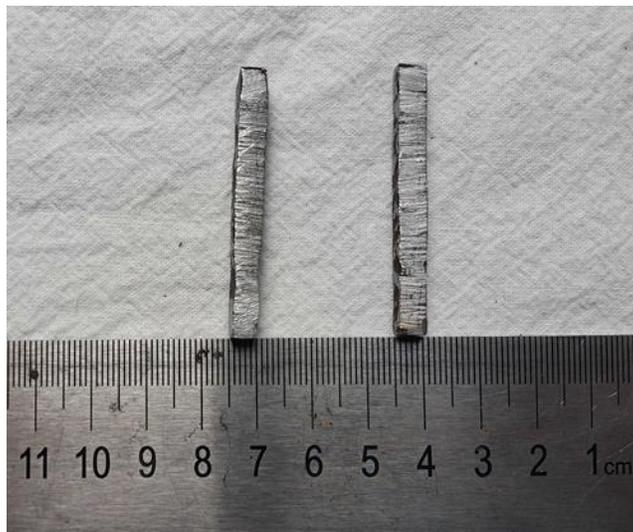


Figura 20 Electrodo referencia y contraelectrodo de acero.

b) Electrodos de Platino

Para la construcción de este electrodo se utilizó un hilo de Platino de 0.25 mm de diámetro, el cual fue introducido en un tubo de acero inoxidable (Figura 21) asegurando que ambos componentes no tuvieran contacto alguno para evitar toda perturbación en las mediciones, una vez que se aseguró la ausencia de contacto eléctrico entre ambos componentes se procedió al sellado del electrodo Figura 22, para ello se utilizó un adhesivo epóxico bi-componente (sustrato-catalizador).



Figura 21 Hilo de Platino y tubos de acero inoxidable.

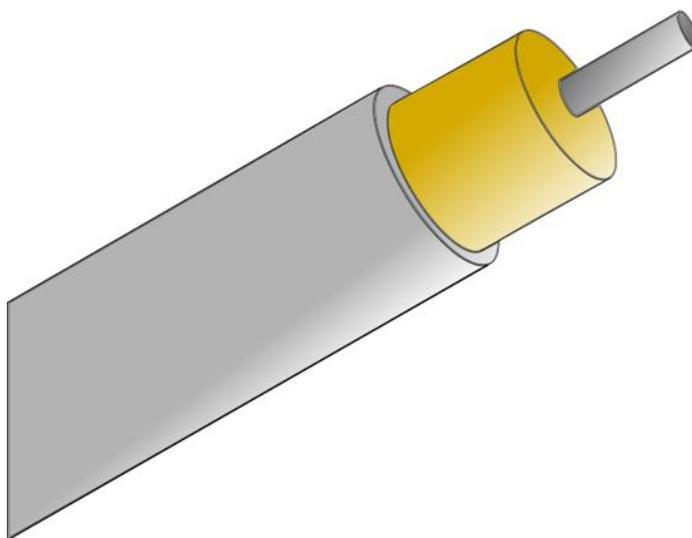


Figura 22 Electrodo de Pt embebido en un tubo de acero rodeado y sellado con resina epóxica.

Electrolito de trabajo y Electrodo de trabajo

Como electrolito de trabajo se utilizó una solución de agua destilada con Cloruro de Sodio a una concentración de $35 \text{ g}_{\text{NaCl}} / \text{L}$ ó 0.6034 M .

Para las pruebas gravimétricas se utilizaron electrodos de acero API 5L X52 de dimensiones $2.5 \times 2.5 \times 1 \text{ cm}$ con un área de 6.45 cm^2 , con preparación superficial hasta lija 600, la

Figura 23 y Figura 24 muestran a detalle las probetas (electrodos de trabajo) antes y después de la preparación superficial, estas probetas fueron usadas únicamente para las pruebas gravimétricas.



Figura 23 Electrodo de trabajo lijado (hasta lija 600)



Figura 24 Electrodos de trabajo

2.3 Sistemas periféricos de medición

Una vez construida la cámara de alta presión, el siguiente paso fue el diseño y la implementación de los sistemas de medición complementarios, estos sistemas fueron los encargados de monitorear y controlar los parámetros experimentales.

- I. Sistema de control de flujo, temperatura, presión y recirculación del electrolito
- II. Sistema de medición de temperatura
- III. Sistema de medición de concentración de oxígeno disuelto

Sistema de recirculación del electrolito

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido realizar mediciones electroquímicas bajo condiciones de presión hidrodinámica, para lograr esto fue necesario diseñar un circuito de recirculación que hiciera posible mantener una presión y flujo constante en el electrolito en todo momento, lo cual se logró con la implementación de dos bombas (abastecimiento y presurización) y 3 tanques de almacenamiento, uno de los cuales (tanque de 20 L) fue bombeado con nitrógeno gaseoso para controlar la concentración de oxígeno disuelto.

Sistema de medición de temperatura

Para la medición de la temperatura se utilizaron 2 termómetros (Sensor incluido en la sonda *Orion 081010MD* y Termopar tipo K) en distintos puntos del sistema de recirculación, uno de ellos se colocó dentro del tanque de 20 L (integrado a la sonda), el segundo se colocó a la salida de la cámara de alta presión.

Sistema de medición de concentración de oxígeno

Para realizar la medición de la concentración de oxígeno disuelto (OD) en el electrolito se utilizó una sonda *Orion 081010MD* Figura 25. Debido a que esta sonda no está diseñada para

soportar presiones elevadas, no fue posible realizar la medición dentro de la cámara de alta presión, sin embargo tomando en cuenta que el sistema inmediatamente después del tanque de 20 L (Figura 26) se encontró completamente sellado, se puede considerar que no existió una introducción de oxígeno al sistema y por tanto la medición de la concentración no se modificó.



Figura 25 Equipo y sonda para medir concentración de oxígeno

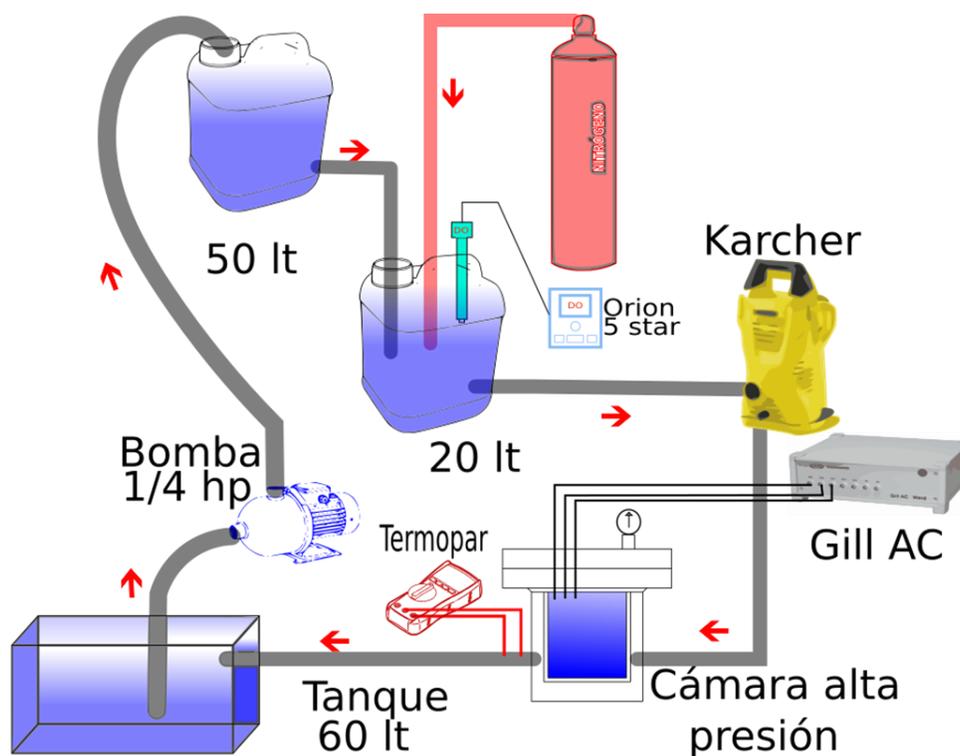


Figura 26 Esquematación experimental

2.4 Técnicas Electroquímicas

Para la caracterización electroquímica del acero API 5L X-52, se usaron cinco técnicas electroquímicas: Ruido Electroquímico (RE), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Resistencia a la polarización (R_p), Curvas de Polarización y Gravimetría. Con excepción de Gravimetría las demás técnicas electroquímicas fueron realizadas a través de un potenciostato Gill ACM Instruments (Figura 27) conectado a 3 canales: Electrodo de trabajo (ET), Electrodo de Referencia (ER) y Contraelectrodo (CE).



Figura 27 Potenciostato Gill ACM Instruments

A continuación se detalla la metodología y los parámetros técnicos utilizados para llevar a cabo cada una de las técnicas electroquímicas de caracterización.

2.4.1 Ruido Electroquímico (RE)

La adquisición de datos con esta técnica se llevó a cabo mediante series de tiempo en corriente y potencial simultáneamente con 4096 lecturas y una frecuencia de muestreo de 0.5 segundos. Debido a las perturbaciones indeseadas generadas por la bomba, se optó por apagar la misma únicamente para esta técnica durante la adquisición de datos, por lo que la

adquisición de datos se llevó a cabo en condiciones hidrostáticas (no circulación del electrolito) para las tres presiones de trabajo seleccionadas (14.7, 500, 1500 psi) con sus respectivas temperaturas (24, 10, 5 °C) y concentraciones de oxígeno disuelto (4.5, 2.5, 3.85 ml/l), se utilizaron los dos arreglos electródicos propuestos (acero y Pt) en una configuración de tres electrodos; Electrodo Trabajo (ET), Electrodo Referencia (ER), Contraelectrodo (CE).

2.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

En todas las mediciones de EIE se utilizó una amplitud sinusoidal de 10 mV con un barrido de frecuencias de 10 KHz a 0.1 Hz con 10 puntos por década, bajo condiciones de potencial de circuito abierto. Las mediciones fueron realizadas cada 24 h durante un periodo de exposición de 7 días.

Esta prueba fue realizada en condiciones hidrodinámicas para las tres presiones de trabajo seleccionadas (14.7, 500, 1500 psi) con sus respectivas temperaturas (24, 10, 5 °C) y concentraciones de oxígeno disuelto en el medio (4.5, 2.5, 3.85 ml/l), se utilizaron los dos arreglos electródicos propuestos (acero y Pt) en una configuración de tres electrodos; Electrodo Trabajo (ET), Electrodo Referencia (ER), Contraelectrodo (CE).

2.4.3 Resistencia a la polarización (R_p)

Se aplicó un barrido en potencial de -20 mV catódicos a 20 mV anódicos con respecto al potencial de circuito abierto con una velocidad de barrido de 5 mV por minuto. Las mediciones fueron realizadas cada 24 h durante un periodo de exposición de 7 días. Realizada bajo condiciones idénticas a las expuestas en la sección 2.4.2

2.4.4 Curvas de polarización

En este caso se aplicó un barrido de potencial de -1000 mV catódicos a 1000 mV anódicos con respecto al potencial de estabilización y con una velocidad de barrido de 30 mV por minuto. Esta técnica solo se realizó una vez al final del ensayo (168 h de exposición), esto debido a que es una técnica destructiva. Realizada bajo condiciones idénticas a las expuestas en la sección 2.4.2

2.4.5 Técnica de pérdida de peso (Gravimetría)

Para evaluar el efecto de la presión hidrodinámica, temperatura y concentración de oxígeno disuelto en la velocidad de corrosión del acero API 5L X-52, se llevó a cabo esta técnica complementaria al mismo tiempo que las técnicas electroquímicas anteriores y durante el mismo periodo de muestreo, para ello se utilizaron dos probetas (electrodos de trabajo) con un proceso de limpieza y acabado especificado en la sección 2.2, una vez limpias y desengrasadas las probetas se pesaron por triplicado en una balanza analítica (Figura 28), se calculó el promedio de las tres mediciones y se tomó como la masa inicial.

Una vez concluido el periodo experimental de 168 h las probetas fueron retiradas de la cámara y sometidas a un proceso de limpieza como especifica la norma ASTM G1-90, se pusieron a peso constante y pesaron, se determinó a la pérdida de masa y se calculó la velocidad de corrosión.



Figura 28 Balanza analítica.

Tabla 5 Resumen de las condiciones experimentales.

| Prueba | Electrodos | Equipo | Duración prueba/frecuencia medición | Condiciones de medición | Presión (psi) | Temperatura °C | Concentración oxígeno ml/l |
|--|------------------------------------|--|--|---|---------------|----------------|----------------------------|
| Ruido Electroquímico (RE) | 3 electrodos de acero (API 5LX-52) | Potenciostato Gill AC | 168h; Cada 24h | Condición hidrostática Series de tiempo (E, I) | 14.7 | 24 | 4.5 |
| | | | | | 500 | 10 | 2.5 |
| | | | | | 1500 | 5 | 3.85 |
| | 14.7 | | | | 24 | 4.5 | |
| | 500 | | | | 10 | 2.5 | |
| | 1500 | | | | 5 | 3.85 | |
| Resistencia a la Polarización (Rp) | 3 electrodos de acero (API 5LX-52) | | | Condición hidrodinámica Barrido +/- 20 mV Ecorr | 14.7 | 24 | 4.5 |
| | | | | | 500 | 10 | 2.5 |
| | | | | | 1500 | 5 | 3.85 |
| | 14.7 | | | | 24 | 4.5 | |
| | 500 | | | | 10 | 2.5 | |
| | 1500 | | | | 5 | 3.85 | |
| Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIE) | 3 electrodos de acero (API 5LX-52) | Condición hidrodinámica Amplitud 10 mV; Barrido frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz; 10 puntos por década | 14.7 | 24 | 4.5 | | |
| | | | 500 | 10 | 2.5 | | |
| | | | 1500 | 5 | 3.85 | | |
| | 14.7 | | 24 | 4.5 | | | |
| | 500 | | 10 | 2.5 | | | |
| | 1500 | | 5 | 3.85 | | | |
| Curvas Polarización | 3 electrodos de acero (API 5LX-52) | Al final del ensayo (168h) | Condición hidrodinámica Barrido de -1000 mV a 1000mV; Velocidad de barrido 30 mV/min | 14.7 | 24 | 4.5 | |
| | | | | 500 | 10 | 2.5 | |
| | | | | 1500 | 5 | 3.85 | |
| | 14.7 | | | 24 | 4.5 | | |
| | 500 | | | 10 | 2.5 | | |
| | 1500 | | | 5 | 3.85 | | |
| Gravimetría | 2 probetas acero API 5LX-52 | NA | 168h | Llevada acabo al mismo tiempo que las técnicas anteriores | 14.7 | 24 | 4.5 |
| | | | | | 500 | 10 | 2.5 |
| | | | | | 1500 | 5 | 3.85 |

Capítulo III Resultados y Discusión

3.1 Ruido Electroquímico (RE)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico, para llevar a cabo lo anterior esta sección está dividida en dos apartados: series de tiempo (V, I) y cálculos estadísticos (I.L y Rn). Esto para caracterizar de forma más precisa el efecto de la presión, temperatura y concentración de oxígeno en el comportamiento del material.

3.1.1 Series de Tiempo – Potencial/Corriente (V/I)

Es preciso señalar que las mediciones de Ruido Electroquímico se llevaron a cabo con el arreglo convencional de tres electrodos; Electrodo de Trabajo (ET), Contra Electrodo (CE) y Electrodo de Referencia (ER). Como CE y ER se utilizó Platino y acero (API 5L X-52) para cada una de las tres presiones de trabajo definidas (P_{atm} , 500 y 1500 psi), variando la temperatura y la concentración de oxígeno en función de la presión de trabajo, esto con la finalidad de simular lo mejor posible las condiciones en aguas profundas.

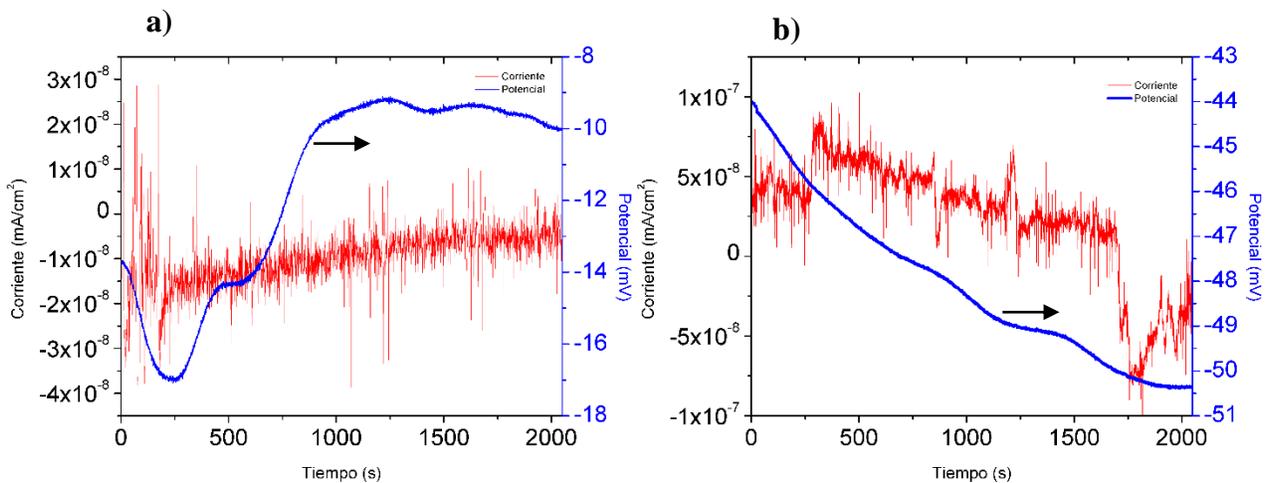


Figura 29 Series de potencial y corriente a presión atmosférica, a) 1 h y b) 168 h utilizando tres electrodos de acero $T=24$ °C y $OD=4.5$ ml/l.

Electrodos de acero

En la Figura 29 se puede observar que la señal de potencial al inicio y al final del ensayo, es una señal que básicamente consiste en pequeñas fluctuaciones de alta periodicidad con una amplitud de décimas de milivolt. Además, a medida que transcurrió el tiempo de inmersión de la probeta, esta desarrolló una tendencia catódica debido a que los valores del potencial se hicieron cada vez más negativos (valores > -50 mV). Por otra parte analizando la señal de corriente se puede observar que al inicio de la prueba ($t < 250$ s) el comportamiento es muy inestable, ya que presenta picos que pasan de la zona anódica a la catódica en periodos de tiempo muy cortos posteriormente la señal presenta zonas de inicio de picado y zonas de corrosión uniforme a lo largo de toda la prueba.^[22] Por otra parte a las 168 h el sistema muestra transitorios de mayor amplitud y menor frecuencia, también se muestra un cambio brusco de polaridad alrededor de los 1700 segundos, ya que el sistema pasa de valores de densidad de corriente de 5×10^{-8} mA/cm² a valores de -5×10^{-8} mA/cm², debido a que el potencial a este mismo tiempo permanece relativamente constante (variación < 0.5 mV) se puede decir que el electrodo de trabajo sufre una pasivación en este lapso de tiempo.^[21]

La tendencia catódica presente en la señal obtenida a la presión de trabajo atmosférica (Figura 29) puede indicar que el proceso de oxidación de la probeta se ralentizó al final del ensayo, esto puede ser corroborado con los resultados obtenidos mediante los cálculos estadísticos realizados como se muestra en la sección 3.1.2.

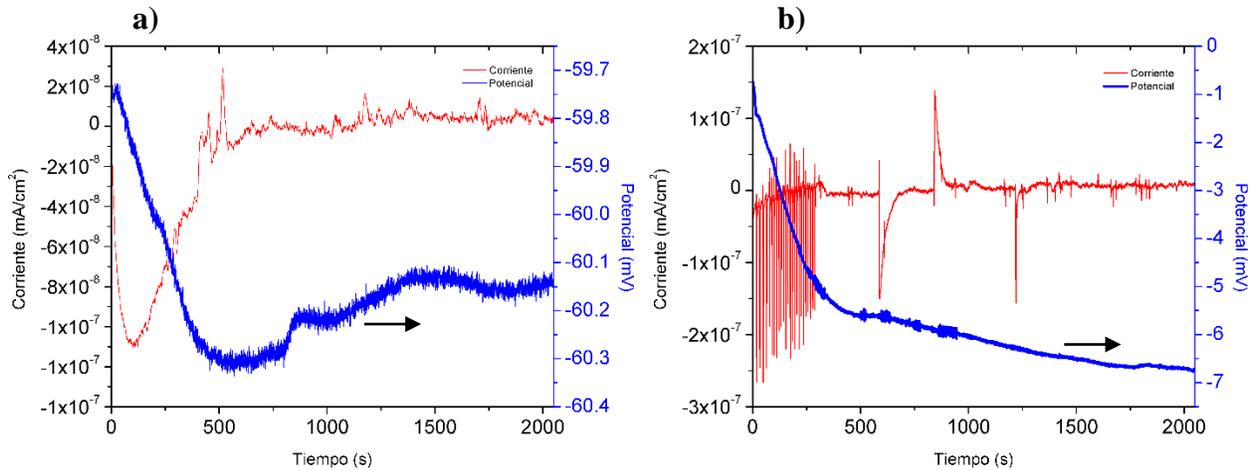


Figura 30 Series de corriente y potencial a 500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando tres electrodos de acero, $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=2.5\text{ ml/l}$.

Para la presión de trabajo de 500 psi (Figura 30), los valores de la serie de ruido en potencial a través del tiempo tienen un comportamiento cada vez más anódico, esto es, que los valores de potencial tienden a ser cada vez más positivos conforme transcurre el tiempo de exposición de la probeta en el electrolito, adicionalmente el comportamiento de la señal sigue presentando una tendencia y forma muy similar a la observada en la presión de trabajo atmosférica. Por otra parte la serie de ruido en corriente a 1 h de ensayo, presenta una caída exponencial en la densidad de corriente durante los primeros 700 segundos considerando que el potencial se mantiene relativamente constante este comportamiento se atribuye a una pasivación insipiente en el electrodo de trabajo^[21], posteriormente existe la presencia de transitorios de mediana velocidad de repetición y amplitud considerable a lo largo de las 4096 lecturas recabadas, además se puede observar que a las 168 h de ensayo la serie de ruido en corriente presenta eventos característicos de picaduras (transitorios) alrededor de los 600, 800 y 1250 segundos.^[22]

La serie de valores de ruido en potencial es característica de un sistema con mayor ataque superficial o en otras palabras un sistema más activo (comportamiento anódico). Es probable también que las perturbaciones observadas en la serie de ruido en corriente (Figura 30) sean debidas al aumento de la presión en el sistema ya que a mayor presión mayor es el efecto mecánico que ejerce el fluido en la superficie del material, ya que a presión atmosférica estas fluctuaciones no se encuentran presentes, es claro que el sistema en estas condiciones

presenta una corrosión localizada, esto es certificable con los resultados de I.L. obtenidos en la sección 3.1.2. Es preciso recordar que para esta presión de trabajo (como se muestra en la Tabla 3), el sistema se encuentra en la denominada *capa mínima de oxígeno* (2.5 ml/l), sería de esperarse que esta situación repercutiera en el comportamiento de la velocidad de corrosión del sistema, reduciendo la tasa de la misma, situación que no es reflejada en los resultados presentados.

Para el caso del sistema presurizado a 1500 psi (Figura 31), se puede apreciar que el sistema también presenta un comportamiento anódico similar (diferencia de potencial) al presentado a 500 psi de presión, la señal presenta a lo largo de todo el ensayo transitorios de alta frecuencia pero de amplitud reducida, algunas milésimas de Volt. Por otra parte analizando las series de corriente, se puede observar que el orden de magnitud de la serie de ruido en corriente aumenta de 10^{-8} a 10^{-7} , en otras palabras existe una menor resistencia a la transferencia de la densidad de corriente, además al final del ensayo alrededor de los 750 y 1400 segundos se pueden apreciar transitorios característicos de una corrosión localizada (picaduras). Se debe recordar que para esta presión la temperatura es la más baja de todas (5 °C); no hay pruebas suficientes para determinar que este factor no repercute en el comportamiento del sistema, aunque basados en los resultados obtenidos estos no muestran una contribución significativa del mismo ya que existe un cambio en la magnitud de los valores en la serie de ruido en corriente y como ya se mencionó, esto es debido a que la densidad de corriente aumenta y por ende la corrosión del sistema también.

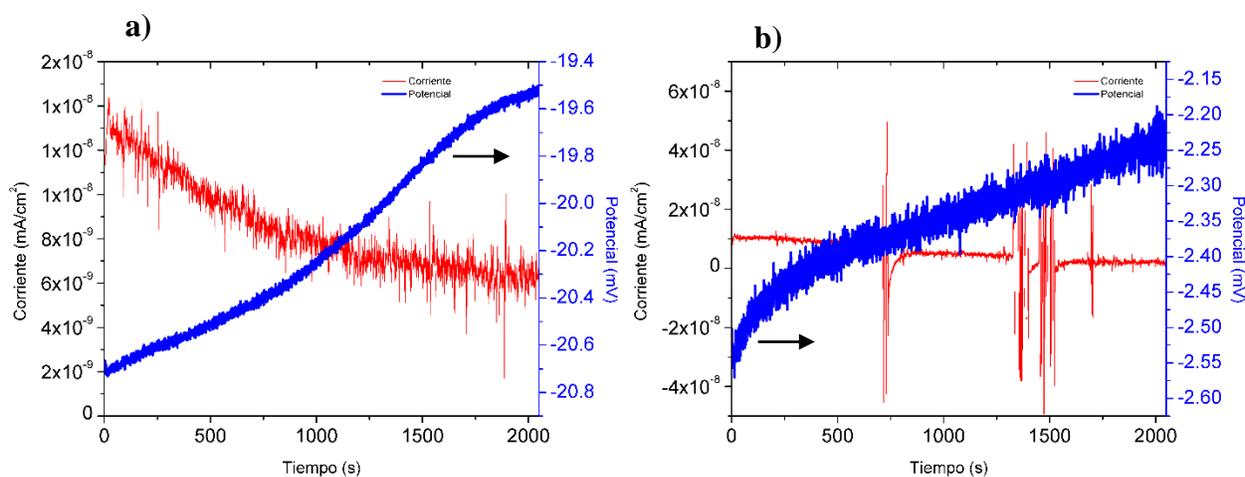


Figura 31 Series de corriente y potencial a 1500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando tres electrodos de acero, $T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=3.85\text{ ml/l}$.

Conclusiones parciales electrodos de acero.

De los resultados obtenidos se puede concluir que el sistema presenta diferentes procesos electroquímicos en cada presión de trabajo, entre los cuales se pueden mencionar procesos de pasivación a presión atmosférica (168 h) y 500 psi (1 h), corrosión localizada a 500 y 1500 psi durante las 168 h de ensayo, estos transitorios característicos no se encuentran en las series de potencial y corriente a presión atmosférica por lo que este arreglo electródico es sensible a los cambios en los procesos electroquímicos presentes en la superficie del electrodo. Por otra parte, como se muestra en la sección 3.1.2 (Figura 35) existe un decaimiento en la resistencia del ruido conforme la presión de trabajo aumenta, esta disminución en la resistencia sugiere que existe un aumento en la velocidad de corrosión de la probeta a mayores presiones, esto muy probablemente es debido al cambio de mecanismo que se presenta a mayores presiones, como ya se mencionó, a presión atmosférica existen procesos de pasivación, mientras que a mayores presiones se pueden apreciar procesos de corrosión localizada.

Electrodos de Platino

A continuación se muestran los resultados obtenidos con el segundo arreglo electródico (electrodos de Platino), al igual que el primer arreglo, el sistema se ensayó a tres presiones diferentes (P_{atm} , 500 y 1500 psi), controlando la concentración de oxígeno disuelto, la temperatura y velocidad de flujo para cada presión.

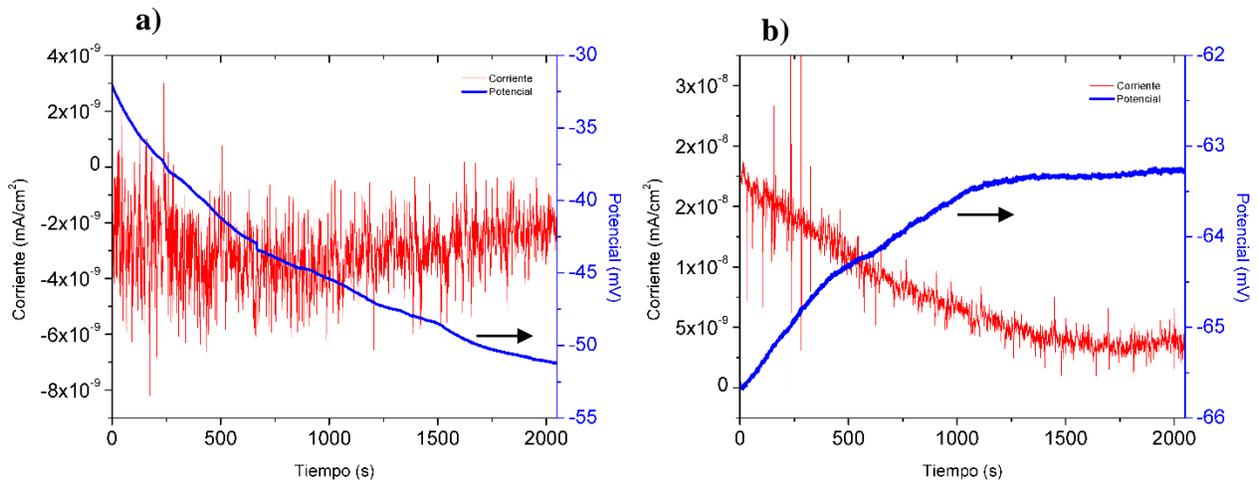


Figura 32 Series de corriente y potencial a presión atmosférica, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER,CE), $T=24$ °C y $OD=4.5$ ml/l.

En la Figura 32 se muestran las series de corriente y potencial en función del tiempo a presión atmosférica para el arreglo 2 (electrodos de Pt). Se puede observar que la serie de corriente presenta una señal muy activa en otras palabras presenta transitorios de alta frecuencia de repetición y amplitud, característico de una superficie muy activa, a medida que el tiempo de exposición de la probeta aumenta, la serie de ruido en potencial presentó una tendencia hacia valores ligeramente más negativos (comportamiento catódico), de igual forma para el caso de la serie de ruido en corriente, se puede observar que esta presenta transitorios de alta periodicidad y moderada amplitud a lo largo de todo el ensayo, con la peculiaridad de que los valores en corriente a 1 h parten de valores aproximados a -2×10^{-9} mA/cm² y para las 168 h los valores comienzan en 1.5×10^{-8} mA/cm².

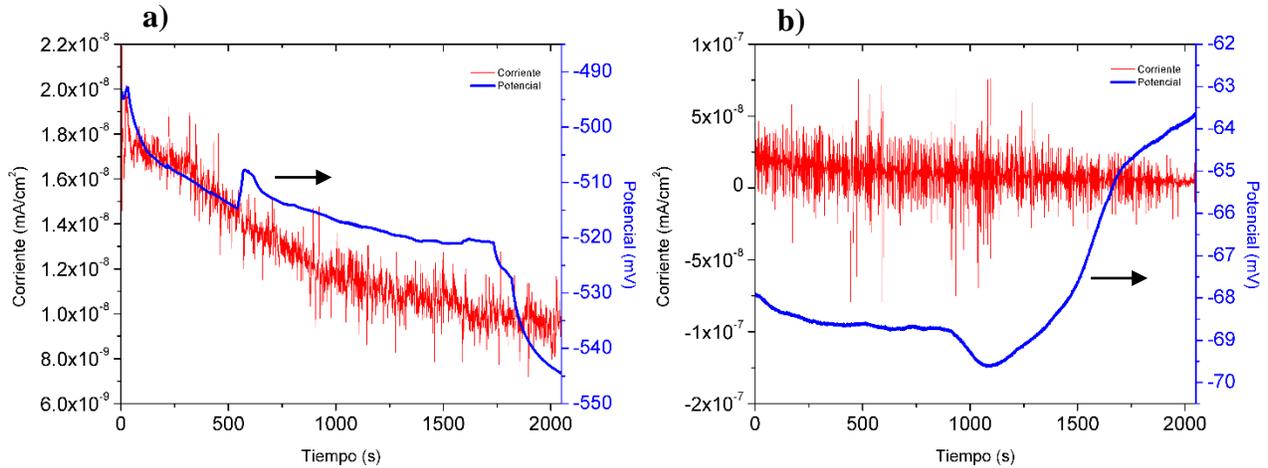


Figura 33 Series de corriente y potencial a 500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER,CE), $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=2.5\text{ ml/l}$.

Para esta condición en específico con base en las series de corriente y potencial obtenidas se aprecia que la transferencia de carga de la probeta disminuye al final del ensayo.

Revisando las series de potencial a través del tiempo (Figura 33), se puede observar que esta tiende a valores más anódicos, siendo el potencial promedio inicial de -517 mV y al final del ensayo se tiene un potencial promedio de -68 mV , el comportamiento al inicio del ensayo es muy inestable ya que tiene cambios abruptos de varios milivolts a lo largo de los 4096 puntos de muestreo. La serie de ruido en corriente muestra un comportamiento muy similar al presentado en la presión de trabajo anterior; a 168 h se pueden apreciar transitorios de mayor amplitud y frecuencia en comparación a la serie de ruido en corriente inicial (1 h), teniendo picos que pasan de la zona anódica a la zona catódica en tiempos muy cortos, estos picos son característicos del inicio de un proceso de picado en la superficie del material^[22]. Una característica que debe ser mencionada, es el valor de la serie de potencial durante la primer hora de ensayo (-517 mV), esto sugiere que al inicio del experimento el electrodo de trabajo se encuentra en un estado muy activo, durante los 2048 segundos de muestreo los transitorios presentes en la serie de corriente son característicos de un proceso de corrosión uniforme, debido a que no presentan transitorios o picos abruptos que sugieran un cambio abrupto en la resistencia del sistema.

En la Figura 34 se muestran las series de corriente y potencial en función del tiempo para el arreglo 2, el valor promedio de potencial a 1 h es de -706 mV , la serie en cuestión tiene un

comportamiento anódico a través del tiempo, debido a que al final del ensayo (168 h) el potencial se ha vuelto más positivo (-111 mV), por lo que la corrosión en el sistema es mayor. Además se pueden observar procesos de picaduras en la superficie del material alrededor de 700 s, 1250 s, 1700 s y 1800 s, el transitorio más evidente se encuentra a 1800 s de ensayo, donde se muestra el inicio de un transitorio individual con tiempo de activación lento, característico de un proceso de picadura estable. [21][22]

En la serie de corriente se muestra un cambio de orden de magnitud de la misma, el valor promedio de la densidad de corriente a 1 h de ensayo es de 9×10^{-9} , mientras que al final del ensayo el promedio de la corriente es de 6.41×10^{-8} . Además a 1 h de ensayo la serie de corriente muestra procesos de inicio de picadura (picos que pasan de la zona anódica a catódica en tiempos muy cortos) y corrosión uniforme a lo largo de las 168 h de muestreo. [22]

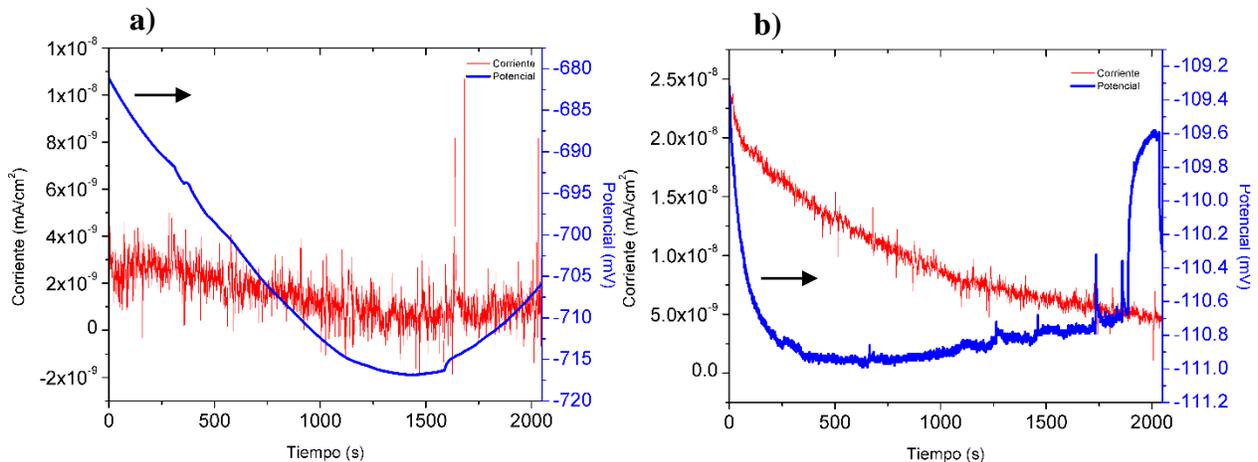


Figura 34 Series de corriente y potencial a 1500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER, CE), $T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=3.85\text{ ml/l}$.

Conclusiones parciales electrodos de Pt.

El análisis gráfico de las series de corriente y potencial a través del tiempo, se observa que: a presión atmosférica y temperatura ambiente el sistema presenta varios mecanismos de corrosión en la superficie del material, adicionalmente conforme el sistema evoluciona la tendencia del ruido en potencial es de carácter catódico, lo cual sugiere que la transferencia de carga del mismo está decreciendo. Conforme la presión de trabajo aumenta, el sistema se

vuelve más activo como lo demuestra el potencial a 500 y 1500 psi de presión, particularmente en estos dos sistemas, el gradiente de potencial de 1 a 168 horas de ensayo es muy elevado, alrededor de 500 mV en cada presión lo que sugiere como ya se mencionó, que el sistema está siendo atacado de una manera más agresiva por el fluido de trabajo presurizado y en movimiento. Esta misma tendencia se vio reflejada utilizando electrodos de acero (RE y CE). Para los valores registrados en corriente a 500 y 1500 psi se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga disminuye en un orden de magnitud.

Conclusiones parciales de las series de corriente y potencial utilizando electrodos nominalmente idénticos y Pt.

Ambos sistemas son sensibles a distintos procesos de corrosión a lo largo del tiempo de ensayo para las diferentes condiciones de presión, temperatura, concentración de oxígeno, en ambos sistemas en condiciones de presión elevada se presentan procesos de corrosión localizada.

Ambos sistemas presentan un comportamiento más anódico a las presiones de trabajo de 500 y 1500 psi de presión, además las series de corriente y potencial demuestran un comportamiento más inestable conforme la presión de trabajo aumenta.

Con base en esto, se puede decir que el sistema utilizando ambos arreglos electródicos se encuentra en condiciones más agresivas conforme la presión de trabajo aumenta. Los resultados obtenidos de ambos sistemas tienen una tendencia similar, sin embargo el gradiente de potencial y corriente es diferente para cada arreglo electródico, utilizando acero se puede observar que el cambio en potencial es de unos cuantos milivolts, mientras que en algunos casos utilizando Pt el cambio es de varias decenas de milivolts, lo mismo sucede con el orden de magnitud de la corriente, esto sugiere que utilizando acero como electrodo de referencia y auxiliar la adquisición de datos con Ruido Electroquímico es más estable.

En el Apéndice A pueden ser consultadas las series de tiempo en corriente y potencial utilizando electrodos de acero y Pt, en condiciones de presión hidrostática.

3.1.2 Cálculos Estadísticos

La R_n o resistencia del ruido, es un parámetro que ha sido comparado con la llamada resistencia a la polarización R_p , obtenida por las técnicas de corriente directa (DC), la cual provee información al considerar el proceso general de corrosión uniforme del sistema bajo estudio, por ello la importancia de este parámetro en los resultados de RE. Por otro lado el Índice de Localización I.L., es un parámetro estadístico que sugiere el tipo de mecanismo de corrosión desarrollado en el sistema, de acuerdo al tipo de ataque presentado.^[16] En la Tabla 6 se define y explica la relación del Índice de Localización.

Tabla 6 Correlación entre el parámetro del I.L. y el mecanismo de corrosión.

| Índice de Localización | Tipo de Mecanismo |
|------------------------|----------------------|
| $0.001 < I.L. < 0.01$ | Corrosión uniforme |
| $0.01 < I.L. < 0.1$ | Corrosión mixta |
| $0.1 < I.L. < 1.0$ | Corrosión localizada |

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante los cálculos estadísticos de la Resistencia del Ruido y el Índice de Localización para cada presión de trabajo utilizando: electrodos de acero (arreglo 1) y electrodos de Platino (arreglo 2). Se debe señalar que el cálculo de la Resistencia del Ruido y el Índice de Localización se realizó para cada medición obtenida por la técnica de Ruido Electroquímico como se especifica en el Capítulo II de este trabajo, una vez calculados todos los valores de R_n (con tendencia en potencial y corriente removida), se realizó un promedio de los datos calculados para cada presión y se obtuvo la R_n promedio (Figura 35), el mismo procedimiento se siguió para calcular el Índice de Localización promedio (Figura 36).

Electrodos de acero

En la Figura 35 se muestran los resultados obtenidos del cálculo de R_n utilizando electrodos de acero para cada una de las presiones de trabajo. Se puede apreciar que la resistencia del sistema disminuye conforme la presión de trabajo aumenta, en otras palabras el sistema tiende a corroerse en mayor medida conforme la presión de trabajo aumenta. Esta información complementa el comportamiento del potencial descrito en las series de tiempo, donde, a partir de la presión atmosférica, el comportamiento del potencial en cada presión subsecuente es más anódico. El valor máximo de R_n es aproximadamente 9.5×10^6 mientras que el valor más bajo fue aproximadamente 3×10^6 .

Para el caso del Índice de Localización utilizando electrodos de acero (Figura 36), claramente el sistema presenta una corrosión localizada ya que todos los valores son mayores a 0.1, de acuerdo al criterio encontrado en la literatura y reportado en la Tabla 6, siendo el más elevado a la presión de 1500 psi.

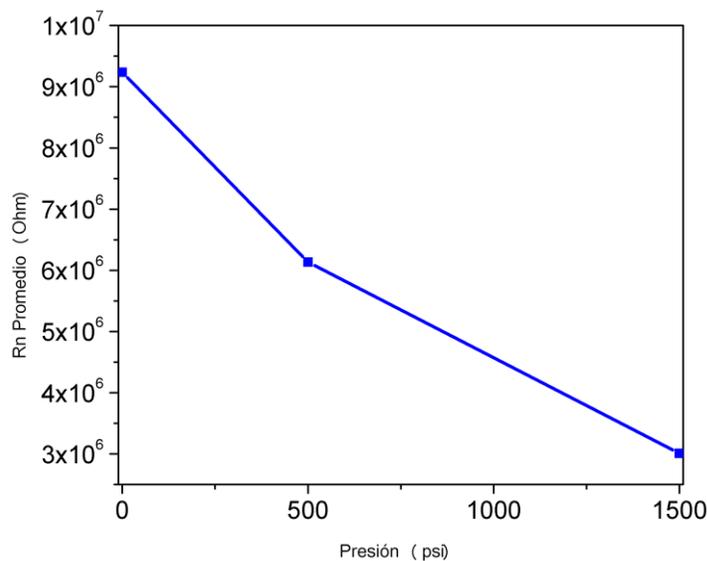


Figura 35 Resistencia del ruido promedio en función de la presión, utilizando tres electrodos de acero.

Electrodos de Platino

La Figura 37 muestra el comportamiento de la resistencia al ruido promedio utilizando este arreglo electródico, se puede observar que R_n promedio tiene un comportamiento descendente conforme la presión en el sistema aumenta, este comportamiento es similar al obtenido con los electrodos de acero, dónde el valor más bajo de R_n se encuentra a la presión máxima de trabajo. El valor máximo de R_n para este arreglo es de 5×10^8 . Mientras tanto el Índice de Localización es muy similar en tendencia al presentado utilizando electrodos de acero (Figura 36), con la variante de que los valores son de menor magnitud a los registrados con los electrodos de acero, aunque los valores siguen siendo característicos de una corrosión localizada.

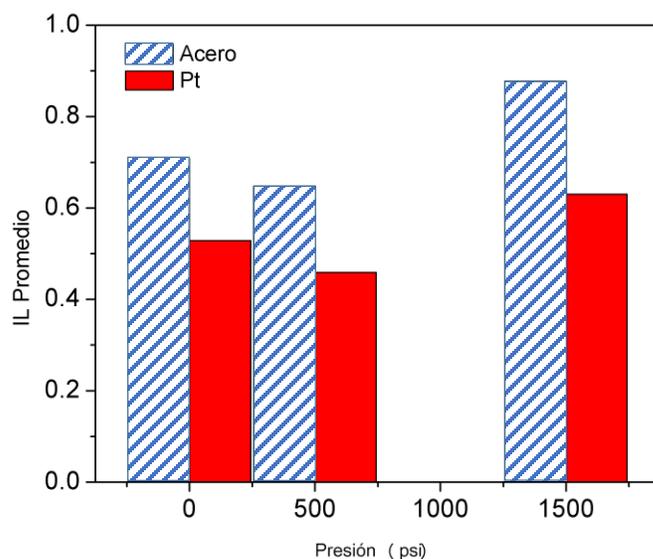


Figura 36 Índice de Localización promedio utilizando electrodos de Acero y Pt en función de la presión.

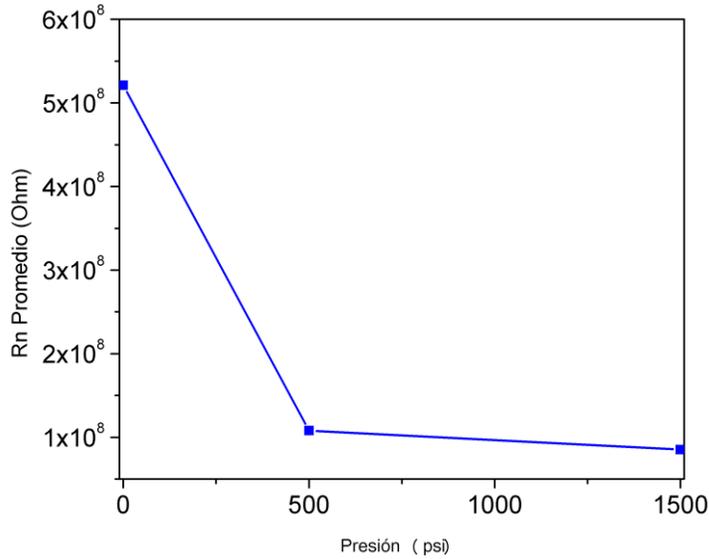


Figura 37 Resistencia del ruido promedio en función de la presión, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

Conclusiones parciales cálculos estadísticos

Con base en los resultados obtenidos mediante el tratamiento estadísticos de los datos obtenidos con ruido electroquímico se puede decir que: ambos sistemas reflejan un aumento en la corrosión del sistema conforme la presión hidrodinámica de trabajo aumenta, esto debido a que el comportamiento de la resistencia del ruido del sistema (R_n) obtenida con las mediciones de ruido electroquímico, decrece en función de la presión de trabajo para ambos sistemas, sin embargo el orden de magnitud de R_n utilizando cada uno de los arreglos electródicos es diferente. Por otra parte el índice de localización muestra valores característicos de corrosión localizada de igual manera para ambos arreglos electródicos, en todas las presiones de trabajo.

3.2 Resistencia a la Polarización (R_p)

En esta sección se muestran los resultados de R_p y velocidad de corrosión obtenidos mediante la técnica de Resistencia a la Polarización.

En primera instancia para realizar esta prueba se hizo un barrido de 20 mV anódicos a 20 mV catódicos, posteriormente se trazó una gráfica de Potencial contra corriente (E vs I) con los datos de cada ensayo, una vez realizada la curva se calculó su línea de tendencia y su ecuación para determinar R_p .

Tomando en cuenta que la ecuación de la recta es:

$$y = mx + b$$

Donde m (pendiente) es el valor de la Resistencia a la Polarización (R_p).

Haciendo el análisis dimensional:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{mV}{\frac{mA}{cm^2}} = \frac{mV * cm^2}{mA}$$

$$\text{Si } \Omega = \frac{mV}{mA}$$

Entonces:

$$R_p = \Omega * cm^2$$

Posteriormente se procede al cálculo de i_{corr} utilizando la forma más simple de la fórmula de Stern-Geary:

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p}$$

Considerando para este caso:

$$B = 26[mV]$$

Se puede calcular V_{corr} a partir de i_{corr} mediante el siguiente cálculo dimensional.

$$V_{corr} = \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \left[\frac{1 * 10^{-3} A}{1 mA} \right] \left[\frac{1 C}{A * s} \right] \left[\frac{1 eq}{96500 C} \right] \left[\frac{1 mol Fe}{2 eq} \right] \left[\frac{55.8 g Fe}{1 mol Fe} \right] \left[\frac{1 cm^3}{7.86 g Fe} \right] * \dots$$

$$\dots * \left[\frac{10 mm}{1 cm} \right] \left[\frac{3600 s}{1 hr} \right] \left[\frac{24 hr}{1 dia} \right] \left[\frac{365 dias}{1 año} \right] = \frac{mm}{yr} = mmyr$$

Por lo tanto:

$$V_{corr} = i_{corr} \left[\frac{mA}{cm^2} \right] [11.6000791] = mmyr$$

En el caso de la Resistencia a la Polarización promedio utilizando el arreglo 1 (Figura 38), se puede observar claramente una tendencia decreciente de los valores promedio de R_p conforme la presión de trabajo aumenta, esto se traduce en un mayor ataque a la superficie del material y por lo tanto una mayor velocidad de corrosión del mismo. Para corroborar lo anterior se llevaron a cabo los cálculos correspondientes para determinar V_{corr} (Figura 39), en este caso el valor mínimo de velocidad de corrosión se registra a la presión atmosférica (0.095 mm/yr) y el máximo (0.14 mm/yr) para 1500 psi.

Por otro lado el comportamiento que presenta R_p con el arreglo 2 (Figura 38) muestra una tendencia decreciente muy clara conforme la presión aumenta en el sistema, esto se traduce en un aumento en el ataque de la superficie del material y por ende una mayor velocidad de corrosión en el sistema lo que puede ser corroborado en la Figura 39.

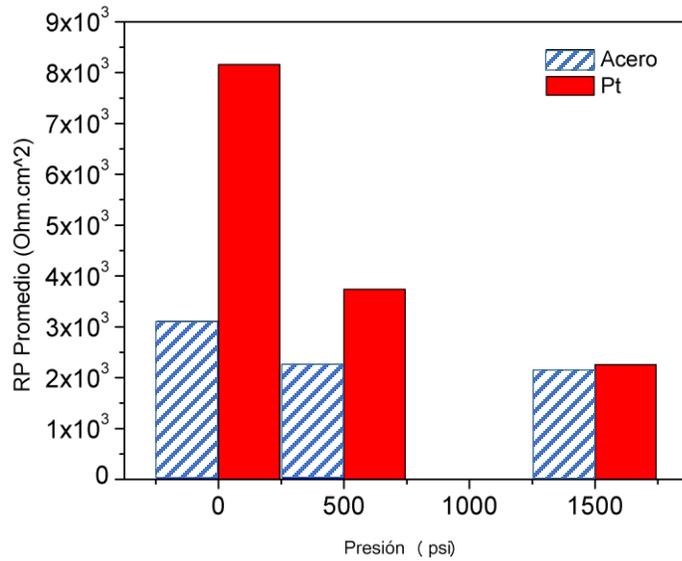


Figura 38 Rp Promedio utilizando electrodos de Acero y Pt en función de la presión de trabajo

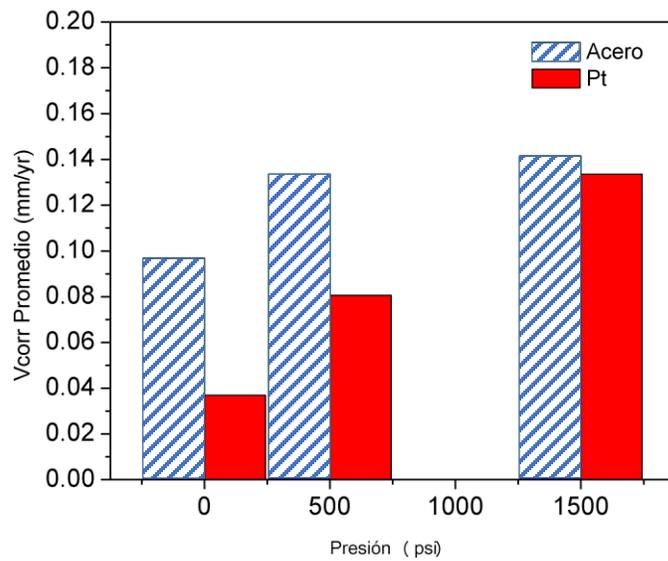


Figura 39 Velocidad de corrosión promedio utilizando electrodos de Acero y Pt en función de la presión.

Analizando los resultados obtenidos mediante la técnica de Resistencia a la Polarización, se puede observar que la velocidad de corrosión del sistema aumenta en función de la presión de trabajo para ambos arreglos electródicos (Acero, Pt), esto sugiere que el efecto combinado de la concentración del oxígeno disuelto, presión, temperatura y las condiciones de circulación aumentan considerablemente la agresividad del medio. El comportamiento presentado por ambos sistemas utilizando electrodos de Pt y acero es muy similar al obtenido mediante ruido electroquímico, esto es, ambos sistemas presentan una disminución en la resistencia del sistema conforme la presión de trabajo aumenta y por ende una mayor velocidad de corrosión. Es preciso señalar que R_n y R_p presentan una diferencia considerable en magnitud, por lo cual se debe tener cuidado al comparar ambos resultados entre sí.

Con los electrodos de acero el valor promedio de V_{corr} es de 0.13 mm/yr, esto reportado en la literatura es una resistencia a la corrosión relativamente buena basado en estudios realizados con aleaciones de Hierro y Níquel ^[19]. Mientras tanto, para el arreglo 2 el valor promedio de V_{corr} es aproximadamente de 0.08 mm/yr lo que se traduce en una resistencia a la corrosión relativamente buena al igual que el arreglo anterior.

Conclusiones parciales Resistencia a la Polarización

Con ambos arreglos electródicos (acero y Pt) el sistema muestra un incremento en la velocidad de corrosión conforme la presión de trabajo aumenta a pesar de la reducción de la concentración de oxígeno disuelto y la temperatura, esta tendencia es similar a la presentada utilizando ruido electroquímico, donde de igual manera se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta conforme la presión de trabajo del sistema lo hace.

3.3 Curvas de Polarización

A continuación se presentan los resultados de curvas de polarización en función de la presión de trabajo. Se debe señalar que esta prueba destructiva se realizó una sola vez y se hizo al final de todo el ensayo, es decir, después de hacer las medidas de RE, EIE y Rp a 168 h, por lo cual solo se tiene una curva de polarización por prueba.

En la Figura 40 es posible observar que la transferencia de carga se vio más limitada conforme la presión del sistema aumenta, esto quiere decir que la tasa de corrosión del sistema disminuye conforme aumenta la presión de trabajo, esto puede ser corroborado con la velocidad de corrosión calculada para esta técnica (Figura 42) donde se aprecia la tendencia decreciente de la misma, presentando los valores más bajos a 1500 psi de presión (0.5 mm/yr), a presión atmosférica y 500 psi se pueden observar zonas de pseudo-pasivación incipientes alrededor de los -250 y -50 mV respectivamente (Figura 40 a) y b). De igual manera el potencial de corrosión (E_{corr}) tiene una ligera tendencia a valores más anódicos conforme la presión incrementa, comenzando en valores aproximados a los -350 mV y terminando en valores muy cercanos a -250 mV en las presiones más elevadas, este comportamiento (anódico) del potencial de corrosión pone en evidencia que la superficie del material se encuentra más activa a mayores presiones.

En la Figura 41 se muestran las curvas de polarización utilizando el arreglo 2 (electrodos de Pt), es posible observar que el sistema tiene el mismo comportamiento anódico presente en las curvas obtenidas utilizando el arreglo 1, esto es, conforme la presión de trabajo aumenta el potencial de corrosión tiene un comportamiento más anódico, otro aspecto importante es que a medida que la presión aumentó la densidad de corriente tendió a valores más pequeños, los valores más bajos se presentan a la presión de 1500 psi, el potencial tiene un comportamiento ligeramente más anódico y a 500 psi se muestra una zona de pseudo-pasivación alrededor de los -100 mV (Figura 41 a)). Como se muestra en la Figura 42 la tasa de corrosión del sistema disminuye conforme aumenta la presión de trabajo.

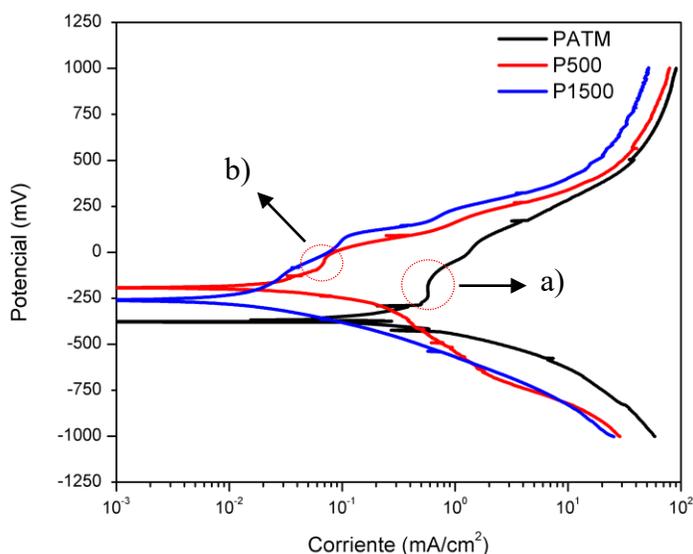


Figura 40 Curvas de Polarización a 168 h de ensayo, utilizando tres electrodos de Acero: a) zona de pseudo-pasivación a presión atmosférica, b) zona de pseudo-pasivación a 500 psi.

Una vez obtenidas las curvas de polarización el siguiente paso fue el cálculo de la velocidad de corrosión, determinando en primera instancia la corriente de corrosión (i_{corr}), para esto se utilizaron las pendientes de Tafel, este paso se llevó a cabo utilizando el software Gill AC Serial no 1651 v5. Una vez obtenido el valor de i_{corr} se utilizó el mismo procedimiento utilizado en la sección 3.2 para la determinación de la velocidad de corrosión.

Se puede observar que ninguna curva de polarización en la zona catódica, alcanza la zona de reducción del agua, por lo que la formación de burbujas de Hidrógeno en la superficie puede ser descartada.

Conclusiones parciales Curvas de Polarización

Utilizando acero como contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER), se puede observar que la velocidad de corrosión del sistema disminuye conforme la presión de trabajo aumenta, presentando los valores mínimos a la presión de trabajo de 1500 psi (≈ 0.05 mm/yr), por otra parte se puede observar que la velocidad de corrosión calculada utilizando electrodos

de Pt presenta la misma tendencia decreciente en función de la presión, de igual forma la velocidad de corrosión más baja se presenta a 1500 psi (≈ 0.02 mm/yr).

Por otra parte, se puede apreciar que existe un desplazamiento del potencial de corrosión E_{corr} de las curvas de polarización a potenciales más anódicos conforme la presión de trabajo aumenta, este hecho es más evidente al utilizar electrodos de acero, con lo cual se puede suponer que estos fueron capaces de detectar cambios en los procesos electroquímicos del electrodo de trabajo, mientras que utilizando Pt este desplazamiento no es tan evidente, por lo que no es muy recomendable utilizar para esta técnica en específico electrodos de Pt.

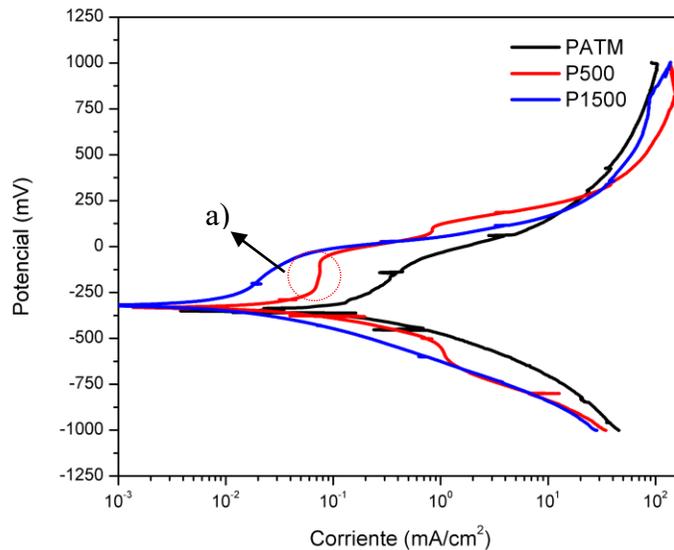


Figura 41 Curvas de Polarización a 168 h de ensayo, utilizando tres electrodos de Pt (ER, CE); a) zona de pseudo-pasivación a 500 psi.

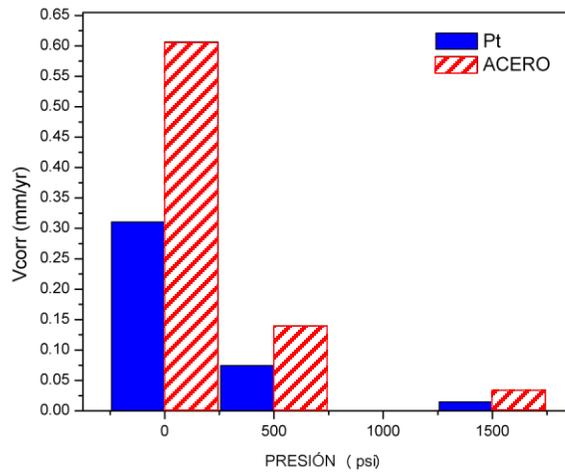


Figura 42 Velocidad de corrosión obtenida de las curvas de polarización de las Figuras 40,41 para los dos arreglos electródicos, en función de la presión de trabajo.

3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

A continuación se muestran los Gráficos de Bode y Gráficos de Nyquist de los resultados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando electrodos de Acero y Pt como CE y ER.

Electrodos de Acero

Para este arreglo electródico se pudo observar que el valor promedio del módulo de impedancia a presión atmosférica (Figura 43) tiene una tendencia creciente a través del tiempo, a 1 h los valores de módulo de impedancia a baja frecuencia se encuentran en valores aproximados a 50 Ohm.cm², y al final del ensayo valores aproximados a 10², el comportamiento de la señal a partir de las 48 h se estabiliza haciendo que la señal sea prácticamente igual hasta las 168 h de ensayo.

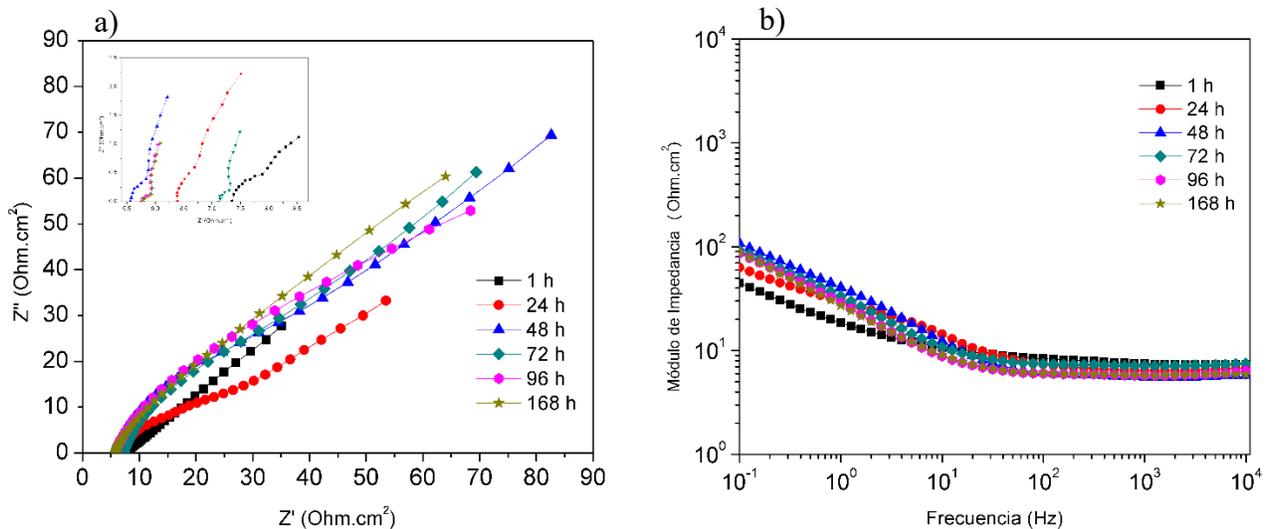


Figura 43 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a presión atmosférica utilizando tres electrodos de acero.

A 500 psi (Figura 44) el comportamiento en alta y baja frecuencia es similar al presentado a presión atmosférica, los valores del módulo de impedancia se incrementaron en un orden de magnitud (de 10^2 a 10^3), esto puede ser interpretado como un aumento en la resistencia a la transferencia de carga en el sistema, a 1 h y 168 h el comportamiento y los valores de la señal perteneciente al módulo de impedancia es muy similar. El valor más alto a bajas frecuencias se registró a 24 h de ensayo.

La Figura 45 corresponde a la presión de trabajo de 1500 psi, a esta presión se puede observar que el promedio del módulo de impedancia a bajas frecuencias se encuentra en valores aproximados a 5×10^2 , mientras que en altas frecuencias el valor promedio se encuentra en 10^1 . Es importante remarcar que el módulo de impedancia disminuye en comparación a los datos obtenidos en la prueba a 500 psi de presión, siendo estos, valores los más elevados utilizando el arreglo 1 (electrodos de acero), se debe señalar que la concentración de oxígeno para esta presión de trabajo es la más baja.

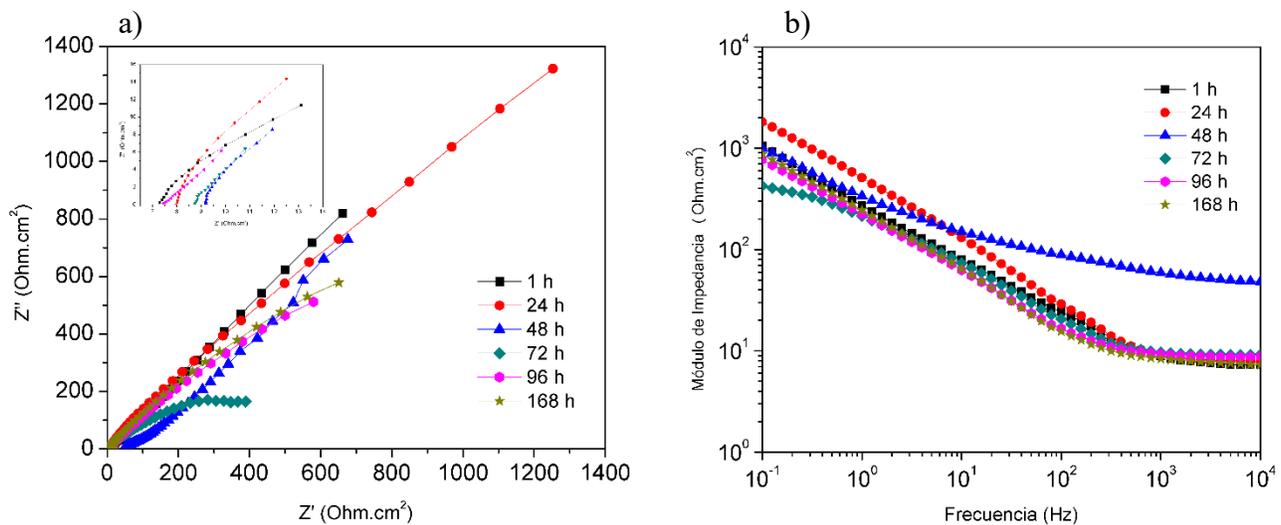


Figura 44 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a 500 psi de presión, utilizando tres electrodos de acero.

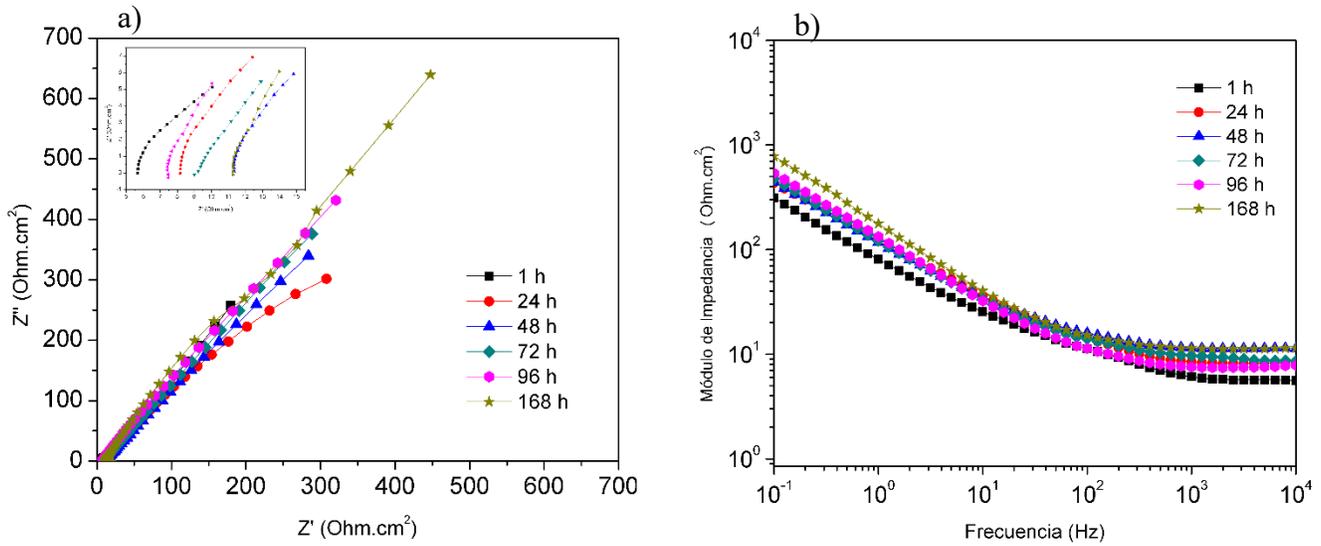


Figura 45 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a 1500 psi de presión, utilizando tres electrodos de acero.

Electrodos de Platino

En la Figura 46 se muestran los resultados obtenidos para el arreglo 2 a presión atmosférica; conforme transcurrió el tiempo de inmersión los valores del módulo de impedancia aumentaron gradualmente, de 1 h a 168 h se dio un incremento de aproximadamente de 1 orden de magnitud (10^2 a 10^3). El comportamiento en el transcurso de las 168 h es muy similar en alta y baja frecuencia para todas las presiones de trabajo.

A 500 psi de presión (Figura 47), el módulo de impedancia tiene una tendencia decreciente considerable conforme el tiempo de inmersión de la probeta transcurre, se aprecia un cambio considerable en la magnitud del módulo de impedancia (aproximadamente de 10^3 a 10^2) en bajas frecuencias.

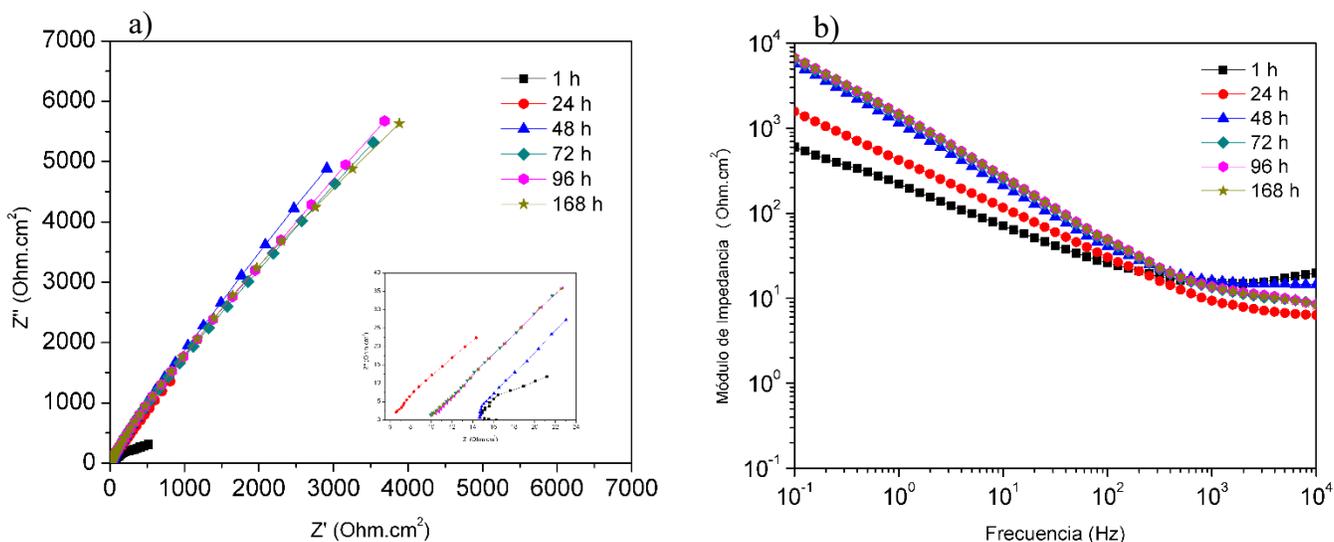


Figura 46 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a presión atmosférica, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

En la Figura 48 se puede apreciar una clara tendencia creciente del módulo de impedancia, presentando el valor más alto a las 168 h de inmersión (10^3 ohm.cm²) y el valor más bajo a 1 h (10^2 ohm.cm²), a partir de las 72 h de inmersión la señal obtenida se comporta de una manera muy estable hasta el final del ensayo.

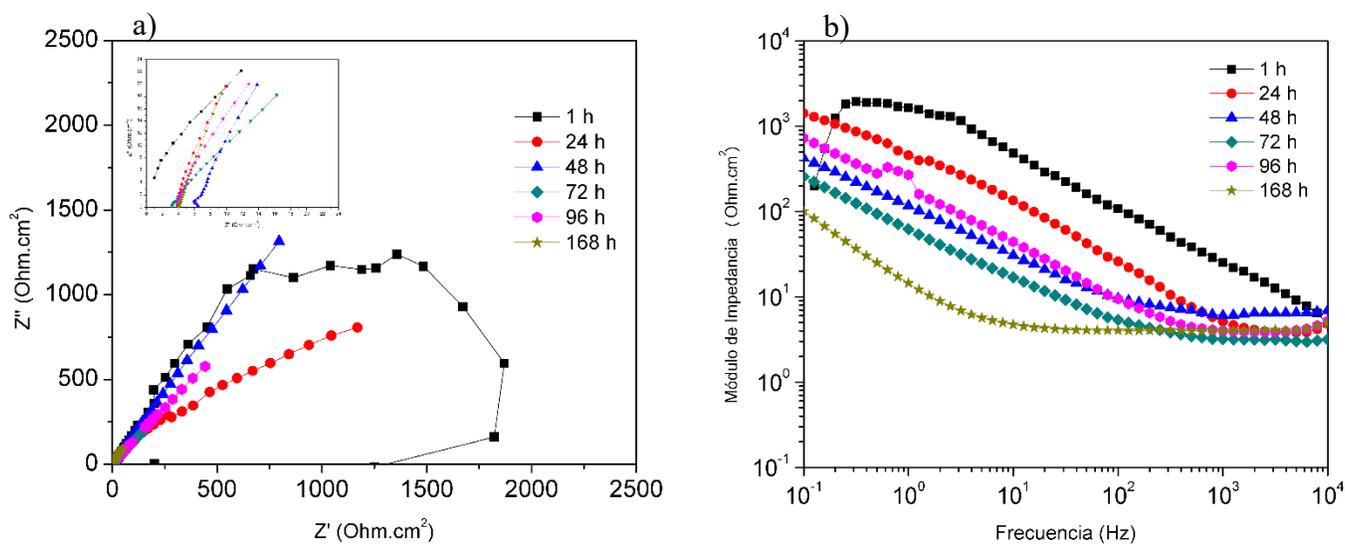


Figura 47 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a 500 psi, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

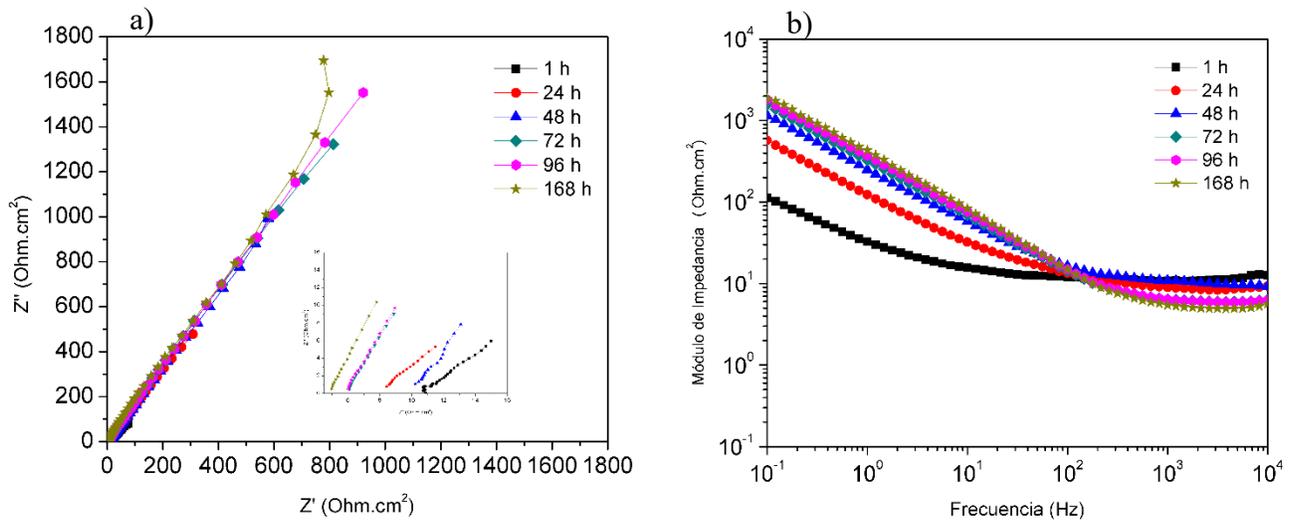


Figura 48 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias, b) Gráfico de Bode a 1500 psi, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

En la Figura 49 y Figura 50 se muestran los valores del módulo de impedancia a las 168 h de ensayo para cada presión de trabajo. Para el primer sistema utilizando electrodos de acero como RE y CE (Figura 49) se puede observar que la resistencia más baja del sistema se encuentra a la presión atmosférica (10^2 ohm.cm²) y conforme la presión de trabajo aumenta, de igual manera lo hace la resistencia, registrando valores máximos de 10^3 ohm.cm² en altas frecuencias a 500 y 1500 psi de presión.

Para el caso del sistema utilizando electrodos de Pt como ER y CE se observa un comportamiento completamente contrario al presentado con el arreglo 1, en este caso, la resistencia del sistema declina conforme la presión de trabajo aumenta, presentando los valores más bajos a la presión de 500 psi (altas frecuencias 10^3 ohm.cm²) y los valores más altos a presión atmosférica (altas frecuencias 10^4 ohm.cm²).

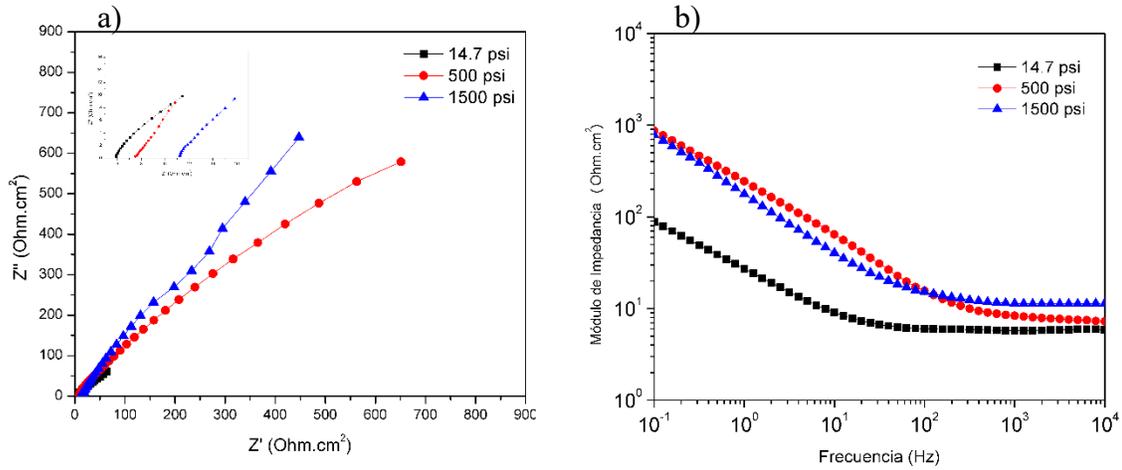


Figura 49 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias y b) Gráfico de Bode a 168 h de ensayo utilizando tres electrodos de acero.

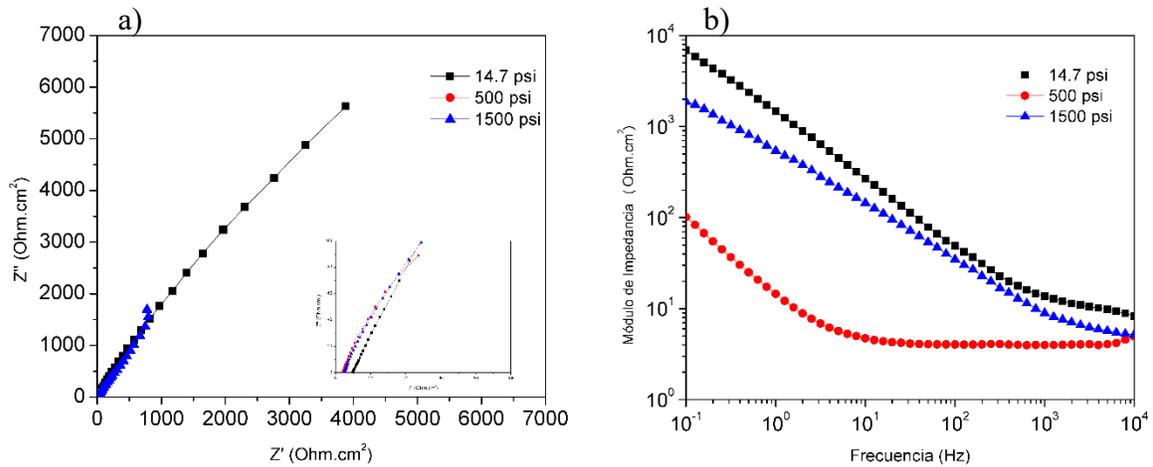


Figura 50 a) Gráfico de Nyquist con zoom a altas frecuencias y b) Gráfico de Bode a 168 h utilizando electrodos de Pt (ER, CE).

En la Figura 43 se muestra el comportamiento del sistema sometido a presión atmosférica en condiciones hidrodinámicas, se puede observar que el módulo de impedancia a bajas frecuencias tiene una tendencia creciente hasta las 48 h de ensayo, después de este lapso de tiempo la resistencia del sistema decae paulatinamente conforme el tiempo de exposición aumenta, este mismo comportamiento se ve reflejado en el sistema a presión atmosférica pero en condiciones estáticas (Figura A 14 Gráfico de Bode a presión atmosférica utilizando

3 electrodos de acero., se puede apreciar en este caso que los valores de módulo de impedancia disminuyen drásticamente después de las 72 h de ensayo, alcanzando su valor mínimo a las 168 h. Es preciso recordar que para ambos sistemas se utilizó acero como ER y CE. Por otra parte, en la Figura B 3 se puede observar que el comportamiento del sistema es similar al presentado en los casos anteriores, la resistencia del sistema aumenta hasta las 72 h de ensayo y posteriormente su valor disminuye drásticamente hasta valores cercanos a los registrados al inicio de la prueba. Se debe recordar que para este sistema se utilizó un electrodo de Calomelanos como ER, no existe un cambio en la presión de trabajo (presión atmosférica), el fluido de trabajo se encuentra en estado estacionario, por lo que la única variable es la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito.

De lo anterior se puede observar que los tres sistemas presentan un comportamiento similar, esto es; la resistencia disminuye al final de cada ensayo hasta valores próximos a los valores obtenidos al inicio de la prueba. Esto en los sistemas en condiciones estáticas se atribuye al desprendimiento de la capa de óxidos de la superficie, los cuales generan una resistencia a la transferencia de carga. Por otro lado se puede observar que el orden de magnitud del módulo de impedancia en condiciones hidrodinámicas es menor en magnitud al presentado en condiciones estáticas ($10^2 - 10^3$ respectivamente) por lo que la superficie es atacada en mayor medida.

Este comportamiento también se puede observar claramente a 1500 psi de presión (Figura 45 y Figura B 4), donde el sistema presenta una disminución en el orden de magnitud del módulo de Impedancia, como ya se mencionó esto es debido a que el entorno en el cual se encuentra el sistema sometido es más agresivo.

3.5 Técnica de pérdida de peso (Gravimetría)

A continuación se muestran los resultados obtenidos por la técnica de pérdida de peso realizada a las probetas testigo introducidas en el sistema para cada arreglo eléctrico, esto con la finalidad de complementar y verificar la veracidad de la caracterización electroquímica realizada mediante las técnicas descritas con anterioridad.

La Figura 51 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de pérdida de peso para las probetas testigo colocadas en cada presión de trabajo. Se puede observar que el comportamiento de la velocidad de corrosión en todos los ensayos observados, es una tendencia creciente en función de la presión de trabajo, además se puede observar que existe un incremento considerable de la velocidad de corrosión (V_{corr}) de presión atmosférica a 500 psi (≈ 0.15 mm/yr), mientras que a las presiones de trabajo de 500 y 1500 psi se presenta un aumento en la velocidad de corrosión del sistema, aunque este incremento no es muy considerable (≈ 0.02 mm/yr).

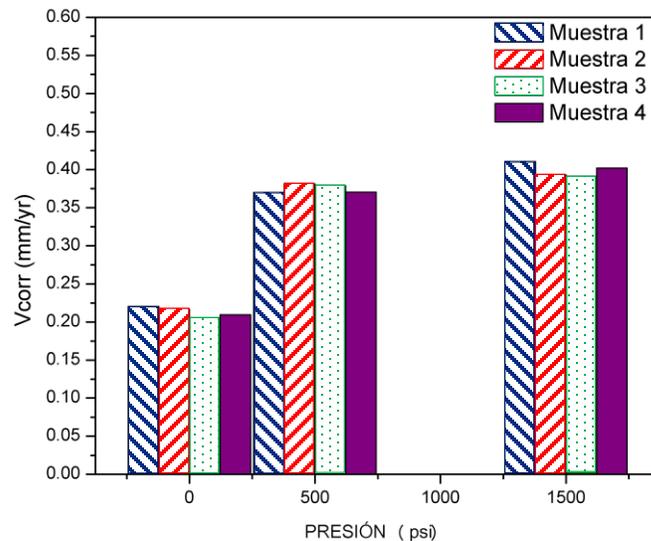


Figura 51 Velocidad de corrosión obtenida por la técnica gravimétrica para las 3 presiones de trabajo (14.7, 500 y 1500 psi).

3.6 Morfología de productos de corrosión

Las Figura 52 y 53 muestran la morfología de los productos de corrosión obtenidos a 1000 psi y 1500 psi respectivamente, se pueden observar que el tamaño de partícula se encuentra entre 5 y 40 micrómetros de diámetro y es necesario señalar que no existe una morfología característica repetitiva para estas probetas. Adicionalmente se realizó un mapeo químico mediante EDS para determinar la composición elemental de cada uno de los productos de corrosión obtenidos a diferentes presiones de trabajo.

La Figura 54 y 56 muestran los productos de corrosión a los cuales se les realizó el análisis elemental, se puede observar en su espectro (Figura 55 y 57) y tabla de composición asociada que el hierro, oxígeno, sodio y cloro son los elementos más abundantes en el mapeo. Se debe tener en consideración que la elevada cantidad de carbono presente en ambas probetas no es propia de los productos de corrosión obtenidos debido a que para llevar a cabo el análisis los óxidos fueron montados en una cinta adhesiva de carbono conductiva.

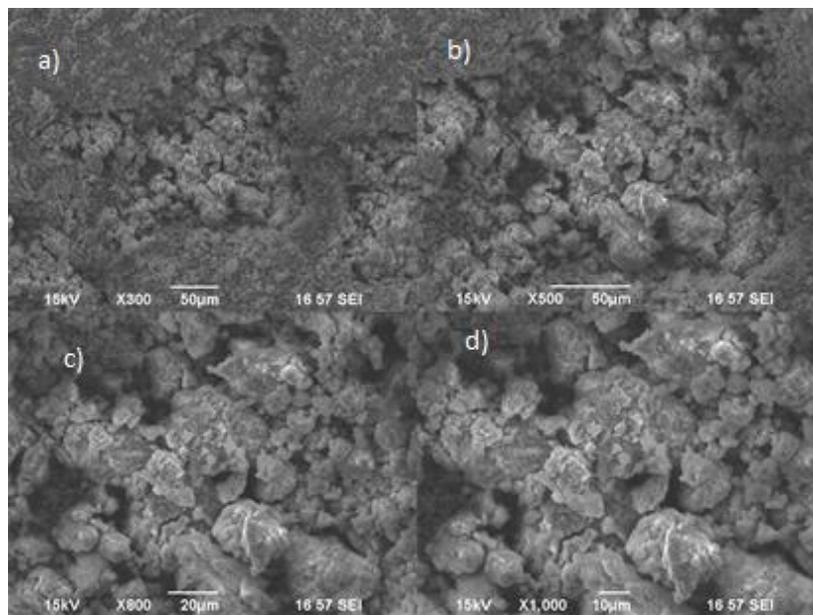


Figura 52 Morfología de los productos de corrosión obtenidos a 1000 psi: a) 300x, b) 500x, c) 800x, d) 1000x, utilizando electrones secundarios.

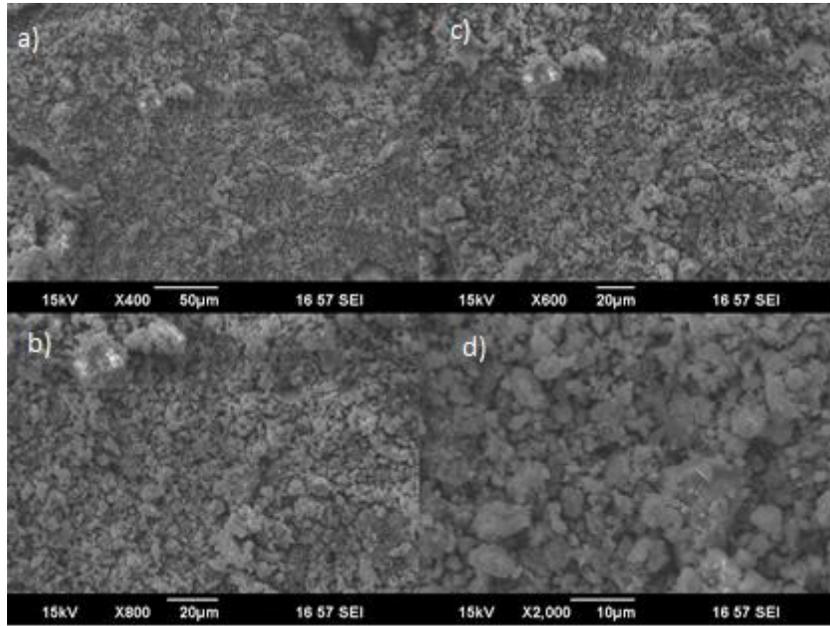


Figura 53 Morfología de los productos de corrosión obtenidos a 1500 psi: a) 400x, b) 600x, c) 800x, d) 2000x, utilizando electrones secundarios.

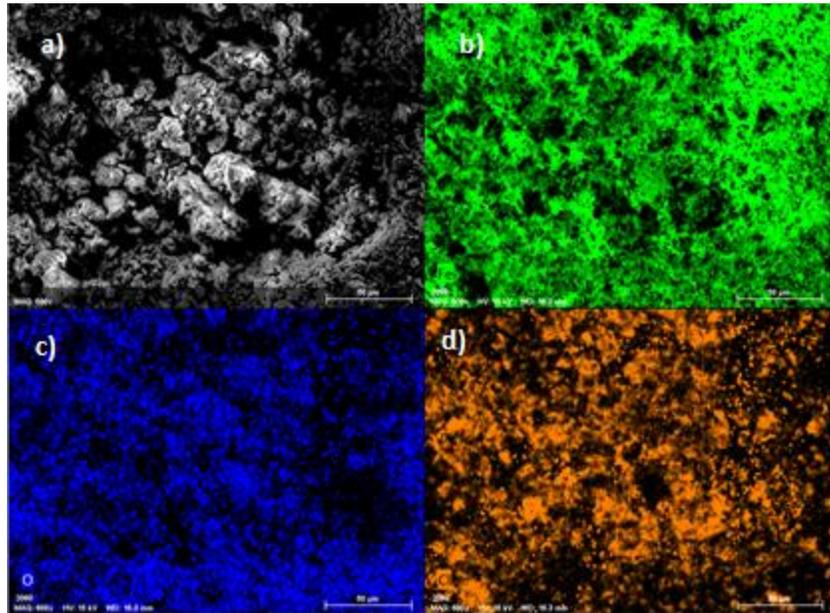
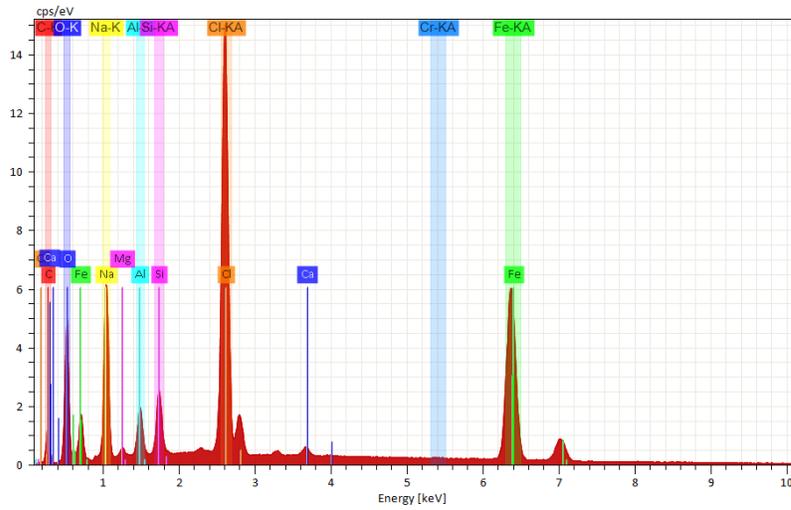


Figura 54 Mapeo químico de los productos de corrosión obtenidos a 1000 psi: a) zona 600x, b) Fe, c) O, d) Cl.



| Elemento | No. At | Masa [%] | Atom [%] |
|----------|--------|----------|----------|
| Carbono | 6 | 9.53 | 22.17 |
| Oxígeno | 8 | 11.3 | 19.74 |
| Sodio | 11 | 12.22 | 14.85 |
| Aluminio | 13 | 2.22 | 2.3 |
| Silicio | 14 | 2.99 | 2.98 |
| Cloro | 17 | 23.08 | 18.19 |
| Calcio | 20 | 0.65 | 0.45 |
| Hierro | 26 | 37.53 | 18.78 |
| Magnesio | 12 | 0.47 | 0.54 |
| Suma | | 100 | 100 |

Figura 55 Espectro EDS de los productos de corrosión obtenidos al final del ensayo a 1000 psi.

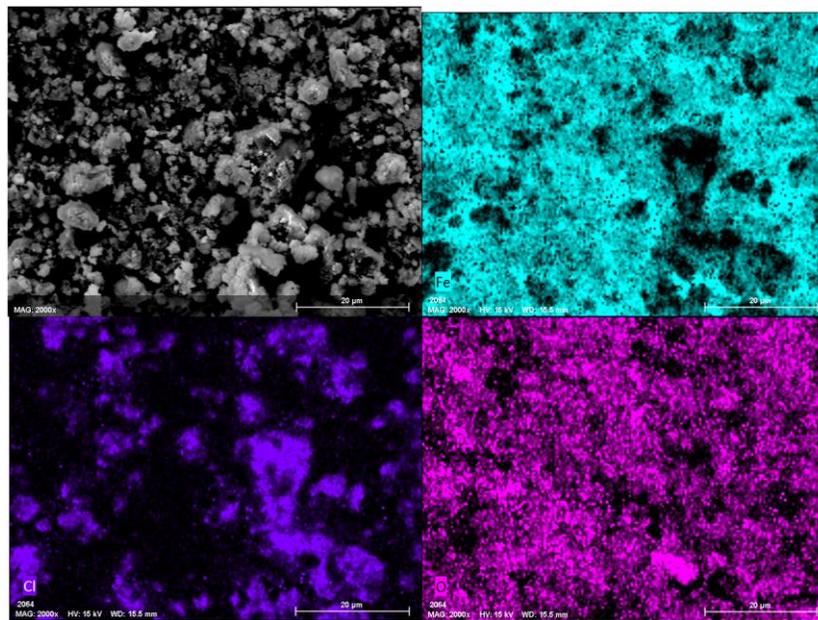
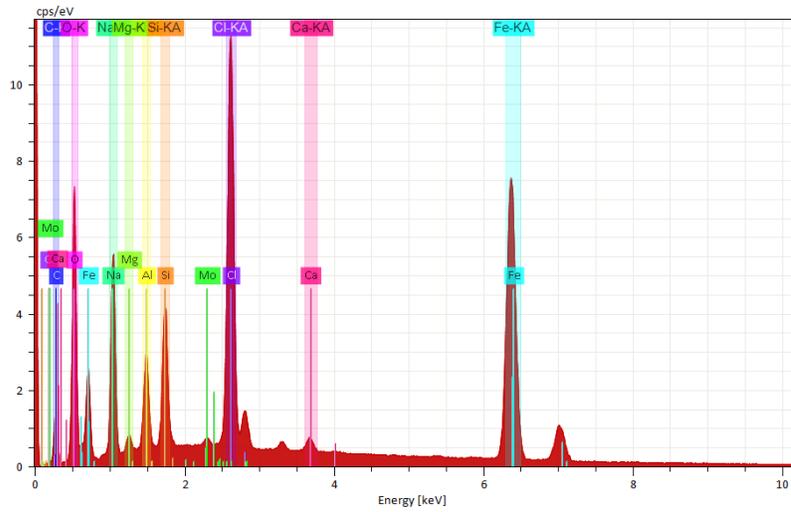


Figura 56 Mapeo químico de los productos de corrosión obtenidos a 1500 psi: a) zona 2000x, b) Fe, c) Cl, d) O.



| Elemento | No. At | Masa [%] | Atom [%] |
|-----------|--------|----------|----------|
| Carbono | 6 | 7.74 | 19.32 |
| Oxigeno | 8 | 13.51 | 25.33 |
| Sodio | 11 | 7.67 | 10.01 |
| Aluminio | 13 | 2.17 | 2.41 |
| Silicio | 14 | 3.23 | 3.45 |
| Cloro | 17 | 13.01 | 11 |
| Calcio | 20 | 0.71 | 0.53 |
| Hierro | 26 | 51.72 | 27.77 |
| Magnesio | 12 | 0.11 | 0.14 |
| Molibdeno | 42 | 0.13 | 0.04 |
| Suma | | 100 | 100 |

Figura 57 Espectro EDS de los productos de corrosión obtenidos al final del ensayo a 1500 psi.

Capítulo V Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos y recapitulando la hipótesis y los alcances definidos al inicio de este trabajo, se tienen las siguientes conclusiones:

Los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas de Ruido Electroquímico, Resistencia a la Polarización y Gravimetría demuestran que la velocidad de corrosión del acero API 5L X-52 inmerso en un medio salino (0.6034 M NaCl) incrementa conforme la presión hidrodinámica aumenta.

El acero API 5L X-52 presenta diferentes procesos electroquímicos en cada presión de trabajo con su respectiva temperatura y concentración de oxígeno disuelto, utilizando Ruido Electroquímico con electrodos nominalmente idénticos (acero) fue posible identificar procesos de pasivación a presión atmosférica, procesos de corrosión localizada a 500 y 1500 psi, este hecho junto con los resultados obtenidos de R_n demuestran que la velocidad de corrosión del acero aumenta a mayores presiones, los valores de I.L. son característicos de una corrosión localizada, por otra parte las series de potencial y corriente tienen un comportamiento anódico a partir de 500 psi.

Utilizando electrodos de Pt también fue posible identificar procesos de iniciación de picaduras a 1500 psi, los valores de I.L. muestran una corrosión localizada, R_n decrece conforme la presión de trabajo aumenta, de igual manera a partir de 500 psi las series de potencial y corriente tienen un comportamiento anódico, a diferencia de los datos obtenidos con los electrodos de acero, este arreglo electródico presenta gradientes de potencial muy elevados a 500 y 1500 psi de presión (alrededor de 500 mV) lo que sugiere una mayor inestabilidad de los electrodos.

Utilizando electrodos de acero y Pt con la técnica de Resistencia a la Polarización la velocidad de corrosión del sistema aumenta conforme la presión de trabajo incrementa, los valores más elevados se encuentran a 1500 psi de presión para ambos arreglos electródicos (0.14 mm/yr para acero y 0.13 mm/yr para Pt).

La velocidad de corrosión calculada mediante Gravimetría presenta de igual manera un incremento conforme la presión de trabajo aumenta, los valores mínimos se encuentran a presión atmosférica (≈ 0.2 mm/yr) y los más elevados a 1500 psi (≈ 0.38 mm/yr).

Los resultados obtenidos mediante las Curvas de Polarización muestran que la velocidad de corrosión tiende a disminuir a mayores presiones de trabajo, por otra parte para este sistema (presión, temperatura y concentración de oxígeno disuelto variables) no es una técnica recomendada para el arreglo con electrodos de Pt, debido a que no se observan cambios significativos en los resultados obtenidos en cada condición, en cambio los electrodos de acero tienen una mayor sensibilidad a los cambios en los procesos electroquímicos.

Tomando en cuenta la correlación de los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas aplicadas con ambos arreglos electródicos (electrodos de acero y Pt), se observa que los electrodos de acero presentan una mayor consistencia en los resultados, por lo que este arreglo puede ser propuesto para futuros trabajos en condiciones experimentales similares.

Bibliografía

- [1] Luis Vielma Lobo, PEMEX: el Golfo de México, aguas profundas y los pozos “griegos”, Global Energy Journal, Octubre 2012.
- [2] Guy Pluvinage, Security and Reliability of Damaged Structures and Defective Materials, Springer, 2008.
- [3] Debora Giovanelli, Nathan S. Lawrence, Richard G. Compton, Electrochemistry at High Pressure: A Review, University of Oxford, 2003.
- [4] S. D. Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths, London 1957.
- [5] Hideo Doine, Todd W. Whitcombe, Thomas W. Swanddle, Pressure dependences of the electrode potential of some iron (III/II) and cobalt (III/II) couples in aqueous solution, University of Calgary, Canada, 1992.
- [6] J. Sachinidis, R.D. Shalders, P.A. Tregloan, The measurement of molar volume changes of redox reactions using high-pressure voltammetry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992.
- [7] Guadalupe de la Lanza Espino, Características físico-químicas de los mares de México, Plaza y Valdes, 2001.
- [8] California Environmental Protection Agency State Water Resources Control Board, Water Issues. Disponible en http://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3110sp.pdf (Consultado 31-agosto-2016).
- [9] Liboria Mariaca R., Joan Genescá L., Jorge Uruchurtu C., Luis Salvador H., Corrosividad Atmosférica (MICAT-MÉXICO), Plaza y Valdés S.A de C.V., 1999.
- [10] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2, William D. Callister, editorial Reverté, 2007.
- [11] Corrosion Engineering, Mars G. Fontana, McGraw-Hill, 1987.

- [12] The Effect of Oxygen in Sweet Corrosion of Carbon Steel for Enhanced Oil Recovery Applications, Nor Rosina R., Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2015.
- [13] Jose A. Gonzales Fernández, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, CSIC, 1989.
- [14] Juan Genescá, Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, FQ, UNAM, 2002.
- [15] Robert Cottis, Stephen Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise, NACE International, 1999.
- [16] Microstructure of X52 and X65 pipeline steels, J.Q. Wang, A. Atrens, D.R. Cousens, N. Kinaev, J. Mater. Sci. 34:1721-1728.
- [17] Estudio del efecto de un pigmento inhibidor fosfatado de Zinc-Aluminio (ZAP) en los mecanismos de inhibición de la corrosión del acero mediante recubrimientos orgánicos, Miguel A. Hernández Gallegos, 2004.
- [18] Estudio Electroquímico de un tubo de acero API 5L X-52 a altas presiones, Alberto Mendoza M., Facultad de Ingeniería, 2015.
- [19] Cinética de la corrosión, Universidad de Alicante, 2015.
- [20] E. García, M.A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá, F.J. Boerio, Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel, Corrosion 2003 59:1, 50-58.
- [21] C. R. Arganis J., Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR, Facultad de Química, UNAM, 2010.
- [22] John L. Dawson, Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?, ASTM STP 1277, 1996, pp. 3-35.
- [23] Hongbin Wang, Application of Electrochemical Noise Technique in Multiphase Flow, Corrosion, 2005, 05368.
- [24] C. Rios, Alessandro M. Zimer, Ernesto C. Pereira, Lucia H. Mascaró, Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy, Electrochimica Acta, Vol 124, 2014, pp 211-217.

[25] A. Bautista, A. Vergara, J.V. Dávila, L. Mariaza, J.A. González, Comparación del ruido electroquímico con las técnicas de impedancia y resistencia de polarización en el sistema acero/hormigón, Revista de Metalurgia, Vol 33, No 2, 1997.

[26] World Ocean Atlas 2013 v.2, National Oceanic and Atmospheric Administration. Disponible en: <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13> (Consultado 31-Agosto-2016)

[27] API 5L: Specification for Line Pipe, American Petroleum Institute, 43th Edition 49 CFR192.113, March 2004.

Apéndice A

Resultados en condiciones de presión hidrostática.

Ruido Electroquímico – RE

Electrodos de Acero

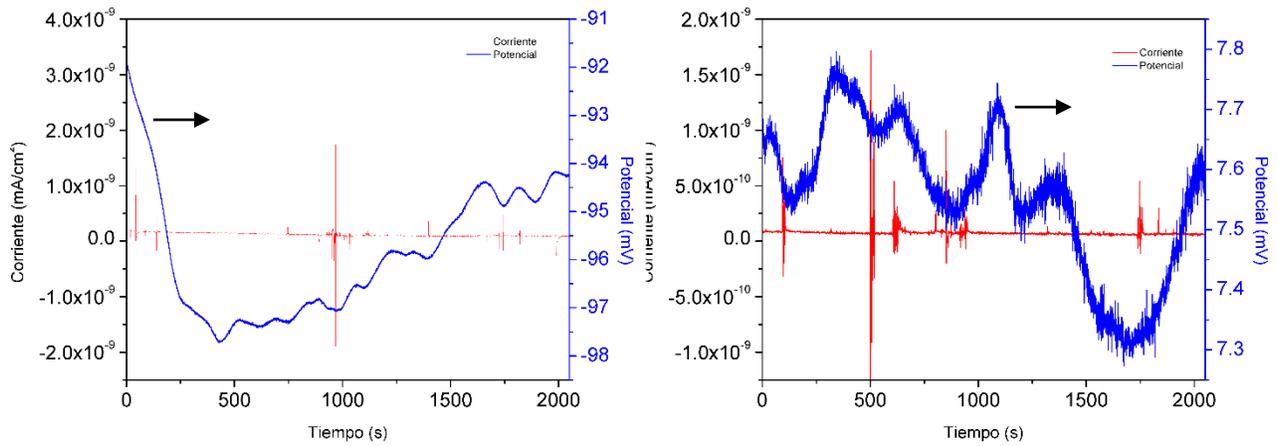


Figura A 1 Series de potencial y corriente a presión atmosférica, a) 1 h y b) 168 h utilizando 3 electrodos de acero.

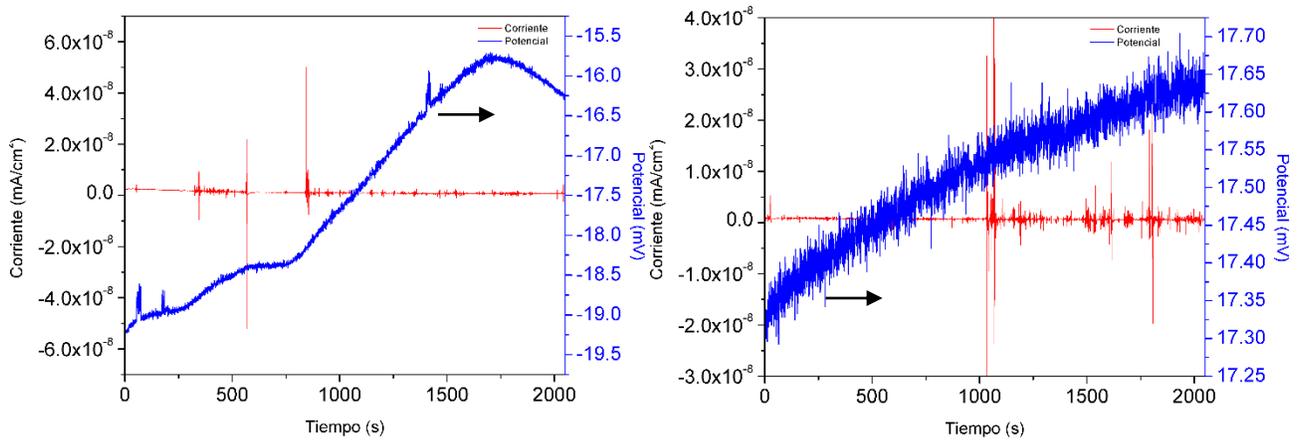


Figura A 2 Series de corriente y potencial a 500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando 3 electrodos de acero.

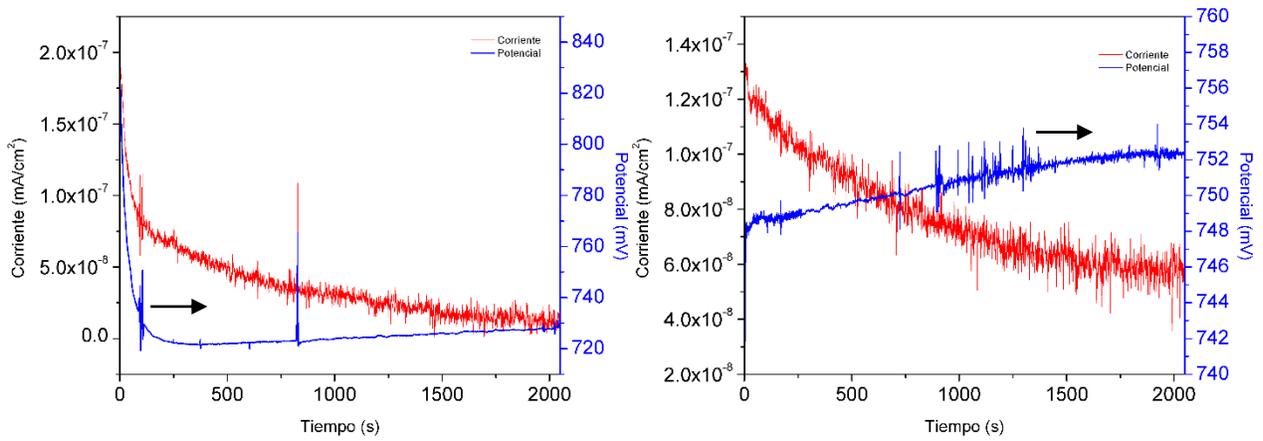


Figura A 3 Series de corriente y potencial a 1500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando 3 electrodos de acero.

Electrodos Platino

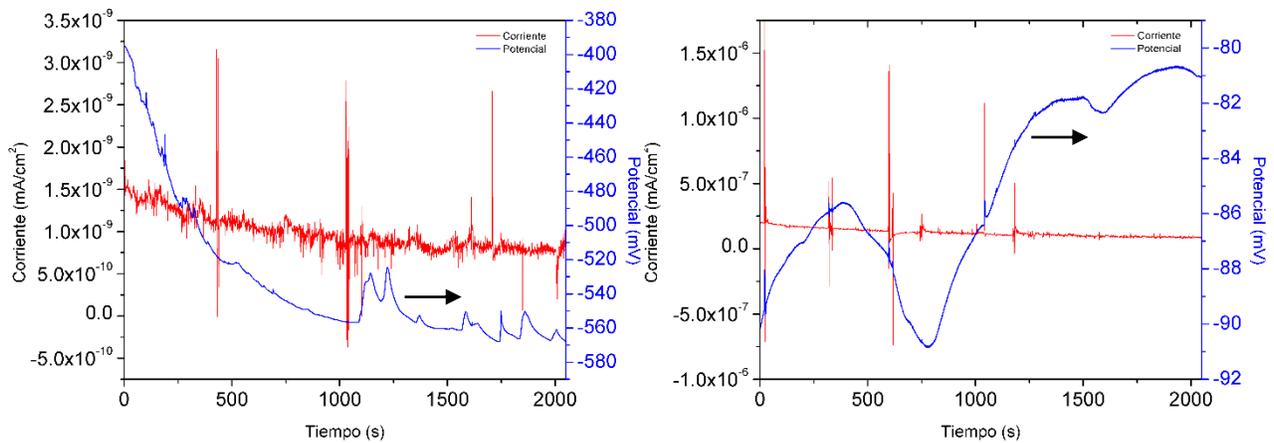


Figura A 4 Series de corriente y potencial a presión atmosférica, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

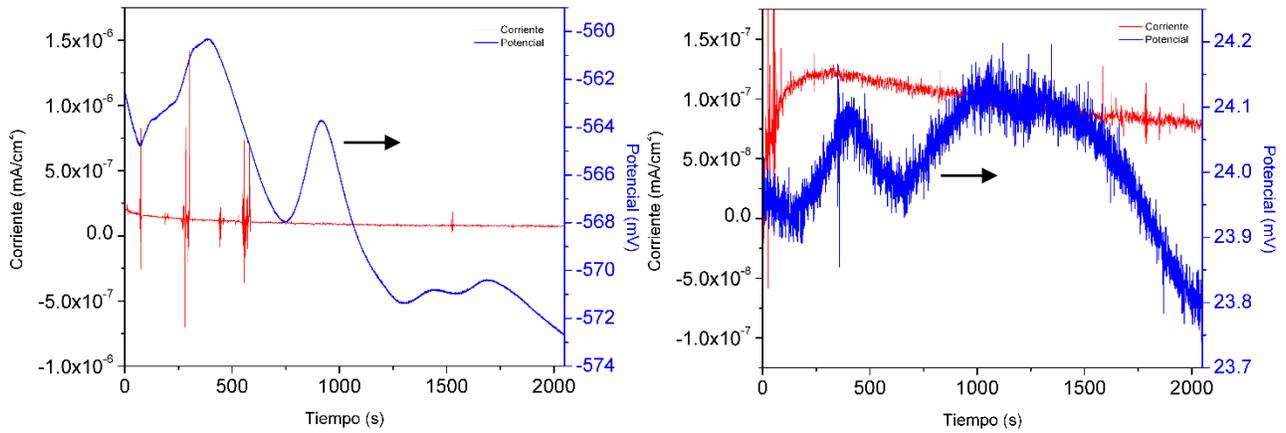


Figura A 5 Series de corriente y potencial a 500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

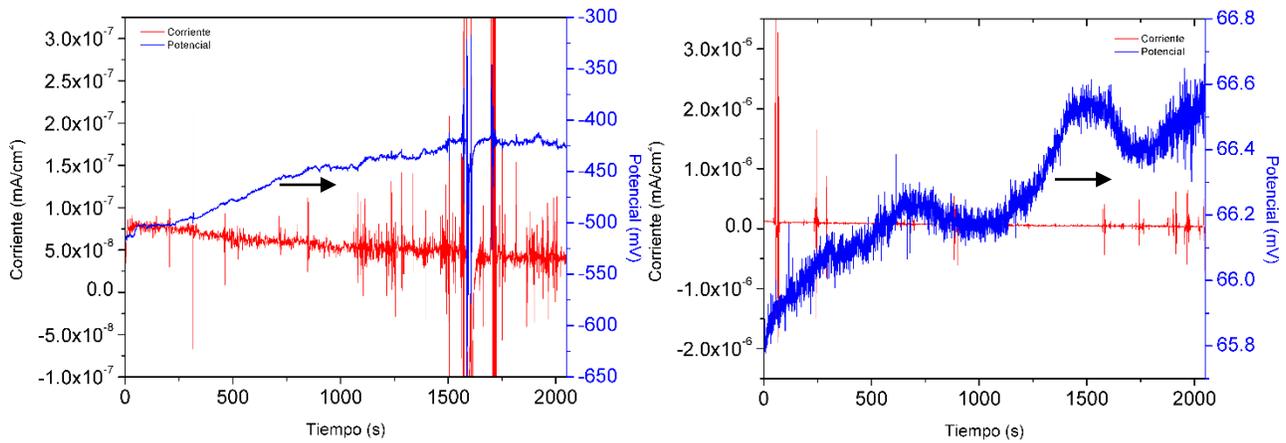


Figura A 6 Series de corriente y potencial a 1500 psi, a) 1 h y b) 168 h utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

Resistencia al Ruido (Rn) e Índice de Localización (I.L.)

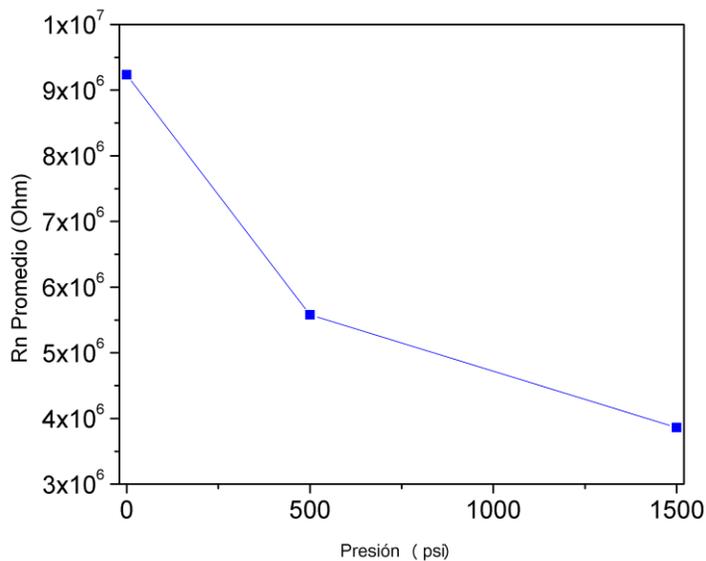


Figura A 7 Resistencia del ruido promedio en función de la presión, utilizando 3 electrodos de acero.

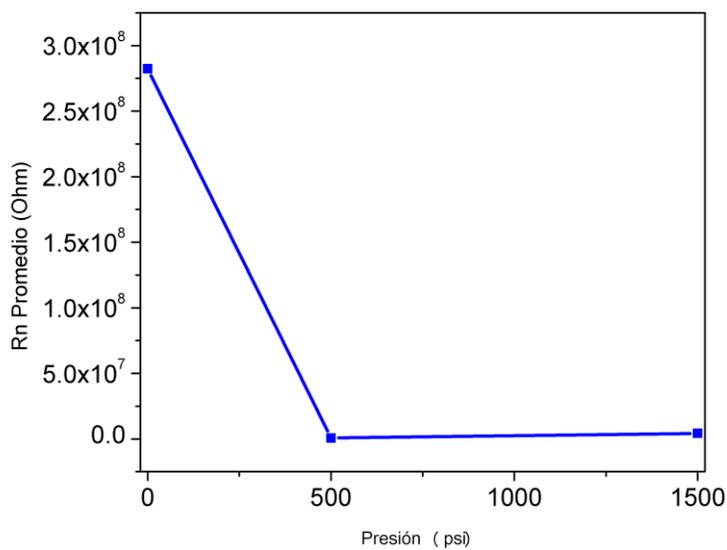


Figura A 8 Resistencia del ruido promedio en función de la presión, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

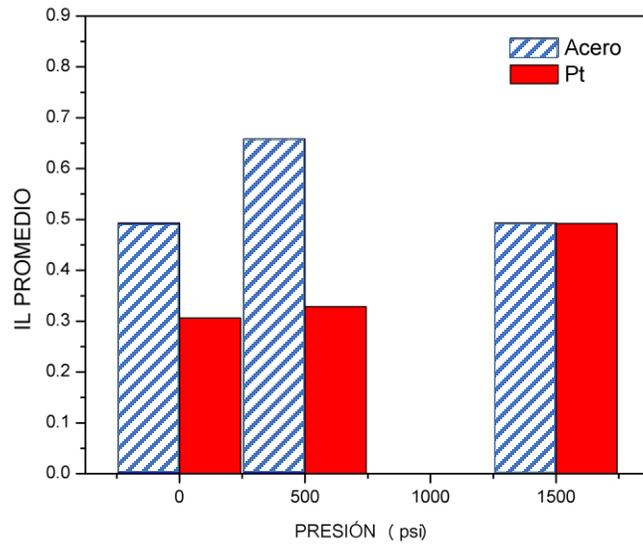


Figura A 9 Índice de Localización en función de la presión, utilizando electrodos de Acero y Pt.

Resistencia a la polarización –Rp

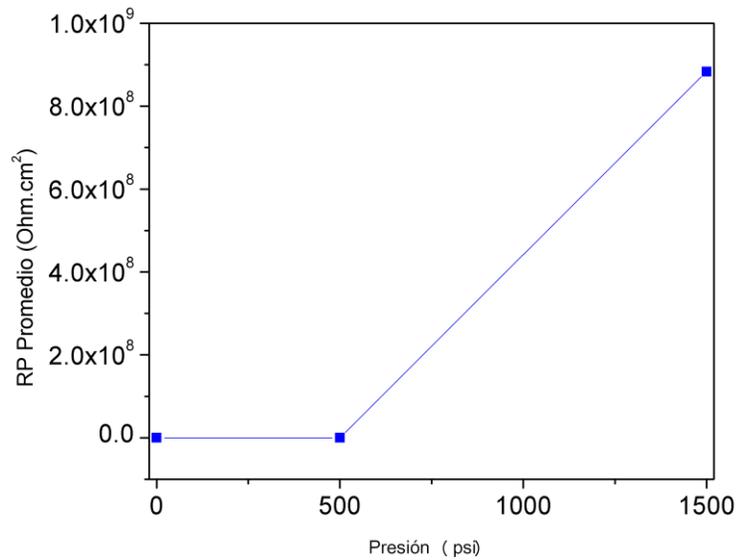


Figura A 10 Rp Promedio utilizando 3 electrodos de acero en función de la presión de trabajo.

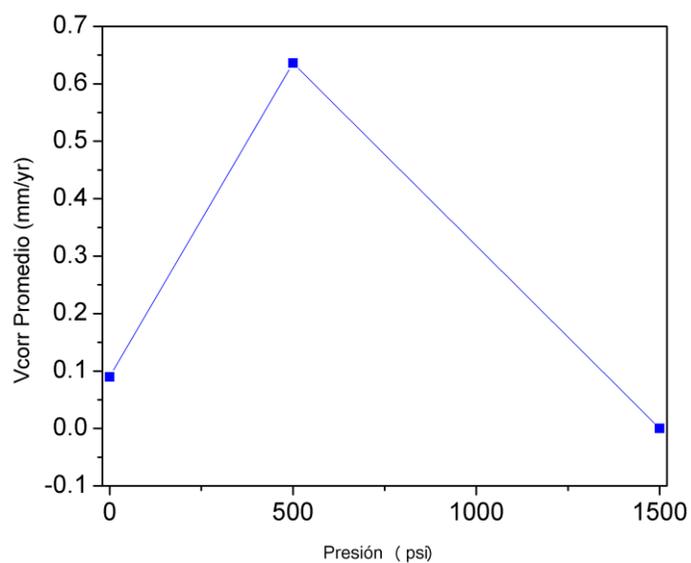


Figura A 11 Velocidad de corrosión promedio utilizando 3 electrodos de acero en función de la presión de trabajo.

Curvas de Polarización

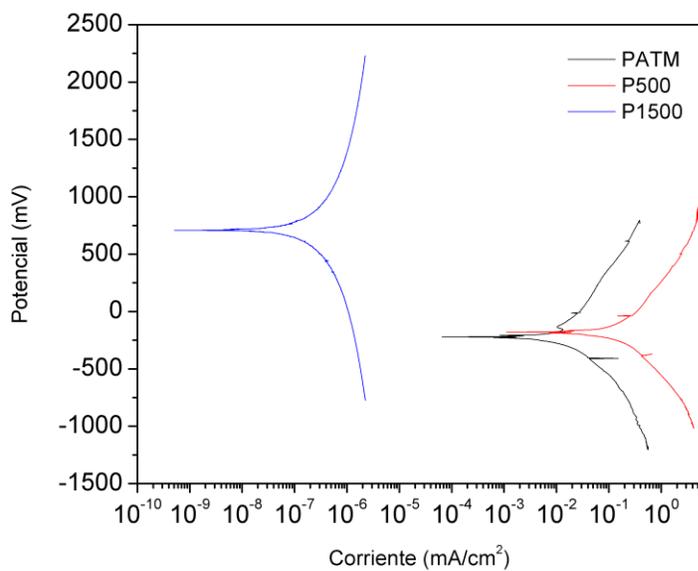


Figura A 12 Curvas de polarización a 168 h de ensayo, utilizando 3 electrodos de acero.

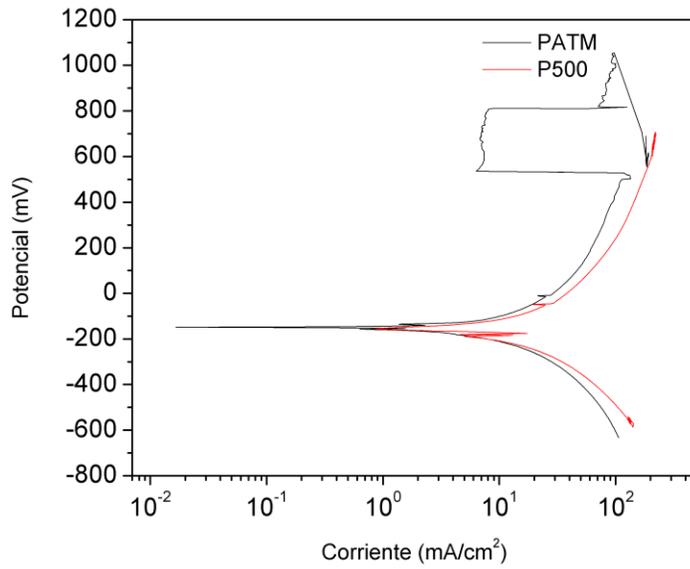


Figura A 13 Curvas de polarización a 168 h de ensayo, utilizando electrodos de Pt (ER,CE).

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica -EIE

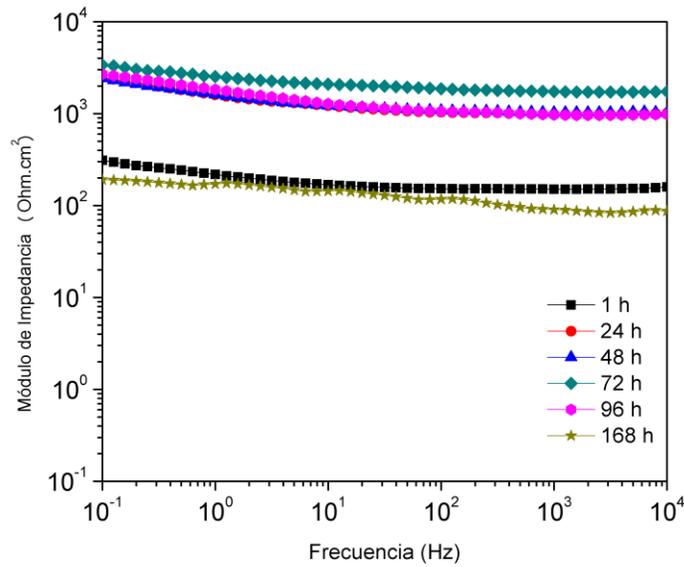


Figura A 14 Gráfico de Bode a presión atmosférica utilizando 3 electrodos de acero.

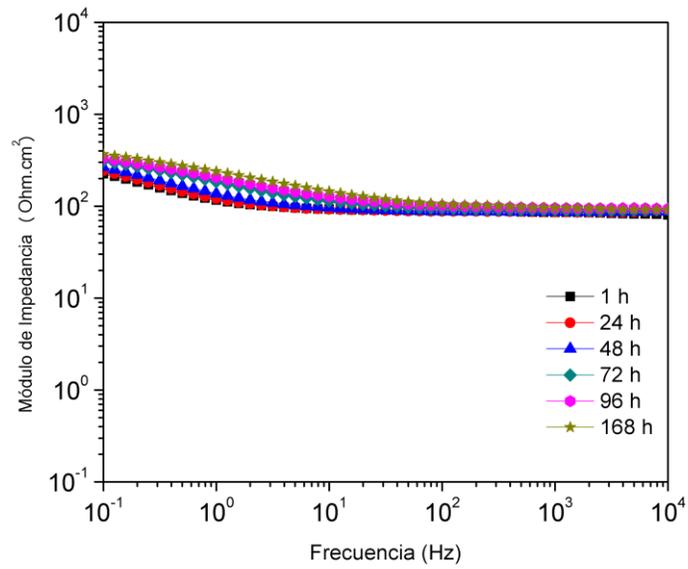


Figura A 15 Gráfico de Bode a 500 psi de presión, utilizando 3 electrodos de acero.

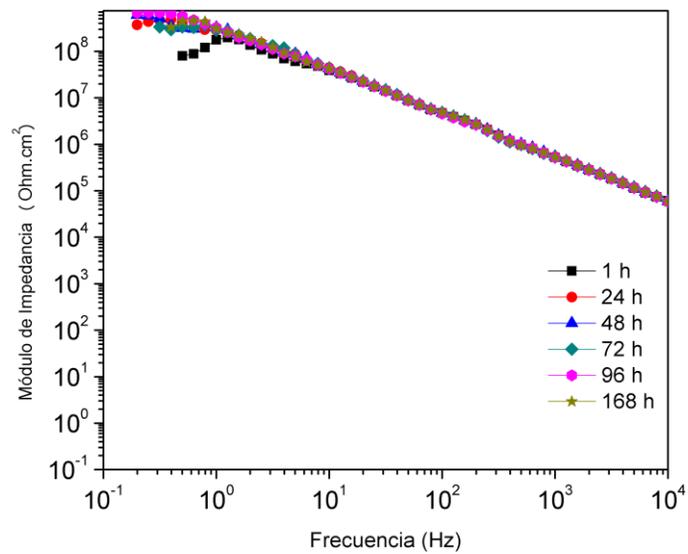


Figura A 16 Gráfico de Bode a 1500 psi de presión, utilizando 3 electrodos de acero.

Apéndice B

Estudio preliminar del efecto del Oxígeno Disuelto en la corrosión del sistema.

Como parte complementaria a la caracterización electroquímica del acero API 5L X-52 sometido a condiciones de presión hidrodinámica elevada, se llevó a cabo un estudio preliminar para evaluar el efecto de la concentración de oxígeno disuelto en la velocidad de corrosión del sistema, manteniendo las variables de: presión y temperatura constantes (P_{atm}, T_{amb}).

Desarrollo Experimental

Para llevar a cabo este estudio preliminar se construyó una celda electroquímica específica para este propósito (Figura B 1), se utilizó una configuración de tres electrodos para realizar la caracterización electroquímica del acero API 5L X-52; como referencia se utilizó un electrodo estándar de calomelanos (SCE por sus siglas en inglés), Grafito como electrodo auxiliar y una probeta de 2 x 2 cm de acero como electrodo de trabajo, en una disolución de NaCl a 0.1 M, utilizando Nitrógeno como gas de purga para el control de la concentración de oxígeno disuelto en el sistema.



Figura B 1 Envase para la cámara de pruebas.

Técnica de caracterización electroquímica

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica se utilizó la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Las mediciones fueron realizadas cada 24 h durante un periodo de 4 días (96h) para cuatro concentraciones diferentes de oxígeno disuelto en el electrolito en función de la presión de trabajo, se debe señalar que el sistema en ningún momento se encontró presurizado, dichas presiones solo se tomaron como referencia para la concentración de oxígeno disuelto.

Los parámetros utilizados para la experimentación fueron:

Tabla B 1 Parámetros de medición

| | |
|---------------------|--------------------|
| Frecuencia Inicial | 10 ⁵ Hz |
| Frecuencia Final | 0.1 Hz |
| Amplitud | 10 mV |
| Lecturas por prueba | 61 puntos |

Técnica de pérdida de peso (Gravimetría)

Adicionalmente a la caracterización electroquímica se realizó la técnica de Gravimetría (ASTM G1-03) para la cuantificación de la pérdida de masa de la probeta ensayada.

Preparación de las probetas

La preparación de las probetas consistió en dos partes; en la primera las piezas se sometieron a un proceso de desbaste para remover cualquier oxido de la superficie utilizando lijas de agua de 35 hasta 220, posteriormente fueron sometidas a un proceso de limpieza por ultrasonido. El área obtenida de las probeta se muestra en la Tabla B2.

Tabla B 2 Dimensiones de las probetas

| Área de Probeta A cm ² | Área de Probeta B cm ² |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| P= 14.7 psi ; OD= 4.627 ml/l | |
| 11.146 | 8.6062 |
| P= 500 psi ; OD= 2.631 ml/l | |
| 9.0877 | 10.333 |
| P= 1000 psi ; OD= 3.066 ml/l | |
| 8.866 | 9.846 |
| P= 1500 psi ; OD= 4.061 ml/l | |
| 6.516 | 10.096 |

El siguiente paso fue la colocación de las probetas dentro de la celda (Figura B 2), una vez colocadas se procedió al bombeo de Nitrógeno para ajustar la concentración de oxígeno. Los valores obtenidos de oxígeno disuelto en el sistema se muestran en la Tabla B3.



Figura B 2 Colocación dentro de la cámara.

Tabla B 3 Valores indicados vs. valores reales de DO.

| OD Indicado ml/l | OD real Inicial ml/l | OD real final ml/l |
|------------------|----------------------|--------------------|
| P= 14.7 psi | | |
| 4.63 | 4.91 | 4.91 |
| P= 500 psi | | |
| 2.63 | 2.52 | 2.65 |
| P= 1000 psi | | |
| 3.07 | 3.02 | 3.13 |
| P= 1500 psi | | |
| 4.06 | 4 | 4.07 |

Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y la velocidad de corrosión obtenida mediante Gravimetría, si bien se realizaron las pruebas para dos probetas, se muestran solamente los resultados obtenidos correspondientes a la probeta A, esto debido al alto grado de coincidencia entre ambas.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

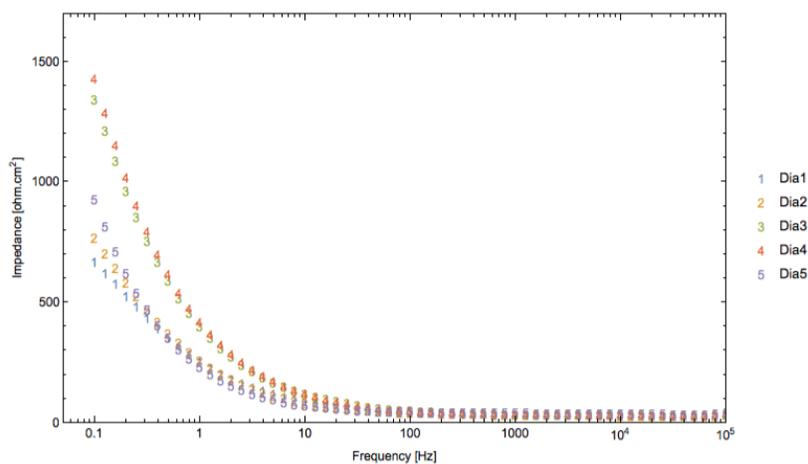


Figura B 3 Gráfico de Bode a presión atmosférica, T=25 °C y OD=4.91 ml/l.

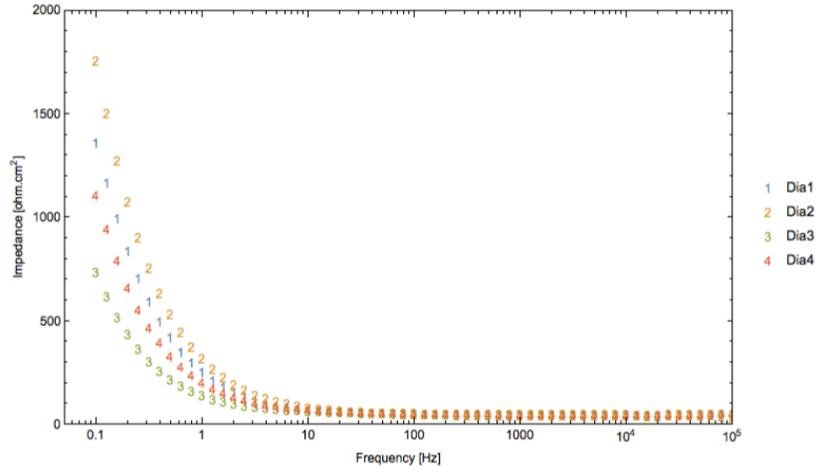


Figura B 4 Gráfico de Bode a 1500 psi presión, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=4\text{ ml/l}$.

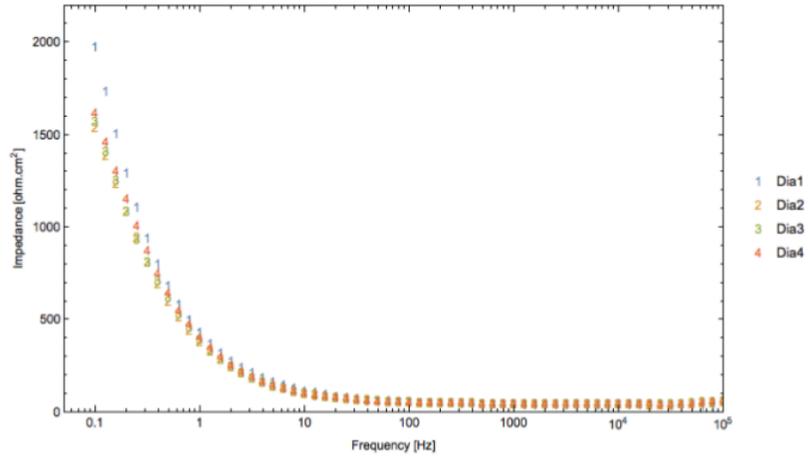


Figura B 5 Gráfico de Bode a 1000 psi de presión, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=3.02\text{ ml/l}$.

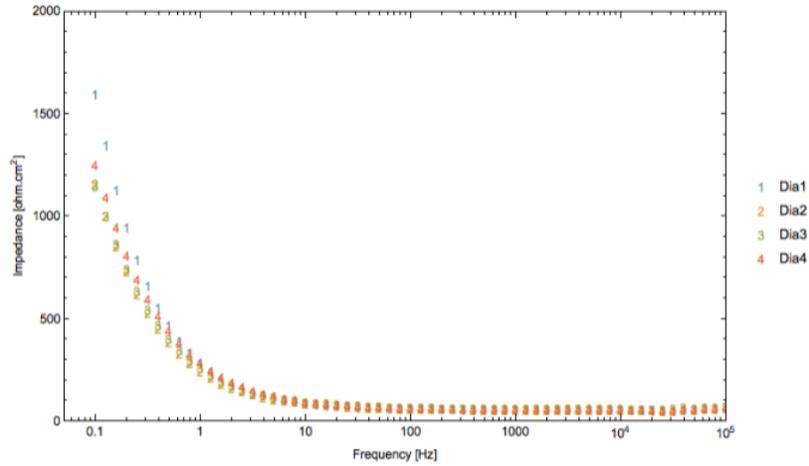


Figura B 6 Gráfico de Bode a 500 psi de presión, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $OD=2.52\text{ ml/l}$.

Velocidad de corrosión mediante pérdida de peso (Gravimetría)

Para el cálculo de la velocidad de corrosión se utilizó el mismo procedimiento que en el Capítulo 3.

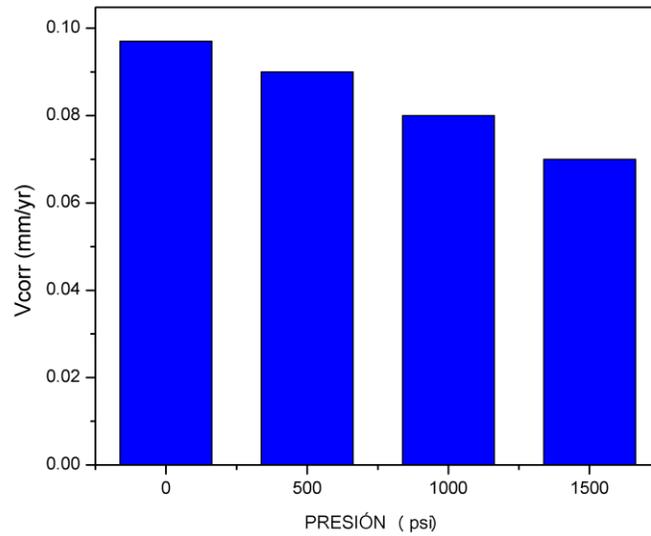


Figura B 7 Velocidad de corrosión en función de la presión de trabajo.