

**EVALUACIÓN DEL EFECTO SINERGÍSTICO ENTRE LA CONCENTRACIÓN
DE CLORUROS Y EL CONTENIDO DE CO₂ SOBRE LA VELOCIDAD
DE CORROSIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B,
MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**ING. OSCAR REY CASTELLANOS
CÓDIGO 2067435**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DEL EFECTO SINERGÍSTICO ENTRE LA CONCENTRACIÓN
DE CLORUROS Y EL CONTENIDO DE CO₂ SOBRE LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B,
MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

ING. OSCAR REY CASTELLANOS

**Proyecto de grado presentado como requisito
para optar el título de:
Maestría en Ingeniería de Materiales**

Director:

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

Con aprecio y cariño a:

A mis padres Alejandro y Naty por sus grandes sacrificios y ejemplo de dedicación a sus hijos, a Vivian Johanna mi bella esposa, gran compañera y madre de mi hija, a mis hermanos, en especial a la memoria de Jaime Edgar con quien no pude compartir dos momentos grandes de mi vida, a mis sobrinos, niños que con su inocencia alegran mi existir.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Darío Yesid Peña Ballesteros, formador de investigadores, por su confianza, amistad y excelente colaboración. Por muchos detalles especiales en particular por su apoyo y comprensión en el fallecimiento de mi hermano mayor.

Al los ingenieros Hayde Quiroga y Miguel Mateus Barragán, funcionarios del Instituto Colombiano del Petróleo por su apoyo técnico y logístico.

A los futuros ingenieros metalúrgicos, Nelson Rodríguez Vanegas, Cesar René Antelíz y Oscar Iván Piña, incondicionales compañeros y amigos de verdad.

Al Doctor Helmut Sarmiento Clapper, Universidad de Magdeburg, Alemania. Por su colaboración y apoyo fundamental en la consecución de materiales importantes para el desarrollo de este trabajo.

Al señor Ambrosio Carrillo, técnico adscrito al laboratorio de corrosión por su calidad humana y don de gente.

Al semillero de investigación en crudos pesados e integridad estructural de activos, por su contribución a la academia.

Al grupo de investigación en corrosión de la Universidad Industrial de Santander en cabeza del profesor Custodio Vásquez Quintero.

A mis compañeros de maestría quienes con sus saberes contribuyeron a mi formación personal.

A los profesores Arnaldo Alonso Baquero y Luz Amparo Quintero Tarazona, quienes recomendaron esta ilusión.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO ₂	5
2.1.1 Química del CO ₂	5
2.1.2 Mecanismos de corrosión por CO ₂	7
2.1.3 Mecanismos anódicos	9
2.1.4 Factores que influyen en la corrosión por CO ₂	10
2.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CLORUROS	13
2.3 CORROSIÓN POR PICADO	15
2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN	17
2.4.1 Polarización Potenciodinámica Cíclica	17
2.4.2 Curvas de polarización	19
2.4.3 Ruido Electroquímico	22
2.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	28
3. OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GENERAL	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4. METODOLOGÍA	32
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	32
4.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA	32
4.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS	32
4.4 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B	33
4.4.1 Análisis de Composición Química	33
4.4.2 Análisis Metalográfico	34
4.4.3 Ensayo de dureza Brinell	36

4.4.4 Perfil de rugosidad del acero API 5L grado B.	37
4.4.5 Microscopía electrónica de barrido SEM Y EDS	38
4.5 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE CALIBRACIÓN DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO ACM	39
4.6 PRUEBAS PRELIMINARES	41
4.7 MONTAJE PARA LA EXPERIMENTACIÓN	42
4.8 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO	44
5. RESULTADOS Y ANALÍISIS	46
5.1 RUIDO ELECTROQUÍMICO	46
5.1.1 Espectros de ruido electroquímico	49
5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	55
5.3 ANALISIS REALIZADOS A LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	68
CONCLUSIONES	85
RECOMENDACIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	87

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Resultados del análisis de composición química.	34
Tabla 2. Punto de dureza Brinell – HBN	36
Tabla 3. Pruebas realizadas a diferente concentración de cloruros, temperaturas y tiempos.	45
Tabla 4. Resultados estadísticos obtenidos en la prueba de ruido electroquímico en corriente	46
Tabla 5. Resultados estadísticos obtenidos en la prueba de ruido electroquímico en potencial	47
Tabla 6. Interpretación de los datos de Ruido Electroquímico.	48
Tabla 7. Valoración de los tipos de corrosión de acuerdo al índice de picado	50
Tabla 8. Profundidades de picado obtenidas en la experimentación	54

LISTA DE FIGURAS

	pág.
	_Toc252348020
Figura 1. Mecanismo de corrosión por CO ₂	12
Figura 2. Mecanismo de daño	13
Figura 3. Curva de polarización potenciodinámica cíclica típica de una aleación con corrosión localizada en forma de grietas o picado.	18
Figura 4. Curva de polarización cíclica en la que no se produce ataque localizado.	20
Figura 5. Curva de polarización cíclica en el que se produce picadura	20
Figura 6. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado	25
Figura 7. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado	26
Figura 8. Fluctuaciones del Potencial de un sistema en corrosión localizada severa.	26
Figura 9. Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas	33
Figura 10. Inclusiones no metálicas. Sin ataque químico. 100 aumentos.	35
Figura 11. Microestructura de matriz ferrítica con granos equiaxiales de perlita distribuidos en la matriz	36
Figura 12. Perfil de rugosidad del acero API 5L Grado B	37
Figura 13. Equipo de microscopía óptica. Universidad Industrial de Santander	37
Figura 14. Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) Universidad de Antioquia	38
Figura 15. Disposición de las probetas en el porta muestras. Vista superior con adaptación especial	38
Figura 16. Montaje de las probetas en el equipo	39
Figura 17. Probetas de Aluminio del 99.99% de pureza. Universidad de Magdeburg, Alemania	39
Figura 18. Gráfico obtenido en solución Buffer	40
Figura 19. Grafico obtenido con solución Buffer + NaCl	40

Figura 20. Grafico obtenido con solución Buffer + NaCl + NaNO ₃	41
Figura 21. Pruebas preliminares	42
Figura 22. Esquema general del montaje, sin jaula de Faraday	43
Figura 23. Esquema general del montaje, con jaula de Faraday	43
Figura 24. Celda electroquímica y Jaula de Faraday diseñadas para efectuar la experimentación	44
Figura 25. Velocidad de corrosión Vs Tiempo	48
Figura 26. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 1	49
Figura 27. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 2	50
Figura 28. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 3	51
Figura 29. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 4	51
Figura 30. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 5	52
Figura 31. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 6	53
Figura 32. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 7	53
Figura 33. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 8	54
Figura 34. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 1	56
Figura 35. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 1	56
Figura 36. Diagrama de bode	57
Figura 37. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 2	58
Figura 38. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 2	58
Figura 39. Diagrama de bode	59
Figura 40. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 3	60
Figura 41. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 3	60
Figura 42. Diagrama de bode	61
Figura 43. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 4	62
Figura 44. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 4	62

Figura 45. Diagrama de bode	63
Figura 46. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 5	64
Figura 47. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 5	64
Figura 48. Diagrama de bode	65
Figura 49. Modelo de Circuito equivalente obtenido.	65
Figura 50. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 6, 7 y 8	66
Figura 51. Diagrama de Bode	67
Figura 52. Potencial de celda leído	67
Figura 53. SEM de la superficie del electrodo expuesto a la solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C	68
Figura 54. Microscopía óptica de la superficie del electrodo expuesto a solución salina con 14000 ppm de cloruros, a temperatura de 25 °C y 10X.	68
Figura 55. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros	69
Figura 56. Curva de polarización cíclica con inicio de picado	70
Figura 57. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros	70
Figura 58. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	71
Figura 59. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	71
Figura 60. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	72
Figura 61. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	73
Figura 62. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros	73
Figura 63. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros	74
Figura 64. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	74

Figura 65. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	75
Figura 66. Curva de polarización cíclica indicando ataque localizado	75
Figura 67. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	76
Figura 68. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	76
Figura 69. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro	77
Figura 70. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	77
Figura 71. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	78
Figura 72. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro	78
Figura 73. SEM de la superficie del electrodo a 24000 ppm de cloruros	79
Figura 74. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	79
Figura 75. Microscopia Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro	80
Figura 76. Curva de polarización cíclica en la que se observa picadura severa	80
Figura 77. SEM de la superficie del electrodo a 24000 ppm de cloruros	81
Figura 78. EDS de la superficie del electrodo	81
Figura 79. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro	82
Figura 80. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros	82
Figura 81. EDS de la superficie del electrodo de trabajo	83
Figura 82. Acero API 5L grado B expuesto a 4 horas de inmersión en solución salina y saturada con CO_2 en una celda electroquímica.	84
Figura 83. El espectro EDS da cuenta de la aparición de pequeños cristales de siderita	84

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACION DEL EFECTO SINERGISTICO ENTRE LA CONCENTRACION DE CLORUROS Y EL CONTENIDO DE CO₂ EN UN ACERO API 5L GRADO B, MEDIANTE LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUIMICO

AUTOR:

REY CASTELLANOS, Oscar**

PALABRAS CLAVES:

Corrosión localizada, Corrosión por CO₂, acero API 5L Grado B, ruido electroquímico, EIS, Polarización Potenciodinámica Cíclica, concentración de NaCl.

DESCRIPCION:

En este trabajo se evaluó la corrosión por picado del acero API 5L grado B en una solución salina y saturada con CO₂, las cuales hacen parte de los fluidos que interviene en la producción de crudo; la técnica utilizada para el estudio de este fenómeno fue principalmente la tecnica de ruido electroquímico (EN), complementada con EIS y polarización potenciodynamica ciclica para observar los posibles efectos sobre la superficie del electrodo; Las pruebas se realizaron a 25 y 45°C, variando la concentración de ion Cl⁻ entre 14000 a 24000 ppm. Se observó que al aumentar la concentración de ion Cl⁻ se presentó mayor actividad del picado sobre la microestructura del acero. Con el ensayo de ruido electroquímico se detectó de manera rápida el inicio del proceso de picado, así como la profundidad de las picaduras.

Se llevaron a cabo pruebas de 2, 4, 6 horas, para garantizar una lectura más confiable del fenómeno. Se pudo concluir que el comportamiento del acero al carbono API 5L grado B sumergido en solución salina a diferentes concentraciones y saturada con CO₂ por burbujeo afecta la microestructura de el material, además la presencia de CO₂ y altas concentraciones de cloruros incrementan la velocidad de corrosión de el hierro a medida que evoluciona la reacción, también se pudo a observar que a al aumentar la temperatura se iniciaba el proceso de formación de una capa de carbonato de hierro, siderita (FeCO₃). Los estudios de Microscopia cofocal, SEM y EDS, permitieron establecer una correlacion entre los ensayos electroquimicos y las características de las capas de productos de corrosión.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería de Materiales. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE:

EVALUATION OF THE SYNERGISTIC EFFECT BETWEEN THE CONCENTRATION OF CHLORIDES AND THE CONTENT GIVES CO₂ IN A STEEL API 5L DEGREE B, BY MEANS OF THE TECHNOLOGY OF NOISE ELECTROCHEMICAL*

AUTHOR:

REY CASTELLANOS, Oscar**

KEYWORDS:

Localized corrosion, CO₂ corrosion, steel API 5L Degree B, electrochemical noise, EIS, potentiodynamic, NaCl concentration.

DESCRIPTION:

In this work the pitting corrosion in a steel API 5L was evaluated degree B in a brine solution and applying a saturation by CO₂, which is part of the fluids that takes part in the production of crude; the techniques used for the study of this phenomenon was mainly the technique of electrochemical noise (EN), EIS and potentiodynamic to observe the possible effects on the surface of the electrode; Tests were realized to the 25 and 45 °C, varying the ion concentration Cl⁻ between 14000 and 24000 ppm. was observed that when increasing the concentration of ion Cl⁻ appear major activity of the pitting on the microstructure of the steel. With the test of electrochemical noise was detect of fast way the beginning of the pitting process, as well as the area of the punctures and consequently the densidad of pitting.

Tests of 2, 4, 6 hours were carried out, to guarantee one more a more reliable reading of the phenomenon. The CO₂ presence could be concluded that the behavior of the carbon steel API 5L degree B submerged in saline to different concentrations and saturated solution with CO₂ by bubbling affects the microstructure of the material, in addition increases the rate of corrosion of the iron as the reaction evolves, also could be observed that to a increasing the temperature began the process of formation of an iron carbonate (FeCO₃) layer. The studies of cofocal Microscopy, SEM and EDS, allowed to establish a correlation between the electrochemical tests and the typical of the corrosion product layers.

* Project of Degree

** Faculty of Physicochemical Engineerings. Mastery in Engineering Material. School of Metallurgical Engineering and Science of Materials. The director: Ph. D Darío Yesid Peña Archers.

INTRODUCCIÓN

Se ha estimado que el 80 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y que normalmente se invierten enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa, no solo en los equipos y facilidades de los campos productores y en refinería, sino que también los daños causados en el entorno y en la sociedad.

La corrosión por CO₂ en la industria del petróleo constituye una importante área de investigación, debido a la necesidad de evaluar su severidad, buscando disminuir los costos de producción y el riesgo en los problemas de operación.

En la presente investigación se considera importante estudiar los efectos de las variables temperatura, contenido de Cloruros, contenido de CO₂ y análisis micro estructural del efecto de un fluido artificial sobre un acero API 5L grado B, en los rangos que se presentan en las líneas de transporte de hidrocarburos en Colombia, igualmente se pretende proponer un posible mecanismo de daño del fluido sobre la superficie del acero.

Para lograr los objetivos propuestos en este trabajo, se emplearon las técnicas electroquímicas algunas de ellas no han sido tan frecuentemente utilizadas en Colombia en el estudio de la corrosión en medios acuosos, como la técnica de ruido electroquímico (será la técnica principal a estudiar); así como la técnica de polarización potenciodinámica cíclica, la de impedancia electroquímica (EIS).

Las pruebas se realizarán en una celda electroquímica particularmente diseñada por el autor para obtener la caracterización de las velocidades de corrosión sobre todo el material, tomando en mayor consideración la posible corrosión por picado.

Se pudo establecer que la sinergia que existe entre la concentración de cloruros y el contenido de CO₂ afecta el acero API 5L Grado B de manera significativa, sobre todo cuando este es expuesto a altas concentraciones de cloruros y a saturación por CO₂. Las imágenes obtenidas por SEM y microscopia cofocal muestran profundidades de picado significativas del acero API 5L grado B, además los espectros obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico así lo corroboran.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La corrosión es la principal causa de falla en tuberías alrededor del mundo. Cuando una tubería falla, ocasiona grandes impactos en términos pérdidas de producción, daños a la propiedad, contaminación y riesgo de vidas humanas.

Una forma de falla común de las tuberías en los campos de producción de petróleo se debe a procesos de corrosión localizada como el picado, el cual es impredecible, por lo que es importante implementar técnicas, inicialmente a nivel de laboratorio que permitan estudiar el comportamiento de dicho picado, desde su inicio, su periodo de crecimiento hasta su estabilización.

Actualmente el estudio de las velocidades de corrosión muestran bajos valores debido a que es una velocidad “global” de corrosión, aunque en la realidad las fallas ocasionadas en las tuberías debido a éste fenómeno son muy frecuentes, siendo esto contradictorio con los estudios realizados en laboratorio y en campo.

Se ha llegado a la conclusión que la falla de los materiales se debe a la corrosión por picado, y no a la corrosión uniforme como se pensaba en un principio. Este fenómeno es principalmente ocasionado por los contenidos de CO_2 y Cl^- en el fluido; por esto, la importancia de evaluar las velocidades de corrosión por picado de los materiales utilizados en la industria del petróleo, en especial el acero al carbono.

Las técnicas electroquímicas son de gran utilidad en el estudio del fenómeno de la corrosión localizada. La polarización potenciodinámica cíclica es una técnica eficaz para predecir que tan propenso es un material a sufrir corrosión localizada en la forma de picado; más recientemente, se ha incrementado el interés en la técnica del ruido electroquímico, ya que con ésta, se puede obtener información detallada acerca de la iniciación, crecimiento y estabilización del picado en sitios

preferenciales de la microestructura del acero. Estas dos técnicas se complementan muy bien para obtener información cuantitativa y cualitativa de este fenómeno.

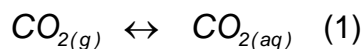
En Colombia se ha implementado poco la técnica de ruido electroquímico para el estudio del fenómeno de corrosión por picado en aceros al carbono; por lo que con este proyecto se daría un importante paso en el estudio de la corrosión por medio de esta técnica, para posteriormente aplicarlo en el posible desarrollo de sensores electroquímicos para el monitoreo de la corrosión en línea.

2. MARCO TEÓRICO

Un metal puede disolverse lentamente y llegar a transformarse totalmente en otra especie (corrosión uniforme). Así mismo, los metales, bajo ciertas condiciones, pueden formar grietas y romperse catastróficamente, cuando están sujetos simultáneamente a un medio agresivo y a un esfuerzo mecánico moderado (corrosión bajo tensión). También pueden ser atacados muy localizadamente en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, y por lo tanto, disminuyendo sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo (corrosión por picado). Los metales también pueden sufrir fatiga con la consecuente pérdida de resistencia, cuando son sometidos a esfuerzos periódicos (corrosión fatiga) o fragilizarse súbitamente y ser inoperantes (fragilidad por hidrógeno)¹.

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO₂

2.1.1 Química del CO₂. Cuando el CO₂ gaseoso entra en contacto con el agua, éste se disuelve en solución como:

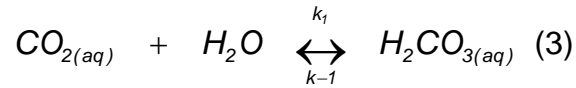


Donde, la constante de disociación, $K_d=10^{-1.5} \text{ mol.dm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$, obedeciendo a la ley de Henry:

$$K_d = \frac{[\text{CO}_2]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

¹ GENESCÁ LI. J., herrumbre. La ciencia desde México/79. México: Fondo de cultura económica, 1989. p.

Así, a p_{CO_2} de 1 bar y a 25°C, el agua contiene aproximadamente 0.03M de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. A un $\text{pH} < 8$, el $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ es hidratado hasta formar un ácido débil ($\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$), a través de la siguiente reacción:



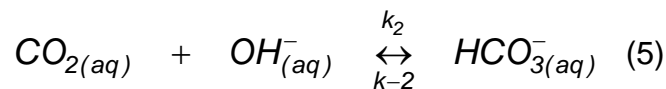
Donde:

La constante de velocidad de formación $k_1=0.0375 \text{ s}^{-1}$ y la constante de velocidad de disolución $k_{-1}=13.7 \text{ s}^{-1}$. Estas pueden ser usadas para definir la constante de hidratación K_h como:

$$K_h = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0.0027 \quad (4)$$

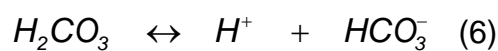
La reacción de hidratación es lenta y como K_h es baja, una gran proporción de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ permanecerá sin disolverse en la solución.

Es conveniente indicar que a un $\text{pH} > 10$ predomina la reacción directa de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ con OH^- :



Donde: $k_2=8500 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$ y $k_{-2}=2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

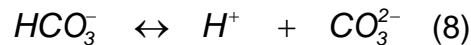
Por otro lado, una vez que el ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$, está en solución, se disocia rápidamente en dos pasos:



Esta reacción tiene una constante de disociación ácida $K_{a1}=3.77$, que puede ser usada para definir la concentración de bicarbonato, $[HCO_3^{-1}]$, como una función del pH, con la siguiente expresión:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (7)$$

La segunda disociación (bicarbonato) que ocurre en el sistema es:



Con una constante de disociación ácida $K_{a2}=10.3$ para esta reacción, se puede usar para definir la concentración de carbonato $[CO_3^{2-}]$, como una función del pH, con la siguiente expresión:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (9)$$

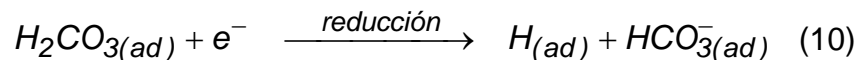
2.1.2 Mecanismos de corrosión por CO₂.

Mecanismos de reducción o catódicos. Generalmente se está de acuerdo en que la velocidad de corrosión del acero en medios acuosos que contienen CO₂ a temperatura ambiente, está controlada por la cinética de la reacción catódica de la evolución del gas H₂, sin embargo, en la literatura existen discrepancias sobre cual paso es el que controla la velocidad de corrosión.

DeWaard y Milliams², realizaron estudios electroquímicos de un acero X52 en soluciones acuosas con CO₂. Propusieron que después de una adsorción inicial en la superficie metálica, una molécula de ácido carbónico sin disociar, H₂CO_{3(ad)},

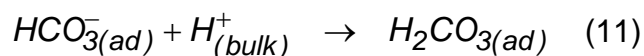
² DE WAARD C.; MILLIAMS D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel. Corrosion 31; pp. 177-181; 1975.

se reduce directamente hasta hidrógeno adsorbido, $H_{(ad)}$ y bicarbonato, $HCO_3^{-1}_{(ad)}$, de acuerdo con la siguiente reacción:

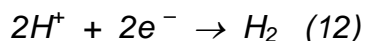


Esta reacción se considera que es el paso determinante de la velocidad del proceso catódico. La subsecuente combinación de átomos de H^+ hasta H_2 se considera mucho más rápida y por lo tanto no será la velocidad determinante.

DeWaard y Milliams propusieron que el bicarbonato resultante; $HCO_3^{-}_{(ad)}$, reacciona con iones hidrógeno, $H^+_{(bulk)}$, difundidos desde el electrolito hacia el metal, reformando el ácido carbónico inicial, $H_2CO_{3(ad)}$, por lo que se produce un proceso catalítico con la regeneración de ácido carbónico:



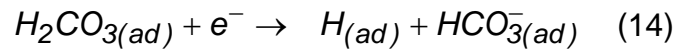
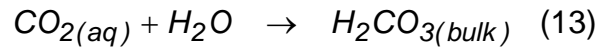
La reacción catódica global cuando se combinan las dos últimas reacciones proporciona la reacción catódica:



Eriksrud y Sontvedt³ realizaron experimentos con un acero X52 en solución acuosa de NaCl al 4% con CO_2 bajo condiciones de flujo turbulento, se encontró que la velocidad de corrosión a 20°C es casi independiente del flujo (con excepciones a flujo lento).

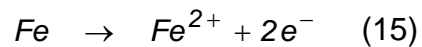
³ ERIKSRUD E., Sontvedt T.; "Effect of flow on CO_2 corrosion rates in real and synthetic formation waters"; Corrosion'83. NACE; USA, paper 44; (1983).

Este mecanismo indica que en la solución cercana a la superficie del electrodo, el CO_2 disuelto, reacciona con el agua para formar ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{bulk})}$, que se difunde hacia la superficie del electrodo, donde es directamente reducido para dar hidrógeno atómico, $\text{H}_{(\text{ad})}$, y también iones bicarbonato, HCO_3^{-1} .

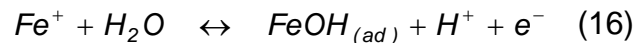


Una razón para favorecer este mecanismo, es que la reacción homogénea es independiente del metal involucrado.

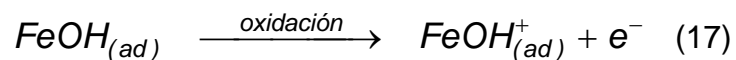
2.1.3 Mecanismos anódicos. En soluciones acuosas con CO_2 , la principal reacción anódica que toma lugar sobre materiales de aceros al carbono, es la disolución del hierro, la cual se puede explicar cómo:



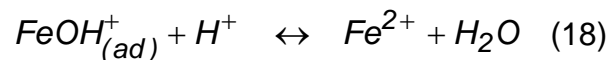
El mecanismo de esta disolución anódica ocurre con varios multi-pasos en ácidos fuertes, este mecanismo sugiere que el Fe es inicialmente oxidado a Fe^+ por la reacción con el agua, produciendo FeOH adsorbido, protones y un electrón:



Entonces el Fe^+ presente en el $\text{FeOH}_{(\text{ad})}$ es oxidado de nuevo a Fe^{2+} produciendo FeOH^+ mas otro electrón, reacción que se considera la velocidad determinante en la reacción anódica total:



Finalmente el FeOH^+ combinado con el protón, conduce hasta el ion Fe^{2+} :



Nesic,⁴ realizó estudios electroquímicos usando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) con un acero al carbono en soluciones acuosas con CO_2 , concluyó que la disolución anódica del hierro no es sensible al flujo y que la dependencia con el pH, lo que está de acuerdo al mecanismo de Bockris para un pH arriba de 4. Sin embargo, sus hallazgos no apoyaron el mencionado mecanismo para un $\text{pH} > 4$, por lo que se concluye que la disolución anódica del hierro procede con muy poca influencia por parte del pH.

2.1.4 Factores que influyen en la corrosión por CO_2 . La corrosión por CO_2 está influenciada por un gran número de parámetros, entre los que se tiene la composición del fluido, el contenido de CO_2 , la temperatura, la presión, composición del acero, porcentaje de crudo, superficie del acero, morfología de la capa de óxido, dinámica del fluido, etc. Todos estos parámetros son independientes y pueden interactuar en diferentes formas para influenciar la corrosión por CO_2 .

Como se indicó anteriormente, cuando se estudia la corrosión del acero en soluciones acuosas con CO_2 , un factor importante que se debe tomar en cuenta, es la formación de películas en la superficie y su influencia sobre la velocidad de corrosión. Aunque el carbonato de Calcio, CaCO_3 , es responsable de reducir la velocidad de corrosión, los diferentes resultados sugieren que el carbonato de hierro, FeCO_3 , es la principal capa protectora de este tipo de corrosión.

⁴ Nesic S., Postlethwaite J., Olsen S., "An electrochemical model for prediction of CO_2 corrosion"; Corrosion'95; NACE USA, paper 131; (1995).

Ikeda, Ueda y Mukai,⁵ demostraron que la presencia de películas superficiales en el metal son una función de la temperatura: a temperaturas <60°C, el FeCO₃ es transportado hacia fuera de la superficie del material por el fluido en movimiento produciendo una corrosión general en la superficie, entre 60 – 150°C, se precipita un FeCO₃ muy poco adherente, lo cual causa picaduras profundas y velocidades de corrosión extremadamente altas; a temperaturas >150°C, incrustaciones adherentes de FeCO₃ actúan como una barrera de prevención contra la corrosión.

La dependencia con la temperatura para la formación de incrustaciones puede estar relacionada con la precipitación cinética, puesto que a altas temperaturas el FeCO₃ puede nuclear rápidamente y crecer hasta formar una película superficial compacta y delgada, mientras que a bajas temperaturas la precipitación procede tan lentamente que los cristales crecen en islas irregulares sobre la superficie del material, por lo que no alcanza a ser protectora.

Dugstad,⁶ también observó que la morfología de las películas superficiales es función de la temperatura. Por debajo de 40°C, las películas presentan una estructura de poros abiertos y están formadas principalmente de Fe₃C con un poco de FeCO₃ y elementos aleantes del acero. Aquí, la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo para los tres primeros días, pero se incrementa de nuevo para los siguientes seis días, ésto se le atribuye a un efecto del Fe₃C, el cual incrementa la reacción catódica. A 60°C, las películas presentaron una parte porosa interior, formada principalmente por Fe₃C con una mayor cantidad de FeCO₃ acumulado en la parte externa de la película.

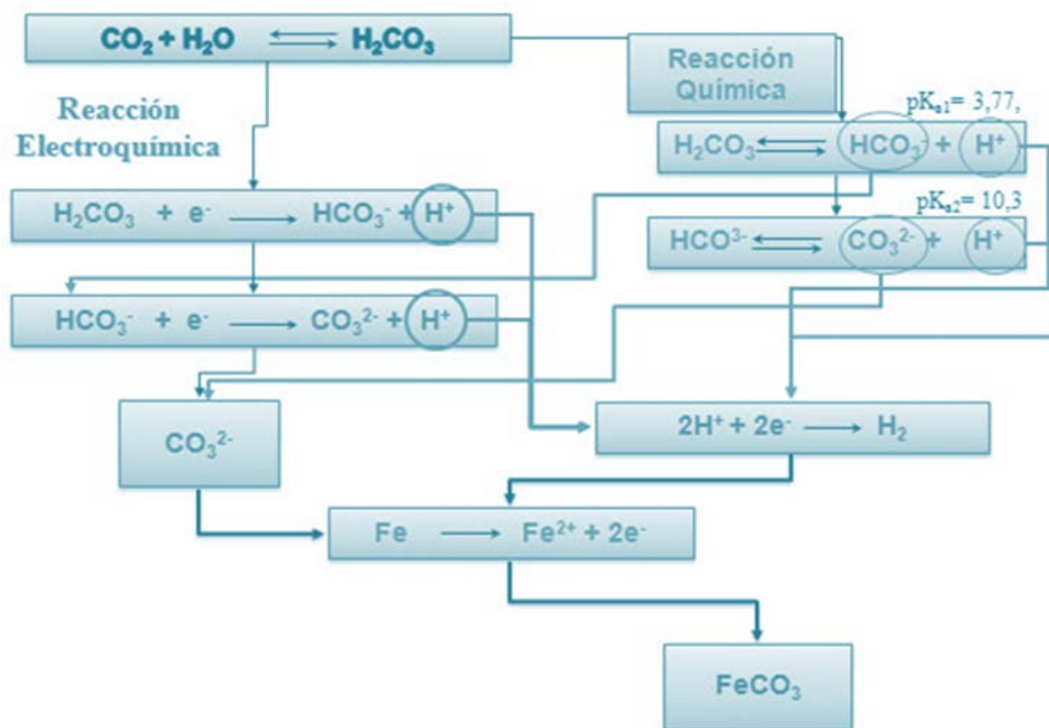
⁵ IKEDA A., Ueda M., Mukai S. Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well"; In advances in CO₂ Corrosion. Corrosion'85; pp. 1 – 22; (1985).

⁶ DUGSTAD A. The importance of FeCO₃ supersaturation of carbon steel. Corrosion'92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992)

Sin embargo, la formación de FeCO_3 no redujo la velocidad de corrosión significativamente. A 80°C , se formó una película compacta protectora de FeCO_3 sobre la superficie metálica que disminuyó la velocidad de corrosión rápidamente (20 – 40 horas).

La figura 1 muestra un estudio realizado en el año 2009 por la Universidad Simón Bolívar de Caracas, donde identifican el mecanismo de corrosión por CO_2 asociado con la reacción electroquímica y la reacción química, hasta finalmente llegar por ambos caminos a la posible formación de una capa conocida como siderita.

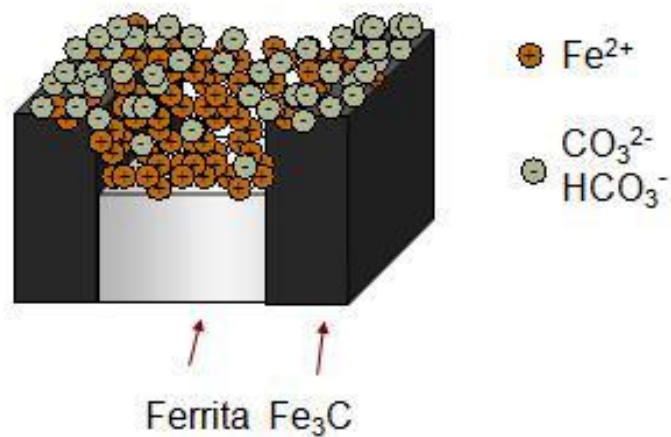
Figura 1. Mecanismo de corrosión por CO_2



Fuente. Universidad Simón Bolívar, Caracas Venezuela 2009.

La Figura 2 muestra esquemáticamente como puede ser el mecanismo de daño sobre el material en cuanto a la distribución de las cargas sobre su superficie.

Figura 2. Mecanismo de daño



Fuente. Universidad Simón Bolívar, Caracas Venezuela 2009.

2.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CLORUROS

El papel de los iones Cl^- en el proceso de picado, especialmente durante su estado de iniciación es controversial. Newman⁷ planteó que los cloruros incrementan la conductividad del electrolito y la velocidad de disolución mantiene la activación de los sitios de picado. Gavele⁸ demostró que es necesario mantener el transporte de iones Cl^- desde el electrolito para que la propagación del picado continúe en la superficie del material.

Hoar y Jacob propusieron una teoría de la disolución química y plantearon que el rompimiento de la capa pasiva es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones Cl^- , metales y óxidos. Otros investigadores han planteado que el principal papel de los iones Cl^- es acelerar el proceso de iniciación de picado, así como incrementar el número de sitios susceptibles a éste, o disminuir el potencial de picado⁹.

⁷ NEWMAN R. C., in: A. Turnbull Ed., Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London; p. 14. 1987.

⁸ GALVELE J. R., J. Electrochem. Soc. 123, 464. 1976.

⁹ HOAR, T.; W.R., Jacob. Nature 21, 1209; (1977).

De acuerdo a la explicación de la capacidad que tienen los iones cloruro para producir picado, se sugirió que el diámetro pequeño de los cloruros permite la permeación a través de la película de óxido protectora. El rompimiento de la película ocurre cuando el anión agresivo alcanza el metal desnudo; éste se considera el primer paso, que lleva al rompimiento de la pasividad del material.

Se expresó también que los iones cloruro difunden a través de la capa de óxido por medio de las dislocaciones, los iones siguen una trayectoria desde la interfase electrolito/óxido a la interfase metal/óxido. Los cambios que se presentaron en la capa de óxido, se asumieron que eran debido a la migración de cationes metálicos en la dirección opuesta y causan activación local. Sin embargo, la difusión del Cl^- por el camino de dislocaciones, puede llegar a ser improbable.

Hoar y colaboradores¹⁰ asumieron que la iniciación de picado podría ser causada por la entrada de aniones, bajo la influencia de un campo electrostático, a través de la interfase película/solución; cuando el campo alcanza un valor crítico correspondiente al potencial de rompimiento, los iones más pequeños penetran más rápidamente la capa; así que los iones Cl^- , pueden llegar a ser los más agresivos. Hoar consideró dos razones para el incremento de la agresividad con el incremento de la concentración de cloruros: primero, incremento de la conductividad de la solución y segundo, disminución de la migración de iones OH^- dentro de los poros y de iones H^+ fuera de ellos.

Heusler y Fischer¹¹ asumieron que la nucleación de picado se inicia con la quimiadsorción de iones cloruro, reemplazando iones O_2^- u OH^- en la superficie del óxido y la formación del núcleo bidimensional de sal de Cl^- sobre la superficie del metal pasivado.

¹⁰ HOAR T. P., Meras D. C., Rothwell G. P., Corros. Sci., Vol. 5, p. 279. 1965.

¹¹ HEUSLER k. e., fischer I., Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551, 778. 1976.

En general, la formación de las picaduras de corrosión sobre el metal pasivo se facilita por la existencia de sitios débiles (tales como poros e imperfecciones) en la película de óxido. Así como por el efecto específico de los iones cloruros; en cuanto a la habilidad de formar complejos con cationes e hidróxidos, de incrementar la actividad de iones hidrógeno en el electrolito de la picadura y de formar una capa de sal en el fondo de la picadura a bajos pH. Un efecto adicional, puede consistir en el decrecimiento de la energía en la interfase película/electrolito.

2.3 CORROSIÓN POR PICADO

El picado es una disolución local que lleva a la formación de cavidades en metales o aleaciones pasivadas; uno de los objetivos primarios de las investigaciones de la corrosión localizada es la determinación del potencial de picado, éste es el potencial en el cual la capa pasiva sufre un rompimiento local, y es una de las características más importantes para caracterizar la susceptibilidad de metales y aleaciones a la corrosión por picado bajo condiciones ambientales definidas.

La corrosión por picado puede ser causada por diferentes aniones, y el tipo de anión responsable, depende del metal que se esté evaluando; el más agresivo es el cloruro, el cual produce picaduras en metales y aleaciones de hierro, níquel, aluminio, titanio, zirconio, zinc, cobre y cobalto.

En una teoría termodinámica del picado, Vetter¹² supuso que el picado inicia sobre la superficie de una película de óxido no porosa con núcleos de sal. De acuerdo a Vetter, la salida de Fe^+ de la película pasiva, la cual es asistida por el fuerte campo eléctrico, se acelera por la presencia de cloruros en la superficie. A potenciales más positivos que el potencial de picado, existe una tendencia a formar una capa salina de MeX en vez de la capa de MeO , y a potenciales más negativos que el

¹² VETTER K. J., Beer. Busenges. Phys. Chem., Vol. 69, p. 589, 683. 1965.

potencial de picado, ocurre lo contrario. El óxido puede estar en equilibrio con la sal sobre la superficie del metal cuando ambas capas tienen el mismo potencial y cuando existe equilibrio entre los cationes Me^{+2} y los electrones en esa capa.

Vermilyea¹³ consideró que ese equilibrio es poco probable debido a la gran diferencia entre la energía libre de los óxidos y sales. Planteó que el equilibrio entre los óxidos y la solución salina se puede alcanzar cuando la actividad del anión en la picadura se incrementa por la diferencia de potencial entre el interior y el exterior de la picadura. El potencial al cual se establece el equilibrio es el potencial de picado, y podría ser mayor que el potencial de la reacción de oxidación del metal.

La teoría de despasivación y repasivación asume la existencia de competencia entre la formación de película y la disolución del metal. Videm¹⁴ presumió la existencia de la dinámica de reparación y rompimiento de la película pasiva. En la ausencia de aniones agresivos en el electrolito, los defectos en la película pasiva son así mismo, rápidamente reparados, mientras que en la presencia de aniones agresivos y a potenciales suficientemente altos, la superficie del metal será atacada en esos sitios defectuosos con la formación de productos de corrosión solubles, no protectores.

En esta teoría, el papel de los iones cloruro se restituye para prevenir la pasivación antes que se promueva el rompimiento. El picado se considera que ocurre a potenciales a los cuales la velocidad de rompimiento de la pasividad es mayor que la repasivación.

¹³ VERMILYEA D. A., J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 529. 1971.

¹⁴ VIDEM K., Kjeller report KR-140, Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway. 1974.

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN

Las técnicas electroquímicas son herramientas fundamentales para evaluar la corrosión en los materiales. A continuación se mencionaran los fundamentos de las técnicas usadas en la presente investigación.

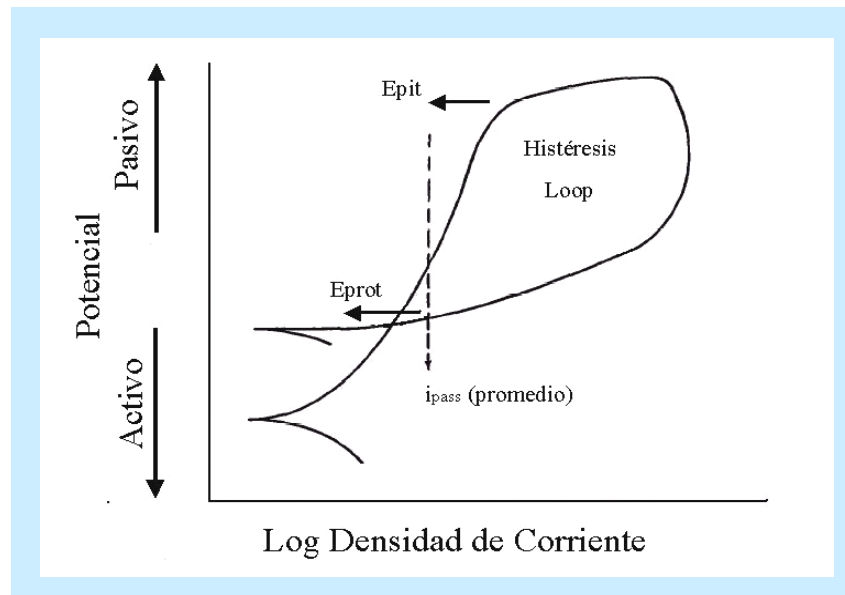
2.4.1 Polarización Potenciodinámica Cíclica. Esta es la técnica electroquímica más común para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada. Esta técnica envuelve una polarización del material desde su potencial de circuito abierto o ligeramente menor, hasta una densidad de corriente o un potencial predeterminado; en este punto el barrido de potencial se reversa, la curva generalmente se analiza en términos de potenciales de picado y repasivación.

En la curva se identifican dos potenciales que son importantes para caracterizar una aleación en términos de corrosión localizada; estos son: potencial de protección E_{prot} y el potencial de picado E_{pit} . La diferencia entre estos potenciales y no los valores de potencial en sí, es un valor característico de la corrosión que sucede en la interfase metal-solución. Una interpretación común es que el picado podría ocurrir si la histéresis entre el barrido hacia delante y el barrido en reversa tiene la apariencia de la Figura 3.

La histéresis se forma por la diferencia de densidad de corriente entre las regiones hacia delante y reversa del barrido al mismo potencial. Esto es el resultado de la destrucción de la pasivación química de la superficie por el incremento del potencial y refleja la facilidad con que la pasivación es restaurada cuando el potencial decrece por debajo del potencial de corrosión. Para un proceso experimental dado, una gran histéresis, significa una mayor destrucción de la

pasividad de la superficie, mayor dificultad de restauración de la pasividad, y usualmente es mayor el riesgo de corrosión localizada¹⁵.

Figura 3. Curva de polarización potenciodinámica cíclica típica de una aleación con corrosión localizada en forma de grietas o picado.



Fuente. GUTIÉRREZ ARÉVALO, Zayra. Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.

En las curvas de polarización potenciodinámica cíclica se pueden presentar tres casos:

- *Caso I:* El potencial de corrosión reversible está en la región activa. Es posible que se presenten velocidades de corrosión en un amplio rango.
- *Caso II:* La curva catódica intercepta la curva anódica a tres potenciales; uno en la región activa y dos en la región pasiva. La intercepción en el punto medio activo-pasivo no es estable, las intercepciones indican la posibilidad de

¹⁵ SILVERMAN D. C. Paper No. 299. Corrosion/98. NACE. 1998.

velocidades de corrosión muy altas, dependiendo del ambiente o de los cambios en el sistema expuesto.

- *Caso III:* Las curvas interceptan en una región pasiva más estable. Las aleaciones generalmente se pasivan espontáneamente y exhiben bajas velocidades de corrosión.

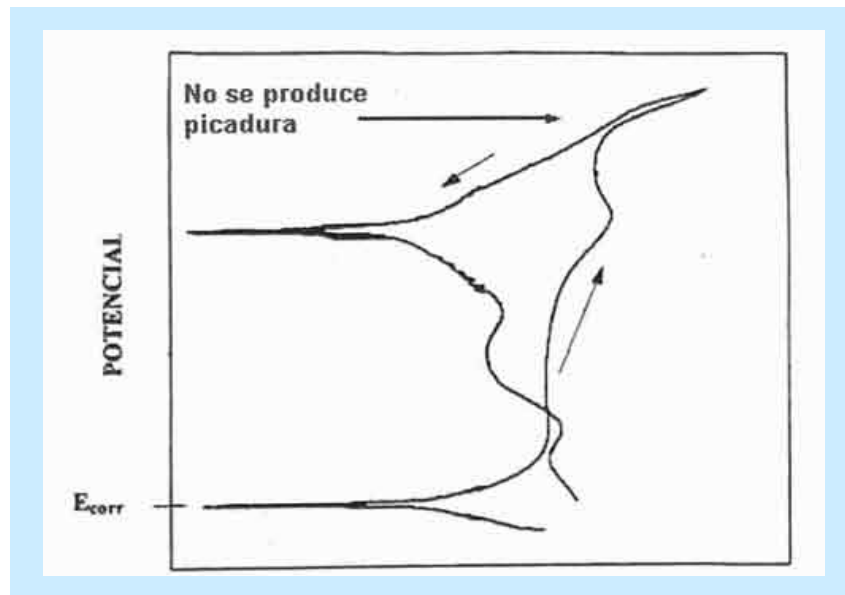
2.4.2 Curvas de polarización. El ensayo de polarización cíclica es un ensayo potencioestático de corriente continua que se basa en la variación de las condiciones de potencial sobre una muestra y registrar las respuestas en intensidad que se producen. Se aplica un potencial positivo partiendo de uno fijo y se vuelve de nuevo al potencial de partida. Dependiendo del trazado de la curva que se obtiene se puede saber si se ha producido ataque o no por corrosión localizada. A partir de los datos de esta curva se puede obtener la siguiente información. En la figura 4 se observa un ejemplo en el que no se produce ataque localizado.

Cuando no se produce ataque localizado la rama descendente vuelve por encima de la rama ascendente, como se puede observar.

Si, por el contrario, se produce ataque localizado, la rama descendente vuelve por debajo de la rama ascendente (Véase la Figura 5).

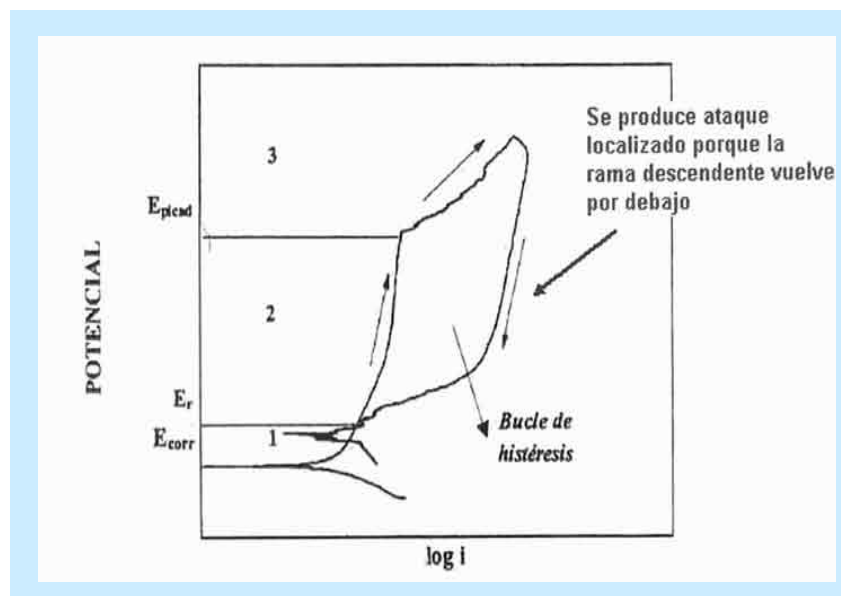
El potencial crítico de picadura (E_{pic}) se define como el potencial por encima del cual se inicia la formación de picaduras. Es el potencial donde cambia la pendiente de la curva bruscamente. A partir de este potencial, pequeños aumentos de potencial conducen a un aumento significativo de la densidad de corriente.

Figura 4. Curva de polarización cíclica en la que no se produce ataque localizado.



Fuente. GUTIÉRREZ ARÉVALO, Zayra. Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.

Figura 5. Curva de polarización cíclica en el que se produce picadura



Fuente. GUTIÉRREZ ARÉVALO, Zayra. Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.

El potencial de repasivación (E_r) es el potencial donde se cruzan la curva de subida y la de bajada. Es el límite por debajo del cual el metal permanece pasivo.

Si el bucle de histéresis que se forma es muy ancho el material se repasivará muy lentamente y el daño producido por la picadura será grande. En cambio si el bucle fuera muy estrecho, el material se repasiva muy fácilmente y por lo tanto el material será muy resistente frente a la corrosión por picadura.

En la curva de polarización cíclica se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas.

Zona de inmunidad. Esta zona se sitúa por debajo del potencial de repasivación, y es la zona donde el material no es susceptible a la corrosión por picaduras. Esta es la zona de potencial donde debe situarse un material para estar protegido frente a la corrosión por picaduras.

Zona de crecimiento de picaduras o de pasivación imperfecta. Esta zona está comprendida entre el potencial de repasivación y el potencial de picadura, no se nuclean nuevas picaduras pero pueden crecer las ya formadas.

Zona de formación de nuevas picaduras. Esta zona se sitúa por encima del potencial de picadura, se nuclean las picaduras y además estas crecen, por lo tanto esta es la zona de riesgo donde no debe permanecer el material.

- Cuando mayor sea la diferencia entre el E_{pic} y el E_{corr} , mayor es la resistencia y menos probable su aparición.
- Si $E_r > E_{corr}$, el metal tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la reposición será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia.

- Si $E_r < E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en el estado activo una vez destruida la pasividad y las picaduras crecerán sin interrupción.

El modo más efectivo de evitar las picaduras será, pues, la elección de materiales con potenciales de ruptura y de repasivación mucho mayores que E_{corr} y con una pequeña histéresis anódica.

2.4.3 Ruido Electroquímico. La técnica de ruido electroquímico (Electrochemical Noise), como se denomina en inglés, fue desarrollada a comienzos de la década de los años 70 por los investigadores Iverson, Hladky y Dawson. La creciente popularidad de las medidas de ruido electroquímico se debió a la posibilidad de utilizar equipos de bajo costo, tiempos de análisis menores con respecto a otras técnicas electroquímicas y con la posibilidad de obtener información de interés en el estudio de los procesos corrosivos, en especial los referentes a la corrosión localizada (picado) y en la determinación de la cinética de corrosión.

Por otra parte es posible realizar medidas sin perturbar la superficie por imposición de corrientes o potenciales, lo cual aparece como una ventaja significativa sobre las otras técnicas electroquímicas. Ruido es un término muy común que significa sonido no deseado, pero en el ámbito científico puede representar valiosa información. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple pero la interpretación de esta técnica puede resultar compleja.

En las últimas dos décadas la corrosión ha sido reconocida como un fenómeno ampliamente controlado por procesos aleatorios. Muchos fenómenos semi-macroscópicos relacionados con la corrosión localizada o uniforme presentan un comportamiento aleatorio: fluctuaciones del potencial libre y fluctuaciones de la corriente a un potencial constante. Esta señal aleatoria es similar a un ruido eléctrico y puede ser analizado en el dominio del tiempo con una base estadística

o en el dominio de la frecuencia por mediciones de la densidad espectral del ruido electroquímico¹⁶.

Esta técnica, en potencial y en corriente resuelta en el tiempo y/o la frecuencia, permite controlar los parámetros aleatorios del proceso de corrosión. En el caso de corrosión donde una señal puede llevar a veces a una alteración de los procesos estudiados; un simple análisis de la interfase metal – electrolito, obtenida al analizar las fluctuaciones naturales del potencial de corrosión o de la corriente de corrosión, permite que el mecanismo y la tendencia de la corrosión sean analizados.

De lo anterior, se puede decir que el potencial de corrosión libre no es en la práctica un parámetro invariable sino una señal fluctuante, y el análisis de esas fluctuaciones da un parámetro que es función de la velocidad de corrosión, y del comportamiento de las mismas permitiendo hacer una diferencia entre corrosión general y las reacciones localizadas como el picado, el ataque por hendiduras, etc.

El punto de inicio para el desarrollo de una teoría de ruido electroquímico es un análisis teórico del ruido asociado con una aleatoriedad, cortos pulsos de carga, con la ocurrencia de cada evento siendo independiente un evento del otro; esto se conoce como proceso de Poisson, y el ejemplo más simple es el flujo de corriente electrónica, en dichos casos cada evento es el paso de un electrón individual a través del circuito que se está midiendo. Si se define la corriente de ruido, I_n , como la corriente negativa instantánea de la corriente media, se puede observar que el ruido de corriente es dado por:

$$\overline{I_n^2} = 2eIb \quad (19)$$

¹⁶ GABRIELLI C. et al. Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques. Pp. 135-189, 1991.

Donde

I_n^2 = cuadrado medio del ruido de corriente

e = carga del electrón

I = promedio del flujo de corriente

b = ancho de banda

El resultado de este proceso es conocido como ruido descargado, y es un ruido de corriente mínimo inevitable asociado con el flujo de corriente. Considerando una reacción electroquímica, los procesos de disolución se pueden tratar como una serie de eventos cortos, y usar un análisis similar para predecir el ruido de corriente.

$$\overline{I_n^2} = 2qIb \quad (20)$$

Donde q es la carga en cada evento de disolución.

Si el evento de disolución tiene una duración significativa, el ruido a altas frecuencias (donde el período llega a ser menos que la duración del evento), disminuirá debido a las reacciones individuales (es decir, q , es la carga del electrón en el tiempo); el número de electrones entre los límites de baja y alta frecuencia será una función de la curva de trasientes de corriente asociados con los eventos individuales, así mismo la pendiente corresponde a un número grande de electrones. Este análisis está basado sobre la premisa que el ruido se debe a la reacción electroquímica que está ocurriendo como una discreta explosión de carga. Este caso podría no siempre ocurrir, por lo que es necesario continuar estudiando este fenómeno para clarificar la situación¹⁷.

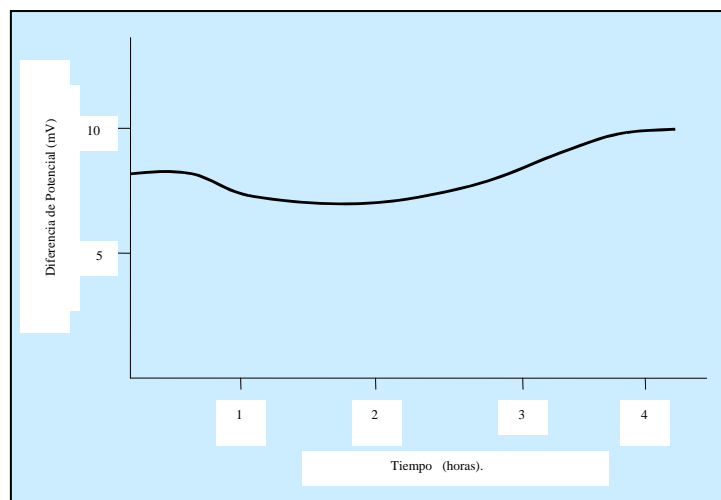
Las fluctuaciones del potencial se pueden explicar en términos de un proceso de corrosión. Por ejemplo, en un material pasivo el potencial se mantiene más o

¹⁷ COTTIS R. A. Critical Review of corrosion science and engineering. NACE. 2000.

menos constante con fluctuaciones de 3 mV aproximadamente (véase la Figura 6), cualquier inicio de corrosión localizada ocasionará variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial (véase la Figura 7). Conforme el medio sea más agresivo y el sistema entre en un proceso de corrosión localizada, los transitorios serán más frecuentes (Véase la Figura 8).

La técnica de ruido electroquímico es sensible a las fluctuaciones de potencial causadas por fenómenos de repasivación – despasivación y es ideal para una evaluación rápida de la susceptibilidad de un material a la corrosión por picaduras, antes de que aparezca el primer indicio de que se está formando alguna picadura¹⁸.

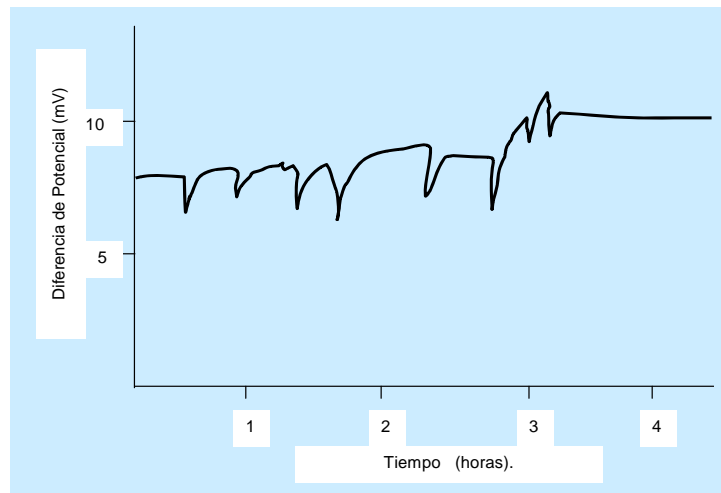
Figura 6. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado



Fuente. Técnica de ruido electroquímico promesas y realidades. Universidad del Sur de California 2004.

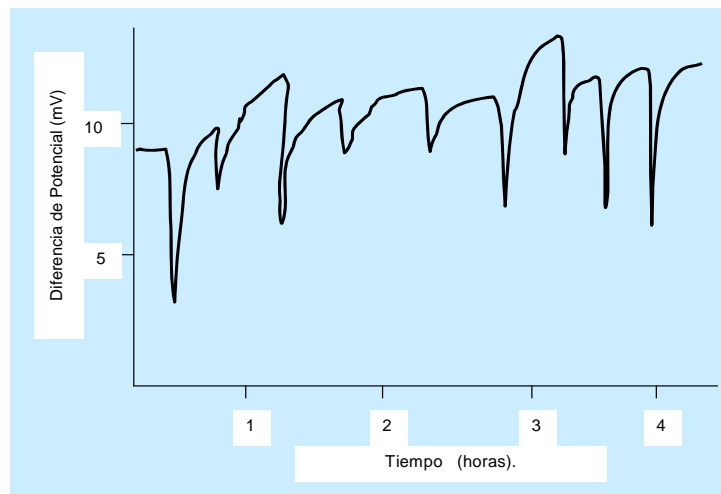
¹⁸ Malo T.J. y Uruchurtu Ch. J. Corrosión Electroquímica. I.I.E. Cuernavaca Morelos. 1992.

Figura 7. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado



Fuente. Técnica de ruido electroquímico promesas y realidades. Universidad del Sur de California 2004.

Figura 8. Fluctuaciones del Potencial de un sistema en corrosión localizada severa.



Fuente. Técnica de ruido electroquímico promesas y realidades. Universidad del Sur de California 2004.

Una clasificación en cuanto a la morfología del fenómeno de corrosión¹⁹, por medio de esta técnica es la siguiente:

Corrosión ligera o pasivación. Caracterizado por bajas frecuencias y altas amplitudes. Procesos controlados por difusión, caracterizado por desviación estándar media ($1 E^{-3}$, $1 E^{-4}$ volts).

Corrosión localizada o picado o. Caracterizado por altas frecuencias y altas amplitudes. Procesos transitorios de rompimiento – repasivación, caracterizado por un aumento en la desviación estándar o valores altos ($1 E^{-3}$, $1 E^{-2}$ volts).

Corrosión generalizada. Altas frecuencias y bajas amplitudes. Procesos de transferencia de carga, caracterizada por una desviación estándar pequeña ($1 E^{-5}$ o menores).

Recientemente, se han desarrollado un gran número de métodos analíticos para la identificación de la ocurrencia de datos de ruido electroquímico²⁰ ó técnicas de transformación y procesamiento de señales digitales para proveer información de corrosión.

Los parámetros estadísticos obtenidos de las técnicas de procesamiento de señales digitales incluyen índice de localización, skewnes, coeficiente de variación, frecuencia/carga característica y factor de picado. A continuación se presentan los parámetros estadísticos más importantes a partir del análisis estadístico de los registros de ruido de corriente.

¹⁹ DAWSON J.L. et. al. Corrosion monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques. First International Conference on on-line Surveillance and Monitoring. Venice, 1986.

²⁰ KOCH G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P. and Payer J.H., Corrosion Costs and preventive Strategies in the United States, Report FHWA-RD-01-156, Supplement to Materials Performance, 2002.

Media

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

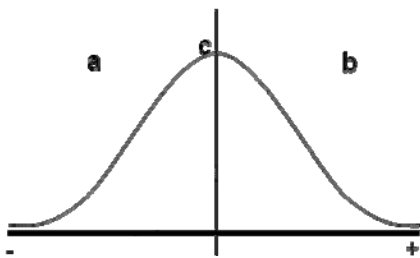
Índice de localización

$$LI = \frac{\sigma_I}{rms_i}$$

Skewnes (Sesgo)

$$S = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3}{\sigma^3}$$

Grafica de Sesgos



- a) Sesgo positivo
- b) Sesgo negativo
- c) Sesgo para una Distribución normal

Desviación Estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$$

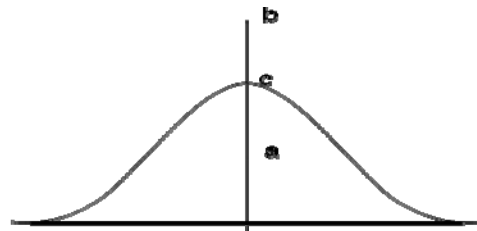
Resistencia al ruido

$$Rn = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}$$

Kurtosis

$$K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4}{\sigma^4}$$

Grafica de Kurtosis



- a) Kurtosis negativa
- b) Kurtosis positiva
- c) Kurtosis para una Distribución normal

2.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La teoría y aplicaciones de EIS, se puede aplicar para la predicción y control práctico de corrosión.

El principio está dado por un proceso electroquímico que puede ser modelado por elementos de circuitos eléctricos tales como resistores, capacitores e inductancias, lo cual permitirá caracterizar el proceso de corrosión electroquímica. Si se emplea corriente directa se cumple la ley de Ohm $E = I \cdot R$ y se emplea corriente alterna, entonces $E = I \cdot Z$ en la que Z está determinada por los resistores, capacitores e inductores, los cuales a su vez están en función de la frecuencia. Con la corriente alterna, hay un desfase entre la corriente y el voltaje, pero estos operan bajo la misma frecuencia. Tanto el potencial como la corriente, presentan una componente real como una imaginaria.

$$E = E_{\text{real}} + \text{Imaginaria} = E + jE'$$

$$I = I' + jI''$$

$$Z = Z' + Z'' = E/I$$

$$\tan \Phi = Z''/Z'$$

Z' y Z'' son medidos en función de la frecuencia y graficados Z'' vs, lo cual se conoce como gráfica de Nyquist.

Esta técnica permite calcular la resistencia o la polarización, R_p , y como tal el grado de corrosividad del medio (R_p es la diferencia entre el límite de baja y alta frecuencia)²¹.

De acuerdo al proceso controlante, ya sea corrosión simple, difusión o adsorción se presenta variación en la obtención de las impedancias; conociéndose como impedancia Warburg para el control por difusión y pseudos-inductancia para el proceso por adsorción.

La EIS provee información útil acerca de las habilidades y propiedades electroquímicas de los productos de corrosión o sistemas de protección

²¹ SILVERMAN, D.C. Primer on the AC Impedance Technique.

(recubrimientos) ante unas características determinadas de los medios de corrosión a que son expuestos las probetas a ensayar. Además, se puede evaluar la cinética de corrosión y fenómenos interfaciales asociados, y permite la determinación de la resistencia a la corrosión en estado estable, lo cual es muy importante para evaluar la velocidad de corrosión en sistemas donde se presenta este fenómeno en una forma muy lenta.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto sinérgico entre la concentración de cloruros y el contenido de CO₂ sobre la velocidad de corrosión del acero API 5L grado B, mediante técnicas electroquímicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular la velocidad de corrosión del acero API 5L grado B a temperaturas entre (25 y 45) °C y concentraciones de cloruros de 14000 ppm y 24000 ppm saturados con CO₂, usando espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización potencio dinámica cíclica y ruido electroquímico.
- Definir un modelo por circuitos equivalentes para simular el comportamiento de la interfase CO₂ – Cloruros y el acero API 5L grado B.
- Determinar el efecto de la variación de la concentración de cloruros y el contenido de CO₂ sobre la película de óxido formada en el proceso corrosivo del API 5L grado B.

4. METODOLOGÍA

Para el estudio y desarrollo de este proyecto se tuvieron en cuenta las siguientes etapas:

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión del estado del arte de temas relacionados con este proyecto, esta etapa se desarrolló desde el inicio y continuó durante toda la investigación. La anterior búsqueda se hizo en libros, revistas, artículos e internet; se llevo a cabo una minuciosa revisión bibliográfica relacionada con las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica cíclica para lograr los objetivos propuestos.

4.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA

Esta búsqueda y recolección de información está relacionada con la obtención de datos reales, referentes a materiales, variables especiales, composición de la solución salina, que intervienen en la producción de crudo. Además del uso adecuado de los equipos usados para el trabajo de laboratorio, los datos consultados sirvieron de soporte y guía para realizar los diferentes ensayos de laboratorio y simular las condiciones especiales del crudo.

4.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

Para esta etapa se adecuo el potencióstato-galvanostato (ACM), se diseñó una celda especial para realizar los ensayos en el laboratorio, se construyó una jaula de Faraday en cobre de alta pureza para llevar a cabo en especial las pruebas de ruido electroquímico buscando eliminar fluctuaciones externas que condujeran a mediciones y posibles interpretaciones erróneas.

Figura 9. Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas



a. Celda electroquímica



b. Jaula de Faraday



c. potencióstato- galvanostato ACM

Fuente. El autor

4.4 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B

En esta fase se prepararon un número significativo de probetas de acero API 5L Grado B para la evaluación en el medio salino. Los electrodos utilizados en cada una de las pruebas que se realizaron en la celda electroquímica fueron: dos electrodos de trabajo de acero API 5L Grado B, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.

4.4.1 Análisis de Composición Química. Se determinó la composición química de las muestra por medio de la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica – EEO, siguiendo los procedimientos ICP-PTE-123050 “Preparación de Probetas para Composición Química”, ICP-PTE 123054 “Análisis de Composición Química de Aleaciones Metálicas” y las especificaciones de la norma ASTM E-1019 de 2008. En la Tabla 1 se presentan los resultados promedio obtenidos del ensayo y los valores especificados de acuerdo a la norma API 5L (Specification for Line Pipe) para un acero grado B.

Tabla 1. Resultados del análisis de composición química.

Elemento %	Sección de Tubería	Especificación API 5L Grado B
C	0.253 ± 0.002	0.28 máx.
Mn	0.438 ± 0.001	1.20 máx.
P	0.012 ± 0.001	0.030 máx.
S	0.015 ± 0.001	0.030 máx.
Si	0.280 ± 0.001	---
Cu	0.101 ± 0.002	---
Ni	0.073 ± 0.001	---
Cr	0.060 ± 0.001	---
Nb	0.002 ± 0.002	---
V	0.002 ± 0.001	---
Ti	0.002 ± 0.001	0.04 máx.
Fe	Balance	---

Fuente. El Autor

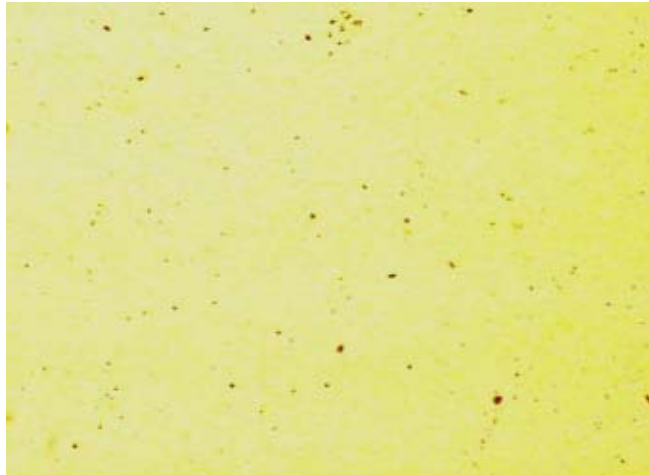
4.4.2 Análisis Metalográfico. Para el análisis Metalográfico se tomaron muestras orientadas en sentido longitudinal y transversal a la dirección de laminación de la muestra. Las probetas fueron preparadas para análisis siguiendo el procedimiento ICP-PTE-123036 “Preparación de Probetas para Análisis Metalográfico” y las especificaciones de la norma ASTM E 3 del 2001R07, y observadas sin ataque y con ataque químico.

A continuación se presenta el análisis metalográfico, describiendo en primer lugar el análisis de las probetas sin ataque y posteriormente las características microestructurales del material.

Sin Ataque Químico. Sobre la probeta tomada en sentido longitudinal se observó el contenido de inclusiones no metálicas de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-45 del 2005 E07 y el procedimiento ICP-PTE- 123046 “Análisis Metalográfico”.

En la Figura 10 se muestra el aspecto de la probeta sin ataque, donde se observa un nivel de inclusiones correspondiente a Óxidos Globulares serie fina y gruesa, nivel de severidad 1½, y sulfuros serie fina y gruesa, nivel de severidad ½.

Figura 10. Inclusiones no metálicas. Sin ataque químico. 100 aumentos.

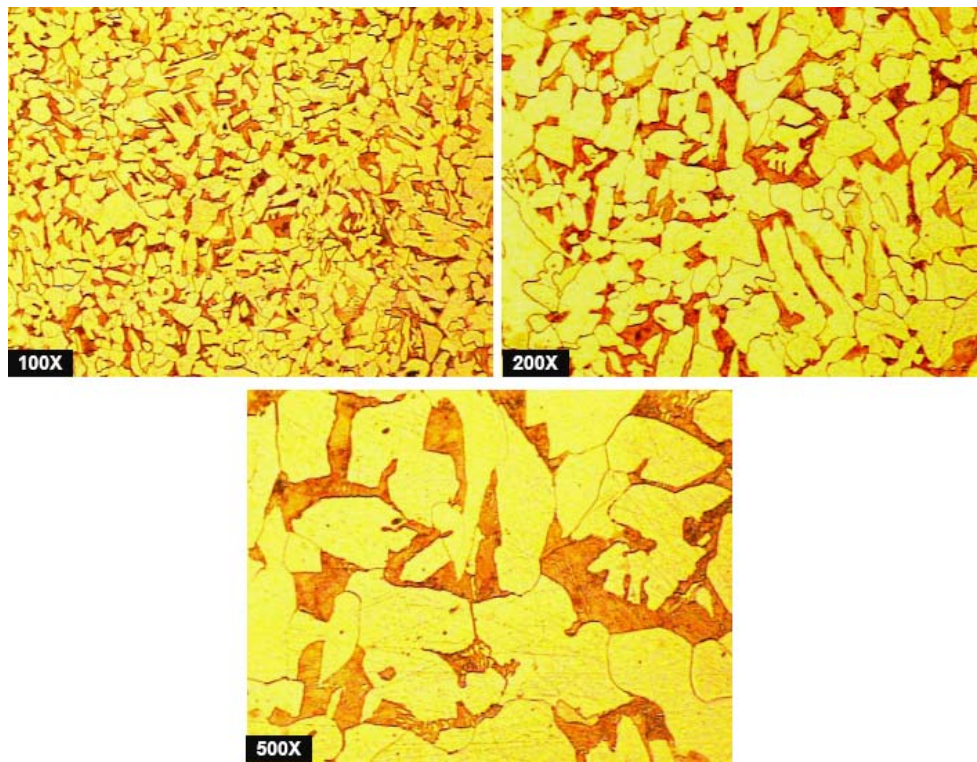


Fuente. Laboratorio de materiales ICP.

Con Ataque Químico. La probeta fue atacada químicamente con una solución de Nital al 2% durante 12 segundos, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E 407 de 2007 y el procedimiento ICP-PTE-123046 “Ensayo de Análisis Metalográfico”.

Revelándose una microestructura de matriz ferrítica con granos equiaxiales de perlita distribuidos en toda la matriz. Tamaño de grano ASTM 7 y 8 (grano fino) no homogéneo.

Figura 11. Microestructura de matriz ferrítica con granos equiaxiales de perlita distribuidos en la matriz.



Fuente. Laboratorio de materiales ICP.

4.4.3 Ensayo de dureza Brinell. Sobre probetas preparadas por muestra, se realizó la toma de dureza en escala Brinell, según el procedimiento ICP - PTE 123060 Dureza Brinell, y las especificaciones de la norma ASTM E 2007. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

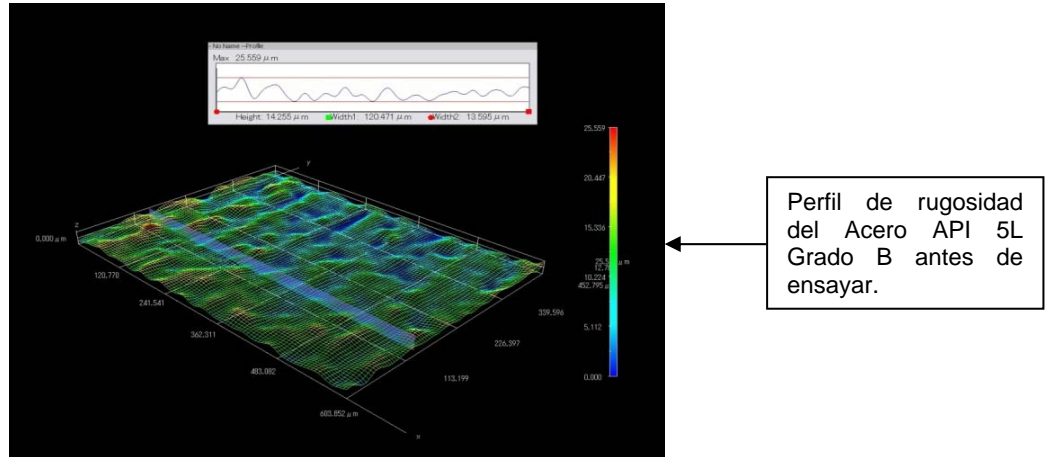
Tabla 2. Punto de dureza Brinell – HBN

Muestras	Puntos de dureza Brinell – HBN					Promedio (HBN)
	1	2	3	4	5	
Sección	154	156	157	156	157	155.4 ± 1.20

Fuente. Laboratorio de materiales ICP.

4.4.4 Perfil de rugosidad del acero API 5L grado B.

Figura 12. Perfil de rugosidad del acero API 5L Grado B.



Fuente. El Autor

El perfil de rugosidad fue determinado con el equipo de microscopía cofocal (véase la Figura 13), para posteriormente evaluar la profundidad de picado en las muestras sumergidas en la solución salina. El perfil de rugosidad inicial leído fue de 4 μm. los electrodos de trabajo fueron observados en este equipo y sirvieron como patrón de comparación con los análisis obtenidos por microscopía óptica de barrido (SEM).

Figura 13. Equipo de microscopía óptica. Universidad Industrial de Santander



Fuente. El Autor

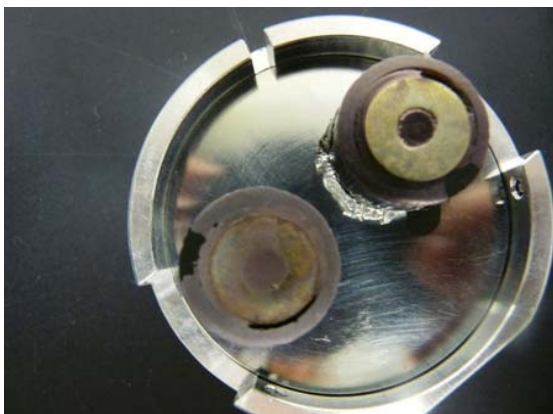
4.4.5 Microscopía electrónica de barrido SEM Y EDS . Los electrodos de trabajo ensayados fueron debidamente almacenados en un desecador y rotulados, para posteriormente realizar las pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM y EDS), estas pruebas se realizaron en la Universidad de Antioquia. Las figuras 14, 15 y 16 muestran el equipo y la disposición de las probetas a analizar. Las probetas fueron recubiertas con una fina película de oro, para lograr obtener buena conductividad y una mejor lectura de los resultados.

Figura 14. Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) Universidad de Antioquia



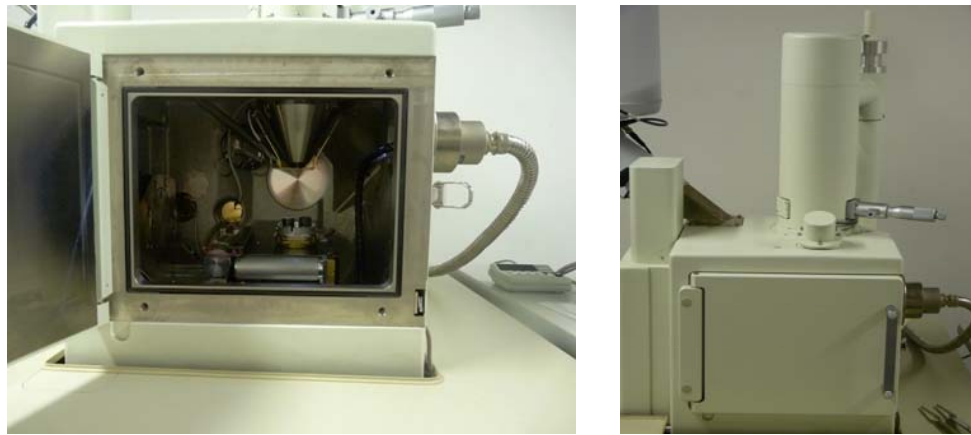
Fuente. El Autor

Figura 15. Disposición de las probetas en el porta muestras. Vista superior con adaptación especial.



Fuente. El Autor

Figura 16. Montaje de las probetas en el equipo.

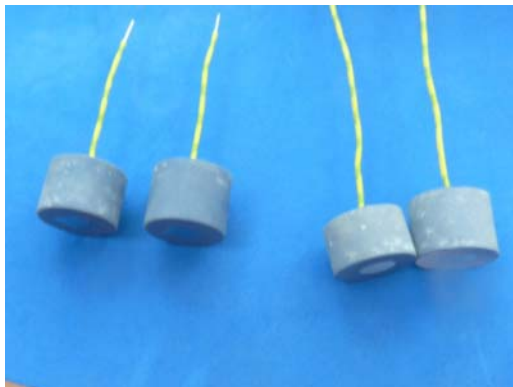


Fuente. El Autor

4.5 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE CALIBRACIÓN DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO ACM

Se hizo necesario recurrir a un mecanismo que permitiera la puesta a punto del ACM potencióstato-galvanostato, para ello se adquirió un juego de probetas de aluminio procedente de Alemania con un elevado nivel de pureza y empaquetado en una resina especial (véase la Figura 17), dichos elementos se ensayaron como patrón de lectura y calibración del equipo, posteriormente los resultados se enviaron a Alemania para su respectivo análisis.

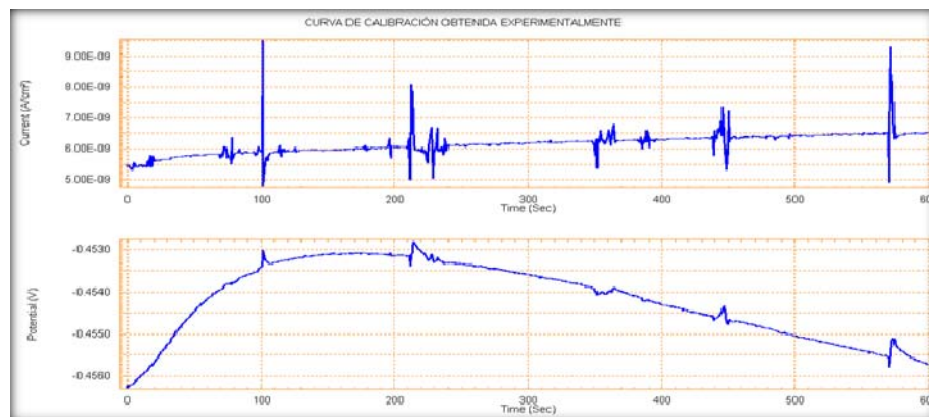
Figura 17. Probetas de Aluminio del 99.99% de pureza. Universidad de Magdeburg, Alemania.



Fuente. El Autor

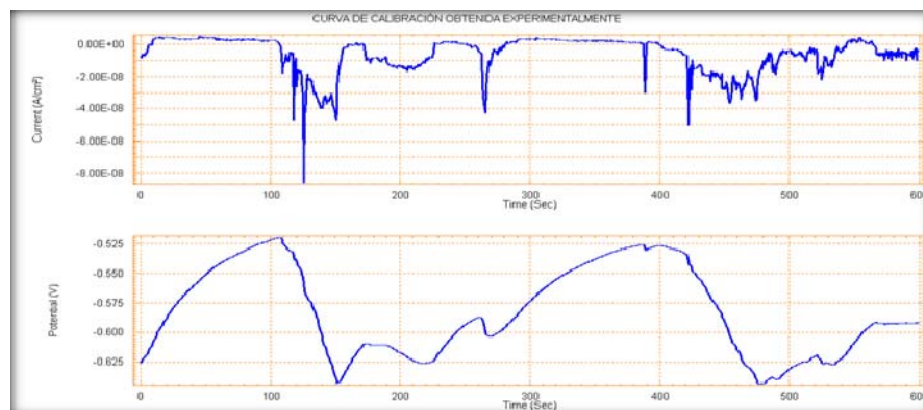
Para estas pruebas se siguió un procedimiento especial ECG “Corrosión y Monitoreo de Materiales Nucleares”, procedimiento especial para el monitoreo de la técnica de ruido electroquímico, Universidad de Magdeburg, Alemania. Los resultados gráficos se presentan a continuación (Véanse las Figuras 18, 19 y 20).

Figura 18. Gráfico obtenido en solución Buffer.



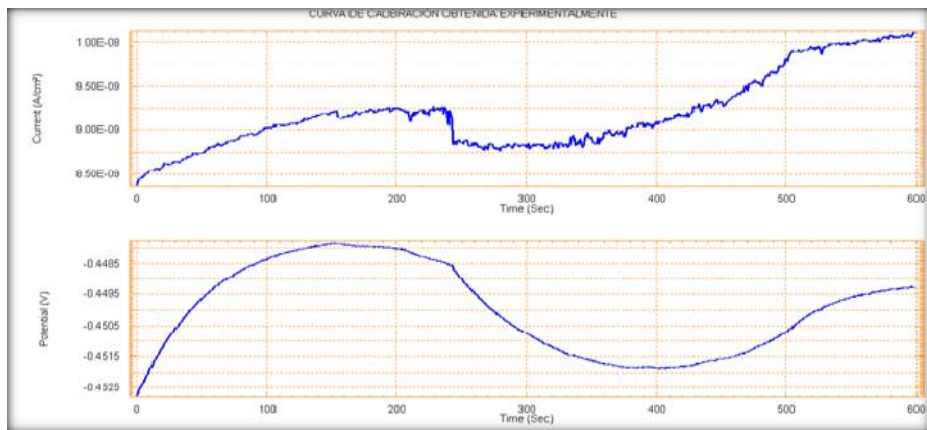
Fuente. El Autor

Figura 19. Grafico obtenido con solución Buffer + NaCl.



Fuente. El Autor

Figura 20. Grafico obtenido con solución Buffer + NaCl + NaNO₃.



Fuente. El Autor

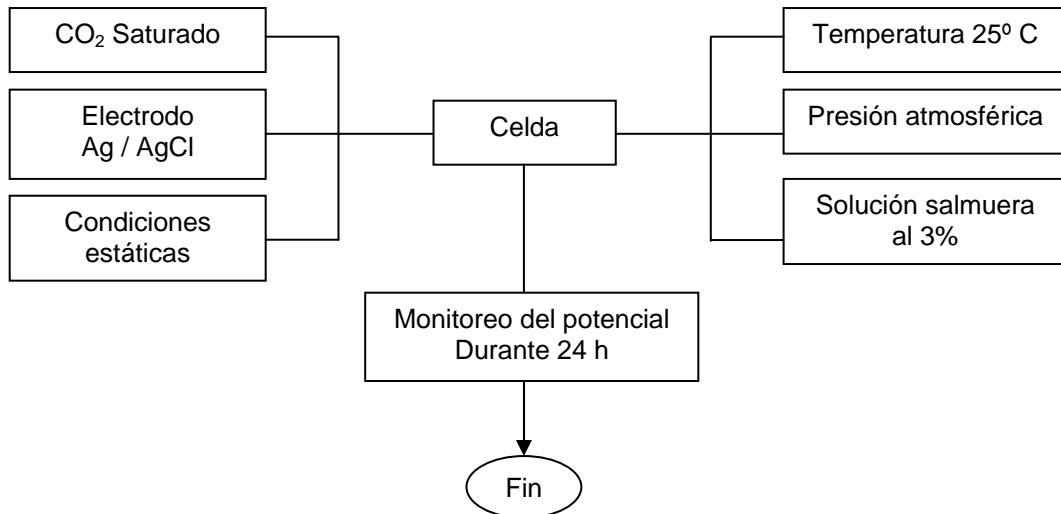
Comparando estos resultados con el equipo patrón (Universidad de Magdeburg), se pudo determinar que el potencióstato-galvanostato (ACM) del grupo de investigaciones en corrosión (GIC) se encontraba debidamente calibrado.

4.6 PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron pruebas preliminares monitoreando el potencial de corrosión durante 24 horas para la determinación del electrodo de referencia a ser utilizado, se escogió el electrodo de plata-cloruro de plata Ag/AgCl por su alta estabilidad.

Se definió la composición y el tipo de solución, se realizaron pruebas para evaluar el arreglo de electrodos más adecuado para llevar a cabo las pruebas electroquímicas. Las condiciones iniciales para llevar a cabo las pruebas preliminares se presentan a continuación mediante el diagrama de la Figura 21.

Figura 21. Pruebas preliminares



Fuente. El autor

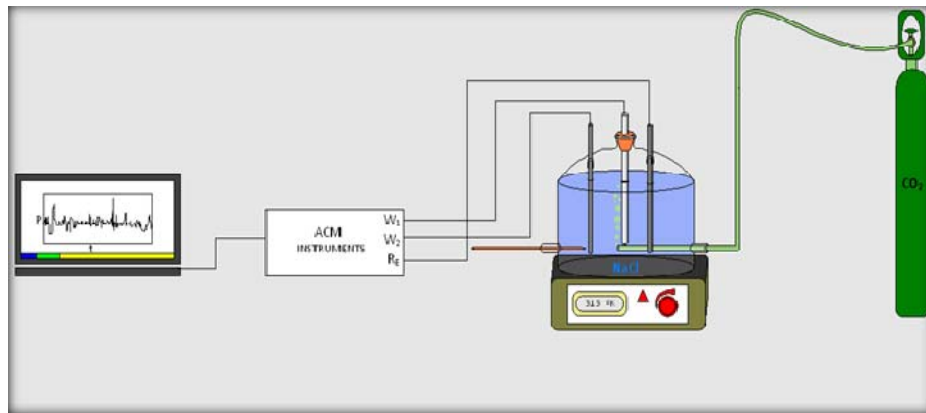
4.7 MONTAJE PARA LA EXPERIMENTACIÓN

Básicamente el montaje está compuesto por una celda de vidrio de alta resistencia térmica, plancha de calentamiento, potencióstato-galvanostato ACM, tanque de CO₂, conectados a un computador portátil, se adicionó una jaula de Faraday fabricada en cobre de alta pureza para evitar fluctuaciones externas que pudiesen incidir en el desarrollo de las pruebas (véanse las Figuras 22 y 23).

Como electrodos de trabajo se fabricaron discos con área de 1 cm², la superficie de las muestras se desbastó empleando papel de SiC de diferente granulometría hasta grado 600. Los ensayos se realizaron a 25°C y 45°C y presión atmosférica, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, se escogió un electrodo de Ag/AgCl como contraelectrodo en condiciones estáticas. Como solución de trabajo se empleó NaCl con concentraciones de 14000 a 24000 ppm, saturada con CO₂ desoxigenado, con un volumen de trabajo de 1,2 litros. Se construyó una jaula de Faraday empleando una malla fina de cobre de alta pureza (85% de pureza

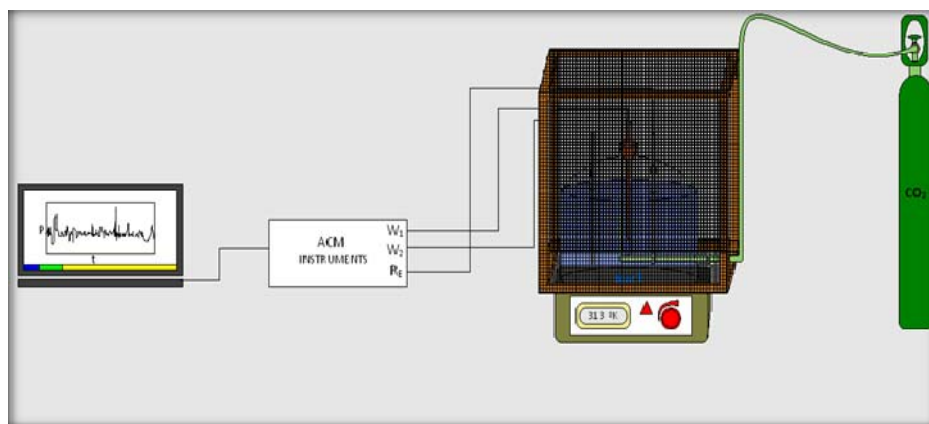
aproximadamente) soportada en madera y sin ningún tipo de discontinuidad en la malla para recubrir la celda electroquímica y minimizar fluctuaciones externas de potencial para las pruebas electroquímicas en especial, el ensayo de ruido electroquímico que es muy susceptible a errores por efectos externos.

Figura 22. Esquema general del montaje, sin jaula de Faraday.



Fuente. El Autor

Figura 23. Esquema general del montaje, con jaula de Faraday.



Fuente. El Autor

La figura 24 muestra la celda electroquímica usada para la experimentación y la jaula de Faraday, el electrodo de referencia de plata cloruro de plata, los

electrodos de trabajo y contra electrodo y el tubo perforado en la parte superior diseñado para el ingreso uniforme del CO_2 , además se observan los orificios de entrada que se construyeron en la jaula de Faraday para las conexiones respectivas.

Figura 24. Celda electroquímica y Jaula de Farada y d iseñadas p ara efectuar la experimentación.



Fuente. El Autor

4.8 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

Después del montaje descrito anteriormente, se realizaron las pruebas en el laboratorio se utilizaron las técnicas de ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización cíclica, con sus respectivas normas ASTM. En cada uno de los ensayos de las siguientes fases se identificó la profundidad del picado, así como su morfología.

Las pruebas se realizaron manejando diferentes concentraciones de cloruros, al igual que diferentes tiempos de duración de las mismas y temperaturas de 25 y 45°C, se efectuaron en total ocho pruebas finales. En la tabla 3 se muestran los ensayos que se realizaron en esta etapa para la evaluación de la corrosión por medio de las técnicas electroquímicas.

Tabla 3. Pruebas realizadas a diferente concentración de cloruros, temperaturas y tiempos.

PRUEBA	[Cl ⁻] ppm	TIEMPO (seg)	TEMPERATURA (°C)
1	14000	600	25 ± 1
2	24000	600	25 ± 1
3	14000	7200	25 ± 1
4	24000	7200	25 ± 1
5	14000	7200	45 ± 1
6	24000	7200	45 ± 1
7	24000	14400	25 ± 1
8	14000	600	25 ± 1

Fuente. El autor

Después de realizadas las pruebas, la superficie de los electrodos de trabajo fueron analizados en el microscopio cofocal y SEM para corroborar el tipo de corrosión presente y la severidad del daño producido sobre el material. Los pasos realizados para cada una de las pruebas fueron los siguientes:

Preparación de la solución. La composición de la solución salina se hizo variando la concentración de cloruros. El pH de la solución varía en el rango de 5 a 6.

Preparación de los electrodos. Los electrodos de trabajo fueron montados en resina, dejando un área de exposición plana de 1 cm². Los electrodos de trabajo y contraelectrodo se pulieron hasta lija 600 y posteriormente fueron revisados en el microscopio para verificar que no presentaran picaduras previas a su utilización.

Montaje en la celda. Antes de introducir los electrodos en la solución, se realizó un burbujeo con CO₂ (desoxigenado con N₂) con un volumen de trabajo de 1.2 litros durante una hora y posteriormente, los electrodos fueron sumergidos en la solución, se procedió con el calentamiento para alcanzar la temperatura deseada según cada ensayo. Una vez alcanzada la temperatura, se iniciaron las corridas de las pruebas electroquímicas, iniciando con la prueba de ruido electroquímico, EIS y finalizando con las curvas de polarización potenciodinámica.

5. RESULTADOS Y ANALÍISIS

5.1 RUIDO ELECTROQUÍMICO

Los resultados numéricos obtenidos se presentan en la tabla 4. Para la prueba de ruido electroquímico se siguió la norma ASTM 6199-09, estos valores se obtuvieron con la ayuda de un paquete estadístico que procesa alrededor de 130.000 puntos, para el caso particular se procesaron 1200 puntos.

A partir de los datos obtenidos de la desviación estándar y los datos que se obtuvieron en Sesgo y Kurtosis dan cuenta de la homogeneidad presentada durante la evaluación y análisis de los ensayos, en el intervalo de valores más representativos en el rango considerado por el paquete estadístico.

El índice de picado en la mayoría de las pruebas reportó efectivamente picado, ya que el valor estadístico encontrado superaba el 1.0 y en las otras pruebas estableció valores muy cercanos a 1. Lo que posteriormente ratifico los análisis de microscopia cofocal y microscopía electrónica de barrido SEM.

Tabla 4. Resultados estadísticos obtenidos en la prueba de ruido electroquímico en corriente.

PRUEBA	DESVIACIÓN ESTANDAR	KURTOSIS	SESGO	INDICE DE PICADO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mm/año]
1	$1.72 \cdot 10^{-7}$	12.22	-0.04	0.99	0.01
2	$3.06 \cdot 10^{-7}$	19.90	-0.73	1.05	1.58
3	$5.31 \cdot 10^{-8}$	3.44	0.06	0.99	0.15
4	$4.43 \cdot 10^{-8}$	43.7	4.10	1.0	0.20
5	$2.32 \cdot 10^{-7}$	12.6	-1.74	1.01	0.40
6	$1.06 \cdot 10^{-7}$	57.4	5.24	1.03	0.74
7	$8.38 \cdot 10^{-8}$	4.59	-0.40	0.99	0.13
8	$1.95 \cdot 10^{-11}$	1.32	1.11	1.01	0.22

Fuente. El Autor

Una vez obtenido Los valores estadísticos en corriente y potencial para la técnica de ruido electroquímico se compararon con la literatura consultada (ver tabla 6) para relacionar dos parámetros fundamentales (Kurtosis y sesgo) y confrontarlos para determinar su posible validez.

Para los análisis que correlacionan Sesgo con Kurtosis en potencial (Véase la Tabla 5), la columna correspondiente a los datos calculados en Kurtosis cumplen (inclusive son valores muy superiores a los sugeridos en la investigación que Cottis llevo a cabo) con los intervalos establecidos para corrosión por picado que muestra la Tabla 6, sin embargo para la columna correspondiente a los datos calculados para el Sesgo pareciese no estar dentro de los rangos que experimentalmente Cottis encontró²².

Tabla 5. Resultados estadísticos obtenidos en la prueba de ruido electroquímico en potencial.

PRUEBA	DESVIACIÓN ESTANDAR	KURTOSIS	SESGO
1	$5.78 \cdot 10^{-4}$	424.39	11.33
2	$2.231 \cdot 10^{-4}$	26.99	3.01
3	$1.485 \cdot 10^{-4}$	3.75	-0.50
4	$0.929 \cdot 10^{-4}$	34.81	3.70
5	$2.883 \cdot 10^{-4}$	12.72	1.76
6	$1.761 \cdot 10^{-4}$	11.11	0.54
7	$1.23 \cdot 10^{-4}$	3.56	-0.04
8	$0.95 \cdot 10^{-4}$	34.70	-0.59

Fuente. El Autor

La tabla 6 fue consultada de un trabajo de investigación realizado por cottis, R, denominado "Interpretación de los datos de ruido electroquímico", publicado en el año 2000. Esta tabla 6 muestra los tipos de corrosión en potencial y corriente, expresando valores e intervalos relacionando dos parámetros estadísticos fundamentales como lo son el Sesgo y la Kurtosis.

²² Cottis. Interpretación de los datos de ruido electroquímico 2001.

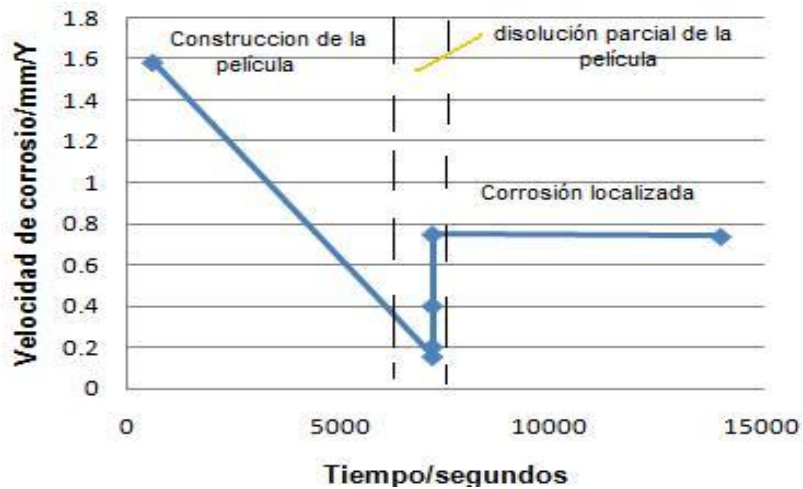
Tabla 6. Interpretación de los datos de Ruido Electroquímico.

Tipo de Corrosión	Potencial		Corriente	
	Skewness	Kurtosis	Skewness	Kurtosis
General	< ±1	<3	< ±1	< 3
Picado	< -2	>>3	> ± 2	>> 3
Transgranular SCC	+ 4	20	- 4	20
Intragranular SCC No.1	- 6.6	18 a 114	1.5 a 3.2	6.4 < 15.6
Intragranular SCC No.2	-2 a -6	5 a 45	3 a 6	10 < 60

Fuente. Cottis. Interpretación de los datos de ruido electroquímico 2001.

La figura 25 ilustra tres posibles etapas que se presentan en la experimentación, la primera es la construcción de la película aparentemente protectora (siderita) del material, seguida de una etapa intermedia de disolución parcial de la capa, después se presenta la corrosión localizada correspondiente al efecto que ejerce la presencia del ion cloruro sobre la capa formada.

Figura 25. Velocidad de corrosión Vs Tiempo.

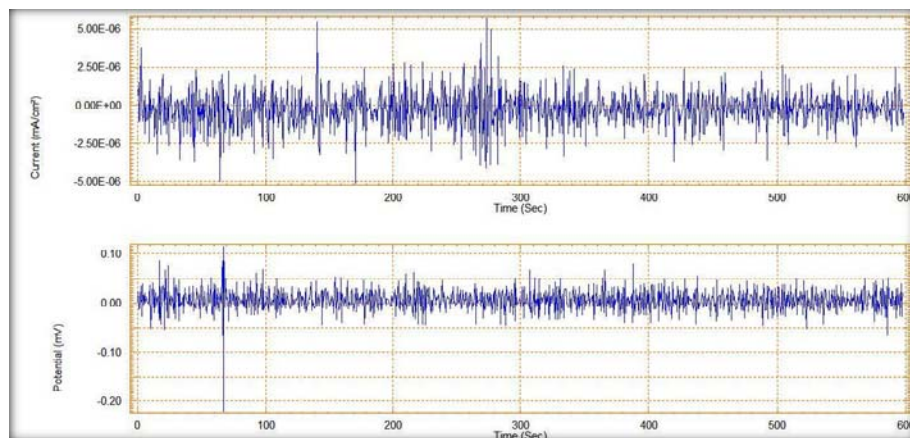


Fuente. El Autor

Estudios realizados posteriormente por microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX), confirmaron la presencia de una pequeña capa de siderita que se formó cuando el electrodo de trabajo fabricado en acero API 5L Grado B, fue expuesto a una alta concentración de cloruros y una temperatura de 45 °C.

5.1.1 Espectros de ruido electroquímico. El espectro de la Figura 26 muestra la aparición de picado a 60 segundos de iniciada la prueba, la lectura obtenida en corriente para Kurtosis y Sesgo corroboran la presencia de picado, al igual que lectura obtenida en Kurtosis para el potencial.

Figura 26. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 1



Fuente. El Autor

El espectro de la Figura 27 muestra la aparición de picado, el valor calculado del índice de picado 1.05 (véase la Tabla 7) confirma este comportamiento, los valores obtenidos de Kurtosis y Sesgo en corriente lo ratifican, al igual que los obtenidos para la Kurtosis en potencial.

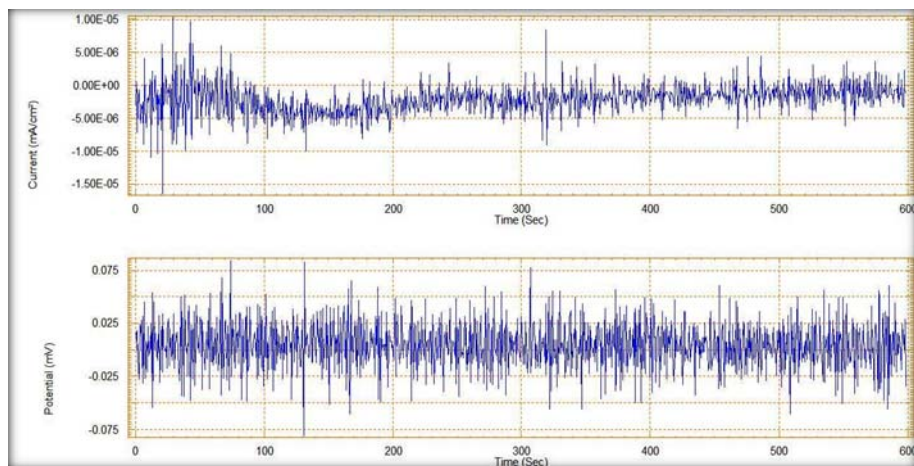
Esta técnica de ruido electroquímico se puede asociar también con la investigación citada anteriormente sobre la “interpretación de los datos de ruido electroquímico” propuesto por Cottis, en donde se presenta otra forma complementaria de valorar y comparar los datos obtenidos experimentalmente relacionándolos con el cálculo del índice de picado (IP). Estos valores se relacionan con los obtenidos para Kurtosis y Sesgo.

Tabla 7. Valoración de los tipos de corrosión de acuerdo al índice de picado

<i>Evaluación del Rango</i>	<i>Tipo de corrosión esperada</i>
0.001 < IP < 0.01	Corrosión General
0.01 < IP < 0.1	Corrosión Mixta
0.1 < IP < 1.0	Corrosión Localizada
1.0 < IP	Iniciación de Picado

Fuente: Cottis. Interpretación de los datos de ruido electroquímico 2001.

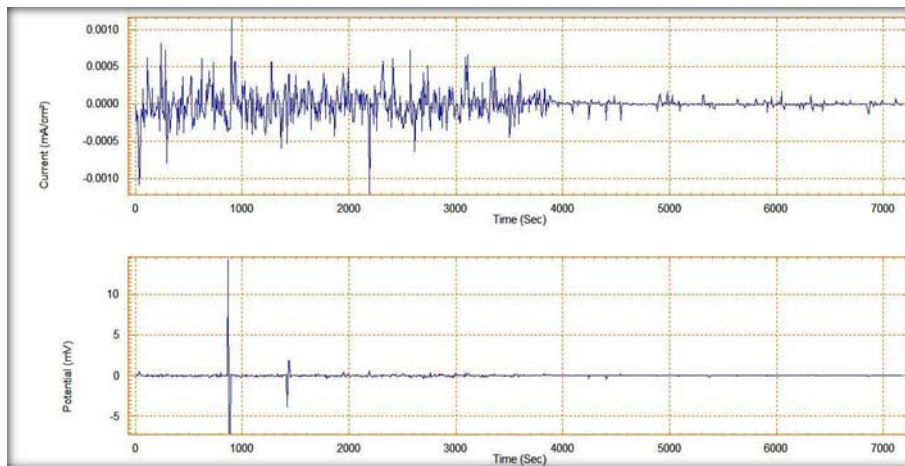
Figura 27. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 2



Fuente. El Autor

La Figura 28 muestra un espectro más definido en corriente que en potencial, corroborando una vez más lo obtenido en la tabla 4 para valores de Kurtosis y Sesgo. Para el caso del índice de picado se obtuvo un valor muy cercano a 1 (véase tabla 7). Pero es importante aclarar que en potencial el dato obtenido para Sesgo parece diferir ampliamente del encontrado por Cottis. Mientras que el valor obtenido de Kurtosis para potencial parece ser muy significativo. Recurriendo a los análisis de microscopía óptica de barrido SEM y microscopía cofocal se observa inicio de picado y una profundidad leída de 10.914 μm la menor obtenida (véase la Tabla 8).

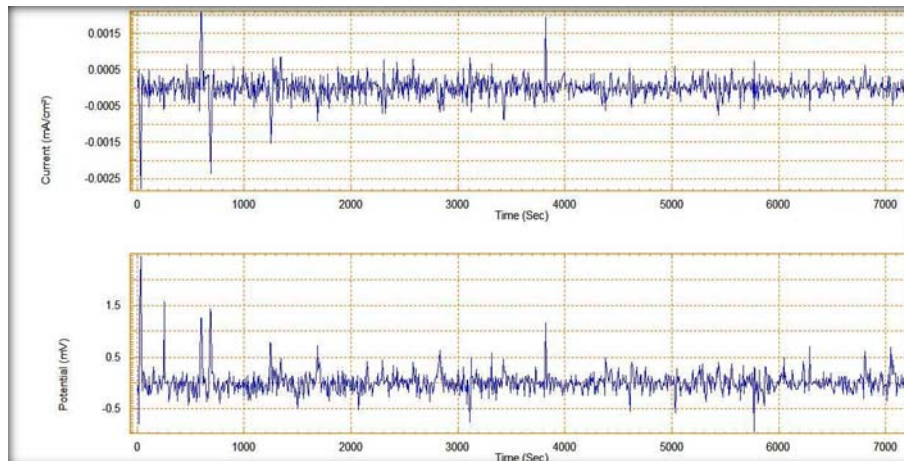
Figura 28. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 3



Fuente. El Autor

Los espectros en corriente y potencial de la figura 29 son muy similares, aunque no muy definidos, para este caso el índice de picado resulto igual a uno. Los valores de Kurtosis en corriente y potencial leídos cumplen con las investigaciones adelantadas por Cottis.

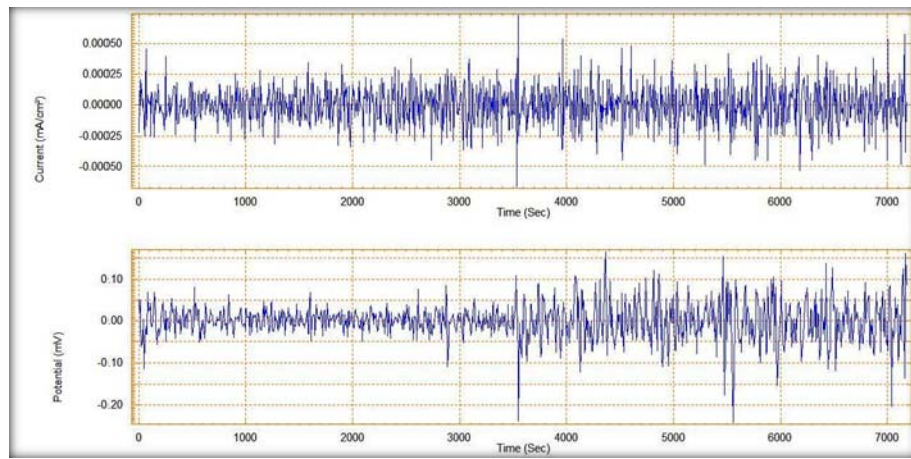
Figura 29. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 4



Fuente. El Autor

La figura 30 muestra dos espectros muy similares en corriente y potencial definiendo picado en el electrodo de trabajo, el índice de picado calculado fue de 1.05 (véase tabla 7) corroborando el fenómeno y las lecturas con valores altos 57.40 y 12.72 (véase tabla 4) de Kurtosis en corriente y potencial así lo confirman.

Figura 30. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 5



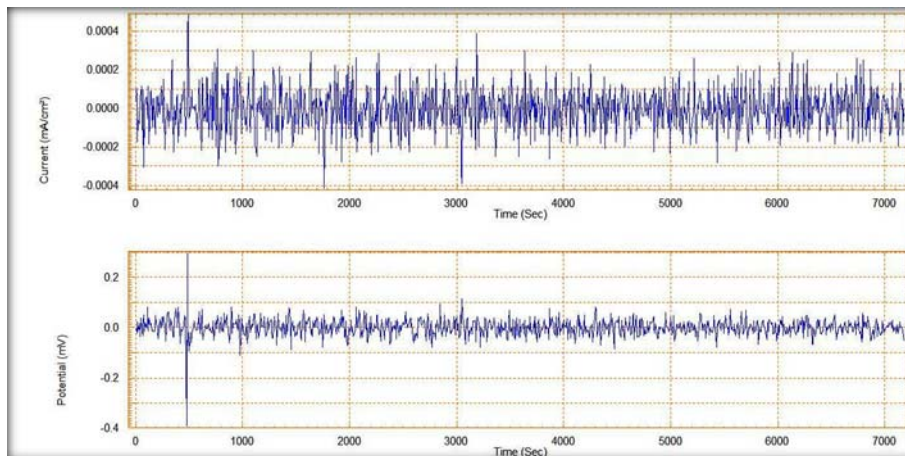
Fuente. El Autor

La figura 31 registra un espectro muy definido en corriente que en potencial, los datos obtenidos para Kurtosis y Sesgo en corriente corroboran su comportamiento grafico.

Los análisis que más adelante se presentaran correspondientes a microscopia cofocal y SEM confirman la presencia de picado.

Para el caso de microscopia cofocal se observo una profundidad de 51.874 μm (véase tabla 8), la imagen obtenida por SEM definen un picado significativo.

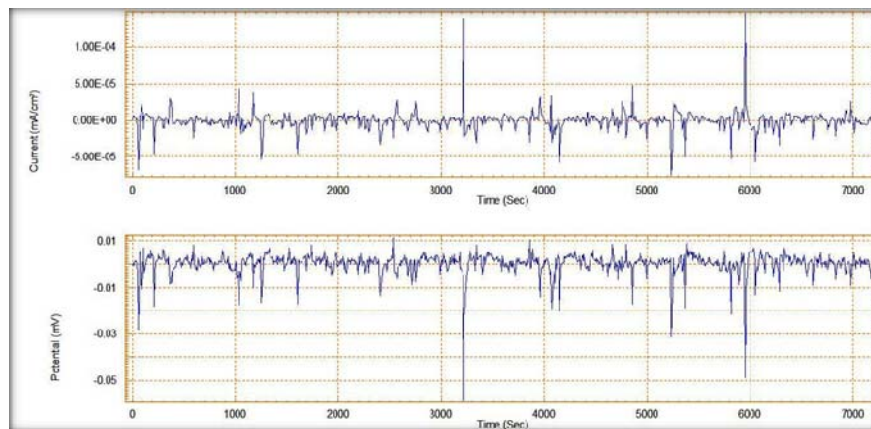
Figura 31. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 6



Fuente. El Autor

El espectro que muestra la figura 32 es en particular un espectro muy definido de picado, define dos eventos muy significativos a los 320 segundos y casi los 600 segundos de iniciada la prueba. Los espectros leídos en corriente y potencial parecen ser muy idénticos, un comportamiento muy particular encontrado en la presente investigación. Los valores obtenidos en Kurtosis para corriente y potencial cumplen con los datos reportados por Cottis.

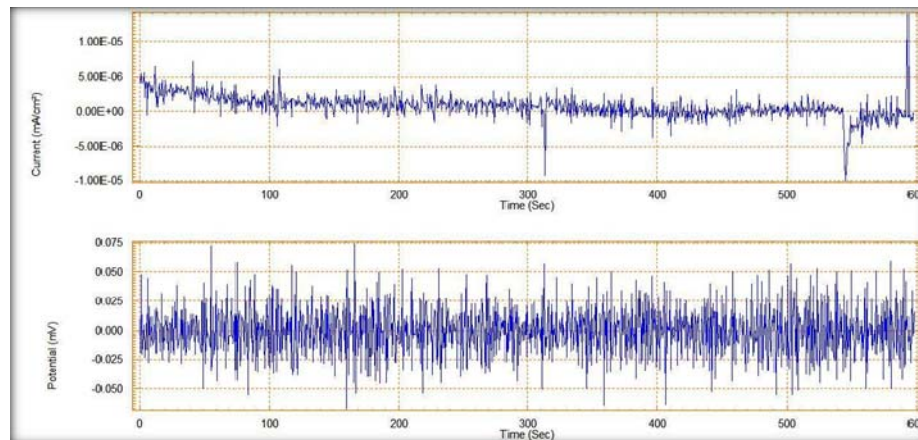
Figura 32. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 7



Fuente. El Autor

El espectro que muestra la Figura 33 en corriente parece definir mejor dos eventos de picado en, el espectro en potencial parece ser más continuo en la observación de picado. El índice de picado obtenido para esta prueba fue de 1.01 (véase la Tabla 8).

Figura 33. Espectro de ruido correspondiente a la prueba 8



Fuente. El Autor

La Tabla 8 se observan las profundidades de picado obtenidas durante la experimentación, estas profundidades fueron observadas con la ayuda de microscopia cofocal, las profundidades calculadas llegaron hasta una máxima de 51.874 μm .

Tabla 8. Profundidades de picado obtenidas en la experimentación

PRUEBA	PROFUNDIDAD PICADO [μm]
1	11.496
2	21.900
3	10.914
4	11.525
5	33.850
6	51.874
7	16.780
8	18.520
PROMEDIO	22.107

Fuente: El Autor

5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil en la evaluación de materiales, en particular se aplicó para el acero API 5L Grado B, esta técnica se convirtió en una ayuda muy importante en la determinación del mecanismo de corrosión.

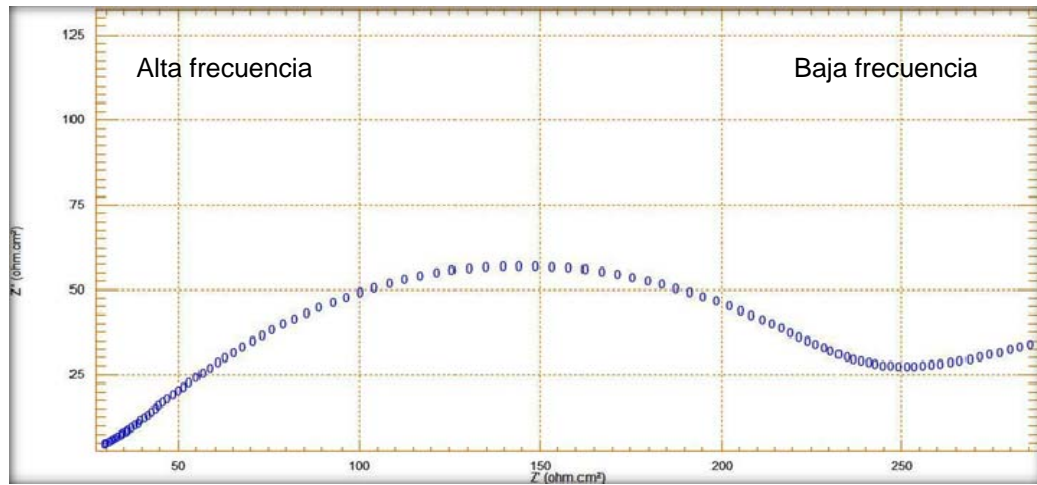
Los modelos de circuito equivalente permiten interpretar el espectro EIS, ya que los componentes de estos modelos se pueden igualar o asimilar a procesos de corrosión como fenómenos físicos tales como adsorción o formación de películas.

Los circuitos equivalentes se utilizan para describir el comportamiento electroquímico y para calcular los parámetros de interés tales como la resistencia del electrolito (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de la doble capa electroquímica.

Mediante el software del potencióstato-galvanostato ACM se realizó un modelo de circuito equivalente. En las celdas reales el capacitor de la doble capa, con frecuencia se comporta como un elemento de fase constante (constant phase element: CPE) y no como un capacitor ideal.

La Figura 34 muestra el diagrama de Nyquist del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 600 segundos. La lectura del circuito equivalente correspondiente al espectro EIS fue leído por el software del equipo potencióstato-galvanostato y se puede observar en la Figura 35. En la Figura 36 el diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 14000 ppm de cloruros y cuatro horas de exposición muestra la no presencia aparente de una capa de siderita.

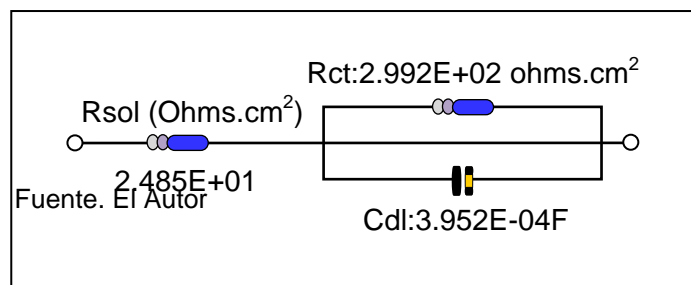
Figura 34. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 1



Fuente. El Autor

Diagrama de Nyquist del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 600 segundos.

Figura 35. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 1

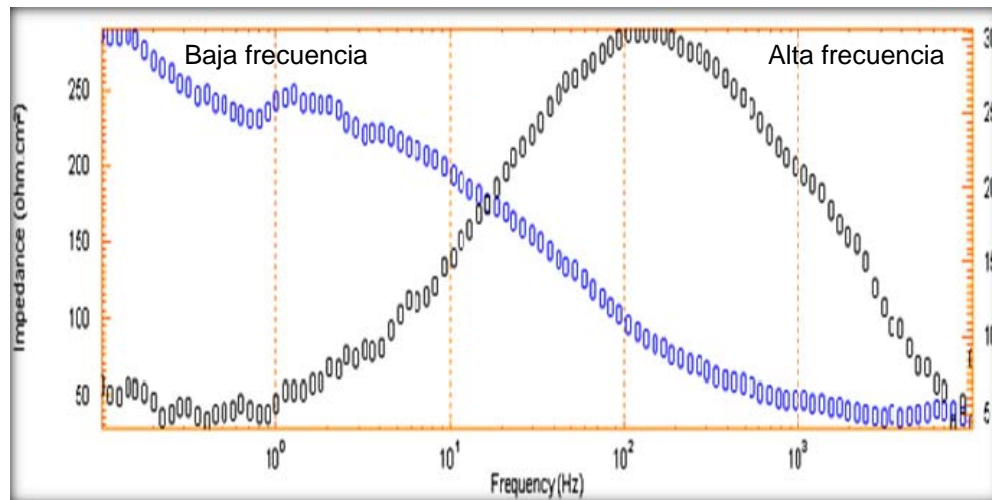


Fuente. El Autor

Porcentaje Error: todos

Lectura del circuito equivalente por parte del software del equipo ACM.

Figura 36. Diagrama de bode

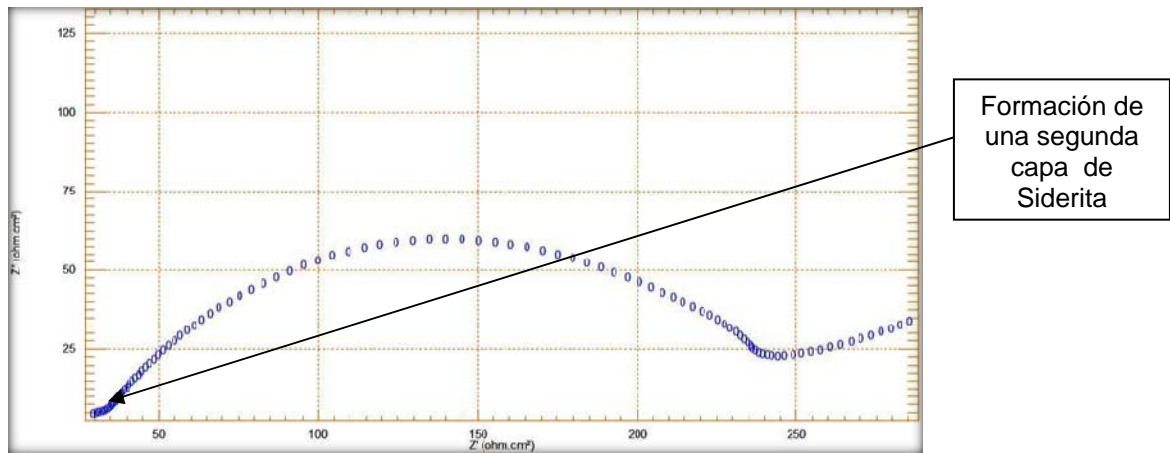


Fuente. El Autor

El diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 14000 ppm de cloruros y cuatro horas de exposición.

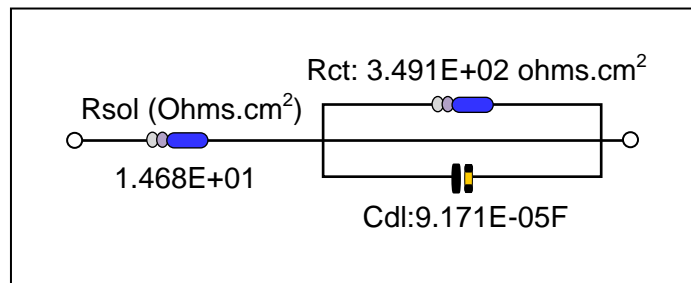
La Figura 37 muestra que el espectro de EIS tiene una forma muy particular en su comienzo que puede indicar la presencia de formación de siderita, o formación de una pequeña capa en la superficie del electrodo de trabajo, la Figura 38 presenta el circuito equivalente leído por el software del equipo ACM, la Figura 39 presenta el diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 24000 ppm de cloruros correspondiente a la prueba, observándose muy probablemente la presencia de una segunda capa coincidiendo con el espectro mostrado por la Figura 37.

Figura 37. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 2



Fuente. El Autor

Figura 38. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 2

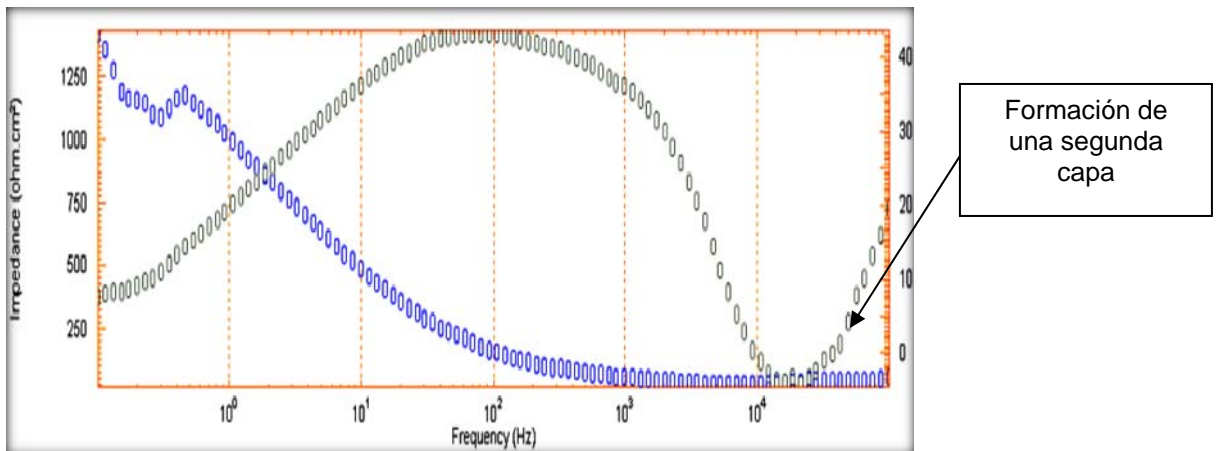


Fuente. El Autor

Porcentaje Error: 3%

Lectura del circuito equivalente por parte del software del equipo ACM.

Figura 39. Diagrama de bode



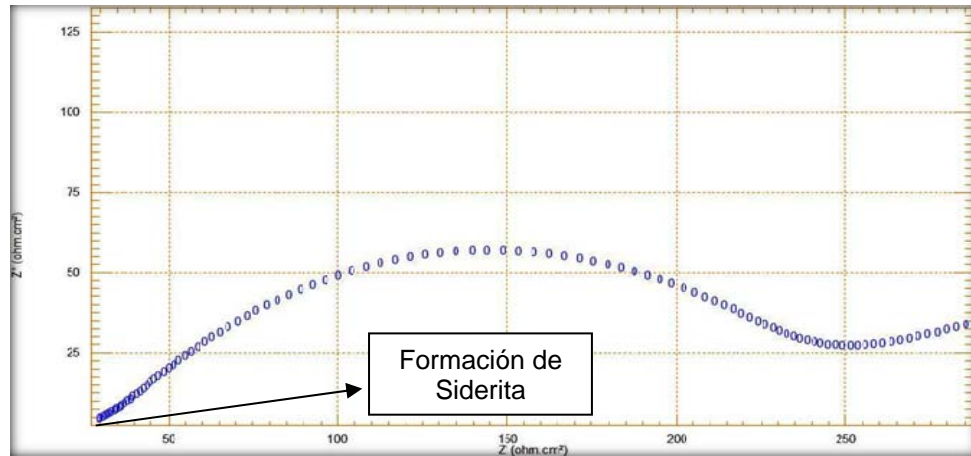
Fuente. El Autor

Diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 24000 ppm de cloruros.

La figura 40 muestra el diagrama de Nyquist del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 4 horas y expuesto a 14000 ppm de cloruros, se observa la formación de un segundo arco capacitivo o un segundo tiempo constante en el diagrama de bode al parecer mostrando un inicio de formación de película de siderita.

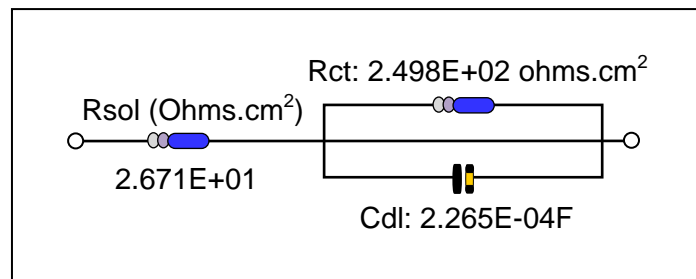
La Figura 41 ilustra el circuito equivalente leído por el ACM y posteriormente la Figura 42 presenta el diagrama de bode respectivo, este diagrama a diferencia del anterior no presenta un comportamiento tan definido como el de la Figura 39, pero presenta cierta tendencia a formación de capa.

Figura 40. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 3



Fuente: El Autor

Figura 41. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 3

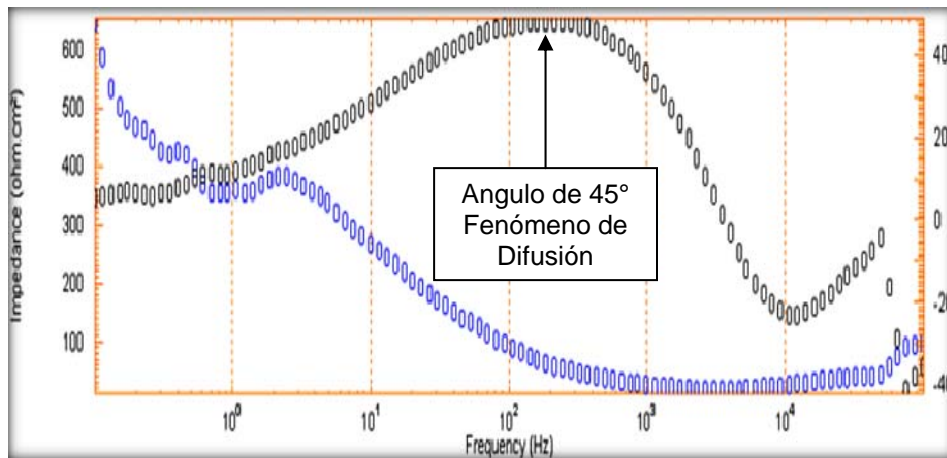


Fuente. El Autor

Porcentaje Error: 4%

Lectura del circuito equivalente por parte del software del equipo ACM.

Figura 42. Diagrama de bode



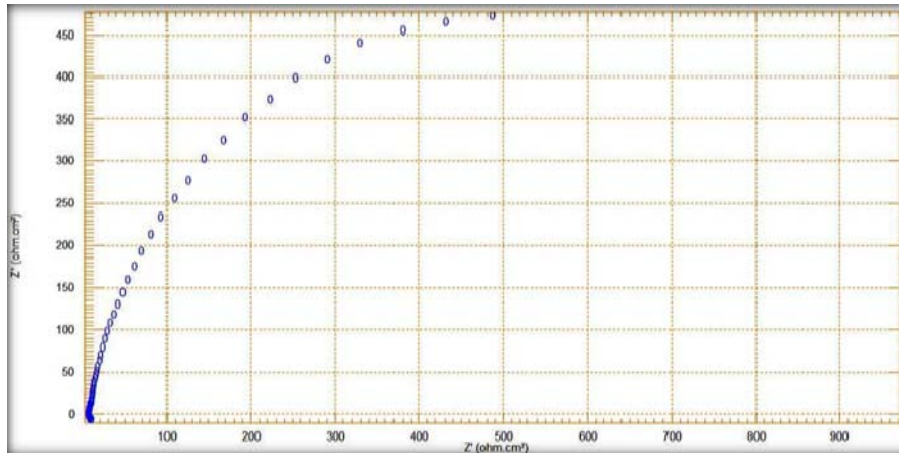
Fuente. El Autor

El diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 14000 ppm de cloruros.

Diagrama de Nyquist (Véase Figura 43) del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 2 horas y expuesto a 24000 ppm de cloruros, el semicírculo tiende a definirse mejor que los anteriormente analizados. Se encontró que para concentraciones altas de cloruros y ciertos tiempos de exposición los semicírculos tenían la tendencia a definirse mejor.

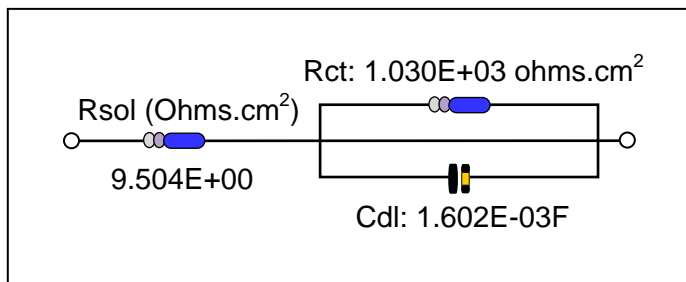
La Figura 44 ilustra el respectivo circuito equivalente que simula el comportamiento del fenómeno, la Figura 45 presenta el diagrama de bode que intenta mostrar un segundo evento que al parecer no se percibe en el diagrama de Nyquist.

Figura 43. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 4



Fuente. El Autor

Figura 44. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 4



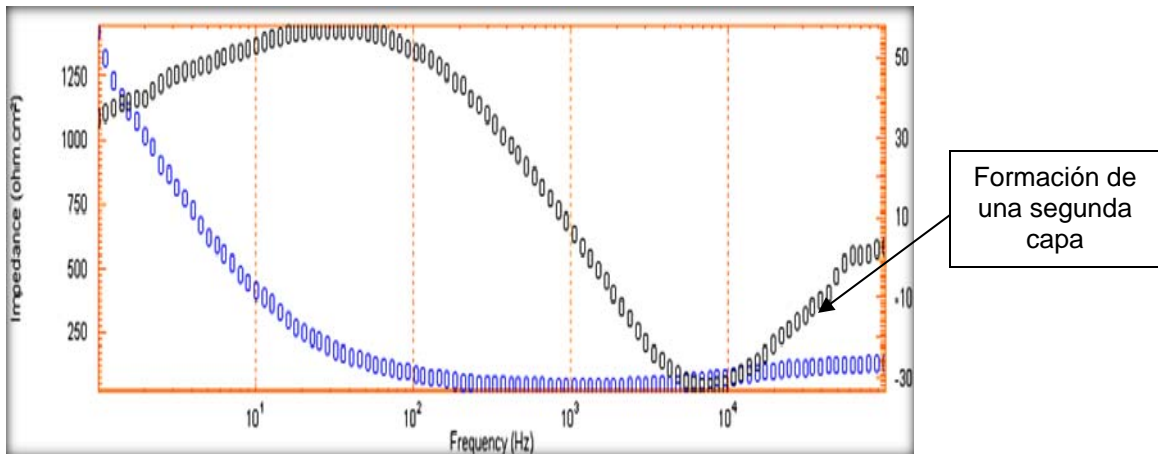
Fuente. El Autor

Porcentaje Error: 2%

Lectura del circuito equivalente por parte del software del ACM.

La Figura 45 muestra el diagrama de bode, allí se puede observar la presencia de un segundo domo

Figura 45. Diagrama de bode



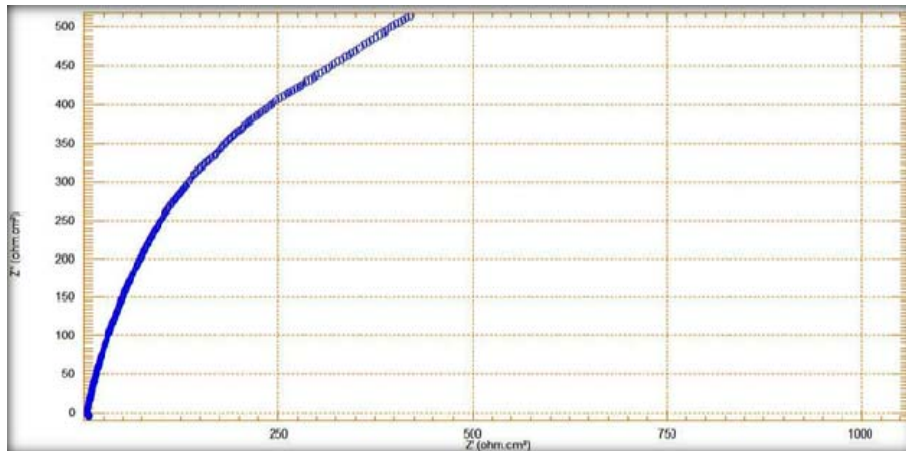
Fuente. El Autor

El diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 24000 ppm de cloruros.

La Figura 46 muestra el diagrama de Nyquist del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 2 horas y expuestos a una temperatura de 45°C y una concentración de 14000 ppm. El comportamiento parece ser de un semicírculo abierto debido a la concentración de cloruros y el tiempo de exposición del electrodo de trabajo. La Figura 47 presenta Lectura del circuito equivalente por parte del software del equipo ACM.

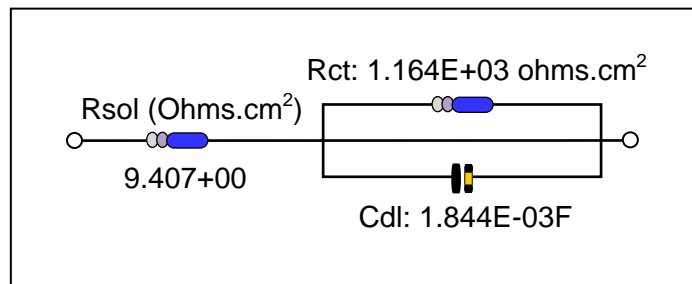
La figura 48 ilustra el diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 14000 ppm de cloruros. Se esperaría ver un segundo domo en el ángulo de alta frecuencia y un incremento continuo en el ángulo de fase con el tiempo para iniciar la formación de capa.

Figura 46. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 5



Fuente. El Autor

Figura 47. Circuito equivalente correspondiente a la prueba 5

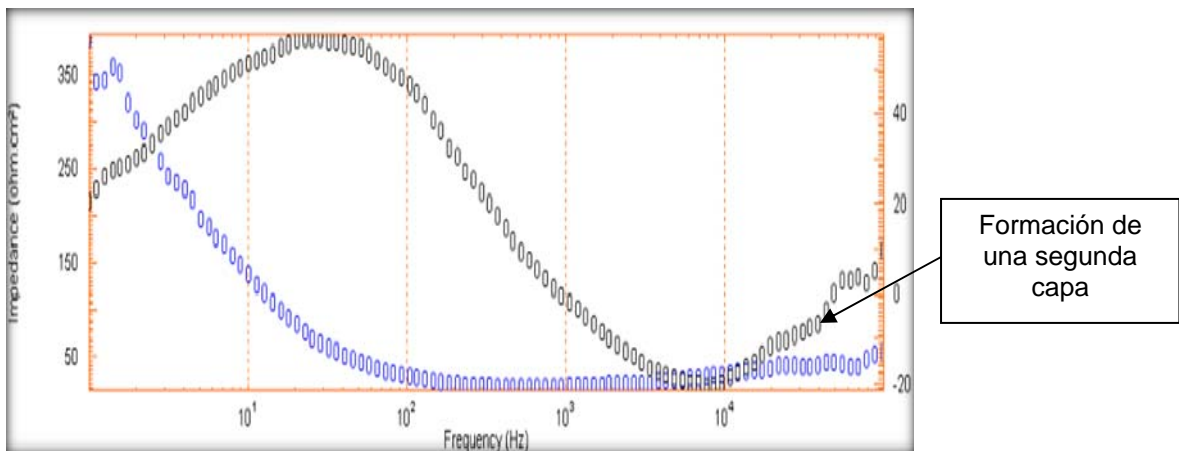


Fuente. El Autor

Porcentaje Error: 3%

Lectura del circuito equivalente por parte del software del equipo ACM.

Figura 48. Diagrama de bode

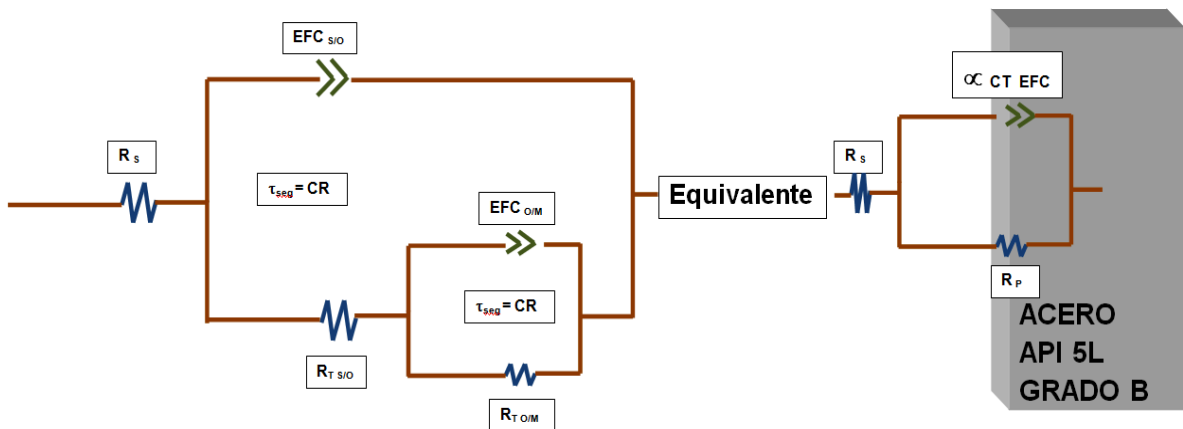


Fuente. El Autor

El diagrama de EIS Bode θ versus ω para la muestra de acero API 5L Grado B en solución salina con 14000 ppm de cloruros.

La Figura 49 muestra el modelo de circuito equivalente construido para analizar las graficas de impedancia de los electrodos de trabajo sometidos a la sinergia CO_2 y cloruros, allí R_s es la resistencia del electrolito, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, Z_{CPE} es la impedancia.

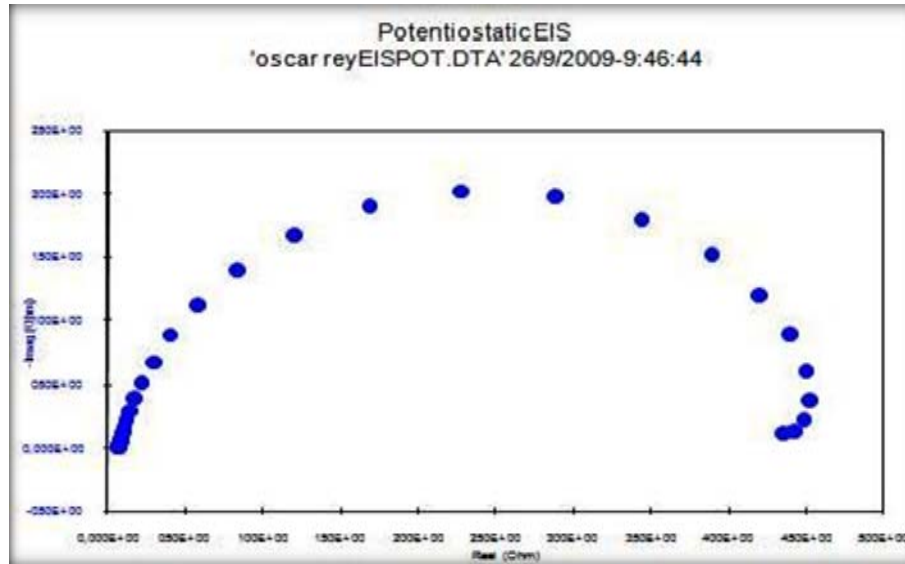
Figura 49. Modelo de Circuito equivalente obtenido.



Fuente. El Autor

La Figura 50 muestra el diagrama de Nyquist del espectro EIS para un tiempo de exposición de los electrodos de trabajo sumergidos por 4 horas, se observa que los diámetros de los semicírculos aumentan con el tiempo de exposición.

Figura 50. Espectro de (EIS) correspondiente a la prueba 6, 7 y 8



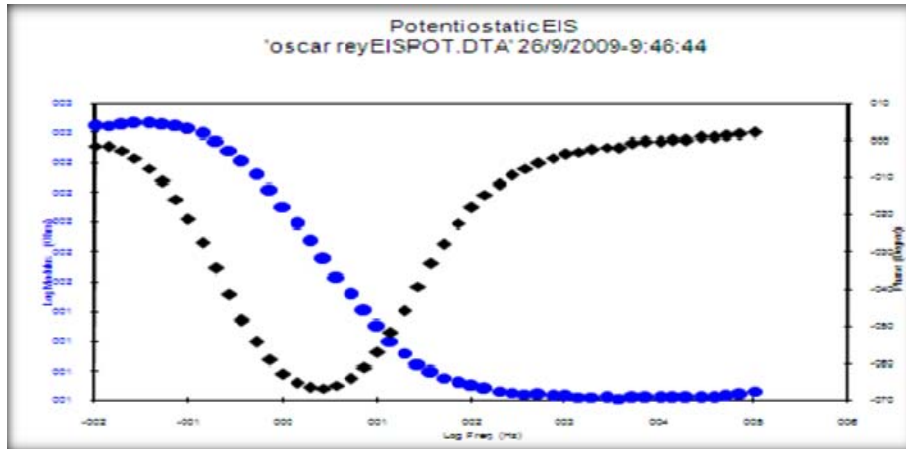
Fuente. El Autor

Porcentaje Error: 2%

Diagrama de Nyquist mostrando un semicírculo ampliamente definido.

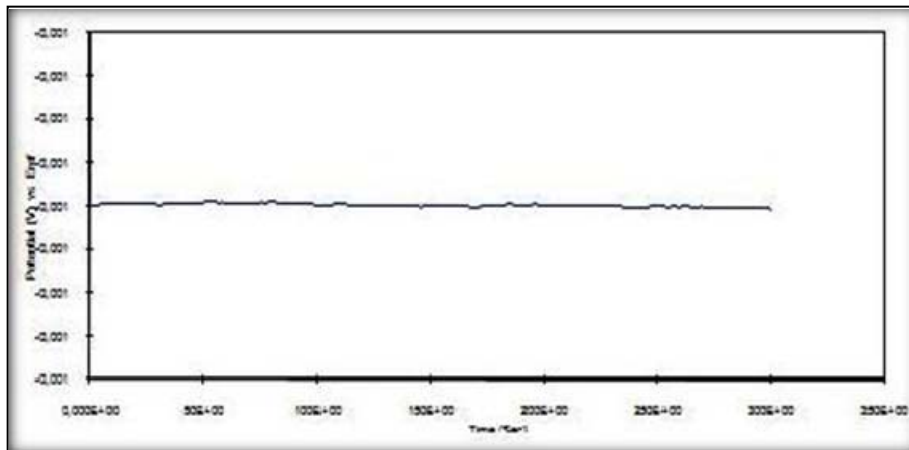
La Figura 51 representa el diagrama de bode representando una sola fase y realizando una lectura concordante con el diagrama de Nyquist. La Figura 52 ilustra un potencial de la celda leído, la lectura del potencial es constante en referencia con el tiempo de exposición, se observa entonces que existe la formación de una capa de oxido sobre la superficie.

Figura 51. Diagrama de Bode



Fuente. El Autor

Figura 52. Potencial de celda leído

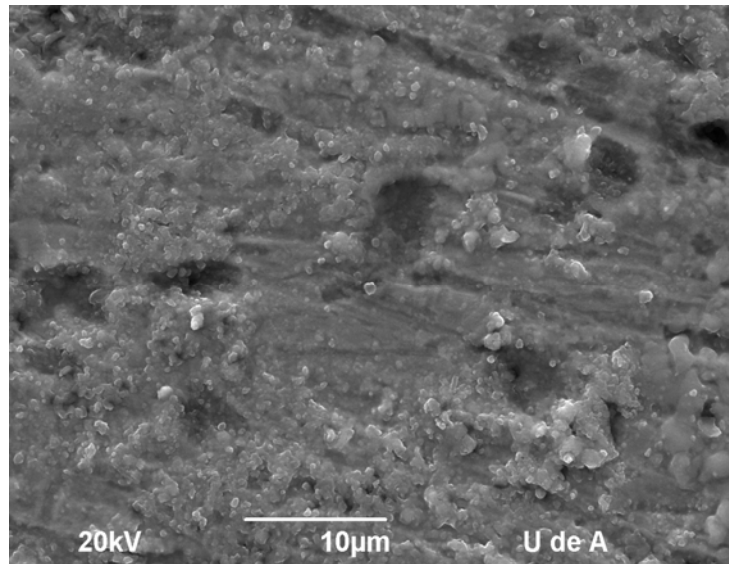


Fuente. El Autor

Potencial de celda constante ilustrando la formación de una posible película de óxido en la superficie del electrodo.

5.3 ANALISIS REALIZADOS A LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Figura 53. SEM de la superficie del electrodo expuesto a la solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.



Fuente. El Autor

Figura 54. Microscopí a óptica de la superficie del electrodo expuesto a solución salina con 14000 ppm de cloruros, a temperatura de 25 °C y 10X.



Fuente. El Autor

La Tabla 9 ilustra las velocidades de corrosión expresadas en función del I_{corr} , Estos ensayos se realizaron a temperatura de 25°C y 45°C en disoluciones desaireadas, burbujeando N_2 , eliminando el oxígeno presente y logrando visualizar mejor el potencial de picadura. El potencial de picadura indica el límite de potencial por encima del cual el material tiene tendencia termodinámica a picarse.

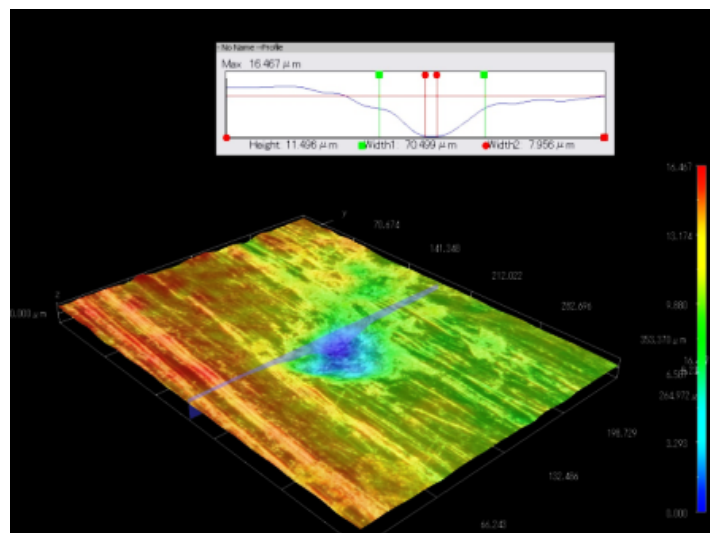
Tabla 9. Datos obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica

PRUEBA	AREA ENSAYADA (cm^2)	TEMPERATURA (°C)	E_{corr} (V)	β_c	β_a	E_{pic}	I_{corr} (A/cm^2)
1,2,3	1	25	-0.68	81,20	110,22	0,001	0,23E-02
4,2,6	1	45	-0.65	74,77	108,66	0,60	6,20E-04
7,8	1	25	-0.66	64,65	91,08	0,55	0,4E-03

Fuente. El Autor

Las Figuras 55, 57 y 58 muestran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto a 10 minutos en solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.

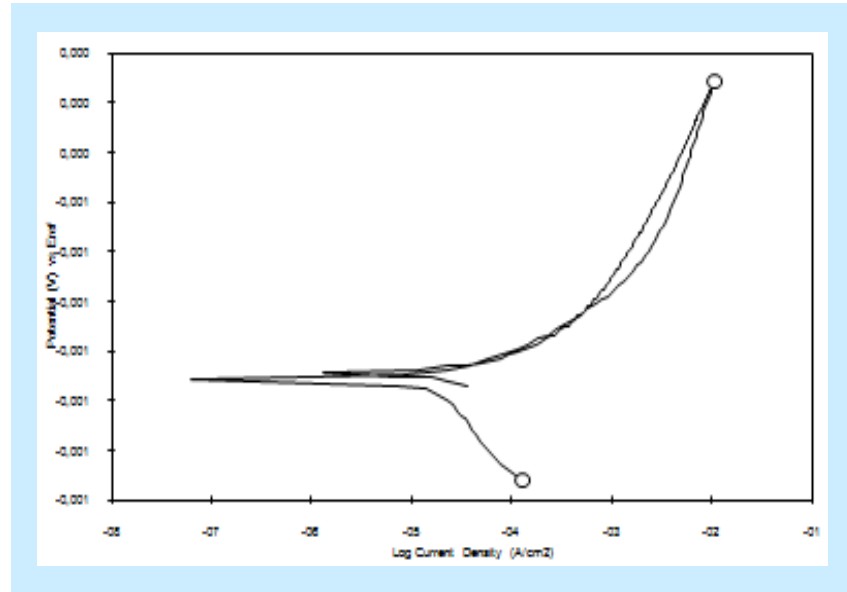
Figura 55. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

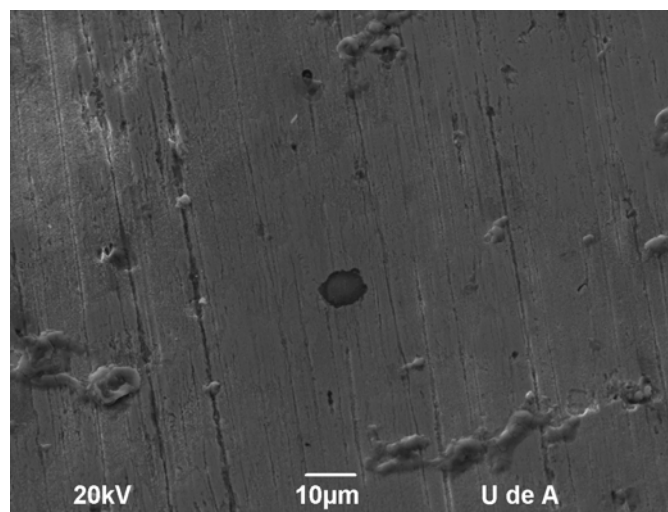
La figura 56 muestra el comportamiento potenciodinámico presente en las pruebas 1, 2, 3, presentándose inicios de picado como lo corroboran las imágenes obtenidas por microscopía óptica y SEM.

Figura 56. Curva de polarización cíclica con inicio de picado



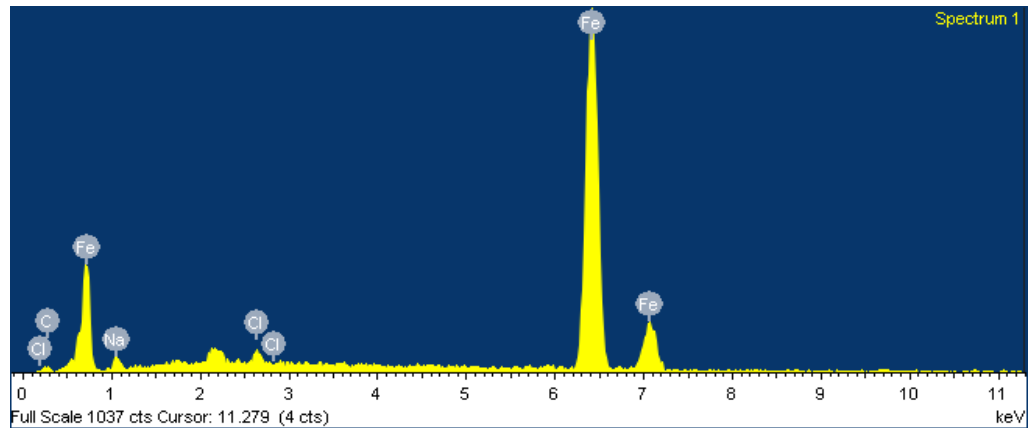
Fuente. El Autor

Figura 57. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

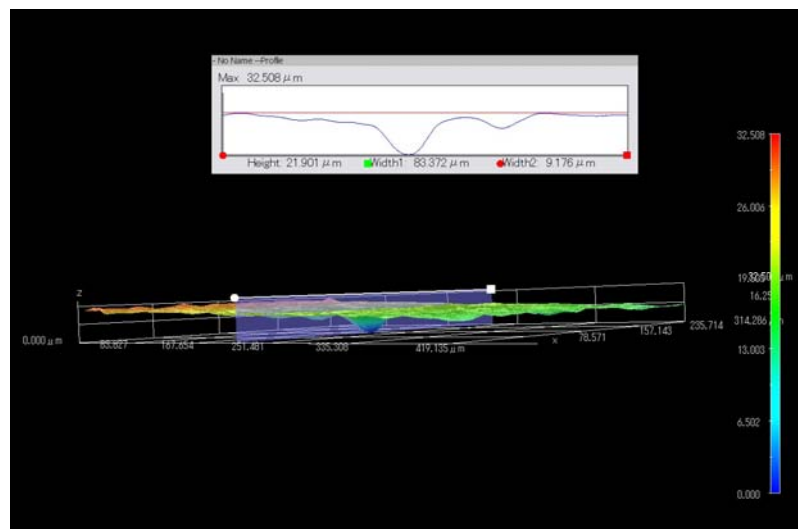
Figura 58. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

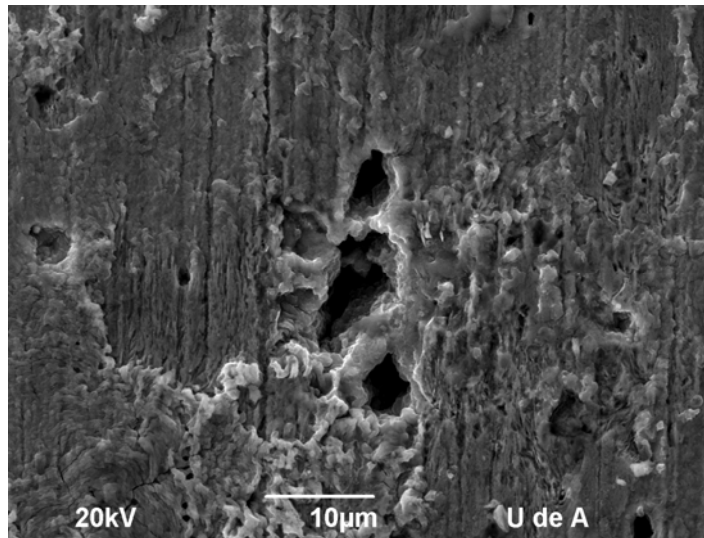
Las Figuras 59, 60 y 61 ilustran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto a 10 minutos en solución salina con 24000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.

Figura 59. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

Figura 60. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



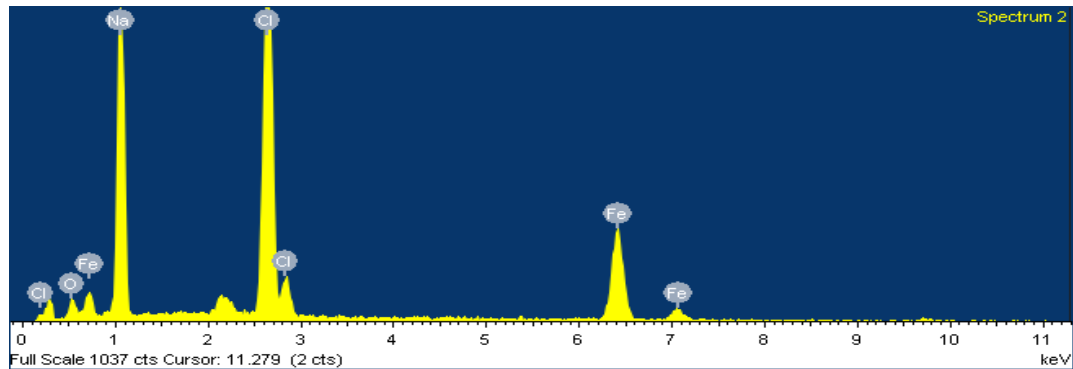
Fuente. El Autor

Dugstan, demostró que a temperaturas inferiores a 40°C, las películas presentan una estructura de poros abiertos formados principalmente por Fe_3C con algo de FeCO_3 .

En La figura 60, la superficie presenta una apariencia porosa, dando inicio a picaduras de tamaño considerable, el análisis realizado por EDS muestra la presencia de Cl, Na, Fe y O que podrían asociarse a la formación de películas de óxido²³.

²³ DUGSTAD A. The importance of FeCO_3 supersaturation of carbon steel. Corrosion'92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992).

Figura 61. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

Las Figuras 62, 63 y 64 muestran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto a 2 horas en solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.

Figura 62. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros

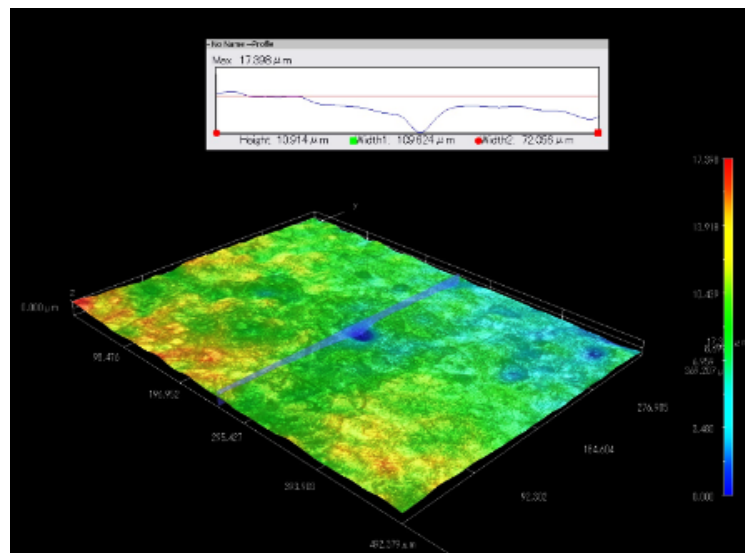
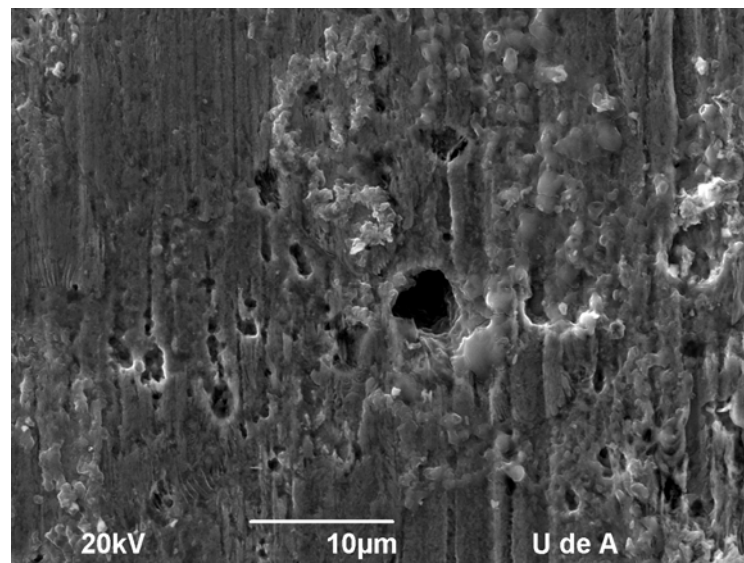
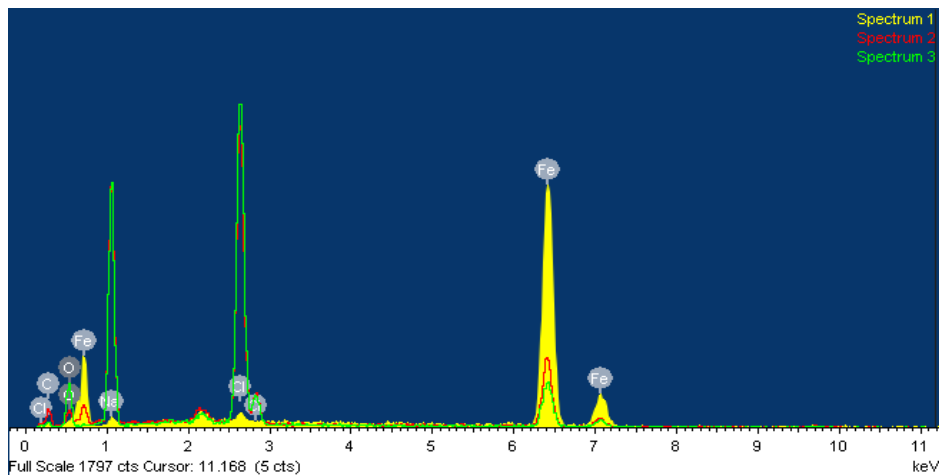


Figura 63. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 14000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

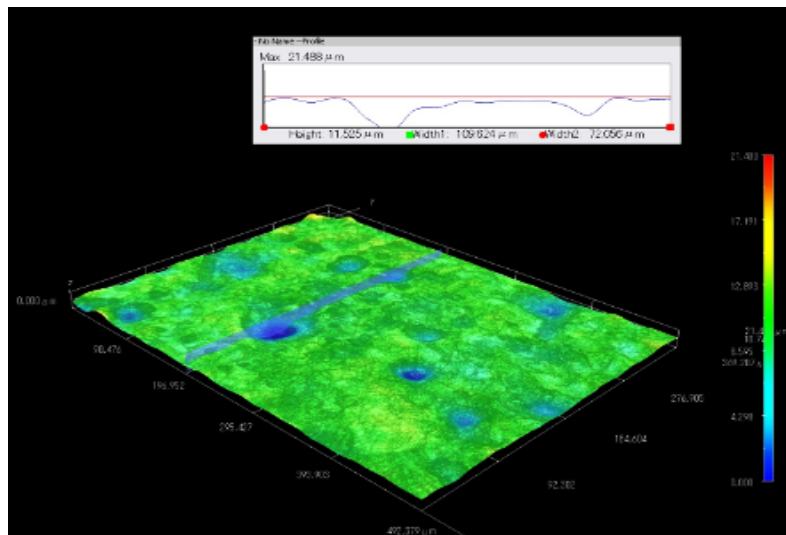
Figura 64. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

Las Figuras 65, 67 y 68 muestran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo de trabajo expuesto a 2 horas en solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.

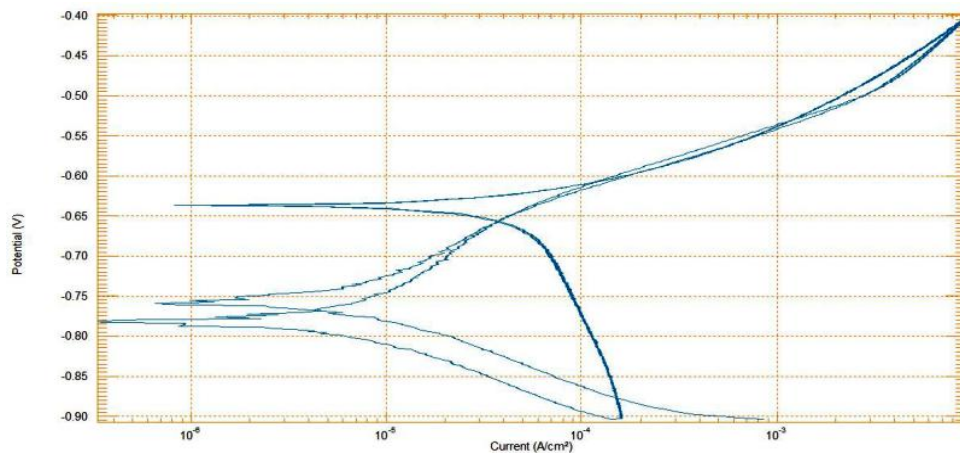
Figura 65. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

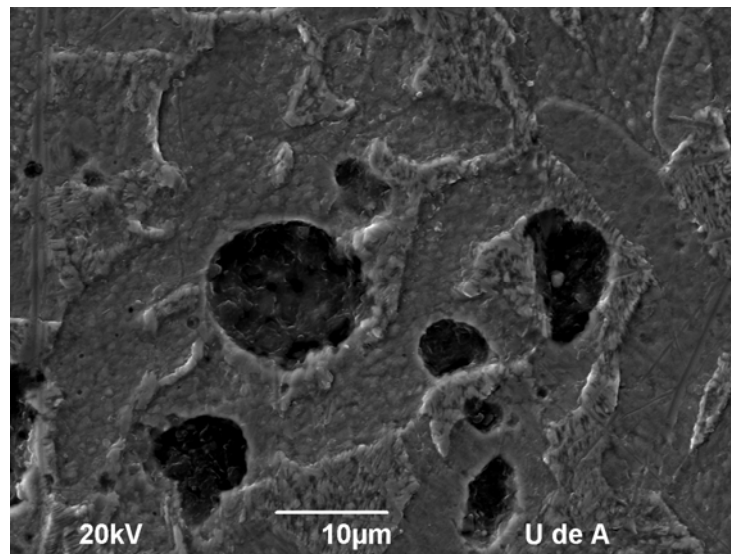
En la figura 66 correspondiente a las pruebas 4,5, y 6 se observa que el bucle de histéresis es ligeramente más negativo a las obtenidas en las anteriores pruebas potenciodinámicas, lo que corrobora un ataque localizado más definido, la microscopia óptica y las imágenes de SEM dicho ataque en la superficie del electrodo de trabajo.

Figura 66. Curva de polarización cíclica indicando ataque localizado



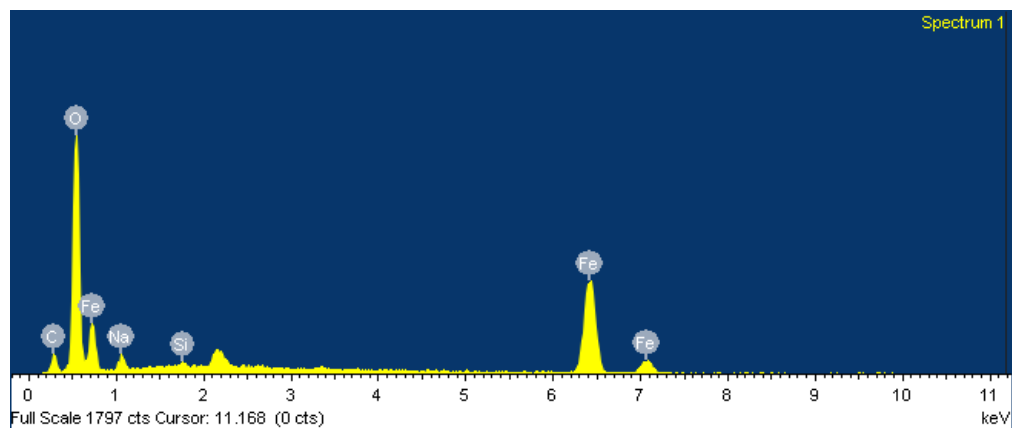
Fuente. El Autor

Figura 67. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

Figura 68. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

Las Figuras 69, 70 y 71 ilustran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto a 4 horas en solución salina con 24000 ppm de cloruros y a temperatura de 45 °C. En estas condiciones se obtuvo la mayor profundidad de picado 51.87 µm.

Figura 69. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro

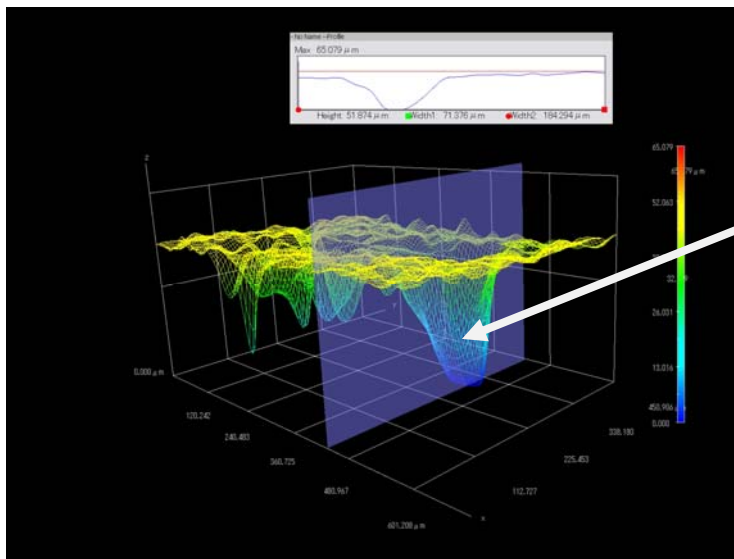
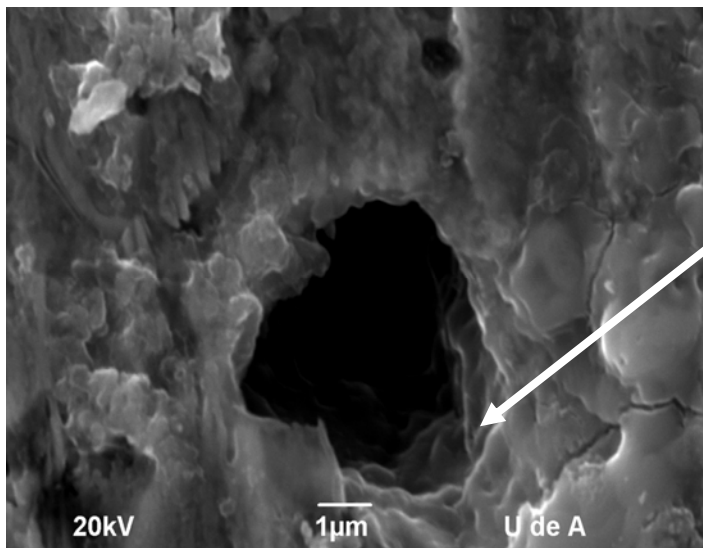


Imagen obtenida del microscopio confocal mostrando la máxima profundidad de picado

Fuente. El Autor

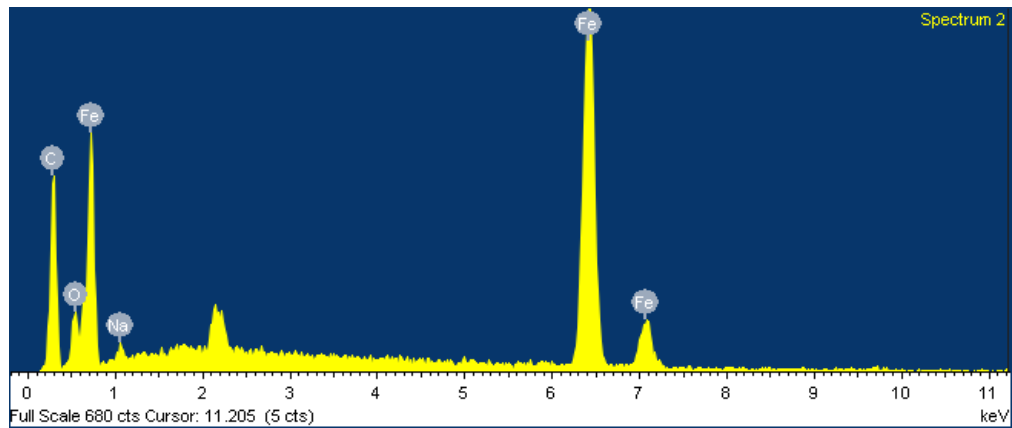
Figura 70. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



Morfología de la superficie del electrodo

Fuente. El Autor

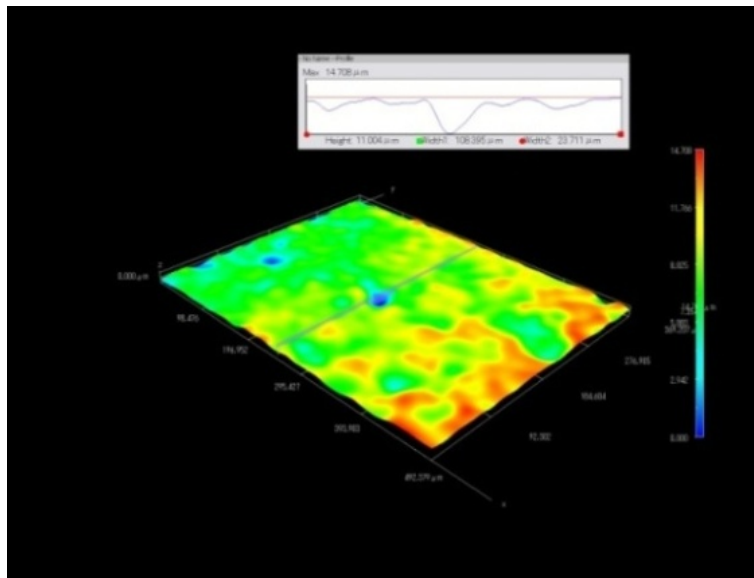
Figura 71. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

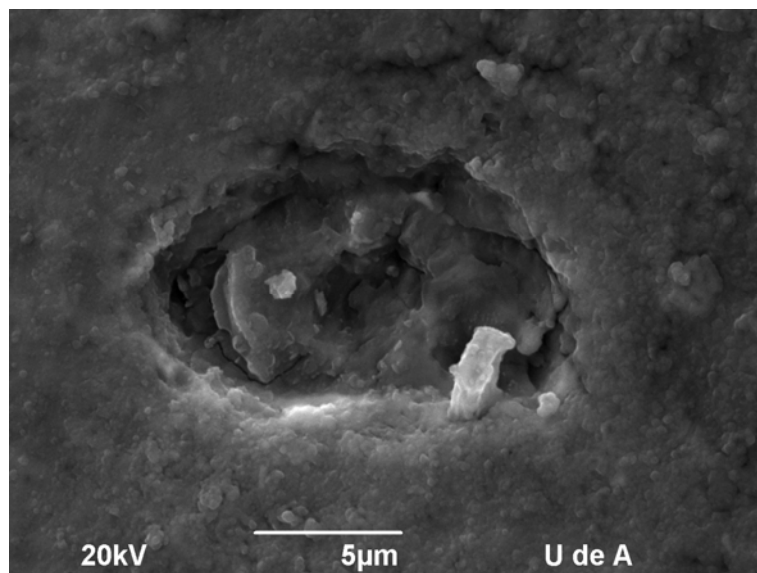
Las figuras 72, 73 y 74 muestran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto a 2 horas en solución salina con 14000 ppm de cloruros y a temperatura de 45 °C.

Figura 72. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro



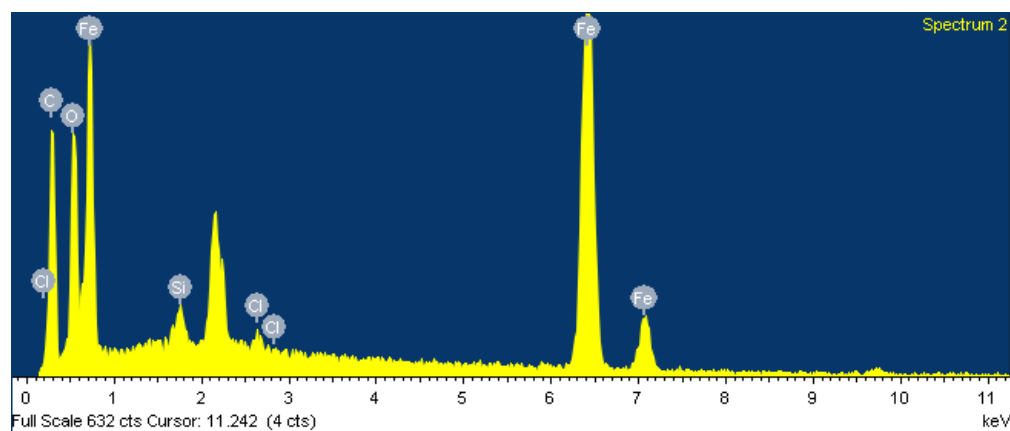
Fuente. El Autor

Figura 73. SEM de la superficie del electrodo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

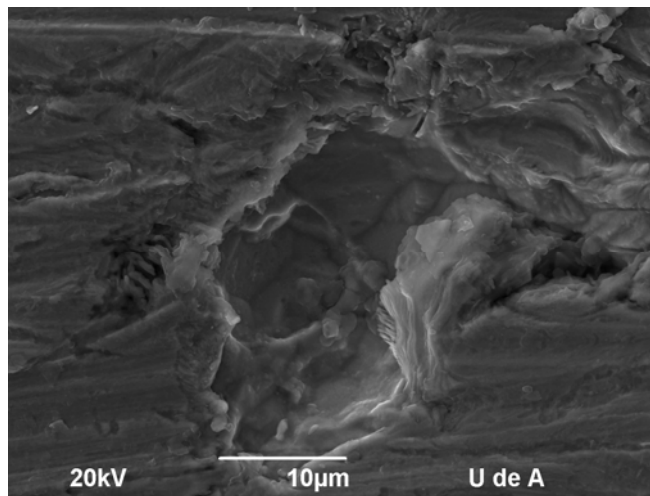
Figura 74. EDS de la superficie del electrodo de trabajo



Fuente. El Autor

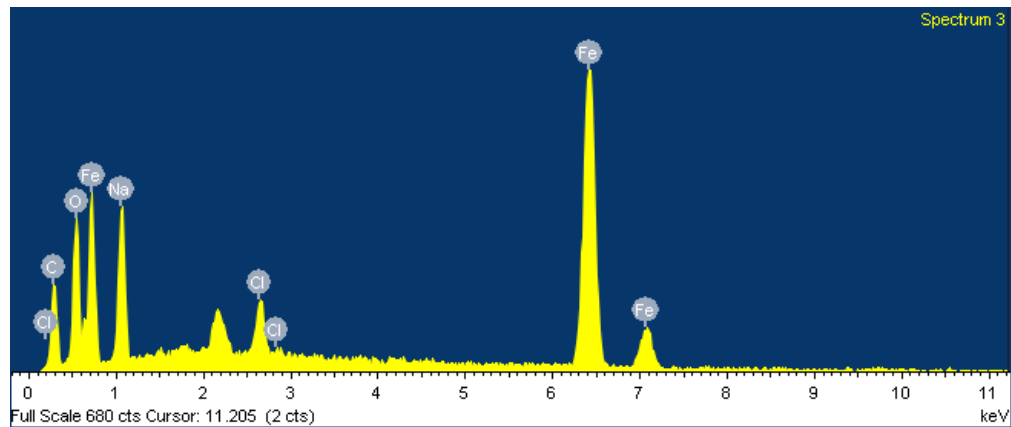
Las Figuras 75, 77 y 78 ilustran la microscopía óptica, SEM y EDS de la superficie del electrodo de trabajo expuesto a 4 horas en solución salina con 24000 ppm de cloruros y a temperatura de 25 °C.

Figura 77. SEM de la superficie del electrodo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

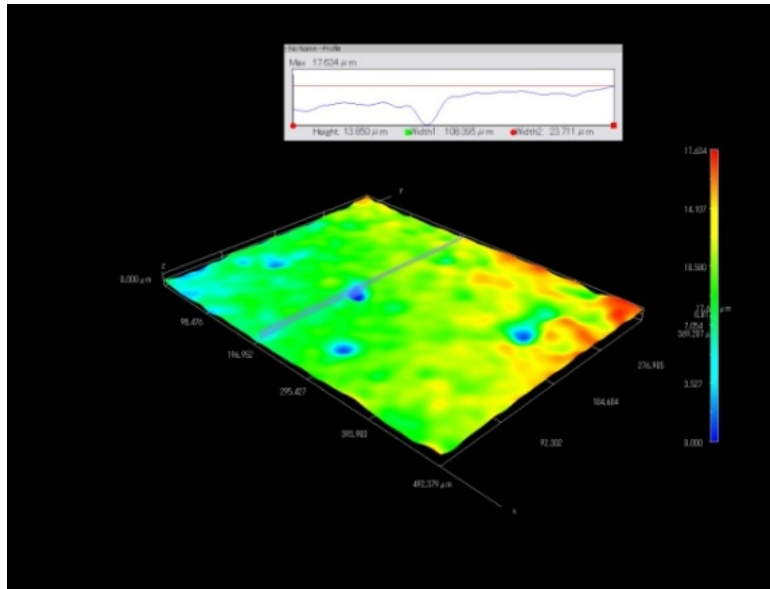
Figura 78. EDS de la superficie del electrodo



Fuente. El Autor

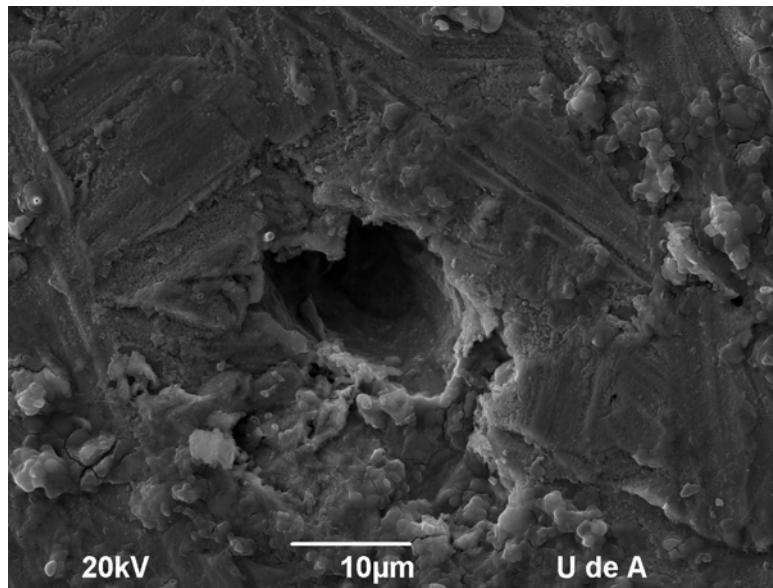
Las Figuras 79, 80 y 81 ilustran microscopía óptica SEM de la superficie del electrodo expuesto a 10 minutos en solución salina con 24000 ppm de cloruros y a temperatura de 45 °C.

Figura 79. Microscopía Óptica del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruro



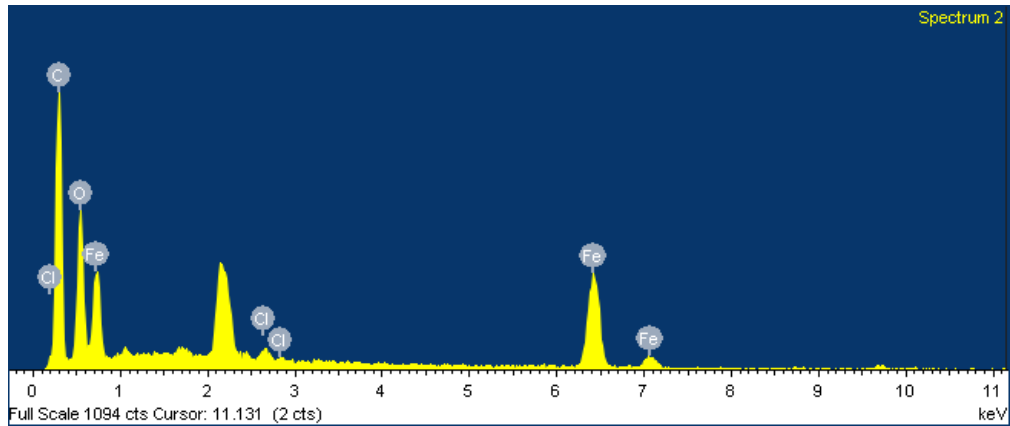
Fuente. El Autor

Figura 80. SEM de la superficie del electrodo de trabajo a 24000 ppm de cloruros



Fuente. El Autor

Figura 81. EDS de la superficie del electrodo de trabajo

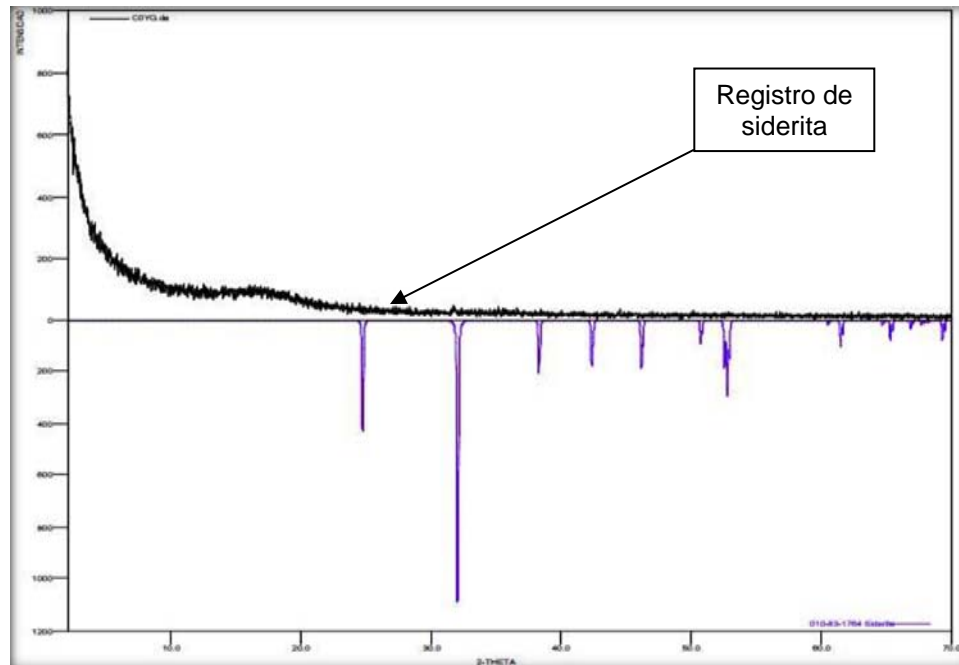


Fuente. El Autor

Nesic demostró que cuando una sal es excedida y se precipita sobre el material se puede facilitar la presencia de capas o escamas muy delgadas protectoras siendo quizás la más importante las hierro carbonatadas particularmente FeCO_3 . En la Figura 82 se registran los primeros cristales de siderita, la imagen de DRX, muestra un pequeño pico que ilustra la aparición en el material de FeCO_3 , aunque parece ser en un sector muy particular del material²⁴.

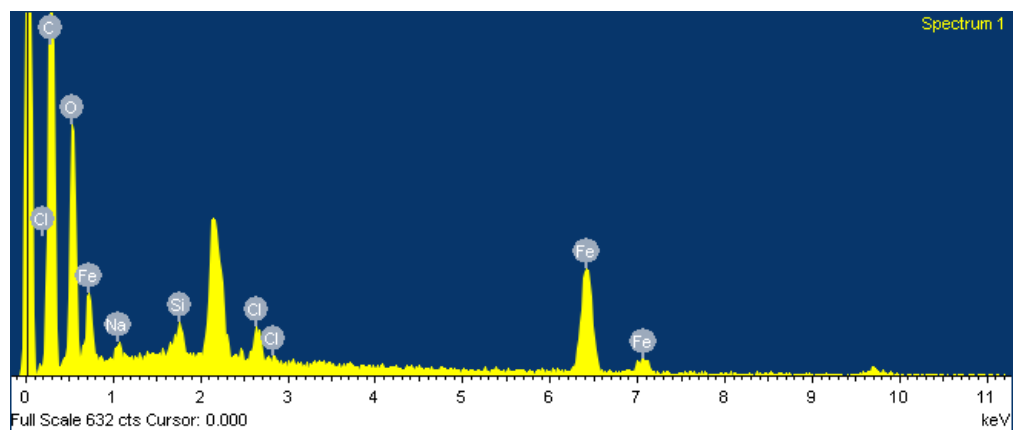
²⁴ NESIC S., Postlethwaite J., Olsen S., An electrochemical model for prediction of CO_2 corrosion. Corrosion'95. NACE USA, paper 131. 1995.

Figura 82. Acero API 5L grado B expuesto a 4 horas de inmersión en solución salina y saturada con CO_2 en una celda electroquímica.



Fuente. El Autor

Figura 83. El espectro EDS da cuenta de la aparición de pequeños cristales de siderita.



Fuente. El Autor

CONCLUSIONES

A temperatura de 45°C y a mayores tiempos de exposición comienzan a aparecer los primeros cristales de siderita que indican el comportamiento protector de la superficie del acero API 5L grado B, como lo corrobora el análisis de difracción de rayos X y los espectros obtenidos de EDS.

Los resultados obtenidos mostraron un alto contenido de corrosión por picado y corrosión localizada, en el cual el efecto de la concentración de cloruros predomina sobre la corrosión activa e influye en la baja formación de siderita, tal como se presentaron en la morfología de SEM, perfiles de ruido electroquímico, diagramas de impedancia y en el análisis químico de la superficie.

El análisis de los espectros de impedancia permitieron corroborar las señales y parámetros de ruido electroquímico, mostrando la predominancia de productos de corrosión en disolución activa o localizada, posiblemente hidróxido de hierro y en menor proporción una capa superficial de núcleos de siderita incipiente.

Los circuitos equivalentes mostraron fenómenos de difusión cuando en el diagrama de Bode se superó el ángulo de 30°, evidenciándose la difusión de oxígeno a partir de la posible formación de una capa porosa de siderita y el valor de 45° en la fase de la impedancia leída a media frecuencia en el espectro de Bode.

RECOMENDACIONES

Continuar la investigación sumergiendo los electrodos de acero API 5L grado B en solución real de pozo de producción para obtener los datos más aproximados a las condiciones reales en operación, manejar temperaturas mayores a las usadas en este trabajo de investigación, se sugiere manejar un intervalo entre 45°C y 65°C.

Implementar la técnica de ruido electroquímico a nivel de campo para monitorear rápidamente la corrosión por picado en zonas de producción donde se usen tuberías de bajo carbono, especialmente las tuberías grado A, grado B, x 42, x65, usadas en campo.

Realizar estudios comparativos con todas las tuberías de producción para determinar cual ofrece mejores respuestas a los ambientes corrosivos, principalmente los ocasionados por el CO₂ y los cloruros. Usar las técnicas de Ruido Electroquímico como una forma de detección rápida del tipo de corrosión y la Espectroscopia de impedancia electroquímica para estudiar los mecanismos de corrosión y determinar los fenómenos físicos de adsorción o formación de películas.

Estudiar el proceso corrosivo incluyendo factores adicionales como bacterias, ácido sulfídrico, sólidos suspendidos para modelar matemáticamente y simular el efecto combinado con la alta concentración de cloruros y el contenido de CO₂ presentes en los campos petroleros maduros en Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

AL-MAZEEDI H.A., Cottis R.A., Turgoose S., "Electrochemical noise Analysis of Carbon Steel in sodium Chloride solution with Sodium Nitrite as an Inhibitor", paper presented at EuroCorr 2000, London (2000).

ANDERKO A. "Simulation of FeCO_3/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models". Paper No 102, Corrosion International, (2000).

BERTOCCI U., Ye Y. X., J. Electrochem. Soc. 131, 1011; (1984).

BERTOCCI U., Huet F., Nogueira R. and Rousseau P., "Drift Removal Procedures for PSD Calculations", Paper No. 291, CORROSION/2001, Houston, Texas (2001).

BOVANKOVICH J.C., "On-Line Corrosion Monitoring", Materials Protection and Performance, Junio (1973).

BULLARD S.J., Covino B.S., Russell J.H., Holcomb G.R. and Eden D.A., "Laboratory Evaluation of an Electrochemical Noise System for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines", paper No. 03371, CORROSION/2003, San Diego, California (2003).

BURSTEIN G.T., P.C. Pistrius, S.P. Mattin, Corros. Sci. 35. 57 (1993).

CHENG Y. F., Wilmott M., Luo J. L., British Corrosion Journal, Vol. 34 No. 4, (1999).

COTTIS, R, "Interpretation of chemical noise data", Corrosion 57(3), 2000.

_____, Critical Review of corrosion science and engineering, NACE (2000).

DAWSON J.L. (et. al). "Corrosion monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques". First International Conference on on-line Surveillance and Monitoring. (Venice 1986).

_____, Rothwell A.N., Walsh T.G., Lawson K. and Palmer J.W., "Electrochemical Measurements for Inhibitor Assessments", Paper no. 108, CORROSION/93, New Orleans, Louisiana (1993).

DEFRANCQ J. N., Corrosion Science 14, p. 461-465, (1974).

DE WAARD C., Milliams D.E.; " Carbonic Acid Corrosion of Steel"; Corrosion 31; pp. 177-181; (1975).

DUGSTAD A.; "The importance of FeCO_3 supersaturation of carbon steel"; Corrosion'92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992).

DUSTANG, A, H. Hemmer, M. Seiersten, corrosion 2000, NACE International, Houston, TX, 2000, paper # 24.

EIS investigation of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ corrosion. Kun-Lin, John lee and Srdjan Nesic. Institute for Corrosion and Multiphase Flow. Technology Ohio University USA 2004

ERIKSRUD E., Sontvedt T.; "Effect of flow on CO_2 corrosion rates in real and synthetic formation waters"; Corrosion'83. NACE; USA, paper 44; (1983).

EVANS U. R., Journal Chem. Soc. London, p. 1020 (1927).

FANG, H.T., "Low temperature and high salt concentration effects on general CO_2 corrosion for carbon steel", Thesis, Ohio University, 2006.

GABRIELLI C. (et al) "Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques". Pp. 135-189, (1991).

GALVELE J. R., J. Electrochem. Soc. 123, 464; (1976).

GENESCÁ LI. J., Ávila M. J. "Más allá de la herrumbre". La ciencia desde México/79. Fondo de cultura económica, México (1989).

H.A.A. Al-Mazeedi, R. A. Cottis. "A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. April 2004.

HOAR T. P., Meras D. C., Rothwell G. P., Corros. Sci., Vol. 5, p. 279 (1965)

_____, Jacob W. R., Nature 21, 1209; (1967).

HEUSLER K. E., Fischer L., Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551, 778 (1976).

HUET, F, "The electrochemical noise technique", in "Analytical Methods in corrosion Science and Engineering", eds. P. Marcus and F. Mansfeld, Taylor & Francis, CRC Press, Series: Corrosion Technology, Volume 22, p. 507-570, 2006.

IKEDA A., Ueda M., Mukai S.; "Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well"; In advances in CO₂ Corrosion"; Corrosion'85; pp. 1 – 22; (1985).

JIANG, X., S.Nesic, "Electrochemical Investigation of role of Cl⁻ on localized CO₂ corrosion of mild steel", 17th International Corrosion Congress, 2008.

_____, S.Nesic, "The effect of electrode size on electrochemical noise measurements and role of chloride on localized CO₂ corrosion of mild steel". NACE corrosion 2009.

JOVANCICEVIC V. and Rothwell A.N., "Controlled Potentiostatic Measurements of Electrochemical Noise," Paper No. 419, CORROSION/2000, Houston (2000).

KANE R.D., Eden D.A. and Eden D.C., "Online Real-Time Corrosion Monitoring for Improving Pipeline Integrity – Technology and Experience", Paper No. 03175, CORROSION/2003, San Diego, California (2003).

KOCH G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P. and Payer J.H., "Corrosion Costs and preventive Strategies in the United States", Report FHWA-RD-01-156, Supplement to Materials Performance, (2002).

KOLOTYRKIN Ya. J., Corrosion Vol. 19, p. 261t (1964).

LOPEZ, D.A., W.H. Schereiner, S.R. de Sánchez, S. Simison, Applied Surface Science, 207, 2003.

LECKIE H. P., H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 113, 1262; (1966)

MALO T.J. y Uruchurtu Ch. J.; "Corrosión Electroquímica". I.I.E. Cuernavaca Morelos (1992).

MAN H. C., Gabe D. R., Corrosion Science 21, 4, p. 323-326, (1980).

MARTIN R. L., "Potentiodynamic Polarization Comes out of the Laboratory to Study corrosion where it happens", Paper No. 140, CORROSION/1977, San Francisco, California (1977).

MOK W.Y., Dougherty J. and Jovancicevic V., "Potentiostatic Electrochemical Noise for Corrosion Monitoring: General and Localized Corrosion", Paper No. 02335, CORROSION/2002, Denver, Colorado (2002).

_____, De Reus J. A. M., Jovancicevic V., "Direct Assessment of localized corrosion using localized corrosion monitored technique", Paper No. 5341, CORROSION/2005, Houston, Texas (2005).

NESIC S., Postlethwaite J., Olsen S., "An electrochemical model for prediction of CO₂ corrosion"; Corrosion'95; NACE USA, paper 131; (1995).

_____, Postlethwaite J., Olsen S., "An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions"; Corrosion'96; pp. 280–294; NACE (1996).

NEWMAN R. C., in: A. Turnbull Ed., Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London; p. 14; (1987).

NISHIMURA R., Kudo K., "Effect of Thickness and Composition of Films on the Breakdown of Passivity of Iron", Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros., Mainz, DECHEMA, Frankfurt am Main, Vol. 1, p. 6 (1981).

PRIDE S. T., Scully J. R. and Hudson J. L., "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Application", (1996).

QUINTERO C., Aguirre L. O., Martínez F., Hernández C. E., "Pitting Potential for type 316L stainless steel in acid environment containing chloride."

ROTHWELL A.N. and Eden D. A., "Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms", Paper No. 223, CORROSION/1992, Nashville, Tennessee (1992).

REID S., Bell G.E.D. and Edgemon G.L., "The Use of Skewness, Kurtosis and Neural Networks for Determining Corrosion Mechanism from electrochemical Noise Data", Paper No. 176, CORROSION/98, San Diego, California (1998).

RIPPON I.J., Simon, J.J. Kapusta, S. Gingis, M.M Whitham, T. "Improvements on De Waard- Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management" . Paper 235. NACE (2002).

RUZIC, V, "Mechanisms of protective FeCO_3 film remove in single-phase flow-accelerated CO_2 corrosion of mild steel", dissertation, The University of Queensland, 2005.

SATO N., Electrochim. Acta, Vol. 16, p. 1683 (1971).

_____, Kudo K. And Noda T., Electrochim. Acta, Vol. 16, p. 1909 (1971).

SCULLY J.R., Roberge P.R., Reichert D.L. and Dawson J.L. "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Editors: J.R. Kearns, , ASTM STP 1277, (1996).

SILVERMAN D. C., paper No. 299, Corrosion/98, NACE (1998).

STREHBLOW H. H., Werkst. Korros., Vol. 27, p. 792 (1976).

SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston, TX, p. 201; (1986).

TAIT W.S., "Comparison of Potentiodynamic Determined Pitting Rates with Actual Pitting Rates for Mild Steel and admiralty Brass in Oxygen Bearing Water", Paper No. 173, CORROSION/78, Houston, Texas (1978).

VETTER K. J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 69, p. 589, 683 (1965).

_____, and Strehblow H. H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 74, p.1024 (1970).

The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by using the EIS technique Kun-Lin John and Srdjan Nesic. USA 2005

Use and Abuse of EIS in studying the Mechanism of CO₂/H₂S Corrosion of Mild Steel. USA 2006

VERMILYEA D. A., J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 529 (1971).

VIDEM K., Kjeller report KR-140, Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway, (1974).

WEIL K. G., Menzel D., Z. Elektrochem., Vol. 63, p. 669 (1959).

ZAHAVI J., Metzger M., "Breakdown of films and Initiation of Pits on Aluminum During Anodizing," Localized Corrosion, NACE-3, Staehle R., Brown B., Kruger J., Agrawal A., Eds., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 547 (1974).