

**INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS PRESIÓN,
TEMPERATURA Y VELOCIDAD DEL FLUIDO EN EL PROCESO DE
CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO AISI 1020 EN PRESENCIA DE CO₂-
AGUA- NaCl**

DANIEL ANDRÉS MARTÍNEZ CONTRERAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS PRESIÓN,
TEMPERATURA Y VELOCIDAD DEL FLUIDO EN EL PROCESO DE
CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO AISI 1020 EN PRESENCIA DE CO₂ -
AGUA – NaCl**

DANIEL ANDRÉS MARTÍNEZ CONTRERAS

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director:

Ph. D. ING. DIONISIO LAVERDE

Codirector:

Magíster Física. LUÍS FERNEY VESGA LÓPEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

A Dios por guiarme día a día y ser mi motor en buenos y malos momentos.

*A mis **padres**, por darme todo su amor, respaldo, compañía, apoyo moral y económico en todo el recorrido de este largo camino.*

A mis hermanas, por esa fe y apoyo incondicional.

*A mi **familia** por su comprensión.*

*A mis **profesores y maestros** por enseñarme cada día algo nuevo.*

*A mis **amigos**, a los verdaderos, por su colaboración y amistad.*

A todos los que estuvieron ahí cuando los necesite.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos al profesor y director de tesis del Dr. Dionisio Laverde, y codirector M. Sc. Luís Ferney Vesga, por su confianza y constante apoyo durante las diferentes etapas del proyecto. Sin su interés y sus importantes aportes, esta investigación no hubiera sido posible.

Quiero agradecer a la Corporación para la Investigación de la Corrosión y COLCIENCIAS por su apoyo económico, soporte técnico y científico brindado por el personal, la información bibliográfica suministrada y el soporte de sus laboratorios.

A todos los profesores de las Escuelas de Ingeniería Química y Metalúrgica por su apoyo científico y por su amistad.

Y a todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra forma en la culminación de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.....	1
1.1	INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.2	OBJETIVOS.....	2
1.2.1	OBJETIVO GENERAL	2
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	MARCO TEÓRICO	4
2.1	CORROSIÓN POR CO ₂	4
2.1.1	MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO ₂	5
2.1.2	FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO ₂	9
2.1.2.1	Temperatura	9
2.1.2.2	Presión parcial de CO ₂	10
2.1.2.3	Velocidad del Fluido.....	11
2.2	EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	12
2.2.1	CELDA ELECTROQUÍMICAS	12
2.3	TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	13
3	METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
3.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	15
3.2	PRUEBAS PRELIMINARES.....	16
3.3	EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS	17
3.4	DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADO	19
4.1	VELOCIDADES DE CORROSIÓN.....	19
4.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS	20
4.2.1	EFEECTO DE LA TEMPERATURA.....	20
4.2.2	EFEECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUIDO	26
4.2.3	EFEECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE CO ₂	29
4.3	CORRIENTE LÍMITE	30
4.4	MECANISMO DE CORROSIÓN	34
5	CONCLUSIONES	38
6	RECOMENDACIONES	40
7	BIBLIOGRAFÍA	41
	ANEXOS.....	46

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de corrosión por CO ₂ o corrosión dulce ⁷	8
Figura 2.	Efecto de la presión parcial de CO ₂ sobre la velocidad de corrosión. ¹⁴	10
Figura 3.	Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad de flujo.....	12
Figura 4.	Esquema correspondiente al montaje de los equipos empleados en los ensayos electroquímicos.....	13
Figura 5.	Variables experimentales	15
Figura 6.	Diagrama esquemático de la celda electroquímica diseñada para medidas de la velocidad de corrosión.	52
Figura 7.	Diagrama esquemático del Electrodo de Cilindro rotatorio ECR.....	53
Figura 8.	Diagrama esquemático del Autoclave diseñada para medidas de la velocidad de corrosión a alta presión y temperatura	55
Figura 9.	Determinación de Rp en un gráfico E vs I.....	57
Figura 10.	Determinación de pendientes en una curva Tafel.....	59
Figura 11.	Determinación de I _{corr}	60
Figura 12.	Diagrama de Impedancias de Nyquist indicando las diferentes resistencias de la solución, Rs, de polarización, Rp y de transferencia de carga Rt.	61
Figura 13.	Grafica obtenida para la Calibración del Analizador de Impedancias IM6 BAS DE ZAHNER. Acorde a la Norma ASTM G5.....	62
Figura 14.	Efecto de la temperatura sobre la concentración de CO ₂ disuelto en una solución al 1% de cloruro de sodio	63
Figura 15.	Perfil de concentración de oxígeno disuelto contra tiempo para una solución al 1% de cloruro de sodio a 25°, 40° y 60°C	64
Figura 16.	Efecto de la temperatura sobre el pH para una solución acuosa al 1% de cloruro de sodio.....	64

Figura 17. Microestructura del acero al carbono AISI SAE 1020, aumento 200X.....	66
Figura 18. Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en Celda Balón, ECR y Autoclave.	67

LISTA DE GRAFICAS

Grafica 1.	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con CO ₂ , Celda Balón.....	23
Grafica 2.	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con CO ₂ , a diferentes velocidades de rotación.....	23
Grafica 3.	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl, a diferentes presiones de CO ₂ , en Autoclave.....	24
Grafica 4.	Gráfica del logaritmo natural de la velocidad de corrosión contra 1/T, en agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO ₂ , y presión de 0.1358 Mpa, en ECR.....	25
Grafica 5.	Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en el ECR.	27
Grafica 6.	Efecto de la presión parcial de CO ₂ sobre la velocidad de corrosión.	30
Grafica 7.	Corriente catódica limitante y corrientes de difusión de los iones H ⁺ y el ácido carbónico H ₂ CO ₃	31
Grafica 8.	Variación de las corrientes: catódica limitante, corriente de corrosión y corrientes limitantes de difusión del H ⁺ , con la velocidad del flujo de una sola fase.....	34
Grafica 9.	Curvas de LPR, pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En condiciones estáticas.	72
Grafica 10.	Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 100 rpm	73
Grafica 11.	Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 500 rpm	74

Grafica 12. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 1500 rpm	75
Grafica 13. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 3000 rpm	76
Grafica 14. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 6000 rpm	77
Grafica 15. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 50 psi.	78
Grafica 16. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 500 psi.	79
Grafica 17. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 1000 psi.	80
Grafica 18. Curvas de Resistencia a la polarización lineal, tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 25°C	82
Grafica 19. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 40°C	83
Grafica 20. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 60°C.	84
Grafica 21. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO ₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave a 25 °C.	86

Grafica 22. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO ₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave a 40 °C.	87
Grafica 23. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO ₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave 60 °C	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Reacciones y constantes de equilibrio para el CO ₂ según modelo de Anderko ⁸	8
Tabla 2.	Condiciones de prueba para las diferentes geometrías	18
Tabla 3.	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda Balón.....	21
Tabla 4.	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en Autoclave	21
Tabla 5.	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).....	22
Tabla 6.	Corrientes de Difusión, I _D (mA/cm ²), obtenidas por diferentes correlaciones.	33
Tabla 7.	Características de las capas de FeCO ₃ primario y secundario.....	47
Tabla 8.	Principales características de las películas de corrosión ²⁸	48
Tabla 9.	Análisis de la composición química del material de acero de los electrodos de trabajo de la celda electroquímica.....	65
Tabla 10.	Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en Celda Balón, ECR y Autoclave.	67

LISTADO DE ANEXOS

- ANEXO A:** FACTORES ADICIONALES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO₂
- ANEXO B:** EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS
- ANEXO C:** TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN
- ANEXO D:** PRUEBAS PRELIMINARES Y PUESTA A PUNTO DE LOS EQUIPOS.
- ANEXO E:** PROCEDIMIENTO PREVIO DE EXPERIMENTACIÓN
- ANEXO F:** RESULTADOS APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS LPR, PENDIENTES TAFEL Y EIS

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS PRESIÓN, TEMPERATURA Y VELOCIDAD DEL FLUIDO EN EL PROCESO DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO AISI 1020 EN PRESENCIA DE CO₂ -AGUA – NaCl¹

Autor: Daniel Andrés Martínez Contreras²

Palabras Claves: corrosión por CO₂, acero, celda balón, Electrodo cilindro rotatorio, autoclave, velocidad de corrosión, temperatura, presión, velocidad de fluido, técnicas electroquímicas.

DESCRIPCIÓN

La corrosión por CO₂ es un aspecto importante en la industria del petróleo y gas, ya que ocasiona gastos adicionales por reposición de equipos, paradas imprevistas, riesgos a operarios y daños al medio ambiente. El CO₂ al combinarse con el agua forma ácido carbónico (H₂CO₃), el cual corroe a las aleaciones de hierro, por lo cual resulta importante estudiar los factores que afectan este tipo de corrosión.

En este trabajo se realizaron medidas electroquímicas mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal, pendientes Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar la influencia de factores como temperatura, presión parcial de CO₂ y velocidad de fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 utilizando diferentes celdas electroquímicas (celda balón, electrodo de cilindro rotatorio y autoclave estático) en un ambiente con CO₂ y salmuera al 1% W de NaCl.

Los resultados experimentales demostraron que los valores de velocidades de corrosión son directamente proporcionales a cada uno de estos factores, ya que al aumentar uno de ellos se incrementan los valores de velocidad de corrosión en el rango de estudio.

La transferencia de masa y carga juegan un papel importante en el proceso de corrosión de un sistema de fase simple, compuesto por una salmuera saturada con CO₂ en contacto con un acero al carbono, a diferentes condiciones de temperatura y velocidad.

La técnica de corriente límite se usó para determinar los valores de transferencia de masa y carga, los cuales se compararon con aquellos predichos por las correlaciones para sistemas de flujo simple. El mecanismo de corrosión presente fue un control mixto, donde la reacción de corrosión se encuentra parcialmente controlada por la transferencia de masa y carga, lo que llevó a que no todas las correlaciones se ajustaran a los datos experimentales.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Química. Ph.D. Dionisio Laverde Cataño

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF HIDRODYNAMIC VARIABLES PRESSURE, TEMPERATURE AND FLUID VELOCITY IN THE CORROSION PROCESS OF CARBON STEEL AISI 1020 IN PRESENCE OF WATER - CO₂ - NaCl¹

Author: Daniel Andrés Martínez Contreras²

Key words: CO₂ Corrosion, steel, bubble cell, rotating cylinder electrode, autoclave, corrosion rate, temperature, pressure, fluid velocity, electrochemical techniques.

DESCRIPTION

The CO₂ corrosion is an important aspect of the oil and gas industry, because it causes additional costs for equipment replacement, downtime, risks to workers and environment damage. The CO₂ when combined with water forms carbonic acid (H₂CO₃), which corrodes the ferro-alloys, which is important to study the factors that affect this kind of corrosion.

In this thesis were performed electrochemical measurements using the techniques of Linear Polarization Resistance, Tafel Slopes and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to evaluate the influence of factors as temperature, CO₂ partial pressure and fluid velocity in the corrosion rate of the AISI 1020 steel-SAE using different electrochemical cells (bubble cell, rotating cylinder electrode and static autoclave) in an atmosphere with CO₂ and brine 1% W NaCl.

The experimental results showed that the corrosion rates values are directly proportional to each of these factors, since on having increased one of them the corrosion rate increased in the range of study.

The mass and charge transfer play a major role in the corrosion process of a single phase system, composed by a brine saturated with CO₂ in contact with a carbon steel with different conditions of temperature and fluid velocity.

The current limit technique was used to determine the values of mass and charge transfer, which were compared with those predicted by the correlations simpler flow system. The corrosion mechanism was a mixed control, where the corrosion reaction where partially controlled by the mass and charge transfer, which led to that not all the correlations were consistent with experimental data.

¹ Thesis.

² Faculty of Physical Chemical Engineering, Chemical Engineering, Universidad Industrial de Santander. Director Ph.D Dionisio Laverde Cataño.

1 INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Todos los equipos destinados a la perforación de pozos, producción, transporte y refinación de petróleo y gas están expuestos a la corrosión, por lo que este fenómeno representa uno de los principales problemas industriales ya que produce pérdidas económicas y de producción, así como riesgos ambientales y de seguridad industrial.

En general, 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, la cual se origina por la interacción electroquímica de especies corrosivas (CO_2 , H_2S , O_2 , entre otros, disueltas en el medio acuoso) con el acero, ocasionando la oxidación metálica y el proceso de deterioro de los mismos. Debido a esto, desde la década de los 70s se han venido realizando investigaciones encaminadas al entendimiento de este fenómeno, con el objetivo de disminuir las consecuencias que produce, así como desarrollar metodologías más efectivas para su control, monitoreo e inspección.

De las especies corrosivas que interactúan con el acero en estos sistemas, el CO_2 es una de las más agresivas fuentes de corrosión, por lo que su estudio se ha constituido en una de las principales áreas de investigación, para la cual se han analizado sistemas bajo diferentes condiciones a fin de evaluar la severidad de la corrosión y plantear soluciones que contribuyan a un mejor control de la misma. Actualmente se han desarrollado diferentes métodos que permiten obtener datos en tiempo real del sistema que se estudia, con la ventaja además, de poder realizar un mayor número de pruebas con resultados confiables en menor tiempo.

Dentro de estas técnicas se encuentran las electroquímicas, con las que se puede obtener la velocidad de corrosión de un sistema particular.

Con el propósito de entender sobre las características del proceso de corrosión por CO_2 y dar más luces sobre su influencia en la corrosión de tuberías de acero al carbono en medios acuosos con CO_2 , se evalúa la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 mediante técnicas electroquímicas, el cual tiene una composición y microestructura similar a los aceros al carbono utilizados en los procesos de producción y transporte de hidrocarburos, expuesto a una solución acuosa de NaCl al 1% en peso con saturación de CO_2 , seleccionando una serie de celdas electroquímicas (Electrodo de cilindro rotatorio ECR, Autoclave de Alta presión y temperatura y Celda Balón), que permitirán simular los parámetros operacionales temperatura, velocidad del fluido y presión parcial de CO_2 , involucrados en el proceso de transporte de fluidos en los campos de petróleo.

1.2 OBJETIVOS.

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar las relaciones Hidrodinámicas de Presión, Temperatura y Velocidad del fluido, en el proceso de corrosión del sistema CO_2 -agua-Cloruro de Sodio/Acero al carbono AISI 1020.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la influencia de la presión, la temperatura y la velocidad del fluido sobre las diversas etapas presentes en el proceso de corrosión del acero al carbono AISI 1020 en presencia de agua- CO_2 -Cloruro de sodio, por medio de la experimentación electroquímica en el laboratorio.

- Validar las teorías descritas en la literatura para el proceso de corrosión del sistema CO₂-agua-Cloruro de Sodio/Acero al carbono AISI 1020 mediante las observaciones experimentales obtenidas por técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna en laboratorio.
- Identificar las relaciones existentes entre las etapas controlantes, reacciones anódicas y catódicas y los mecanismos de corrosión del acero al carbono AISI 1020 en presencia de Agua-CO₂-Cloruro de sodio.

2 MARCO TEÓRICO

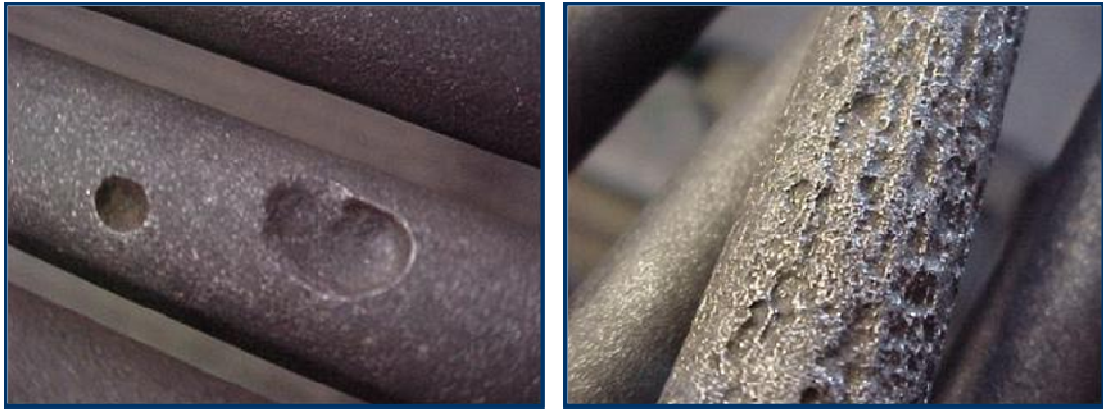
En este capítulo se define el fenómeno de corrosión por CO₂, detallando los diferentes modelos que se han desarrollado para explicarlo, las variables que lo afectan y las formas de corrosión que puede originar. También se presenta una breve descripción de las técnicas electroquímicas utilizadas durante el desarrollo del proyecto.

2.1 CORROSIÓN POR CO₂

El fenómeno de la corrosión por CO₂ es una experiencia frecuente en la producción de hidrocarburos en el mundo. Es una de las formas más agresivas de la corrosión causante de grandes daños en la infraestructura metálica de la industria petrolera. Algunos autores como M. B. Kermani¹, la clasifican como la más importante y la de mayor impacto entre los diferentes tipos que se presentan en los pozos de producción de petróleo. Este tipo de fenómenos se presenta fundamentalmente en los yacimientos petrolíferos y que tienen el CO₂ asociado al petróleo y al gas.

El CO₂ es corrosivo cuando reacciona químicamente con una fase acuosa, presente en la mayoría de veces en la producción del petróleo, formando el ácido carbónico. Se ha demostrado que la presencia de este ácido es más peligrosa que la de cualquier otro ácido fuerte a un pH similar. La forma más general de la corrosión por CO₂ en materiales de acero al carbono es la corrosión localizada. Esta corrosión puede presentarse en forma de picaduras o una muy típica conocida como ataque mesa. En algunos casos y generalmente en los conductos de petróleo se presenta corrosión por CO₂ en forma de canales paralelos que se extienden en la dirección del flujo y se le conoce como corrosión localizada inducida por el flujo, como se puede observar en la fotografía 1.

La corrosión por CO₂ está siendo mitigada con la aplicación de algunos métodos como el de los inhibidores de corrosión, los recubrimientos internos plásticos, la adición de elementos aleantes en los materiales y en algunos casos el uso de materiales con tratamientos térmicos para obtener estructuras finas de ferrita-perlita.



Fotografía 1. Corrosión localizada en ambientes acuosos con CO₂. (Izquierda. Formación de picadura, Derecha. Ataque mesa)²

2.1.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO₂

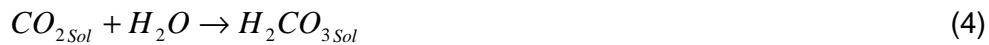
Los mecanismos de la corrosión por CO₂ han sido sustentados en las reacciones catódicas de reducción que ocurren en la interfase superficie metálica – medio corrosivo, y se presentan por los iones existentes en la solución acuosa, que se forman cuando el CO₂ se disuelve en el agua. Se han realizado estudios de los mecanismos de la reacción catódica y se han propuesto algunas etapas controlantes del proceso. Por ejemplo De Waard y Milliams³ consideraron como la etapa controlante del proceso, la reducción del ácido carbónico con la subsiguiente regeneración del ácido a partir del bicarbonato y los protones y sugirieron un mecanismo que se manifiesta así:



Sin embargo, los resultados de las pruebas indicaron que la reducción de los iones HCO₃⁻ fue significativa.

Algunos trabajos publicados sugieren que la velocidad de corrosión del acero a temperatura ambiente en soluciones de CO₂, sin oxígeno, es controlada por la

cinética de la evolución del hidrógeno. Por ejemplo, G. Schmitt y B. Rothman⁴ y otros autores sugieren que la evolución del hidrógeno de las soluciones con CO₂ puede ocurrir por dos diferentes mecanismos fundamentales: Primero, se puede presentar una reducción directa del ácido carbónico, después de una hidratación heterogénea del CO₂ en la superficie del metal, generando el hidrógeno gaseoso que saldrá de la solución;



En segundo lugar, se puede presentar una reducción de los protones de H⁺ transportados desde el seno de la solución y de la disociación del ácido carbónico transportado también por el movimiento del fluido a la superficie del metal, obteniéndose el hidrógeno gaseoso que saldrá de la solución.



in: elementos muy cercanos al limite de fase.

En estas reacciones el ácido carbónico adsorbido se reduce directamente (ecuación 10) o se puede disociar para formar hidrógeno que viaja cerca de la superficie metálica (ecuación 11).

La reacción anódica más significativa en la corrosión por CO₂ es la oxidación del hierro a ión ferroso (Fe⁺²) dada en la ecuación (12).



Las reacciones de corrosión por CO₂ proporcionan un ambiente químico que permite la formación del carbonato de hierro (FeCO₃). Este puede originarse cuando los iones ferrosos reaccionan directamente con iones carbonato como se muestra en la ecuación (13). Sin embargo, también puede formarse por el proceso que se describe en las ecuaciones (14.a y 14.b), en el que los iones ferrosos reaccionan con los iones bicarbonato produciendo bicarbonato de hierro, el cual posteriormente se disocia en carbonato de hierro, dióxido de carbono y agua.



En 1995, Nestic⁵ continuó un estudio con CO₂ y H₂O, estableciendo un mecanismo muy similar al formulado por De Waard y Williams³, pero al que le adicionó la reducción del ión carbónico así como la del ión hidrógeno. Según lo expuesto por este investigador, la reducción del ión hidrógeno se produce en la superficie del metal, siendo ésta, la reacción predominante a pH menores de 6.

Dayalan⁶ en ese mismo año resume en 4 pasos los fenómenos más importantes en la acción del CO₂ sobre la superficie del acero:

- Disolución del CO₂ en agua para formar especies reactivas.
- Las especies reactivas se transportan hacia la superficie del metal.
- Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en la superficie metálica.
- Los productos de corrosión van hacia el seno de la solución.

De todo lo anterior, se puede concluir que hay cinco especies presentes en soluciones acuosas que contienen CO₂: CO₂ disuelto, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁻² y H⁺, los cuales participan en las reacciones de reducción catódicas. Las contribuciones a la

corrosión por las reacciones catódicas individuales de H_2CO_3 , HCO_3^- , y H^+ , son importantes ya que estas especies tienen diferentes cinéticas de transferencia de masa y de reacción, contribuyendo en forma diferente a la corrosión. En la figura 1 se presenta un esquema del mecanismo de corrosión por CO_2 .

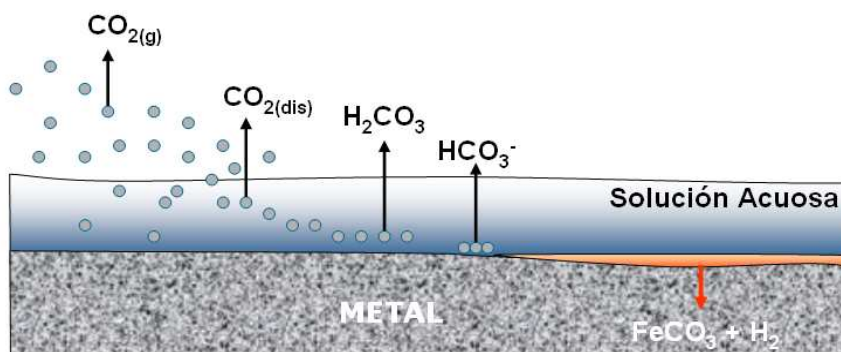


Figura 1. Esquema de corrosión por CO_2 o corrosión dulce⁷

Según el modelo de Anderko⁸, el equilibrio en el seno de la solución está determinado por las velocidades de 8 reacciones químicas homogéneas, constituyendo 4 equilibrios. Las reacciones y constantes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Reacciones y constantes de equilibrio para el CO_2 según modelo de Anderko⁸.

REACCIÓN	EQUILIBRIO
Hidratación del dióxido de carbono, disuelto produce ácido carbónico. $CO_2 + H_2O \xrightarrow{K_1} H_2CO_3$ $H_2CO_3 \xrightarrow{K_{-1}} CO_2 + H_2O$	$K_{CO_2} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$ $K_1 = 4.3E-02^*$ $K_{-1} = 1.5E01$
Disociación y recombinación de ácido carbónico. $H_2CO_3 \xrightarrow{K_2} HCO_3^- + H^+$ $HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{K_{-2}} H_2CO_3$	$K_{H_2CO_3} = \frac{K_2}{K_{-2}} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = 7.2E06$ $K_{-2} = 4.7E10$
Reacción entre los iones bicarbonato e hidróxido. $HCO_3^- + OH^- \xrightarrow{K_3} CO_3^{2-} + H_2O$ $CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{K_{-3}} HCO_3^- + OH^-$	$K_{HCO_3^-} = \frac{K_3}{K_{-3}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][OH^-]}$ $K_3 = 9.1E09$ $K_{-3} = 2E06$
Auto difusión del agua. $H_2O \xrightarrow{K_4} H^+ + OH^-$ $H^+ + OH^- \xrightarrow{K_{-4}} H_2O$	$K_{H_2O} = \frac{K_4}{K_{-4}} = [H^+][OH^-]$ $K_4 = 2.5E-05$ $K_{-4} = 1.4E11$

2.1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO₂

La corrosión por CO₂ es afectada por un número de factores que incluyen entre otros los ambientales, los metalúrgicos y los hidrodinámicos. Estos factores y parámetros se deben tener en cuenta en los análisis de la corrosión por CO₂, en el diseño de los modelos que predicen la corrosión y en la selección de los métodos de control de la corrosión. A continuación se presenta una breve descripción de los factores considerados en el presente estudio. En el Anexo A se puede hacer una revisión de factores adicionales que afectan la velocidad de corrosión por CO₂.

2.1.2.1 Temperatura

La temperatura juega un papel importante en todos los procesos cinéticos; en la corrosión por CO₂ de los aceros al carbono, afecta la solubilidad del dióxido de carbono y la formación de los productos de corrosión. En general, su aumento incrementa la velocidad de corrosión ya que acelera las reacciones químicas y electroquímicas del proceso; sin embargo, aumenta la velocidad de precipitación y facilita la formación de capas con lo que se podría disminuir la velocidad de corrosión. Según Burke⁹, a temperaturas menores de 60 °C, se forma una capa de corrosión no permeable, y a temperaturas mayores de 60°C, ésta se hace permeable.

Los autores De Waard y Williams³ relacionaron la velocidad de corrosión con la temperatura de acuerdo a la relación de Arrhenius, aplicada a una solución con un pH de 4 y un rango de temperatura entre 0 y 80°C.

$$\text{Log } I_c = 7.58 - (10700 / 2.3RT) \quad (15)$$

Donde

I_c = velocidad de corrosión [mm/y]

R = Constante universal de los gases [cal / mol °K]

T = Temperatura absoluta [°K]

Según investigaciones realizadas por los diferentes autores, se pueden relacionar los tipos de corrosión con la temperatura como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Tipo de corrosión presente en sistemas con CO₂ según la temperatura¹⁰

TEMPERATURA	CORROSIÓN
T < 60°C	Corrosión General
60°C < T < 100°C	Corrosión tipo mesa
T > 150°C	Resistente a la Corrosión

2.1.2.2 Presión parcial de CO₂

En términos generales se puede decir que la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la presión parcial de CO₂ hasta cierta concentración, a partir de la cual se hace constante. Cuando se incrementa la presión de CO₂ también aumenta la velocidad de corrosión, debido a que el pH se disminuye facilitando la reducción del ión carbónico; sin embargo, hay autores como Anderko⁸ que indican que un incremento en la presión parcial del CO₂, produce un incremento en la actividad del ión carbónico que favorece la formación de capas protectoras de siderita (FeCO₃), disminuyendo la velocidad de corrosión.

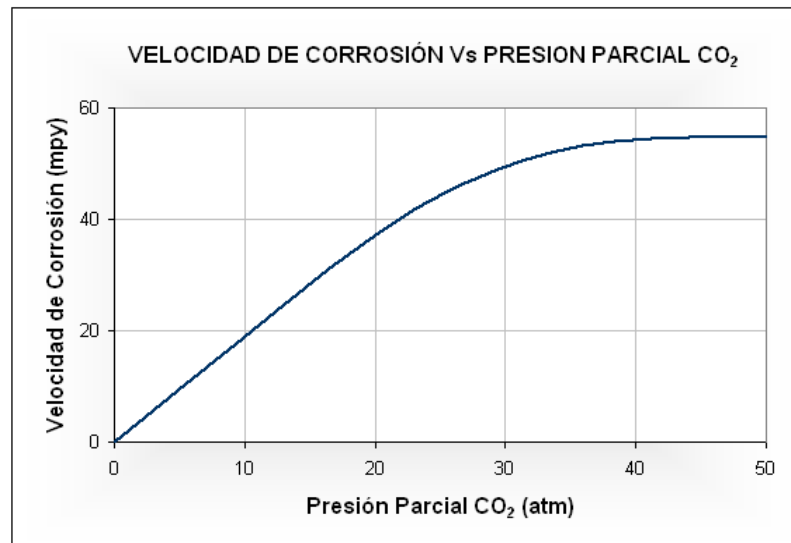


Figura 2. Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión.¹⁴

La presión parcial del CO₂ depende de la solubilidad del gas en el medio, además de la temperatura y de la composición del agua. De este modo, la solubilidad se incrementa con el aumento de la presión y disminución de la temperatura, a la vez que disminuye el valor de pH; recíprocamente, el incremento en la temperatura disminuye la solubilidad y aumenta el pH. El efecto de la presión parcial del CO₂ sobre la velocidad de corrosión se muestra en la figura 2.

2.1.2.3 Velocidad del Fluido

La velocidad del fluido es un parámetro crítico que influye en el aumento o el control de la corrosión. De la velocidad del fluido puede depender que una película protectora persista o se genere una erosión corrosión del metal.

Generalmente, cuando la velocidad del fluido está por debajo de 1 m/s la velocidad de corrosión aumenta con la velocidad del fluido en medios con CO₂, por un mecanismo de transporte de masa¹¹. A medida que la velocidad del fluido aumenta, el comportamiento de la corrosión puede cambiar. A una velocidad del fluido por encima de 1 m/s, el incremento de la corrosión no es tan acelerado y el mecanismo puede cambiar a un control por transferencia de carga, cuando la velocidad de la reacción electroquímica controla la corrosión. Si la velocidad del fluido es bastante alta, por encima de 5 m/s, se puede presentar un fenómeno de erosión corrosión que consiste en la remoción de las películas protectoras de carbonato de hierro y de los inhibidores de corrosión cuando ellos están presentes¹². Una morfología conocida en el caso de la corrosión por CO₂ en aceros al carbono, a altas velocidades del fluido, es la corrosión tipo mesa, que ocurre cuando existen películas de carbonatos que son removidas por la alta turbulencia del flujo.

Una forma de representar la dependencia de la corrosión con la velocidad es mediante una expresión formulada por U. Lotz y Heitz¹³,

$$C = V^n \quad (16)$$

Donde:

C es la velocidad de corrosión,

V la velocidad del fluido o disco rotatorio y

n es un exponente que se especifica de acuerdo al mecanismo que gobierna la corrosión, transferencia de masa, control por reacción o erosión corrosión.

Los autores U. Lotz y Heitz¹³ en su publicación presentan algunos ejemplos con algunos metales expuestos a diferentes medios y condiciones.

La figura 3 muestra el control de la velocidad de corrosión en función de la velocidad del fluido.¹⁴

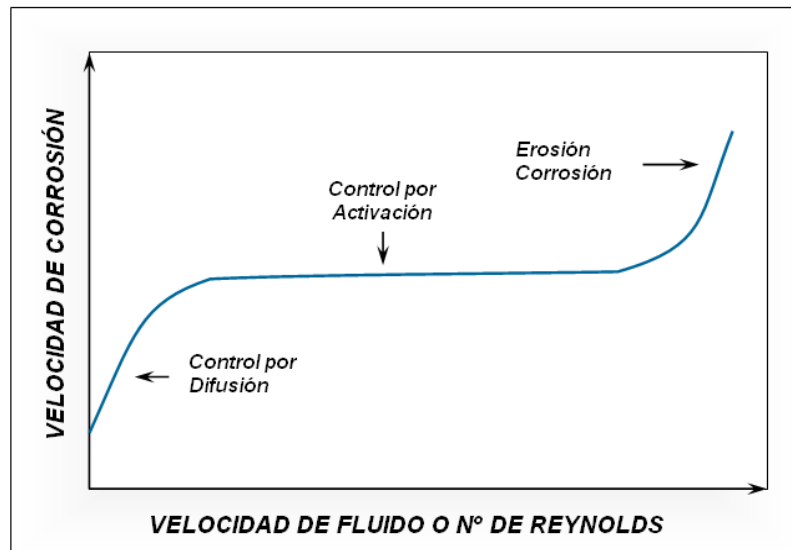


Figura 3. Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad de flujo.

2.2 EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

2.2.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Para evaluar el efecto de las variables hidrodinámicas: temperatura, velocidad del fluido y presión parcial de CO_2 , se emplearon tres configuraciones de celdas

electroquímicas, Celda Balón, Electrodo de Cilindro Rotatorio ECR y Autoclave de alta presión y temperatura.

Cada una de las celdas se enlazó con el equipo electroquímico Potenciostato IM6 BAS ZAHNER computarizado como se observa en la figura 4. Dentro de la celda se localizaron los electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contraelectrodo) que permitieron registrar las variables electroquímicas requeridas para el cálculo de las velocidades de corrosión del sistema CO₂-agua-Cloruro de Sodio/Acero al carbono AISI 1020. En el Anexo B se puede apreciar la descripción de cada una de las celdas electroquímicas empleadas junto con el esquema respectivo.

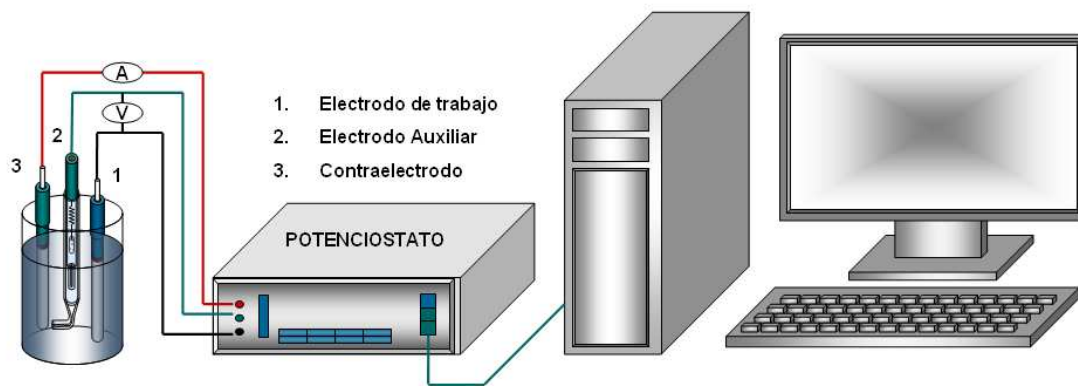


Figura 4. Esquema correspondiente al montaje de los equipos empleados en los ensayos electroquímicos

2.3 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La mayoría de los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica, la cual se presenta a través de la formación y desplazamiento de partículas con carga eléctrica (iones metálicos). Esta propiedad permite estimar el estado y la velocidad de la corrosión, midiendo magnitudes eléctricas relacionadas con este fenómeno, usualmente la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), directamente proporcional a la velocidad de corrosión. Siendo este el fundamento de los métodos electroquímicos cuantitativos y cualitativos de estudio y control de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas son ampliamente usadas para estudiar la corrosión debido a que está ocurre en ambientes acuosos y procede por un mecanismo electroquímico. Las dos cantidades que se usan para caracterizar una reacción electroquímica son la corriente y el potencial.

En el procedimiento experimental de las técnicas electroquímicas se utiliza la celda de tres electrodos, conformada por el electrodo de prueba o espécimen, el electrodo de referencia, y el electrodo auxiliar o inerte que generalmente es de platino o de grafito puro, y un sistema de control en la variación del potencial o de la corriente (potenciostato / galvanostato) ¹⁵.

Para la valoración de los procesos de corrosión electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Es importante mencionar que todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo con el flujo de corriente.

Para el caso de la presente investigación, se seleccionaron las técnicas de corriente directa, Resistencia a la Polarización Lineal LPR y pendientes Tafel, al igual que la técnica en corriente alterna Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS para la realización de las medidas de velocidad de corrosión. En el Anexo C se da clara explicación de cada una de las técnicas electroquímicas empleadas en el desarrollo experimental.

3 METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se explica la metodología empleada para la realización de los experimentos electroquímicos, los cuales se llevaron a cabo en las instalaciones de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (C.I.C.)

3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

La metodología que se empleó en esta investigación estuvo encaminada a realizar una determinación de la velocidad de corrosión en electrodos de acero AISI SAE 1020 en el sistema CO₂-agua-Cloruro de Sodio, cuyos resultados servirán para tener un mejor conocimiento de los problemas generados en el campo por la corrosión en medios que involucren estos agentes.

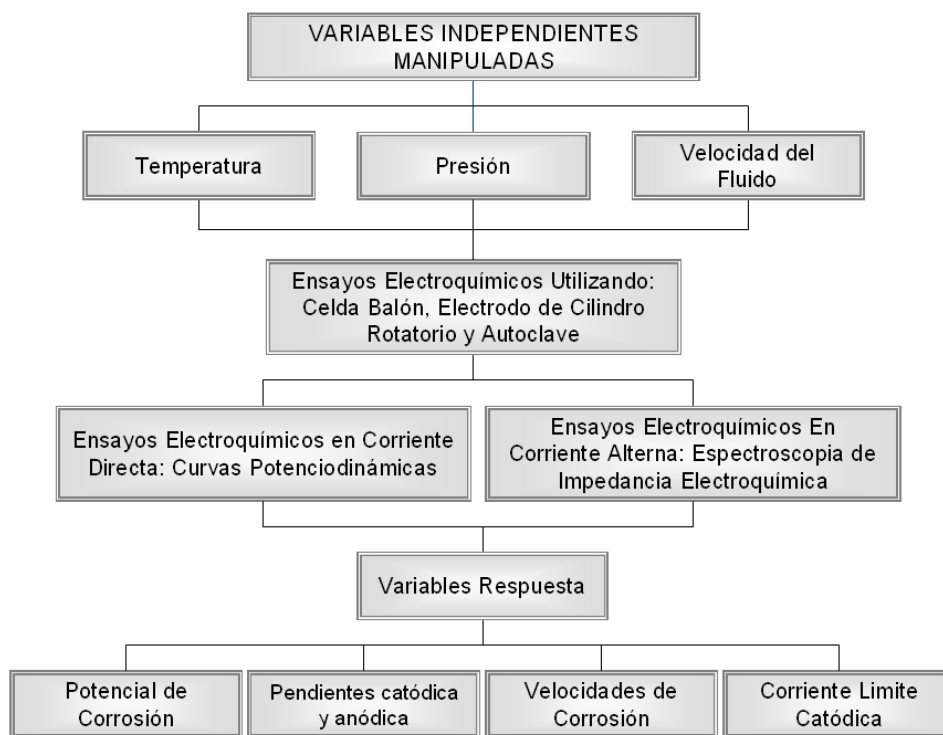


Figura 5. Variables experimentales

Esta sección contiene las especificaciones de los materiales empleados, dimensiones de las muestras a ensayar, los equipos de laboratorio y las técnicas utilizadas.

En la figura 5 se presenta la metodología seguida en el laboratorio para llevar a cabo la experimentación con las tres geometrías seleccionadas (Celda Balón, ECR y Autoclave).

La concentración de CO₂ que se trabajó en condiciones de saturación, por ser función de la temperatura varió de acuerdo a la condición experimental. Para conocer la concentración de saturación se realizaron pruebas preliminares a cada una de las temperaturas evaluadas, monitoreando además la variación del pH.

3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Antes de efectuar el proceso de experimentación se realizó una verificación y calibración del Potenciostato IM6 BAS ZAHNER, de acuerdo a la metodología indicada en la norma ASTM G5¹⁶.

Con el fin de evaluar la influencia de variables físicas en el electrolito a estudiar, se evaluó el efecto de la temperatura en la concentración de CO₂ disuelto y en el pH de la solución. Adicional se efectuó la caracterización del material metálico, un acero AISI SAE 1020, la cual consistió en la determinación experimental de la composición química y análisis metalográfico, acorde a la metodología de la norma los cuales fueron realizados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo.

Caracterizado el material de trabajo se procedió a efectuar la elaboración de los electrodos de trabajo, acorde a las especificaciones de cada una de las geometrías seleccionadas, finalmente los electrodos pasaron por un proceso de preparación de superficie acorde a lo indicando en la norma ASTM G1-03¹⁷.

En el anexo D se encuentra registradas las actividades descritas anteriormente, al igual que los resultados y análisis correspondientes.

3.3 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

A continuación se detallan los materiales y reactivos utilizados para la ejecución de los ensayos:

- Probetas cilíndricas de acero al carbono AISI–SAE 1020
- Gas Dióxido de Carbono (CO₂)
- Gas Nitrógeno (N₂) 4.6 FID
- Cloruro de Sodio (NaCl) grado analítico MERCK
- Agua destilada
- Etanol
- Electrodo de referencia de Acero Inoxidable 316L
- Celda Balón
- Electrodo de Cilindro Rotatorio ECR con controlador de velocidad EG&G Princeton Applied Research Modelo 636
- Autoclave Estático modelo C.I.C.-A01-01-4000 con controlador Digital LOVE Control
- Estación de trabajo electroquímica IM6 de BAS ZHANER
- pH-metro ORION modelo 290A
- Multímetro digital Hewlett Packard modelo 973A
- Baño termostataado con recirculación VWR SCIENTIFIC PRODUCTS
- Kit de analisis de CO₂ Disuelto CHEMetrics, Titrets for titrimetric for analysis Dioxide Carbon.
- Lijas para limpieza de cupones
- Teflón

3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El material de ensayo usado para los experimentos de corrosión fue acero al carbono AISI 1020. Las superficies expuestas de todas las muestras de ensayo se pulieron con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, (lijas 240, 320, 400 y 600), se desengrasaron con etanol y acetona, enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire caliente seco, de acuerdo con la norma ASTM G1-03¹⁷ inmediatamente antes de cada prueba.

La solución de ensayo para todos los experimentos fue una solución acuosa al 1% de NaCl saturada con CO₂. El rango de temperatura de estudio fue entre 25 y 60°C para cada una de las celdas empleadas, evaluando una condición intermedia a 40°C. Con estas temperaturas se quiso reflejar algunas condiciones operacionales de planta. Las velocidades de flujo en el electrodo de cilindro rotatorio comprendieron 5 niveles, 100 rpm 500 rpm 1500 rpm 3000 rpm y 6000 rpm. El rango de presiones considerado para los ensayos en el autoclave fue de 50 psi a 1000 psi con una presión intermedia de 500 psi.

La concentración de CO₂ disuelto fue monitoreada mediante la técnica colorimétrica de análisis de CO₂ Disuelto CHEMetrics, y el pH se monitoreo mediante un medidor portátil ORION modelo 290A. Los valores de concentración obtenidos y las condiciones de prueba se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de prueba para las diferentes geometrías

Parámetro	Celda Balón	Cilindro Rotatorio	Autoclave
Solución de Ensayo	1% NaCl	1% NaCl	1% NaCl
Temperatura	25 – 40 – 60°C	25 – 40 – 60°C	25 – 40 – 60°C
CO ₂ Disuelto	600 – 700 ppm	600 – 700 ppm	> 1000 ppm
pH	3.8 – 4.2	3.8 – 4.2	3.5 – 4.2
Velocidad	0 m/s	500 – 1500 – 3000 rpm	0 m/s

Las actividades previas de la preparación de los equipos, la celda electroquímica y las experimentales se describen en el Anexo E:

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADO

Por medio de las técnicas de resistencia a la polarización lineal LPR, pendientes Tafel y Espectroscopia de Impedancia electroquímica EIS se determinó la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISIS 1020 en contacto con una solución acuosa de NaCl al 1% en peso, y se analizó el efecto que tuvieron, la temperatura, la velocidad del fluido y la presión parcial de CO₂ en ella. A continuación se muestran los resultados obtenidos y se hace un análisis por separado de cada una de las variables estudiadas. Posteriormente se presentan los valores de corriente límite electroquímica obtenidos, éstos últimos resultados son empleados junto con los datos de velocidad de corrosión en el análisis de los mecanismos de corrosión por CO₂.

4.1 VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Como se mencionó en el capítulo 3, para el cálculo de la velocidad de corrosión se tienen en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal, pendientes anódica y catódica de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica. En el Anexo F se puede apreciar las curvas obtenidas para cada uno de los sistemas evaluados, al igual que el efecto de cada una de las variables consideradas en el desarrollo de esta tesis.

En las tablas 3 a 5 se indican las velocidades de corrosión en mpy, que se obtuvieron a las diferentes condiciones de prueba. Los valores calculados para las densidades de corriente de corrosión están basados en las ecuaciones (17) y (32). Para calcular las velocidades de corrosión en mpy, se utilizó la ecuación de Faraday.

$$V_{corr} = \frac{0.129a * i_{corr}}{n * \rho} \quad (17)$$

Donde

V_{corr} es la velocidad de corrosión en *mpy*,

i_{CORR} la densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$,

a es el peso atómico del hierro en (g),

n es el número de equivalentes gramo del Hierro y

ρ es la densidad del Hierro en (g/cm^3) .

De los resultados obtenidos por medio de las dos técnicas, los valores de velocidades de corrosión son mayores para espectroscopia de impedancia, ya que con esta técnica se obtuvieron valores de R_p menores en comparación a los de resistencia a la polarización lineal.

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados descritos en el Anexo F, se expone el siguiente análisis de resultados en el que se comparan las diferentes velocidades de corrosión obtenidas y sus posibles causas, así como la influencia de las variables estudiadas en el rango de temperatura de 25 a 60 °C.

4.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura afecta la cinética de corrosión, la concentración de CO_2 disuelto y la difusión de las especies hacia la superficie metálica en una solución acuosa. Al aumentar la temperatura disminuye la resistencia a la polarización aumentando la densidad de corriente de corrosión y por tanto la velocidad de deterioro del acero, tal como se indica en las Tabla 3 a 5.

Lo anterior puede deberse a que con un incremento de temperatura es más probable que ocurran las reacciones catódicas que controlan el proceso de

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda Balón.

CONDICIONES DE OPERACIÓN				RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN Rp (Ohmios)		CORRIENTE DE CORROSIÓN I _{CORR} (mA/cm ²)		VELOCIDAD DE CORROSIÓN V _{CORR} (mpy)	
T (°C)	β _c (mV/dec)	Ba (mV/dec)	β(mV)	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS
25	123.35	54.12	16.333	189.236	182.125	0.0155	0.0195	7.098	7.33
40	111.54	54.49	15.895	37.815	35.869	0.0971	0.1081	34.112	35.256
60	127.90	56.76	17.070	27.326	24.236	0.1112	0.1426	48.767	52.531

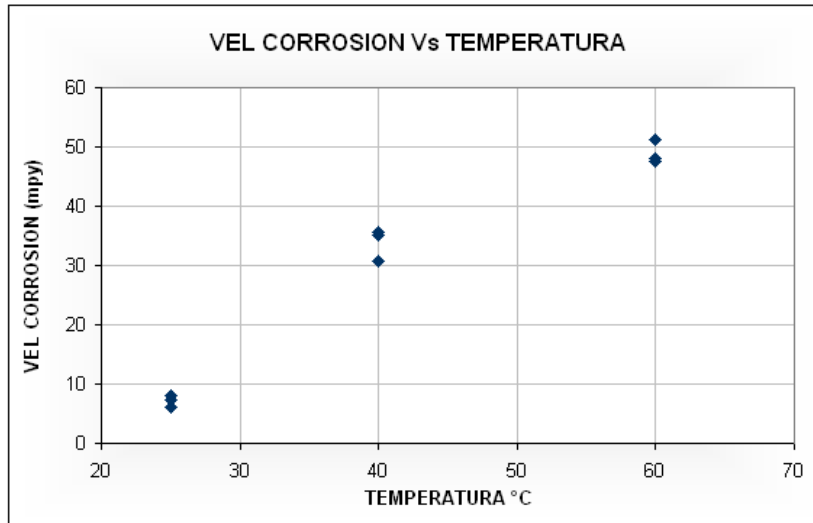
Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en Autoclave

CONDICIONES DE OPERACIÓN					RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN Rp (Ohmios)		CORRIENTE DE CORROSIÓN I _{CORR} (mA/cm ²)		VELOCIDAD DE CORROSIÓN V _{CORR} (mpy)	
T (°C)	P _{CO2} (psi)	β _c (mV/dec)	Ba (mV/dec)	β(mV)	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS
25	50	126.4	37.28	12.500	43.256	41.121	0.0214	0.0285	13.273	15.236
	500	129.0	39.85	13.219	32.178	30.025	0.0245	0.0278	15.481	17.2563
	1000	110.9	46.80	14.290	17.349	15.236	0.1345	0.1501	56.435	61.236
40	50	124.6	40.78	13.341	14.256	11.235	0.1041	0.1231	42.270	48.562
	500	156.4	42.5	14.510	10.235	9.256	0.1802	0.1971	88.219	91.263
	1000	139.2	47.8	15.451	7.568	7.123	0.3568	0.3762	144.477	151.201
60	50	142.5	51.61	16.451	7.256	6.925	0.3012	0.3198	123.68	132.56
	500	138.1	37.80	12.886	6.321	6.101	0.4822	0.4951	206.502	212.231
	1000	124.8	46.6	14.733	5.021	4.985	0.6021	0.6251	256.231	265.214

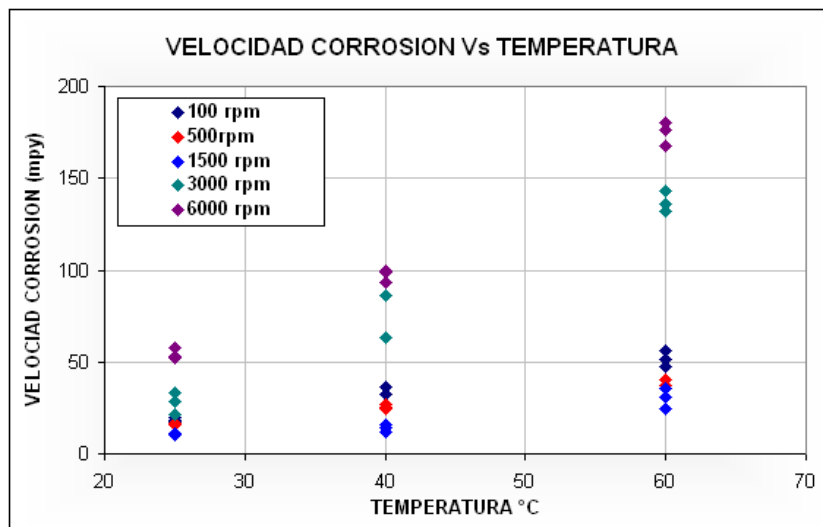
Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

CONDICIONES DE OPERACIÓN					RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN R _p (Ohmios)		CORRIENTE DE CORROSIÓN I _{CORR} (mA/cm ²)		VELOCIDAD DE CORROSIÓN V _{CORR} (mpy)	
T (°C)	ω (rpm)	β _c (mV/dec)	B _a (mV/dec)	β(mV)	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS	TÉCNICA DE LPR	TÉCNICA DE EIS
25	100	146.79	43.98	14.694	158.326	142.236	0.0170	0.0185	10.899	11.253
	500	141.11	47.60	15.455	112.589	101.265	0.0256	0.0278	16.072	18.237
	1500	122.15	52.96	16.041	91.896	85.236	0.0289	0.0301	18.333	20.125
	3000	125.30	54.49	16.489	59.348	52.365	0.0711	0.0981	27.913	32.156
	6000	136.45	56.76	17.405	40.125	42.236	0.1245	0.1191	54.352	51.235
40	100	153.04	47.83	15.823	114.235	112.364	0.0215	0.0231	13.915	15.011
	500	138.8	42.20	14.051	78.956	75.369	0.0652	0.0671	25.628	26.897
	1500	124.3	52.96	16.125	62.857	59.365	0.0936	0.0962	33.829	36.256
	3000	122.7	53.28	16.130	28.478	25.369	0.1789	0.1825	82.819	88.256
	6000	166.7	54.20	17.760	22.897	20.125	0.2090	0.2140	97.268	100.256
60	100	135.6	45.45	14.780	68.326	62.587	0.0854	0.0918	28.961	31.253
	500	145.3	52.99	16.860	54.289	51.269	0.0965	0.0995	38.833	41.256
	1500	124.1	50.51	15.587	46.895	41.253	0.1112	0.1251	51.670	56.012
	3000	139.3	46.76	15.201	18.145	16.257	0.3294	0.3321	137.091	142.123
	6000	132.5	42.96	14.086	12.123	11.235	0.3721	0.3744	174.704	178.025

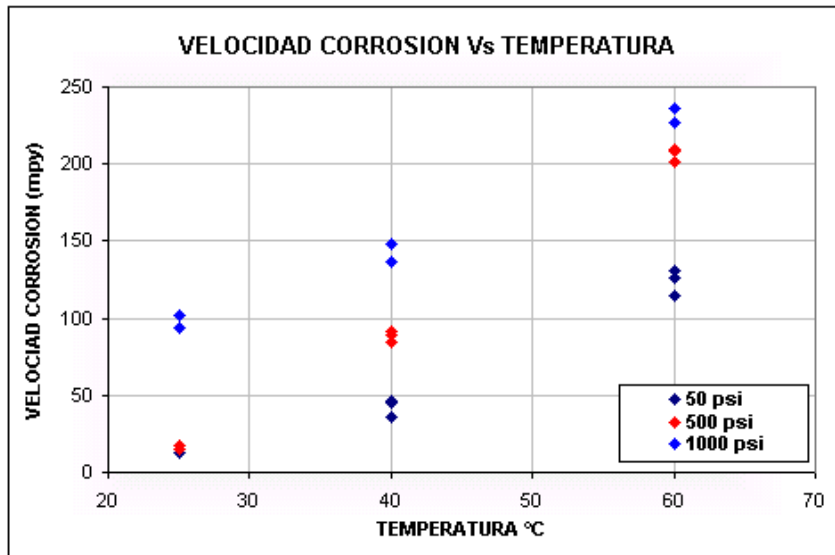
corrosión en estos sistemas, permitiendo una mayor disponibilidad de iones hidrógeno que participan en la reacción de reducción del ión HCO_3^- ; por lo que se considera que el comportamiento del sistema estudiado es muy similar a lo expuesto en la literatura^{9,18}. Sin embargo, el aumento no es en las mismas proporciones debido a la presencia de capas de óxido, cuya estabilidad depende de la temperatura, lo cual dificulta la difusión del CO_2 a la superficie metálica



Grafica 1. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con CO_2 , Celda Balón.



Grafica 2. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con CO_2 , a diferentes velocidades de rotación.



Gráfica 3. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl, a diferentes presiones de CO₂, en Autoclave.

En las Gráficas 1, 2 y 3 se presentan el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema de estudio en cada una de las geometrías utilizadas.

En la bibliografía se han encontrado algunos trabajos sobre el análisis del efecto de la temperatura en la velocidad de la corrosión “en sistemas con velocidad de fluido”, como los publicados por L. Gray¹⁹ y De Waard y Milliams³ quienes propusieron un comportamiento de Arrhenius para este análisis. La ecuación conocida de Arrhenius es la siguiente,

$$k = Ae^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (18)$$

Al aplicar la forma logarítmica a la ecuación (18), esta quedará como:

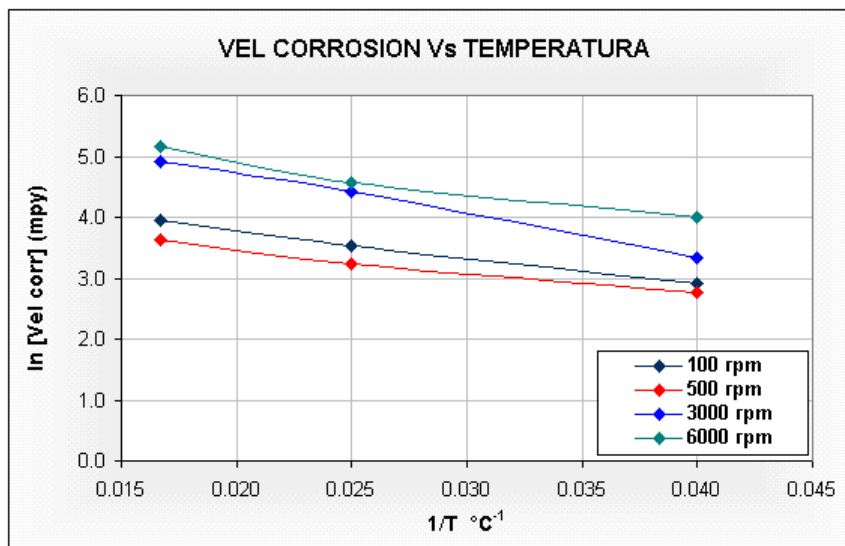
$$\ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (19)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ($y = -mx + b$), con la pendiente negativa. El término cinético k representará la velocidad de la corrosión V_c y la ecuación se puede ahora presentar en la forma:

$$\ln V_c = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + const \quad (20)$$

Al graficar $\ln V_c$ contra $1/T$ como se presenta en la grafica 4, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación, $-E_a/R$.

L. Gray³⁶ obtuvo un valor de la energía de activación de 35,5 KJ/mol, De Waard y Milliams³ de 44,3 KJ/mol y para esta tesis, considerando solamente las dos temperaturas de 313K y 333K se obtuvo un valor aproximado de la energía de activación de 38 KJ/mol. En todo caso, el valor calculado de la energía de activación corresponde al proceso global, pues en este caso se estaría incluyendo un proceso controlado por la transferencia de carga y un proceso controlado por difusión de las especies corrosivas.



Grafica 4. Gráfica del logaritmo natural de la velocidad de corrosión contra $1/T$, en agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO_2 , y presión de 0.1358 Mpa, en ECR.

Como lo propuso E. Eriksrud²⁰ para el caso del CO₂, este comportamiento de la velocidad de corrosión con la temperatura implica un cambio en el mecanismo de la corrosión por CO₂ a la temperatura de 333 °K. El mecanismo de transferencia de carga que se observó a 313 °K a una velocidad del fluido por encima de 0,55 m/s se aceleró con la temperatura y ahora cambió a un control por difusión de las especies corrosivas como el H⁺ y el ácido carbónico H₂CO₃.

En cuanto a la tendencia al comportamiento inductivo a las condiciones indicadas en las Gráficas 9 a 17 Anexo F, se considera que al aumentar la temperatura y presión se podrían estar formando delgadas capas de productos de corrosión no protectoras sobre el electrodo de trabajo, que de algún modo tienden a disminuir el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.

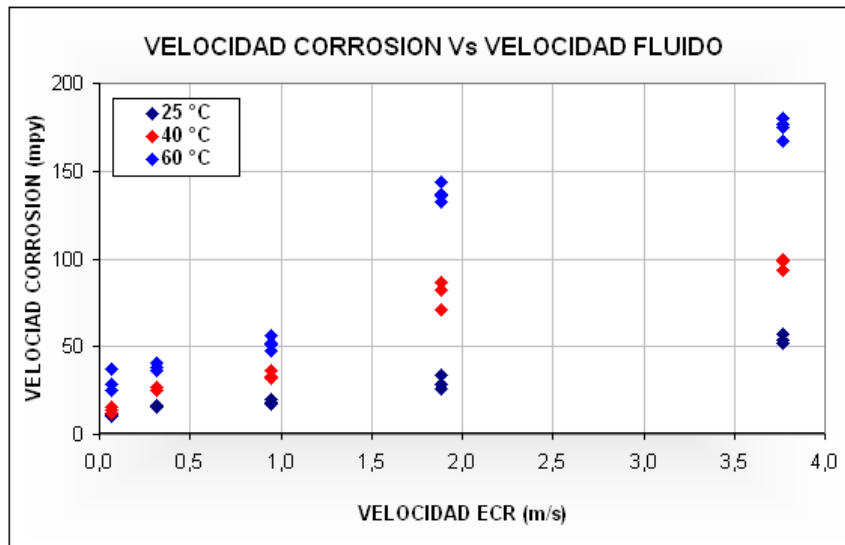
4.2.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUIDO

Como se sabe el aumento de la velocidad relativa de la solución hace que un medio pueda adquirir características de mayor agresividad²¹. Para reacciones controladas por la transferencia de masa se ha observado que un aumento en la agitación ocasiona el incremento en la densidad de corriente límite, lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión. Por otra parte, cuando el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga, la velocidad de corrosión se hace generalmente independiente de la velocidad de flujo.

En las velocidades de corrosión obtenidas para la geometría utilizada (ver Tabla 5 y Grafica 5) se aprecia el efecto que tiene la agitación o aumento de la velocidad de rotación del sistema. En condiciones estáticas, para una misma temperatura (25 °C) la velocidad de corrosión es baja (5-8 mpy), pero cuando el fluido se encuentra en movimiento los resultados cambian considerablemente. En el electrodo de cilindro rotatorio a una velocidad de 500 r.p.m. (0.314 m/s) se tienen velocidades en el rango de 10-11 mpy, al aumentar la velocidad a 1500 r.p.m. (0.94 m/s) la velocidad aumenta casi el doble con valores comprendidos entre 18-20 mpy y a 6000 r.p.m.

(3.76 m/s) la corrosión alcanza valores ligeramente mayores a los anteriores entre 52 Y 57 mpy. Al aumentar la temperatura la variación de la velocidad de corrosión cambia considerablemente como se puede apreciar en la Grafica 5.

En la Grafica 5 se presenta el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020 en contacto con una solución de cloruro de sodio al 1% en peso saturado con CO₂.



Grafica 5. Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 1% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en el ECR.

En la figura anterior se ilustra el comportamiento presentado en la Tabla 5, como se puede apreciar en la gráfica se observan regiones diferentes en los rangos de velocidad estudiados.

Cuando se presentan cambios de la velocidad de corrosión con el flujo, usualmente indican un cambio mecanístico²². Al incrementarse la velocidad de flujo se aumenta el suministro de agentes oxidantes, en este caso del HCO₃⁻ y H⁺ hacia la superficie metálica, sin embargo la velocidad con la cual sean transportados a través de la capa límite de difusión y/o capa de óxido, va a contribuir a la cinética de corrosión del sistema.

Como se observa en la Grafica 5 al aumentar la velocidad de flujo se incrementa la velocidad de corrosión, sin embargo, en todos los casos el aumento no es a las mismas proporciones, esto se debe en parte al suministro de HCO_3^- y H^+ . Normalmente se espera que un incremento en la velocidad aumente la corrosión total por presencia de más HCO_3^- y H^+ en la interfase metal/solución, no obstante el HCO_3^- y H^+ no puede ser distribuido uniformemente debido a la existencia de capas de óxido superficiales que impiden la difusión del mismo y crean celdas de concentración diferenciales debido a las variaciones locales del contenido de HCO_3^- y H^+ y producen una disminución en la velocidad de corrosión.

Las películas de productos de oxidación son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a que su carácter protector aumentará o disminuirá, en determinado momento, la velocidad de corrosión de un sistema específico. En las pruebas realizadas con cada una de las geometrías estudiadas se evidenció la presencia de productos de corrosión adheridos a la superficie del metal. En la Fotografía 2 se muestran los electrodos de trabajo utilizados en las pruebas realizadas en el electrodo de cilindro rotatorio y el Autoclave, en los cuales se puede observar la formación de dichas películas.



Fotografía 2. Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con aire en el Autoclave y ECR.

En las capas de productos de corrosión, además de ocurrir fenómenos de difusión, se pueden presentar otro tipo de etapas químicas o electroquímicas que afectan las reacciones de corrosión. Dentro de las posibles reacciones que ocurren entre la superficie metálica y las capas superficiales, están la formación de hidróxidos de

hierro, la reducción del ion ferroso a ion férrico y la combinación de iones férricos con iones hidroxilos para formar sus correspondientes hidróxidos; sin embargo, éstas últimas suelen ocurrir a valores de pH bastante alcalinos²³.

Los espectros EIS de Nyquist observados en las Graficas 18.b, 19.b y 20.b Anexo F no presentan domos consecutivos sobre el eje de las X, que aparecerían en el caso que se formaran películas de óxidos o carbonatos estables y resistentes sobre la superficie del metal del electrodo. Estas películas de carbonato si llegaran a formarse, reducirían considerablemente las velocidades de corrosión. De igual manera se podrían visualizar sobre los electrodos de prueba y caracterizar por las técnicas de difracción de rayos X.

4.2.3 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE CO₂

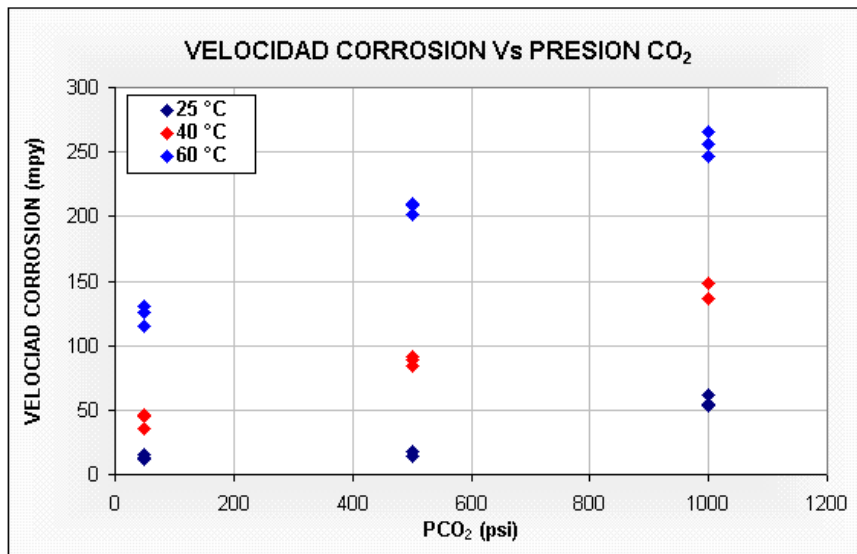
De acuerdo a los resultados obtenidos, un aumento en la presión parcial de CO₂ produce un incremento en la velocidad de corrosión como se aprecia en la Grafica 6, posiblemente por el aumento de la solubilidad del CO₂ que reduce el pH del sistema, facilitando la reducción del ión HCO₃⁻ y por tanto del proceso corrosivo.

Por otra parte, el comportamiento inductivo que se presenta al aumentar la presión puede atribuirse al incremento en la actividad del ión carbónico favoreciendo la formación de capas protectoras. En los mecanismos propuestos por algunos autores, se ha mencionado la adsorción en la superficie del metal de compuestos como el protón H⁺ o el ácido carbónico H₂CO₃. Comparando estos resultados con lo indicado en la literatura se tiene que el comportamiento que registró el sistema en estudio para estos ensayos, está acorde con algunos trabajos realizados anteriormente^{8, 14}.

En términos generales se puede decir que la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la presión parcial de CO₂ hasta cierta concentración, a partir de la cual tiende a ser constante. Hay autores como Anderko⁸ que indican que un incremento en la presión parcial del CO₂, produce un incremento en la actividad del ión

carbónico que favorece la formación de capas protectoras de siderita (FeCO_3), disminuyendo la velocidad de corrosión.

Los espectros EIS de Nyquist observados en las Graficas 22.b, 23.b y 24.b Anexo F no presentan domos consecutivos sobre el eje de las X, que aparecerían en el caso que se formaran películas de óxidos o carbonatos estables y resistentes sobre la superficie del metal del electrodo. Estas películas de carbonato si llegaran a formarse, reducirían considerablemente las velocidades de corrosión. De igual manera se podrían visualizar sobre los electrodos de prueba y caracterizar por las técnicas de difracción de rayos X.

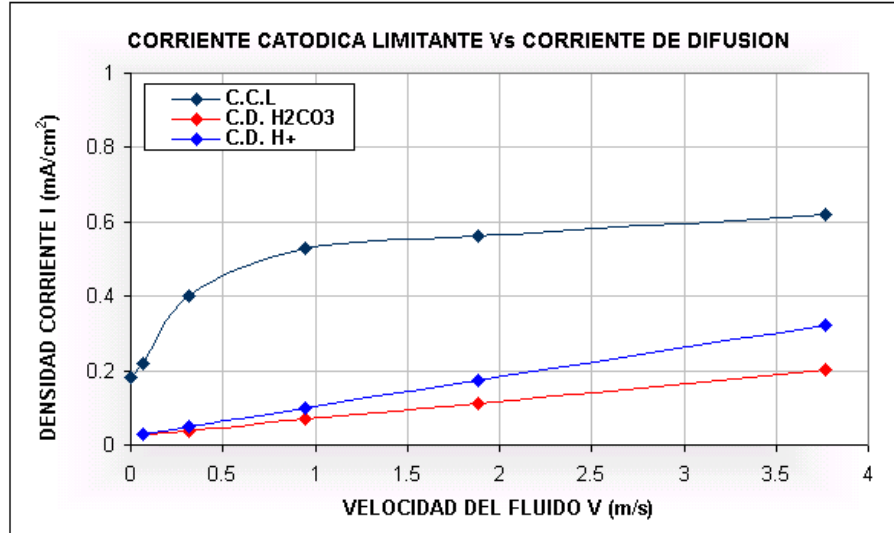


Grafica 6. Efecto de la presión parcial de CO_2 sobre la velocidad de corrosión.

4.3 CORRIENTE LÍMITE

De las curvas experimentales electroquímicas de Tafel, como las presentadas en las Graficas 18.b, 19.b y 20.b Anexo F, se puede observar que existe un comportamiento catódico limitante de reacciones de reducción de especies presentes en la solución acuosa de prueba. También se observa que estas curvas

catódicas se desplazan hacia la derecha a valores de corrientes más altas, cuando la velocidad de la fase acuosa se incrementa.



Grafica 7. Corriente catódica limitante y corrientes de difusión de los iones H⁺ y el ácido carbónico H₂CO₃.

Graficando los valores de las corrientes catódicas limitantes, obtenidas de las pendientes de tafel de las curvas catódicas como las mostradas en las Graficas 18.b, 19.b y 20.b Anexo F, en función de la velocidad del fluido, como se presenta en la Grafica 7, se observa que la curva de datos parte del eje Y de las coordenadas con un valor de 0.18 mA/cm² y va aumentando con la velocidad del fluido. Como se puede observar en la grafica 7, si se aplican algunas de las ecuaciones conocidas en la bibliografía como la ecuación (21) para calcular la corriente catódica limitante de la reducción de especies cuando un proceso está controlado por transferencia de masa y se grafican los resultados, se puede analizar que en este caso no son iguales los datos obtenidos experimentalmente con los calculados teóricamente para las especies que se pueden reducir. Las líneas de las corrientes catódicas limitantes controladas por difusión del H⁺ y del H₂CO₃ calculados teóricamente, para una velocidad del fluido de 0 m/s pasarían por el origen de coordenadas como lo menciona la teoría.

De la Grafica 7 se puede analizar que la curva de la corriente catódica limitante indica un comportamiento de una corriente limitante de difusión que aumenta con la velocidad del fluido y otra corriente limitante de 0,18 mA/cm², independiente de la velocidad del fluido. Adicionalmente, se puede concluir que la corriente catódica limitante dependiente de la velocidad del fluido estaría formada por la contribución de las corrientes de difusión de la reducción de los protones de H⁺ y del H₂CO₃ que se transportan desde la solución hacia la superficie del metal. Estos resultados serán importantes más adelante en el capítulo de la discusión de los resultados, para plantear un mecanismo de la cinética de la reducción de las reacciones catódicas.

Como se mencionó con anterioridad, para obtener los datos teóricos de las corrientes de difusión del catión de hidrógeno y del ácido carbónico, se parte básicamente de la ecuación (21) que corresponde a la aplicación de la ecuación de Manner y Heitz²³, utilizada también por E. Eriskrud²⁰ en sus estudios,

$$I_D = 0.023zFV_C^{-0.47} D^{2/3} d_T^{-0.2} V^{0.8} C_S \quad (21)$$

Siendo:

- I_D : Corriente de difusión, (mA/cm²),
- z : Número de electrones, 1,
- F : Constante de Faraday, 9.64E+04 A.s/mol,
- V_C : Viscosidad cinemática, 0.0657359 cm²/s,
- D : Coeficiente de difusión, 1.33E-04 cm²/s del H⁺, 2.85E-05 cm²/s del H₂CO₃,
- d_T : Diámetro de la tubería, 5 cm,
- V : Velocidad del fluido, 0.55, 1.18, 1.75, 2.25 m/s,
- C_S : Concentración de la especie en la solución, 6.45E-08 mol/cm³ del H⁺, 1.00E-07 mol/cm³ del H₂CO₃.

Los datos de la viscosidad cinemática del agua y los coeficientes de difusión del H₂CO₃ y del H⁺, proceden del modelo de J. Kvarekval²⁴, la concentración del H₂CO₃

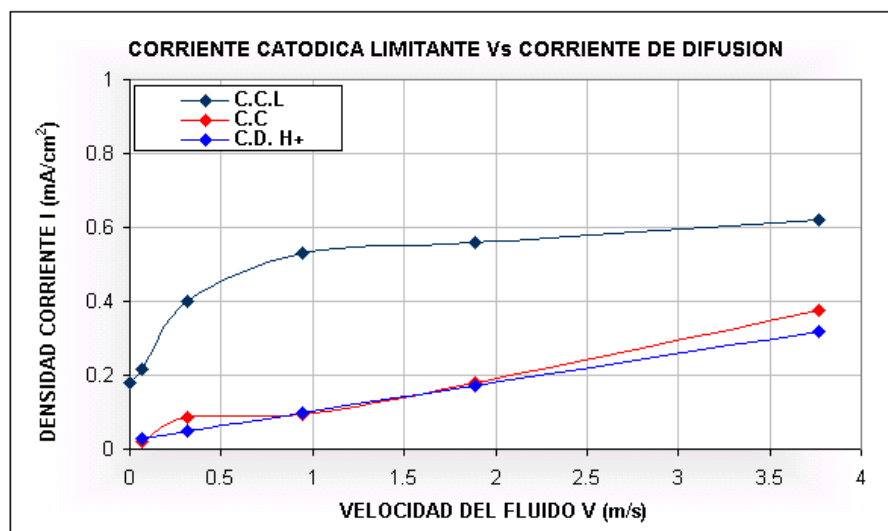
se obtiene del modelo de S. Turgoose¹¹ y la concentración del H⁺ la da el valor del pH.

Los resultados obtenidos de las corrientes de difusión por la ecuación anterior (21) se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Corrientes de Difusión, I_D (mA/cm²), obtenidas por diferentes correlaciones.

Velocidad (m/s)	I_D H ⁺ (mA/cm ²)	I_D H ₂ CO ₃ (mA/cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	I_L (mA/cm ²)
0				0,181
0.0628	0,0278	0,0274	0,0215	0,218
0.3141	0,0476	0,0392	0,0870	0,400
0.9424	0,0972	0,0686	0,0936	0,530
1.8849	0,1716	0,1127	0,1789	0,560
3.7699	0,3203	0,2009	0,3750	0,680

La variación de la corriente de corrosión con la velocidad del fluido obtenida de los experimentos, se presenta junto con la curva de la corriente catódica limitante en la Grafica 8. Como se puede observar, la corriente de corrosión se encuentra por debajo de los valores de la corriente catódica limitante, como también fue obtenido por J. Mendoza¹¹ en pruebas en cilindros rotatorios a temperaturas de 293K. Eriksrud²⁰ y J. Mendoza¹¹ propusieron en sus experimentos que a velocidades del fluido por encima de 0,5 m/s, la velocidad de corrosión no se afectará con la velocidad del fluido. El mecanismo cambia a un control por transferencia de carga de las reacciones electroquímicas en la superficie del metal. Mas adelante en el capítulo de la discusión de los resultados, esta información servirá para la propuesta de un mecanismo de la cinética de las reacciones catódicas.



Grafica 8. Variación de las corrientes: catódica limitante, corriente de corrosión y corrientes limitantes de difusión del H^+ , con la velocidad del flujo de una sola fase.

4.4 MECANISMO DE CORROSIÓN

Como se presentó en el capítulo 2, con relación a la revisión de los mecanismos de la corrosión por CO_2 , existen diferentes planteamientos, basados en análisis teóricos y experimentales, sobre las reacciones electroquímicas anódicas y catódicas de la corrosión y las etapas controlantes, tales como la difusión y las reacciones por activación o transferencia de carga.

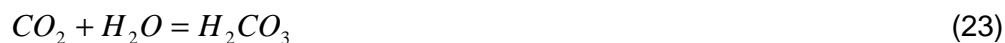
En el capítulo 4 de este documento se han presentado los resultados obtenidos en el desarrollo de la tesis, tanto del comportamiento de las corrientes de difusión del H^+ y del H_2CO_3 , de como de las corrientes limitantes y las velocidades de corrosión, en función de la velocidad del fluido. En la Grafica 8, se observó que la corriente catódica limitante se incremento a altos valores cuando la velocidad del flujo era baja, inferior a 0.5 m/s, pero a medida que aumentaba la velocidad del fluido, la corriente catódica se mantenía casi en un mismo valor. Este comportamiento de la corriente catódica limitante, a las condiciones experimentales de 313K en una solución acuosa de 1% de NaCl con CO_2 a pH de 4.2, puede indicar dos cosas: la primera, que está ocurriendo un proceso de corrosión dominado principalmente por la difusión de especies corrosivas el H^+ y el H_2CO_3 a bajas velocidades del fluido y

en segundo lugar, que la corriente catódica limitante al no ser igual a la corriente catódica de difusión del H^+ , como suele suceder en los medios ácidos fuertes, está formada por la suma de varias corrientes catódicas. Este fenómeno ha sido explicado anteriormente por algunos investigadores como G. Schmitt y B. Rothman⁴, S. Turgoose²⁵, E. Eriksrud y T. Sontverdt²⁰, mediante la ecuación (22), en la cual se describe que la corriente catódica totalmente limitante, I_{CL} , es la suma de una corriente independiente del flujo, I_i , mas una corriente dependiente del flujo, I_D .

$$I_{CL} = I_i + I_D \quad (22)$$

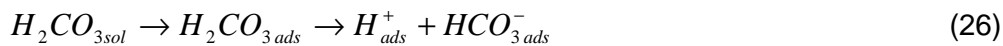
Otro resultado importante observado en este trabajo, es el relacionado con el comportamiento de la corriente de corrosión, la cual no es igual en ningún momento a la corriente catódica limitante, como se pudo observar en la Grafica 8. Este resultado afirma una vez más que el proceso de la corrosión por CO_2 , bajo las condiciones experimentales de este trabajo, no es controlado totalmente por la difusión de las especies corrosivas.

La componente de la corriente catódica limitante, I_i , independientemente del flujo, está relacionada con la reducción directa del ácido carbónico, H_2CO_3 , que puede estar absorbido en la superficie del metal, como lo han mostrado durante la experimentación los espectros electroquímicos de la impedancia, mediante sus lazos inductivos, característicos de corrosión en medios ácidos. La reducción directa del H_2CO_3 también es una explicación, como la han dado algunos investigadores, de la razón del porqué la corrosión de un acero al carbono expuesto a un medio acuoso con CO_2 es mayor que la corrosión del mismo acero en un medio acuoso con ácido fuerte como el ácido clorhídrico. Con base en lo anterior se puede proponer que las reacciones que dan origen a la corriente catódica, I_{Cl} , son las siguientes:



La reacción (23) corresponde a la hidratación del CO_2 para formar el ácido carbónico, H_2CO_3 , mientras que la reacción (24) corresponde a la reducción directa electroquímica del H_2CO_3 .

Por otra parte, se propone que las reacciones electroquímicas que pueden dar origen a la corriente dependiente del flujo, I_D , del segundo término de la ecuación (24), para las condiciones de esta experimentación son las siguientes:



En la reacción (25) se muestra que los protones de hidrógeno viajan inicialmente a la superficie del metal, en donde una vez adsorbidos se reducen a hidrógeno monoatómico y regresan a la solución formando hidrógeno gaseoso. La reacción (26) muestra que el ácido carbónico en solución viaja inicialmente a la superficie del metal donde se adsorbe, se disocia formando protones de hidrógeno que se reducen de acuerdo con la reacción (27), y el hidrógeno gaseoso allí formado regresa a la solución de donde luego puede pasar a la fase gaseosa. Como se puede observar, estas reacciones propuestas están de acuerdo parcialmente con los resultados de algunos de los autores mencionados en el capítulo 2. Las reacciones propuestas independientes de la velocidad del fluido, (25) y (26) son similares a las propuestas por E. Eriksrud y T. Sontvedt²⁰, quienes se basaron en experimentos realizados en un circuito hidrodinámico de 2,5 cm de diámetro, en una solución de 4% NaCl a una temperatura de 293K. Las reacciones propuestas dependientes de la velocidad del fluido, de la ecuación (25) a la ecuación (29) son similares a las propuestas por G. Schmitt y B. Rothman⁴ y S. Turgoose²⁵, quienes trabajaron en discos y cilindros rotatorios y en soluciones de Na_2SO_4 . No obstante la diferencia en las condiciones experimentales de esta tesis con la de los autores

presentados, se ha observado que los mecanismos propuestos de la corrosión por CO₂ mantienen una alta concordancia con la de los otros autores presentados en la bibliografía.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo de grado se utilizaron diferentes métodos para conocer la influencia de la temperatura, presión parcial de CO_2 y velocidad de fluido en la velocidad de corrosión por CO_2 del acero AISI 1020 expuesto a una solución de Cloruro de sodio (NaCl) al 1% en peso y CO_2 , en el rango de temperaturas de 25 a 60 °C.

A continuación se presentan las conclusiones de este estudio, de acuerdo a los resultados obtenidos.

1. A medida que varía la velocidad del fluido se observan cambios en el mecanismo de corrosión, descartando un control total por difusión y planteando la presencia de un control mixto (difusión – activación) sobre la reacción de corrosión del sistema acero al carbono AISI 1020 – CO_2 – agua y cloruro de sodio.
2. Para el rango de temperatura experimentado, la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 aumenta con el incremento de ésta, ya que facilita las reacciones catódicas que tienen lugar; siendo el efecto más marcado al aumentar la velocidad del fluido.
3. La presión parcial de CO_2 y la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 son directamente proporcionales, porque la presión afecta la solubilidad del CO_2 disminuyendo el pH del sistema propiciando el incremento de la velocidad de corrosión.
4. Para el rango de velocidades del fluido estudiado, su incremento aumenta la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, ya que favorece la remoción de los productos de corrosión dejando siempre expuesta la superficie metálica, al ambiente corrosivo.

5. De los métodos utilizados para determinar la velocidad de corrosión en este sistema, la técnica más apropiada es la EIS porque ofrece información más completa acerca del comportamiento del mismo, haciendo más visible la influencia de los parámetros de operación.

6. Las diferencias en las velocidades de corrosión se atribuyen a la sensibilidad de cada técnica, a las variaciones de corriente desarrolladas en el proceso de corrosión, resultando más sensible la técnica EIS ya que se obtuvieron valores de R_p que permitieron hallar velocidades de corrosión más acordes a la literatura.

6 RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las siguientes recomendaciones en cuanto al estudio realizado:

1. Realizar investigaciones donde se contemple el efecto del pH de la solución en la velocidad de corrosión, ya que se encontró que a las diferentes condiciones de operación su valor cambia, por lo que se recomienda estudiar la influencia del mismo en el proceso.
2. Realizar otros estudios teniendo en cuenta las mismas variables que se consideraron en este trabajo de grado, pero en un rango más amplio de valores para conocer y comparar su efecto en el proceso de corrosión por CO₂. Así mismo, analizar el comportamiento de las otras variables que también influyen en la corrosión por CO₂.
3. En cuanto al empleo de técnicas electroquímicas se recomienda efectuar mediciones de velocidad con EIS a una determinada condición, pero a diferentes frecuencias a fin de obtener información acerca del comportamiento del sistema y estudiar la posible formación de películas.
4. Aplicar la técnica de ruido electroquímico para conocer la forma de corrosión predominante a una condición determinada, en estos sistemas.

7 BIBLIOGRAFÍA

- 1- **M. B. KERMANI**, D. HARROP, "The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry" SPE 29784, 1996.
- 2- **CO₂ CORROSION**, Gallery. Permian Rod Operations. 2007.
- 3- **C. DE WAARD**, D. E. MILLIAMS, "Carbonic Acid Corrosion of Steel", Corrosion 31, no. 5, p.177, 1975.
- 4- **G. SCHMITT**, B. ROTHMAN, "Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen Free Carbon Dioxide Solutions. Part I. Kinetics of the Liberation of Hydrogen; Part II. Kinetics of Iron Dissolution", CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production, p. 154, 163, NACE, Houston, 1984.
- 5- **NESIC, S.** THEVENOR, N. CROLET, J.L. AQUITAINE, E. DRAZIC, D.M. Corrosion NACE: Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂—Basic Revisited. Paper 03. 1996.
- 6- **DALAYAN E**, MORAES F.D, SHADLEY, SHIRAZI S.A y RYBICK E.F. Corrosion NACE: CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. Paper 51. 1998.
- 7- **FORERO, ADRIANA.** Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO₂/H₂S hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas.
- 8- **ANDERKO, A.** Corrosion NACE: Simulation of FeCO₃/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models. Paper No 102. 2000.

- 9- **BURKE, P.A.** Recent Progress in the Understanding of CO₂ Corrosion. Advanced in CO₂ Corrosion Vol. 1: Proceedings of the CORROSION / 83 Symposiums on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry. NACE, p 3 - 10.
- 10- **ARCHILA, E.** y **GARCÍA, M.** Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas en los sistemas hidrodinámicos: salmuera-CO₂-N₂ y salmuera-H₂S-N₂. Bucaramanga, 2003. Trabajo de Grado (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.
- 11- **J, MENDOZA-FLOREZ, S.** **TURGOOSE,** "A Rotating Cylinder Electrode Study of Cathodic Kinetics and Corrosion Rates in CO₂ Corrosion", CORROSION/95, paper no. 124, NACE.
- 12- **C. A. PALACIOS, J. R. SHADLEY,** "CO₂ Corrosion of N-80 Steel at 71°C in a Two- Phase Flow System", Corrosion, Vol. 49, no. 8, p.686, 1993.
- 13- **U. LOTZ, E. HEITZ,** Werkst Korros. 34, p. 454, 1983.
- 14- **SCHMITT, GUENTER.** "Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion – Part II: Influence Of Different Parameters On CO₂ Corrosion Mechanisms". Corrosion Nacexpo 2006 paper 06112. (2006).
- 15- **ZAMBRANO, C.** Estudio de las técnicas electroquímicas para el análisis de corrosión y organización de la información para el mantenimiento del equipo científico del PIC-ICP. Bucaramanga, 1992. 156 p. trabajo de grado (Ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.
- 16- **ASTM G5-94** (2004) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- 17- **ASTM G1-03** Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

- 18- **SCHMITT**, G. Y **ROTHMANN**, B. Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions: part I. Kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution CO₂ Corrosion in oil and gas production. Houston: NACE, 1984. p 54, 163.
- 19- **L. G. S. GRAY**, B G. **ANDERSON**, M. J. **DANISH**, P. R. **TREMAINE**, "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide", *CORROSION* 90, paper no. 40, (Houston, TX: NACE International, 1990).
- 20- **E. ERISKRUD**, T. **SONTVERDT**, "effect of Flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters", *Advances in CO₂ Corrosion*, Vol. 1, p. 20, Proceedings of the corrosion/83, NACE.
- 21- **T. ROSS**, B. **HITCHEN**, Some effects of electrolyte motion during corrosion, *Corrosion Science*, 1, 1961.
- 22- **U. LOTZ**, Velocity effects in flow induced corrosion, *Corrosion*, Paper No. 27, 1990
- 23- **R. MANNER**, E. **HEITZ**, "The Influence of Oxygen content, pH value, Flow Rate and Impurities on the Corrosion Rates of Unalloyed steels," *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 29, p.783, 1978.
- 24- **J. KVAREKVAL**, "A Kinetic Model for Calculating Concentration Profiles and Fluxes of CO₂ NACE, paper No. 5.
- 25- **S. TURGOOSE**, R. A. **COTTIS**, K. **LAWSON**, "Computer Modeling in Corrosion," *ASTM STP 1154*, p. 67, 1992.
- 26- **E. DAYALAN**, G. **VANI**, J. R. **SHADLEY**, S. A. **Shirazi**, E. F. **Rybicki**, "Modeling CO₂ Corrosion of Carbon Steel in Pipe Flow", *CORROSION* 95, paper no. 118, NACE.

- 27- **NESIC, S.** y LUNDE, L. Corrosion NACE: Corrosion carbon dioxide of carbon steel in two-phase flow. Vol. 59, 1994.
- 28- **KERMANI M.B,** MORSHED A. Corrosion NACE. Carbon Dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium. Paper No 8. Vol 59, 2003
- 29- **HEUER. J** y STUBBINS. J. Corrosion Science: An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion. Vol 41, 1999.
- 30- **MISHRA, B.** AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, 1997. Pág. 852-859
- 31- **VILLARREAL J.O,** Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente, caso CO₂, agua, aceite, sobre acero al carbono 1020. Bucaramanga: 2003. Tesis Doctoral (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander
- 32- **HEITZ, E.** Corrosion NACE: Chemo-mechanical effects of flow on corrosion. Paper 47. 1991, 135p.
- 33- **IKEDA, A.** UEDA, M. MUKAI, S. Corrosion NACE. Influence of environmental factors on corrosion in CO₂, Advances in CO₂ Vol. 2. 1985, p. 1-22.
- 34- **Norma ASTM E-1019 - 02,** Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys, Philadelphia, 2002.
- 35- **Norma ASTM E112 – 96,** Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia, 1996.

ANEXOS

ANEXO A.

FACTORES ADICIONALES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO₂

1. POTENCIAL DE HIDROGENO pH

Generalmente la corrosión de un acero al carbono se incrementa cuando el pH de la fase acuosa decrece. Entonces, consecuentemente, cuando la presión parcial del CO₂ aumenta, también lo puede hacer la concentración en la solución acuosa, el pH descenderá y finalmente aumentará la corrosión.

En estudios realizados²⁶ de los mecanismos de la corrosión por CO₂, y con base en resultados de experimentos de laboratorio, se ha encontrado que la reducción del H⁺, controlada por la velocidad del flujo, domina la reacción catódica a pH por debajo de 4.5, mientras que a pH superiores a este valor, la reducción del H₂CO₃ es quien controla la velocidad de reducción catódica.

El pH tiene un efecto significativo en la corrosión desde el punto de vista de su incidencia en la solubilidad del carbonato de hierro. La solubilidad de los productos de corrosión disminuye cuando el pH aumenta, produciéndose una supersaturación de los carbonatos de hierro lo que permite a su vez la aceleración de la precipitación y formación de películas protectoras en el sustrato metálico.

2. FORMACIÓN DE CAPAS

En la corrosión de aceros al carbono y de baja aleación, en ambientes húmedos con CO₂, se obtiene carbonato de hierro o siderita (FeCO₃) como producto de reacción. Varios investigadores han encontrado que el ión carbonato precipita debido a una elevación local del pH y de la concentración de los iones ferrosos cerca a la superficie. Cuando el FeCO₃ alcanza la solubilidad límite se forma una película protectora, que en muchos casos limita el transporte de especies químicas

Involucradas en las reacciones electroquímicas, reduciendo la velocidad de corrosión²⁷.

Existen dos tipos de carbonatos que se forman: uno primario y otro secundario. El primario se forma directamente sobre el metal corroído y el secundario se forma sobre la capa primaria debido a la recristalización carbonato. La tabla 7 resume las características de cada carbonato.

Tabla 7. Características de las capas de FeCO₃ primario y secundario.

PRIMARIO	SECUNDARIO
No compacta	Compacta
Porosa	Desprendimiento Fácil
Cristales Grandes	Cristales Pequeños
Negra, Gris Oscuro	Marrón
Bien Adherida	No porosa

La velocidad de crecimiento de la película depende del grado de sobresaturación; así, una solubilidad baja produce una alta sobresaturación de FeCO₃ sobre la superficie del acero, acelerando la precipitación y deposición de capas de carbonato de hierro, lográndose mayores espesores. El grado de la sobresaturación es una función de la relación metal/agua, de la temperatura y del pH.

La velocidad de corrosión uniforme y la susceptibilidad a la corrosión localizada dependen de la estabilidad y permeabilidad de estas capas superficiales, las cuales son una función de la presión parcial de CO₂, temperatura, contenido de sales del medio corrosivo, la presencia de ciertos químicos (ejemplo, CO y H₂S), la composición de la aleación, condiciones de flujo y esfuerzos mecánicos.

En la tabla 8 se resumen las características de todos los productos de corrosión que se pueden formar en la corrosión por CO₂.

Tabla 8. Principales características de las películas de corrosión²⁸

CLASE DE PELÍCULA	TEMPERATURA DE FORMACIÓN	CARACTERÍSTICAS	CRECIMIENTO Y COMPOSICIÓN
Transparente	Se forma a temperatura ambiente e inferiores	Espesor menor de 1 μm Transparente, una vez formada es muy protectora	Se forma cuando hay una disminución rápida de temperatura ambiente. Consiste principalmente de hierro y oxígeno.
Carburo de hierro	Sin rango	Espesor menor de 100 μm , metálica, conductora y no adherente.	Esponjosa y quebradiza, consistente de Fe y C.
Carbonato de Hierro	50°C a 70°C mínimo requerido en condiciones de laboratorio	Adherente, protectora y no conductora	Morfología cúbica, consistente de Fe, C y O
Carbonato de hierro + Carburo de hierro	Máximo 150°C (altas temperaturas no se han estudiado)	Depende de cómo el FeCO_3 esté combinado con el Fe_3C	Consistente de carburo de hierro y carbonato de hierro

3. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURA DEL ACERO

Generalmente el contenido de elementos aleantes como cromo, molibdeno, níquel y azufre, agregados en determinados porcentajes, disminuyen la velocidad de corrosión¹⁸.

Con respecto a la microestructura, en los aceros se encuentran pequeñas áreas de diferente potencial. Es así, como se da la probabilidad de que en la perlita, el (Fe_3C) actúe como un cátodo y la ferrita como ánodo; originándose celdas micro-galvánicas entre ellas, y dando lugar a un ataque selectivo alrededor de las bandas de perlita y/o en la interfaz ferrita/ Fe_3C cuando existen ciertas condiciones tales como la segregación de carbonatos en los límites de grano, correspondiendo a estos sitios, el lugar donde ocurren las reacciones catódicas.

Según J. K. Heuer y J. F. Stubbins²⁹, existen dos componentes comúnmente asociados con la corrosión por CO_2 que cumplen un papel muy importante para su entendimiento: el carbonato de hierro (FeCO_3) y el carburo de hierro (Fe_3C). El carbonato de hierro que se forma en los procesos de corrosión se ubica hacia la

solución y tiene un potencial tal que en estos ambientes es adecuado para formar capas. El Fe_3C aparece como consecuencia de la corrosión galvánica del acero ocurriendo una disolución superficial de la ferrita.

Investigadores como B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L. Olson, y M.M. Salama³⁰, sostienen que la velocidad de corrosión está relacionada con el área superficial de cementita Fe_3C y de ferrita en contacto con el electrolito formado a partir de la solución salina y el CO_2 . Además afirman que el efecto de la microestructura sobre la corrosión en estos ambientes es más evidente con el aumento de la temperatura, desde temperatura ambiente hasta los 60 °C, ocurre un mecanismo de control de la corrosión por activación, debido a la formación de una capa de carbonato de hierro (FeCO_3) no protectora. Además, se ha reportado que los aceros al carbono y los aceros de baja capacidad de endurecimiento son más resistentes cuando son templados para formar la microestructura martensítica.

4. CONCENTRACIÓN DE CLORURO DE SODIO Y COMPOSICIÓN SALMUERA.

Generalmente, altas concentraciones de ión cloruro pueden interactuar diferentemente con los elementos de aleación, pasivando el acero o haciendo el efecto contrario. Investigaciones indican que la corrosión por CO_2 en aceros al carbono no es afectada directamente por el contenido de cloruros en la salmuera, pero se debe especificar su concentración en solución¹⁸.

Los efectos de la composición de la salmuera han sido investigados por Eriksrud, Hausler y Dunlop²⁰. Estos autores han encontrado que el uso de salmueras sintéticas o adiciones específicas de calcio e iones bicarbonato a la salmuera aumentan la precipitación de películas de carbonato de hierro reduciendo la velocidad de corrosión.

5. CONTENIDO DE OXIGENO

La contaminación por oxígeno es reconocida como la principal dificultad en el estudio de la corrosión por CO_2 en el laboratorio. La adicción inesperada de O_2 (10 ppb hasta 1500 ppb) resulta en un moderado incremento en la velocidad de corrosión causado por una reacción catódica alterna, incrementándose la velocidad de corrosión global. Sin embargo, el O_2 también puede promover la formación de capas protectoras de los productos de corrosión, retardando el ataque corrosivo.

6. CONTENIDO DE IONES FERROSOS

El contenido de cationes ferrosos en la solución, determina la posible formación de FeCO_3 y deben exceder su límite de solubilidad para que éste precipite.

7. HIDROCARBUROS

Otra variable de gran importancia en la corrosión por CO_2 es la presencia de una fase oleica en el fluido. Los hidrocarburos pueden contener agentes activos superficiales, los cuales pueden promover la formación de una película de hidrocarburo persistente que se adhiere a la superficie del metal. Desde el punto de vista de la corrosión esta situación es favorable, pues los agentes corrosivos no pueden llegar a la superficie del metal.

Si se forma una emulsión agua en aceite, el agua se puede mantener en emulsión y se previene la mojabilidad por el agua en la pared del tubo, permitiendo consecuentemente una reducción en la velocidad de corrosión. Por el contrario, si se tiene una emulsión de aceite en agua, entonces ocurrirá humectación por el agua en la pared de la tubería, aumentando la velocidad de corrosión³¹.

8. SÓLIDOS O PRESENCIA DE PARTÍCULAS

En la producción y transporte de hidrocarburos además de la fase acuosa y gaseosa rica en CO₂, existen sólidos y sedimentos que provienen de los yacimientos de los pozos productores de gas y petróleo, aumentando la velocidad de corrosión ya que actúan como zonas catódicas.

Estos sólidos actúan en el deterioro de los materiales por diferentes mecanismos: un mecanismo de solo erosión, cuando los fluidos a altas velocidades transportan arena que impacta las paredes de los accesorios como codos y tes; un mecanismo de erosión-corrosión, cuando las partículas impactan o en su movimiento de rozamiento remueven las películas protectoras de óxidos, carbonatos e inhibidores, permitiendo que los agentes corrosivos actúen sin barreras en la superficie del metal; y otro mecanismo, donde el depósito de sólidos permite la corrosión localizada bajo ellos.

ANEXO B.

EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

1. CELDA BALÓN

Celda de vidrio para mediciones electroquímicas básicas según normas ASTM. El porta muestras consiste de una varilla roscada diseñada para sostener un cilindro metálico con seguridad (electrodo de trabajo AISI 1020). La celda puede ser acondicionada con uno o dos electrodos de platino actuando como contraelectrodos y un electrodo de referencia montado en un capilar Luggin ajustable. También dispone de entrada para gas de purga y termoposo en la Figura 6 se puede apreciar la configuración de la celda Balón.

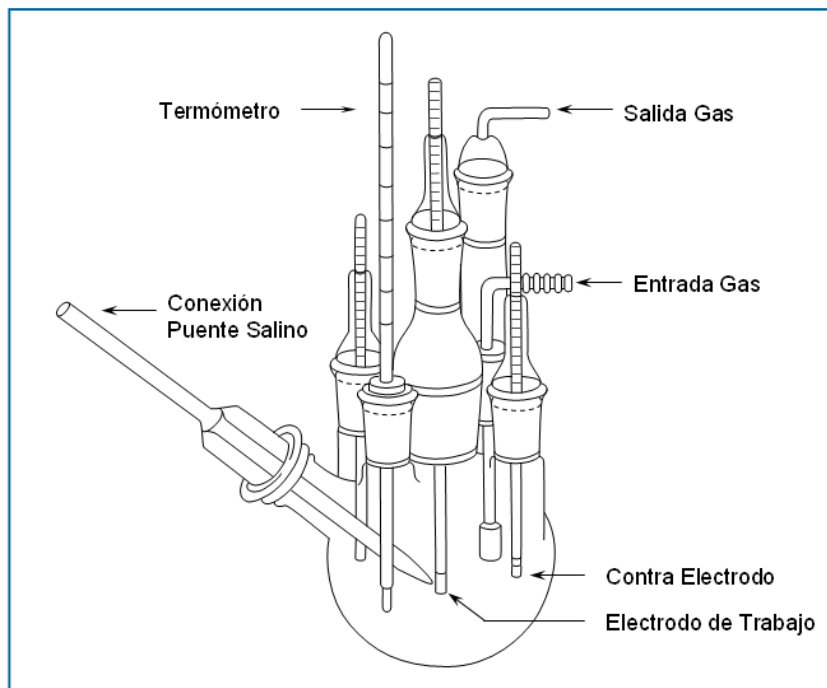


Figura 6. Diagrama esquemático de la celda electroquímica diseñada para medidas de la velocidad de corrosión.

2. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) es uno de los dispositivos útiles para la evaluación de los efectos del flujo mono y multifásico en erosión y corrosión, probablemente el aparato más sencillo de construir y operar bajo hidrodinámica definida en el régimen de flujo turbulento³².

El sistema de prueba ECR es compacto, relativamente económico, y controlado fácilmente. Provee un flujo estable y reproducible en volúmenes de fluido relativamente pequeños. Opera en régimen turbulento sobre un amplio rango de números de Reynolds, bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas. Los experimentos requieren pequeñas cantidades de fluido, y se pueden hacer simultáneamente mediciones electroquímicas y gravimétricas. Es esencial que el electrodo de trabajo pueda ser rotado, tanto a altas como bajas velocidades, y que esta última variable pueda ser medida y mantenida constante³³. Ver Figura 7.

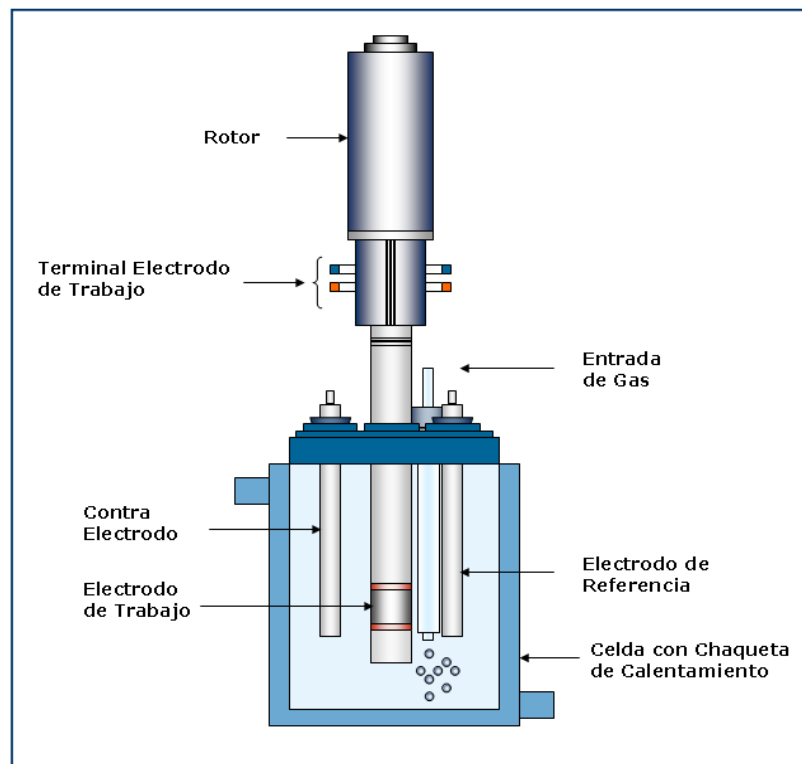


Figura 7. Diagrama esquemático del Electrodo de Cilindro rotatorio ECR.

Un cilindro rotatorio causa turbulencia del fluido debido al arrastre de la superficie. La extensión dependerá de la geometría exacta, particularmente el grado de desviación. El flujo laminar ocurre a bajas velocidades de rotación, por ejemplo, 10 r.p.m., y el Re crítico es de aproximadamente 200^{33} .

En este equipo se desarrollan tres regímenes de flujo:

1. A bajas velocidades rotacionales el flujo es laminar y tangencial.
2. Sobre un valor crítico de $Ta = f(Re, d_o, d_i)$, continua el régimen laminar, pero se desarrollan los vórtices de Taylor dando un movimiento radial y axial.
3. Sobre un valor crítico de Re, se desarrolla la turbulencia total.

3. AUTOCLAVE

Es un equipo que se emplea para efectuar ensayos a condiciones de presión superiores a la atmosférica, y de temperatura mayor a la temperatura ambiente. Opera en conjunto con una serie de equipos para aumento y control de temperatura, al igual que un sistema de elevación de presión (Booster) que garantice las condiciones de operación requerida. Del mismo modo posee los mecanismos y accesorios de seguridad necesarios para efectuar una operación confiable.

El autoclave es un equipo diseñado con el fin de evaluar, de forma controlada, el efecto de la temperatura y presión de los fluidos, sobre la velocidad de corrosión de los diversos materiales metálicos empleados en la industria. De igual manera se evalúa el desempeño de los sistemas de mitigación y control de corrosión como son los agentes inhibidores y recubrimientos de aplicación interna.

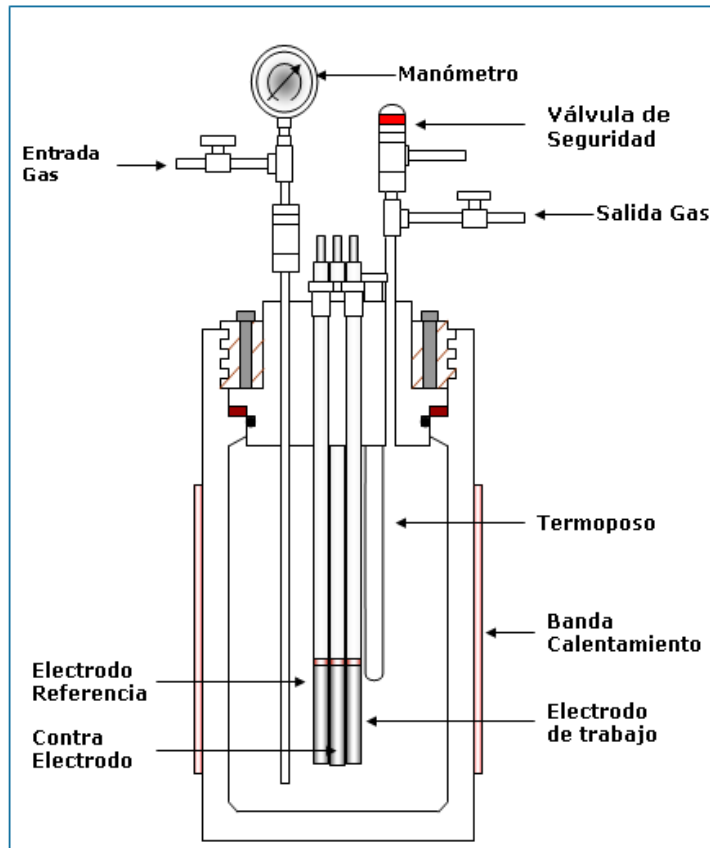


Figura 8. Diagrama esquemático del Autoclave diseñada para medidas de la velocidad de corrosión a alta presión y temperatura

El autoclave está fabricado en Hastelloy C, dispone de una serie de accesorios para efectuar ensayos electroquímicos, la tapa esta provista de un conjunto de porta electrodos, en el cual se coloca el electrodo de trabajo, en este caso acero al carbono AISI 1020, un contraelectrodo (INOX 316L), un electrodo de referencia (INOX 316L), como se puede apreciar en la figura 8. Además cuenta con un sistema de calentamiento por resistencia eléctrica y un termoposo para realizar el seguimiento efectivo de la temperatura por medio de una termocupla.

ANEXO C.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las técnicas electroquímicas son una de las herramientas más utilizadas para caracterizar los fenómenos de corrosión, siendo el principal objetivo de cualquier técnica predecir de manera cuantitativa la velocidad de corrosión. Pueden ser de corriente directa o de corriente alterna.

La principal ventaja de estas técnicas es que permiten investigar el fenómeno de corrosión en la solución de interés, y la recolección de información referente a la dependencia del fenómeno de las variables externas, en un corto tiempo. Sin embargo, en muchos casos, dado este corto período para el cual el material está expuesto al medio corrosivo, los valores estimados de la velocidad de corrosión pueden ser más altos que los encontrados mediante técnicas gravimétricas, en las cuales el tiempo de exposición es mayor.

Entre las técnicas electroquímicas utilizadas en este proyecto para evaluar la corrosión se tiene:

1. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL LPR

La resistencia a la polarización de un metal se define como la pendiente de la curva de polarización (E vs I) en el potencial de corrosión. Dicha curva tiene un comportamiento más lineal cerca al origen cuando se aplican pequeños sobrevoltajes. La extensión de tal linealidad depende del valor de las constantes de Tafel seleccionados, siendo más pronunciada en el origen cuando se utilizan valores relativamente altos de éstas.

En un experimento de Resistencia de Polarización, se obtienen los datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del E_{corr} . Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a $+20$ mV vs. E_{corr} . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. Se

gráfica el potencial aplicado vs. la corriente medida como se puede apreciar en la Figura 9 La medición de los datos obtenidos con esta técnica están influenciados por la excitación de la amplitud de voltaje, período de sostenimiento, resistencia de la solución, presencia de reacciones complementarias o paralelas de óxido-reducción y la distribución de corriente y potencial, los cuales, si se controlan inadecuadamente, pueden conducir a medidas erróneas.

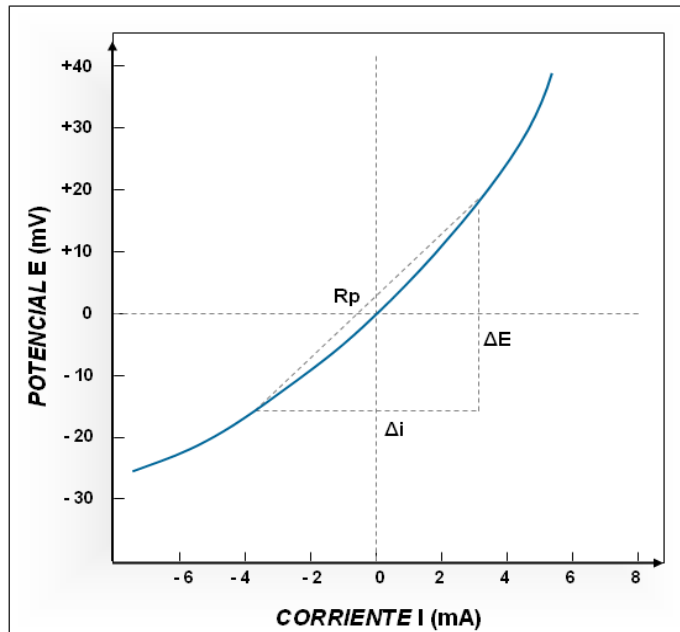


Figura 9. Determinación de R_p en un gráfico E vs I.

Si se imprime un sobrevoltaje a un electrodo que sufre corrosión, la i_{app} es directamente proporcional a la i_{corr} , de acuerdo a:

$$R_p = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta i_{app}} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (30)$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización ($K\Omega \cdot cm^2$), definida por la pendiente de la curva E-I en E_{corr} , i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$) y β es una constante de proporcionalidad dada por:

$$\beta = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (31)$$

Donde β_a y β_c son los parámetros de Tafel anódico y catódico (mV), dados por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes anódico y catódico de Tafel, respectivamente.

De tal manera que la densidad de corriente, i_{corr} , puede reducirse a la siguiente expresión desarrollada por Stern y Geary:

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.303R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{\beta}{R_p} \quad (32)$$

El valor de R_p ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo a sus valores de R_p . Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con la R_p más alta, presentan la más alta resistencia a la corrosión. El procedimiento para medir la resistencia a la polarización están consignado en la norma ASTM G-59.

2. TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

La técnica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se lleven a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones y esto se puede expresar como la siguiente ecuación:

$$i = i_c - i_a \quad (33)$$

Donde:

- i = Densidad total de corriente
- i_a = Densidad de corriente anódica
- i_c = Densidad de corriente catódica

Esta técnica se utiliza para medir la corriente de corrosión (i_{corr}) de tal forma que se pueda calcular la velocidad de corrosión. Una curva de Tafel puede proporcionar directamente la i_{corr} o la pendiente de Tafel (β_a y β_c). Las pendientes de Tafel son empleadas con el valor de R_p para calcular i_{corr} .

Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido al E_{corr} y variándolo ya sea desde ± 300 mV a partir del E_{corr} . La velocidad de barrido es típicamente 0.1mV/seg. Por lo tanto la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs. el logaritmo de la corriente medida, como se puede apreciar en la Figura 10

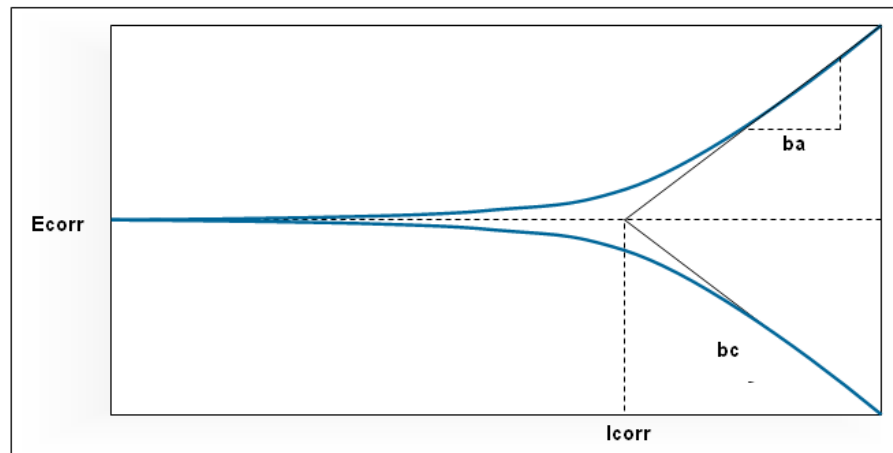


Figura 10. Determinación de pendientes en una curva Tafel.

Una forma de determinar i_{corr} es trazar una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y extrapolarlas a través de E_{corr} , como se aprecia en la Figura 11. Bajo condiciones ideales, la curva de Tafel debe ser lineal sobre algún rango de potenciales. Para la curva catódica, esto ocurre entre -50mV y -250mV vs. E_{corr} . Para una curva anódica, esto ocurre entre +50mV y +250mV vs. E_{corr} . Si se extrapola el mejor ajuste de una línea recta a través de E_{corr} , el punto de intersección en E_{corr} proporciona el valor de i_{corr} . La pendiente de la línea recta que se ajusta a los datos de Tafel se llama Pendiente de Tafel (β). Se puede determinar una pendiente de Tafel anódica (β_a) de un ajuste de la región lineal anódica y una constante de Tafel catódica (β_c) de un ajuste de la región lineal catódica.

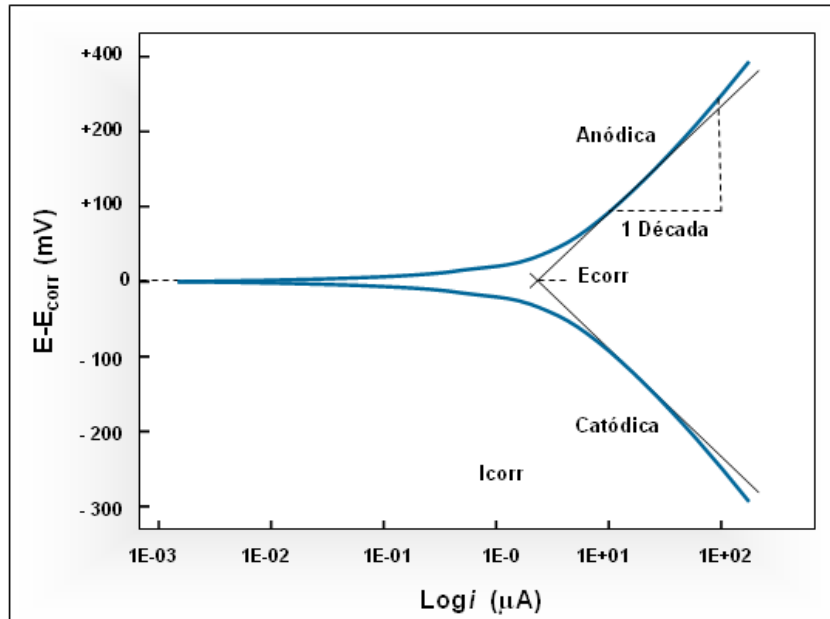


Figura 11. Determinación de I_{corr} .

3. ENSAYOS EN CORRIENTE ALTERNA (ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EIS)

El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos, capacitivos e inductivos ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos que tienen lugar.

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfaz son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc.; por lo que se puede evaluar películas de inhibidores y recubrimientos. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente, en el cual la interfaz electroquímica se representa como un

condensador (doble capa), en paralelo con la impedancia Faradaica R_t , además de la resistencia en serie R_e (resistencia del electrolito). Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100 KHz a 1 Hz, de 100 KHz a 0,1 Hz y de 100 KHz a 0.01 Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 20 mV rms.

En este método, los resultados se presentan en los diagramas de Nyquist y Bode (figura 12). En el primero se representa la respuesta de las resistencias en función de la impedancia (impedancia imaginaria vs impedancia real) y en el segundo se relacionan resistencias, impedancias, frecuencias y ángulos de fase.

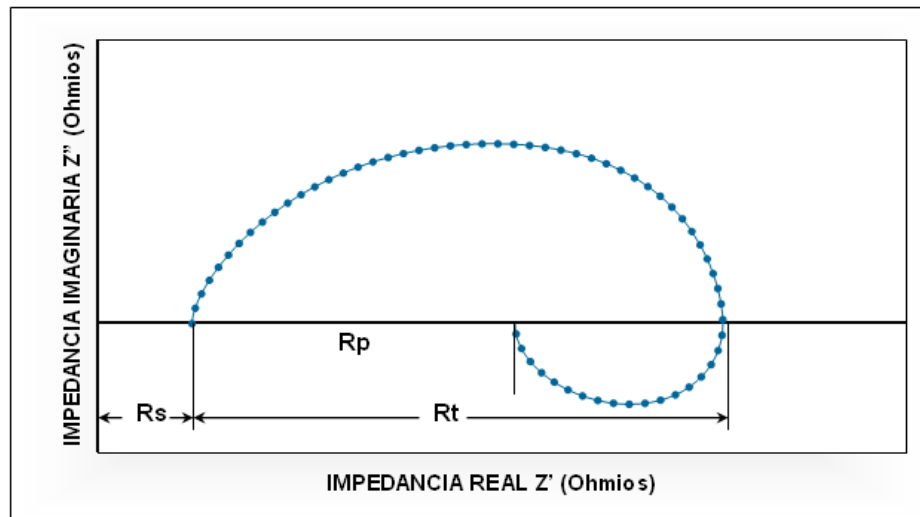


Figura 12. Diagrama de Impedancias de Nyquist indicando las diferentes resistencias de la solución, R_s , de polarización, R_p y de transferencia de carga R_t .

ANEXO D.

PRUEBAS PRELIMINARES Y PUESTA A PUNTO DE LOS EQUIPOS.

1. VERIFICACIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

Antes de efectuar el proceso de experimentación se realizó una verificación y calibración del Potenciostato IM6 BAS ZAHNER, de acuerdo a la metodología indicada en la norma ASTM G5. El equipo es empleado para la determinación de la resistencia de polarización lineal LPR, pendientes Tafel, y espectroscopia de Impedancia electroquímica EIS, cuyos resultados son empleados en el cálculo de las velocidades de corrosión.

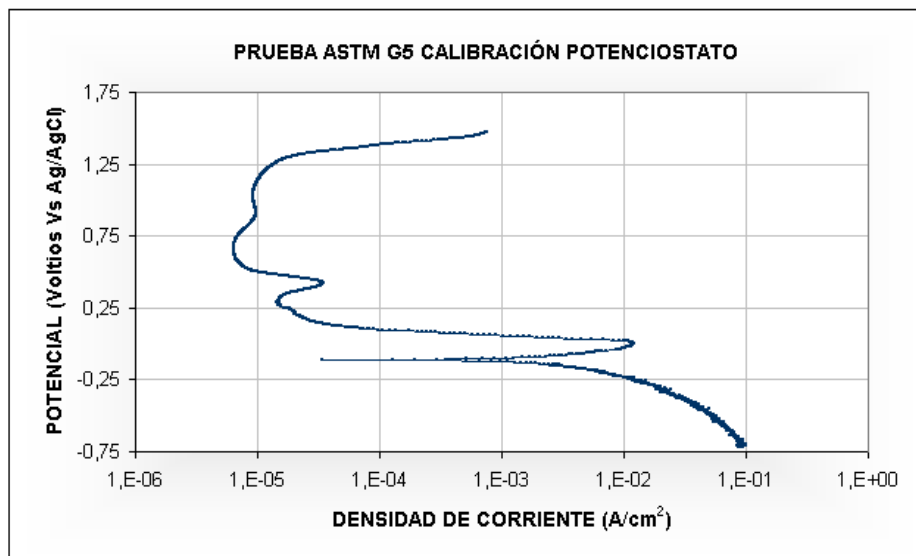


Figura 13. Grafica obtenida para la Calibración del Analizador de Impedancias IM6 BAS DE ZAHNER. Acorde a la Norma ASTM G5

A continuación se presenta la Figura 13 la cual contiene los datos obtenidos en los ensayos realizados en el equipo. Se puede observar la similitud de los valores con los que reporta la norma ASTM G5.

2. AJUSTE DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.

Con el fin de evaluar la influencia de variables físicas en el electrolito a estudiar, se evaluó el efecto de la temperatura en la concentración de CO_2 disuelto y en el pH de la solución.

El efecto de la temperatura sobre la concentración de CO_2 disuelto en una solución acuosa al 1% de NaCl fue el esperado y es claramente observado en la Figura 14, en donde al aumentar la temperatura disminuye la concentración de CO_2 disuelto en la solución. Para garantizar que la concentración de CO_2 disuelto permaneciera constante durante toda la prueba, se saturó con CO_2 durante 120 minutos y se mantuvo el burbujeo durante toda la prueba.

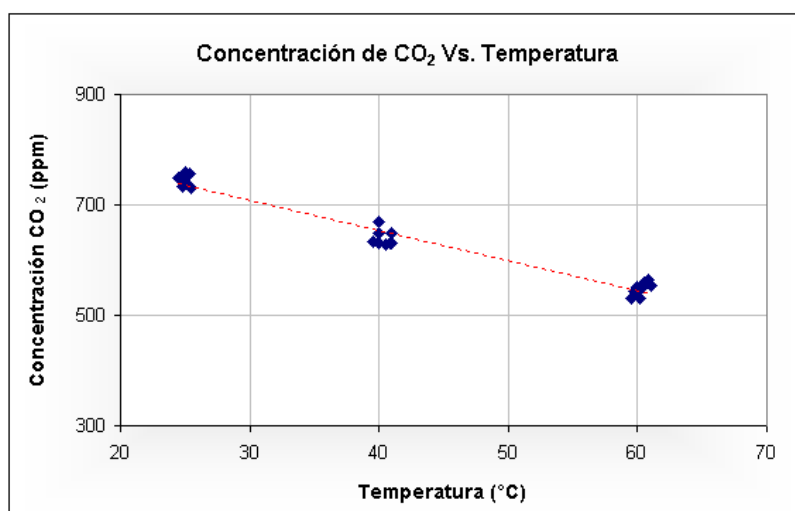


Figura 14. Efecto de la temperatura sobre la concentración de CO_2 disuelto en una solución al 1% de cloruro de sodio

Con el fin de garantizar estabilidad y precisión en la medición de la concentración de CO_2 en la solución a diferentes temperaturas durante las pruebas, se realizaron perfiles de concentración contra tiempo. Para ello, se saturó con CO_2 la solución de NaCl al 1% y las mediciones se efectuaron con técnica colorimétrica empleando el kit de análisis de CO_2 disuelto de CHEMetrics. En la Figura 15 se presentan los resultados obtenidos.

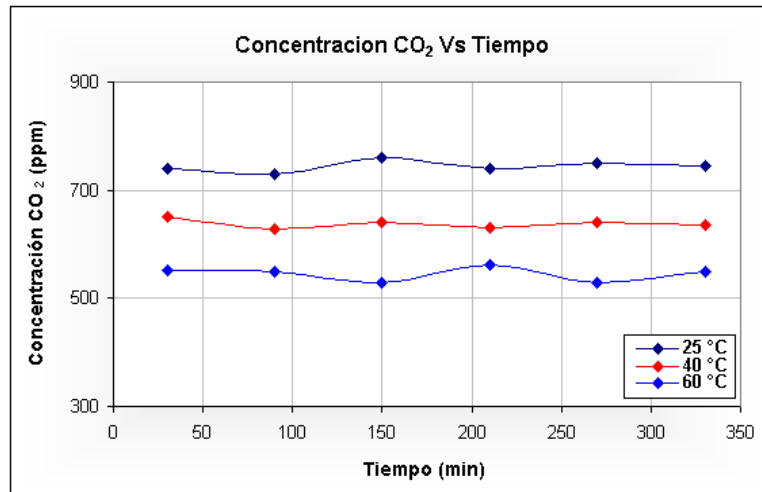


Figura 15. Perfil de concentración de oxígeno disuelto contra tiempo para una solución al 1% de cloruro de sodio a 25°, 40° y 60°C

Para determinar el comportamiento del pH en la solución con la temperatura, se realizaron mediciones de esta variable, las cuales se presentan en la Figura 16.

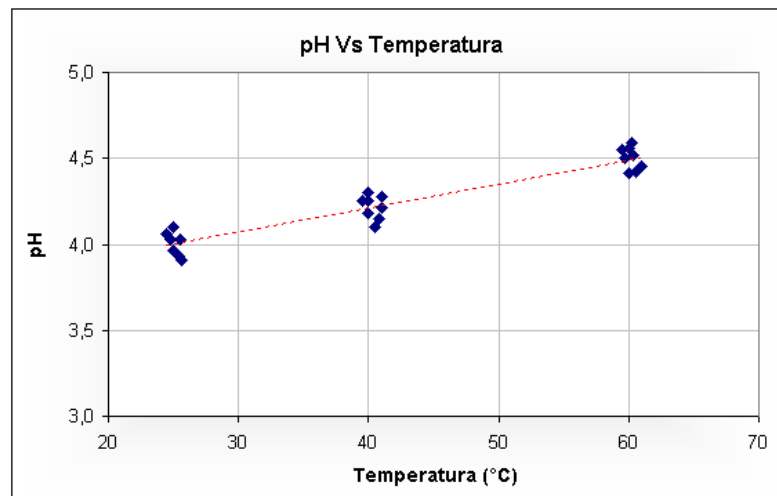


Figura 16. Efecto de la temperatura sobre el pH para una solución acuosa al 1% de cloruro de sodio

Como se observa en la Figura 14, al aumentar la temperatura el valor del pH del sistema aumenta levemente, esta situación corresponde a una disminución de la solubilidad del CO_2 en agua a medida que ésta aumenta su temperatura. El CO_2 al reaccionar con el agua pasa a formar H_2CO_3 que se disocia en: H^+ y HCO_3^- , que a su vez, también puede disociarse para dar finalmente otro protón (H^+) y el anión

bicarbonato CO_3^{2-} . Como se observó en la figura 12, al aumentar la temperatura se reduce la cantidad de CO_2 disuelto en la solución, por lo tanto una menor cantidad de protones H^+ se obtendrán por la disociación del H_2CO_3 , lo cual se ve reflejado en el aumento del pH.

3. COMPOSICIÓN DEL MATERIAL METÁLICO UTILIZADO COMO ELECTRODO DE TRABAJO

La caracterización del material metálico, un acero AISI SAE 1020, consistió en la determinación experimental de la composición química y análisis metalográfico, los cuales fueron realizados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo.

3.1. Composición Química

La composición química de la muestra se determinó utilizando la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica, EEO. La Tabla 9 presenta la composición química promedio de la muestra analizada y la especificación del acero AISI SAE 1020 de acuerdo con la norma ASTM E-1019³⁴ de 2000.

Tabla 9. Análisis de la composición química del material de acero de los electrodos de trabajo de la celda electroquímica.

ELEMENTOS	MUESTRA %	AISI SAE 1020 (%)
Fe	98.47	
C	0.211	0.18-0.23
Mn	0.595	0.30-0.60
P	0.006	0.040 máx.
S	0.009	0.050 máx.
Si	0.197	0.15 – 0.30
Cu	0.142	
Ni	0.103	
Cr	0.154	
V	0.015	
Mo	0.046	
Ti	0.001	
As	0.006	
Al	0.000	
Nb	0.007	
Zr	0.002	
Co	0.012	
Sn	0.018	

3.2. Análisis Metalográfico

Del análisis metalográfico se concluye que la muestra presenta una microestructura uniforme sobre toda la sección transversal, compuesta por granos equiaxiales de perlita y ferrita, con un tamaño de grano ferrítico ASTM > 8 de acuerdo con la norma ASTM E-112³⁵. Esta microestructura es normal para un acero al carbono en estado normalizado. En la Figura 17 se presenta un esquema de la microestructura.

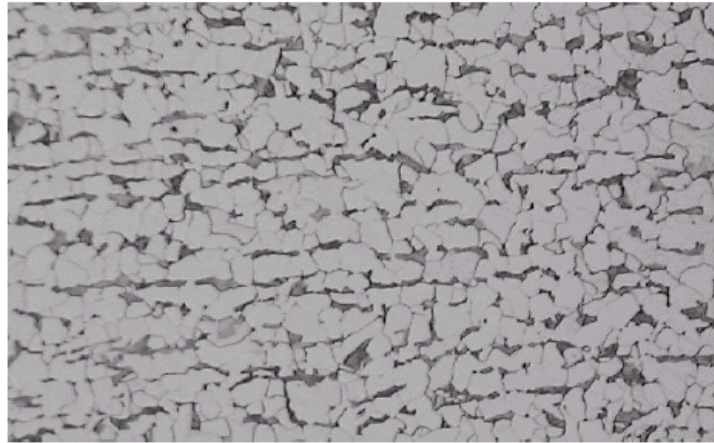


Figura 17. Microestructura del acero al carbono AISI SAE 1020, aumento 200X.

4. FABRICACIÓN DE PROBETAS

Los electrodos de trabajo, al igual que los electrodos de referencia y contra electrodos son elaborados en el taller de mecánica fina de la Corporación para la Investigación de La corrosión, de acuerdo a las medidas estándar para cada equipo (Celda Balón, Electrodo de Cilindro Rotatorio ECR y Autoclave). Los electros después de ser maquinados, sufren un proceso de pulimento, el cual, se realiza empleando un taladro de banco y se procede a pulir en una sola dirección empleando lija numero 120 hasta llegar a lija numero 600, lo cual garantiza una superficie limpia y homogénea. La Fotografía 3, muestra la forma de las probetas fabricadas respectivamente. Las dimensiones de cada una de las probetas se encuentran especificadas en la Tabla 10 y Figura 18.



Fotografía 3. Fabricación de los electrodos para análisis de velocidad de corrosión. (Izquierda: electrodos maquinados, derecha: electrodos pulidos hasta grado 600)

Tabla 10. Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en Celda Balón, ECR y Autoclave.

CELDA	ALTURA (cm)	DIÁMETRO (cm)	ÁREA (cm ²)
Balón y Autoclave	4.5	0.6	8.77
ECR	0.8	1.2	3.01

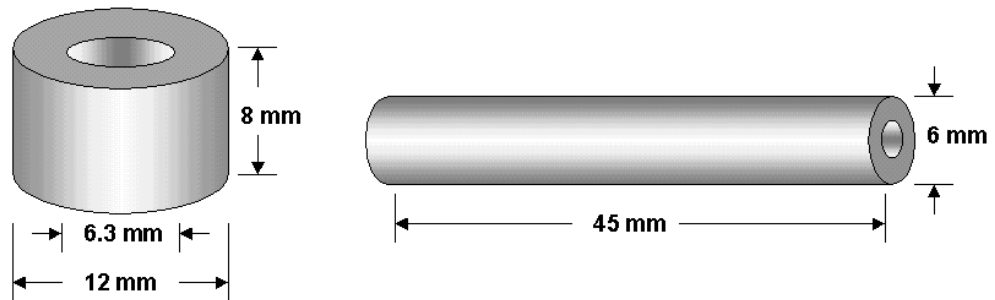


Figura 18. Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en Celda Balón, ECR y Autoclave.

ANEXO E.

PROCEDIMIENTO PREVIO DE EXPERIMENTACIÓN

1. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN PREVIA DEL EQUIPO Y DE LA CELDA

Una vez se tenía preparada la solución y el material de ensayo, se realizaba el montaje de la celda respectiva (Celda Balón, ECR y Autoclave), Se efectuaba el ajuste de los parámetros de ensayo como la velocidad del fluido, la temperatura y presión de acuerdo a las condiciones de cada ensayo, se burbujeaba la solución de agua destilada salina al 1% de NaCl con CO₂ durante un tiempo de 1 hora, se monitoreaba la concentración de CO₂ disuelto y el pH de la solución y se daba inicio a las pruebas electroquímicas.

2. PROCEDIMIENTO DE ENSAYOS

En primer lugar se monitoreó la estabilidad del potencial de corrosión corriendo una prueba de E_{corr} vs Tiempo, esta prueba se realizaba durante el tiempo que fuese necesario hasta que se alcanzara la estabilidad, que fue asumida bajo condiciones en las que el potencial presentaba una variación inferior a 0.2 mV/min. Alcanzada la estabilidad en el potencial de corrosión se seguía una rutina de pruebas electroquímicas así:

1. Resistencia a la Polarización Lineal
2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
3. Resistencia a la Polarización Lineal
4. Curva de Tafel

Durante el transcurso de los ensayos se efectuaba monitoreo mediante la técnica colorimétrica de la concentración del CO₂ disuelto en el agua y pH de la solución. El tiempo considerado para cada ensayo fue de 6 horas.

3. ACTIVIDADES EXPERIMENTALES DESARROLLADAS

- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a diferentes velocidades del fluido de 0.0628, 0.3141, 0.9424, 1.8849 y 3.7699 m/s (100, 500, 1500, 3000y 6000 rpm respectivamente). La temperatura se fijó en 298°K (25°C). La información obtenida permitió analizar el comportamiento de la velocidad de corrosión con el movimiento del fluido.
- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a las mismas velocidades del fluido anterior, pero cambiando la temperatura a 313°K (40°C) y 333°K (60°C). Con esta información se analizó el comportamiento de la velocidad de corrosión con el cambio de la temperatura.
- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a diferentes presiones de CO₂ 50 psi, 500 psi y 1000 psi. La temperatura se fijó en 298°K (25°C). La información obtenida permitió analizar el comportamiento de la velocidad de corrosión con el aumento de la presión del sistema.
- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a las mismas presiones del sistema anterior, pero cambiando la temperatura a 313°K (40°C) y 333°K (60°C). Con esta información se analizó el comportamiento de la velocidad de corrosión con el cambio de la temperatura y presión.
- Corridas de curvas Taffel, para obtener las corrientes límites catódicas y analizar su variación con la velocidad del fluido.
- Análisis y propuesta de un mecanismo de las reacciones catódicas en la corrosión por CO₂, tomando como base los resultados de la experimentación de esta etapa.
- Ensayos aplicando la técnica electroquímica de espectroscopia de impedancias, con el propósito de: verificar el comportamiento inductivo del sistema característico de soluciones acuosas con CO₂, analizar la tendencia a la formación de películas en la superficie de los electrodos y medir los valores de la resistencia óhmica de la solución y de la resistencia a la polarización lineal. Este último resultado se comparará con el obtenido por la técnica electroquímica de corriente directa de polarización lineal.

En las Fotografía 4 se presenta el equipo utilizado y algunas partes de este.



Fotografía 4 . Equipos y montaje empleado para la evaluación de la velocidad de corrosión del Acero al Carbón 1020. (Izquierda Potenciostato, ECR y Termostato. Derecha Celda de Electrodo de cilindro Rotatorio)

ANEXO F

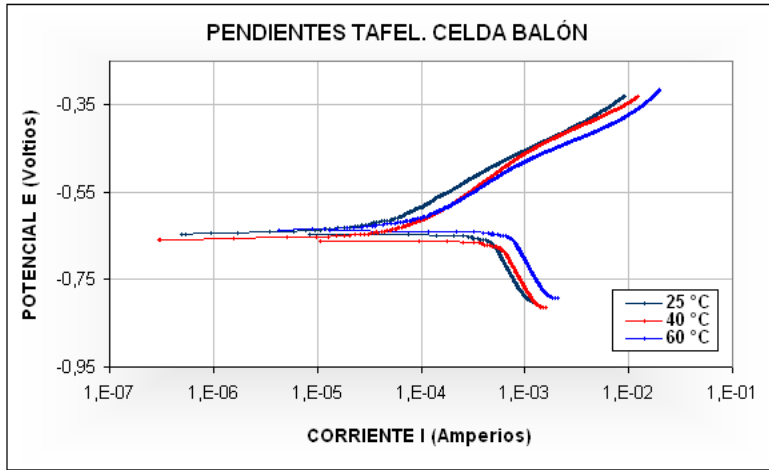
RESULTADOS APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS LPR, PENDIENTES TAFEL Y EIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas para el sistema acero al carbono AISI 1020 en contacto con una solución acuosa de NaCl al 1% en peso.

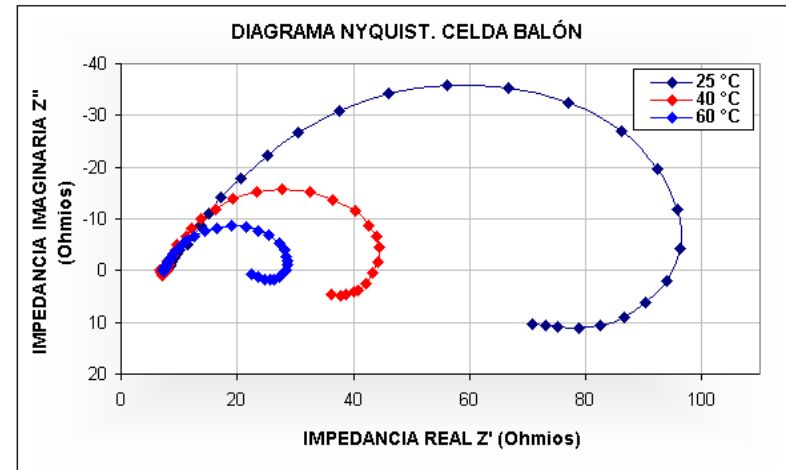
1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En las Graficas 9 a 17 se muestran las curvas de LPR, Tafel y los espectros de impedancia de Nyquist obtenidos para el acero AISI 1020 a las diferentes temperaturas de prueba. En éstas se observa que para velocidades de fluido y presiones parciales de CO₂ constantes un desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indicando mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la temperatura en el sistema como lo indican las Graficas 9.a a 17.a. El aumento en la temperatura ocasiona un incremento en la densidad de corriente de corrosión; disminuyendo la resistencia de polarización, tal como lo indican las Graficas 9.c a 17.c este comportamiento es reforzado por las gráficas de Nyquist y 9.b a 17.b en las que el diámetro del semicírculo o resistencia a la polarización disminuye con el aumento de la temperatura, el cual es más acentuado cuando a una misma temperatura se aumenta la presión parcial de CO₂; lo mismo sucede si se aumenta la velocidad, como puede verse si se comparan las Graficas 10 a 17.

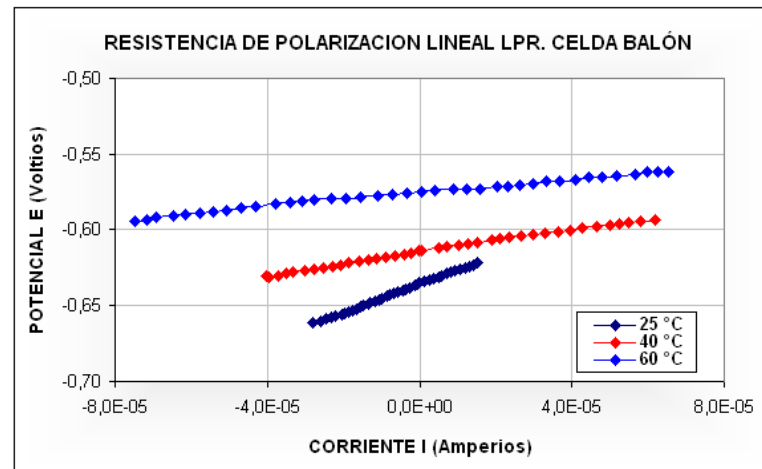
En los espectros de impedancia de Nyquist se observa que a una misma temperatura, un aumento en la presión o en la velocidad del fluido, produce que el semicírculo muestre un comportamiento inductivo, a bajas frecuencias.



a) Pendientes tafel

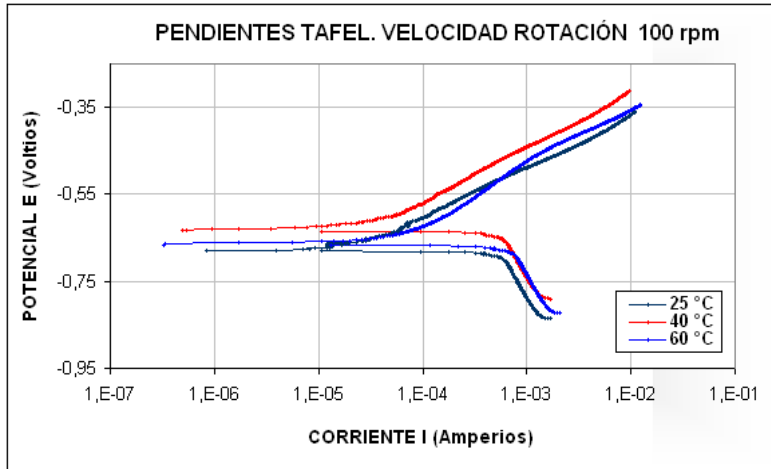


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

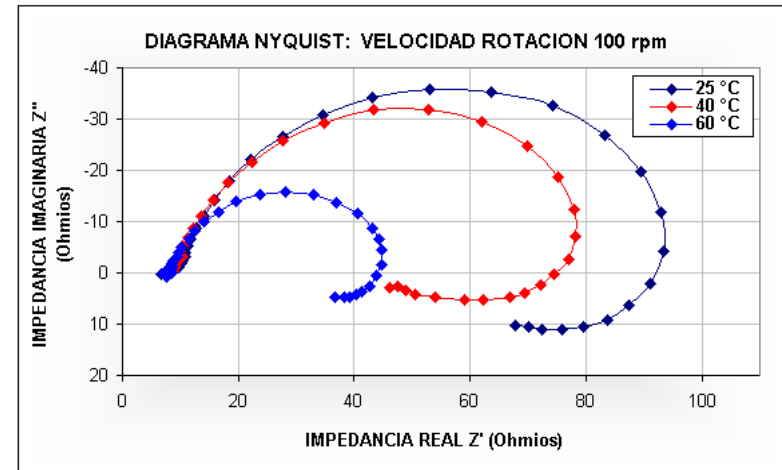


c) Resistencia a la polarización.

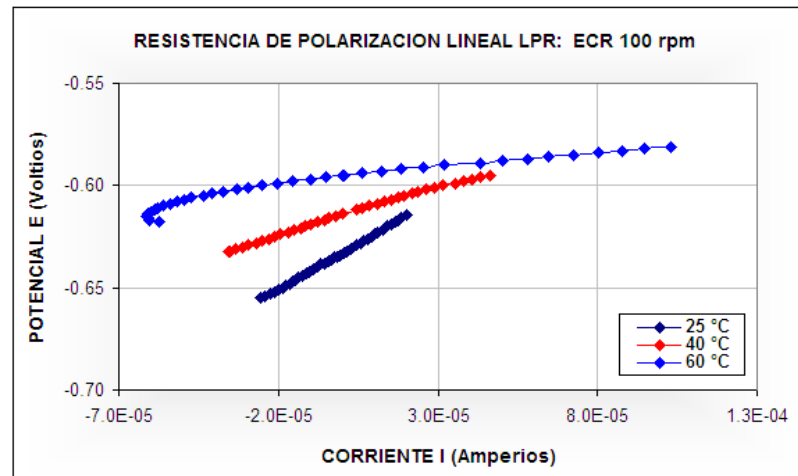
Grafica 9. Curvas de LPR, pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En condiciones estáticas.



a) Pendientes tafel

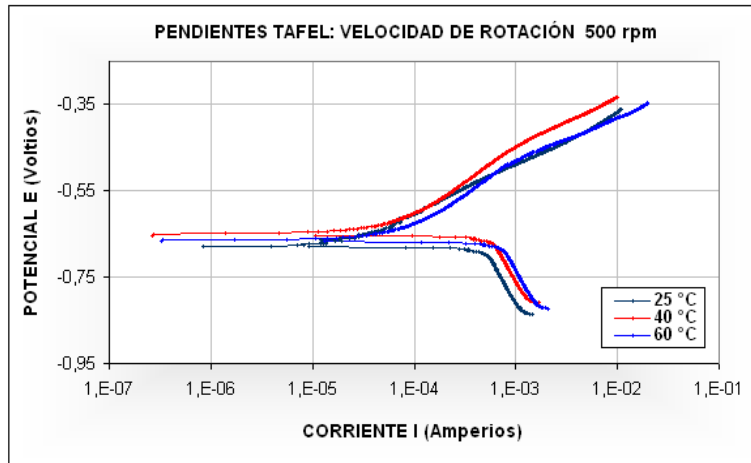


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

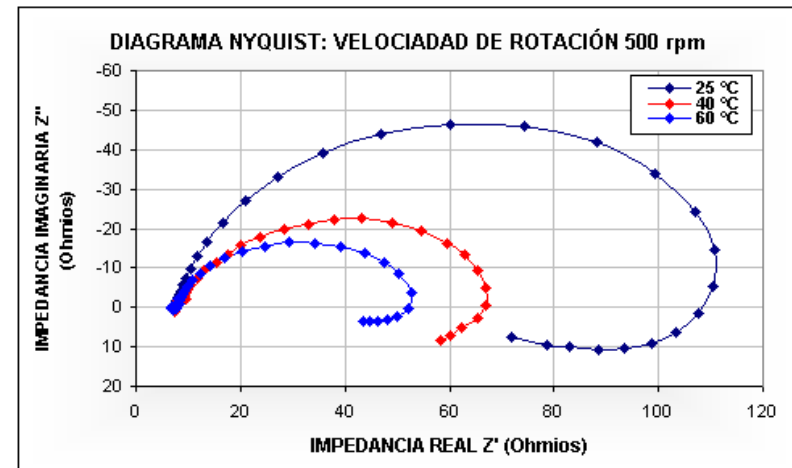


c) Resistencia a la polarización.

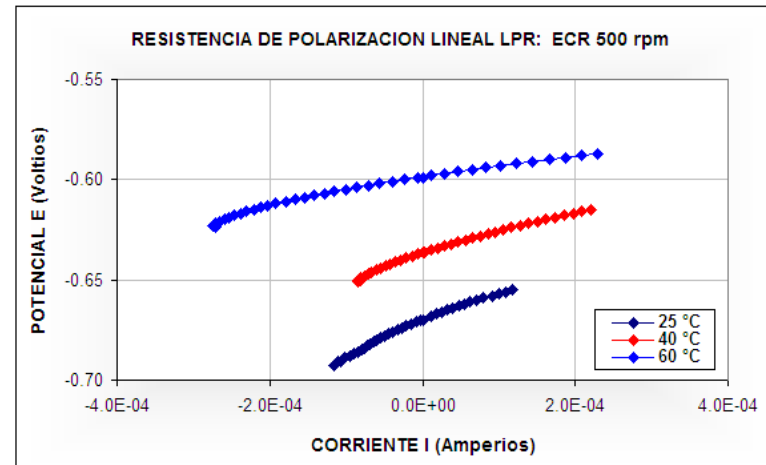
Grafica 10. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 100 rpm.



a) Pendientes tafel

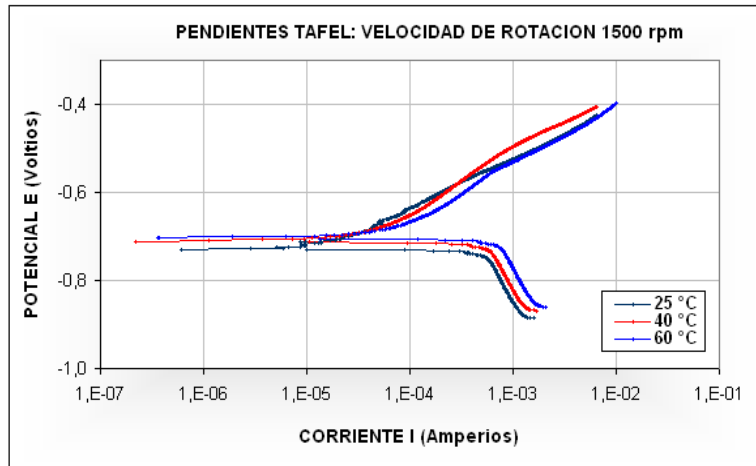


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

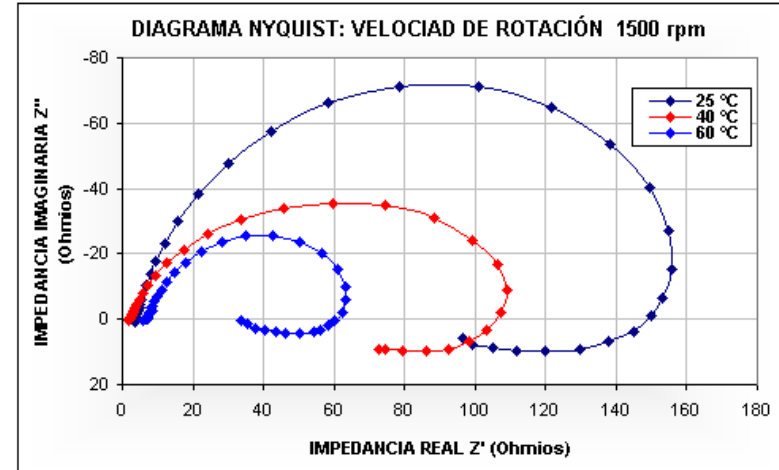


c) Resistencia a la polarización.

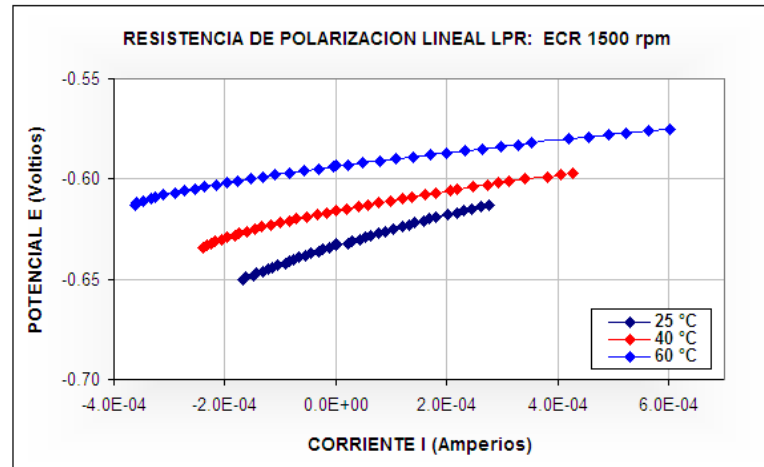
Grafica 11. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 500 rpm



a) Pendientes tafel

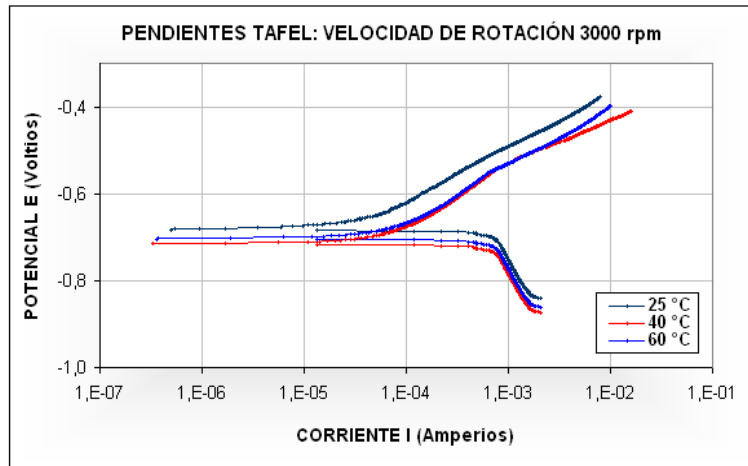


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

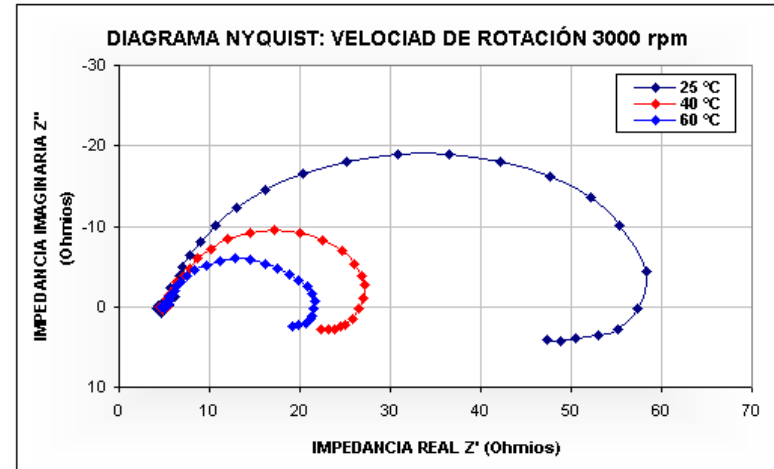


c) Resistencia a la polarización.

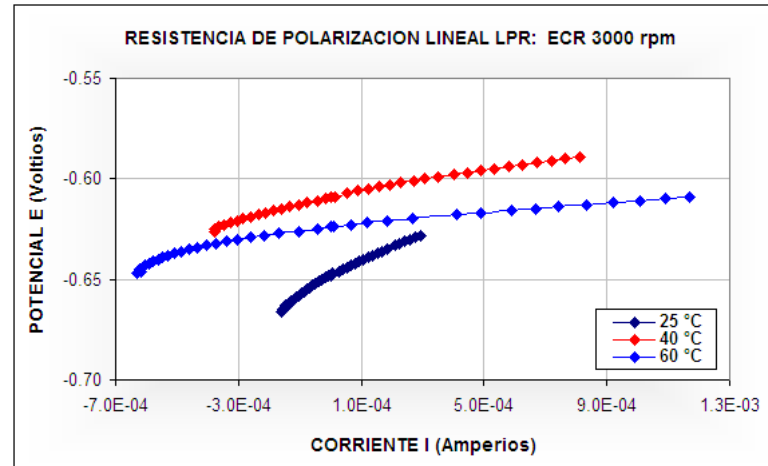
Grafica 12. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 1500 rpm



a) Pendientes tafel

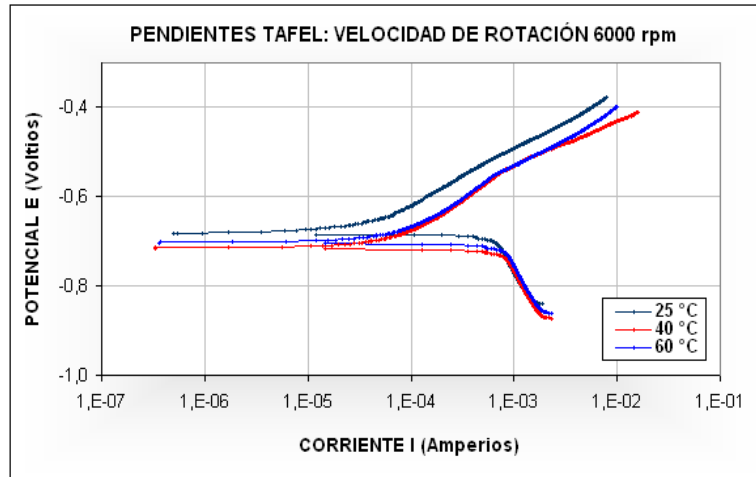


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

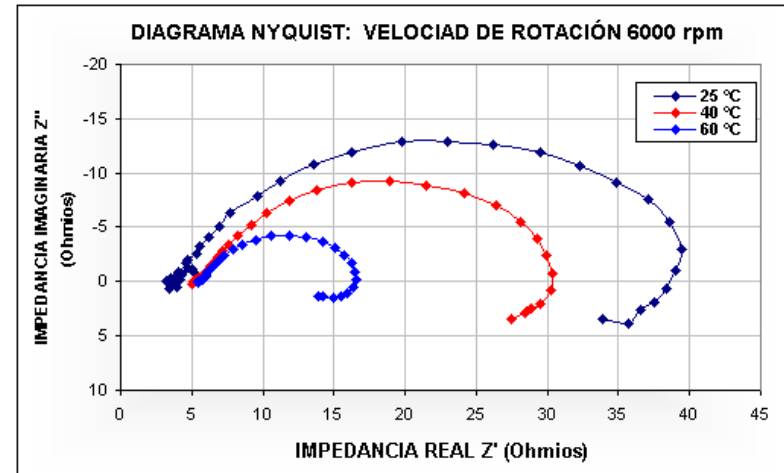


c) Resistencia a la polarización.

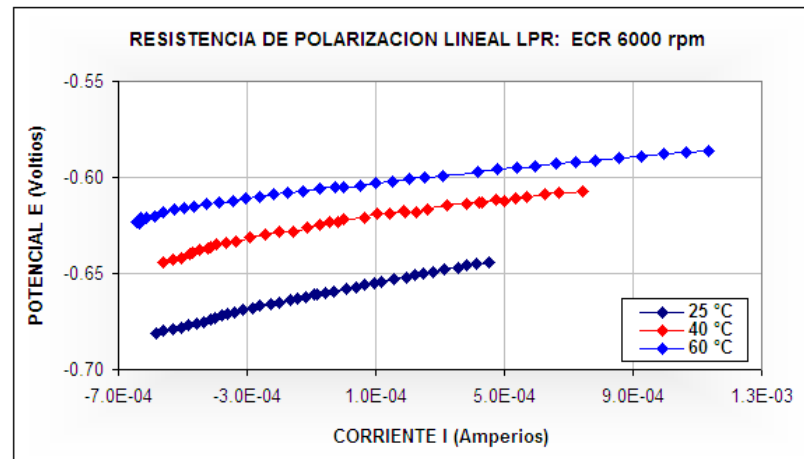
Grafica 13. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 3000 rpm



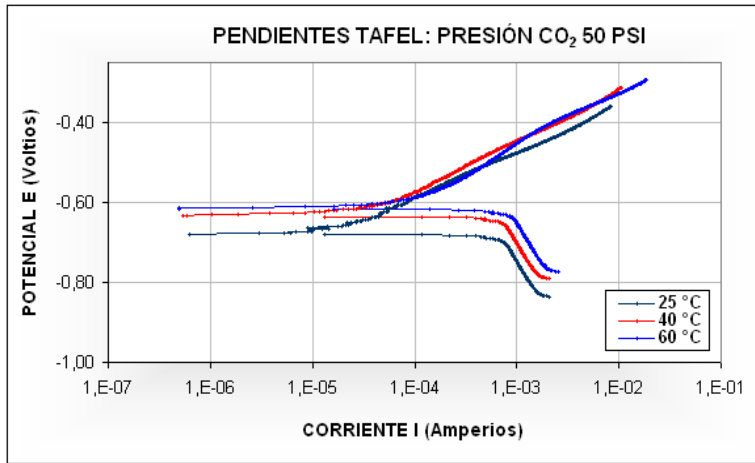
a) Pendientes tafel



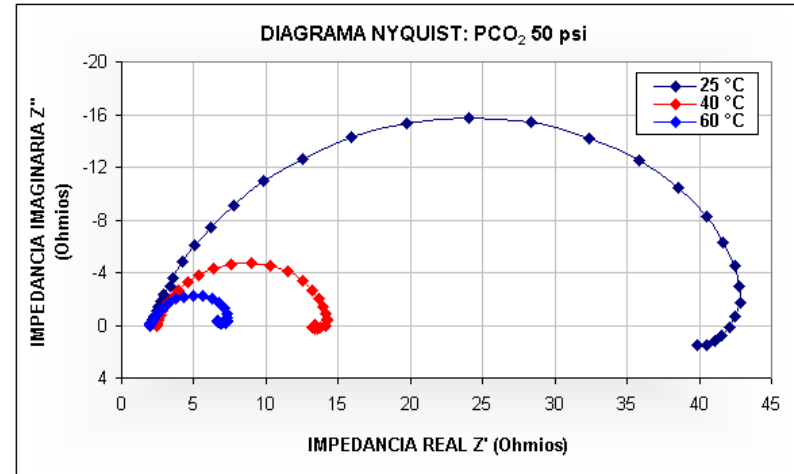
b) Espectros de impedancia de Nyquist.



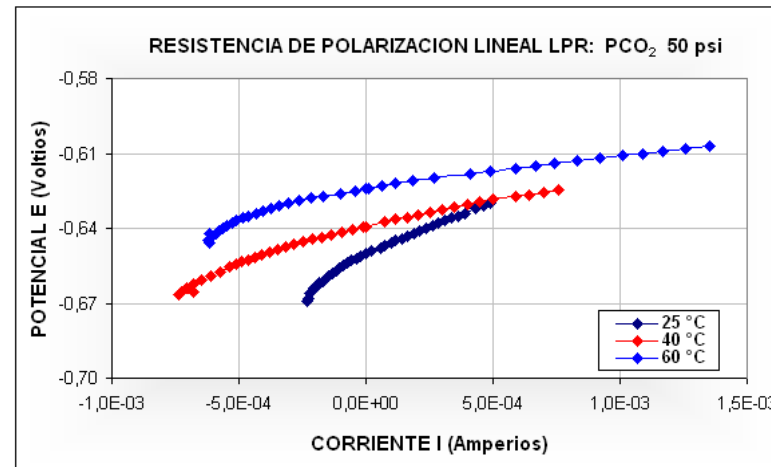
Grafica 14. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En electrodo de cilindro rotatorio ECR a 6000 rpm.



a) Pendientes tafel

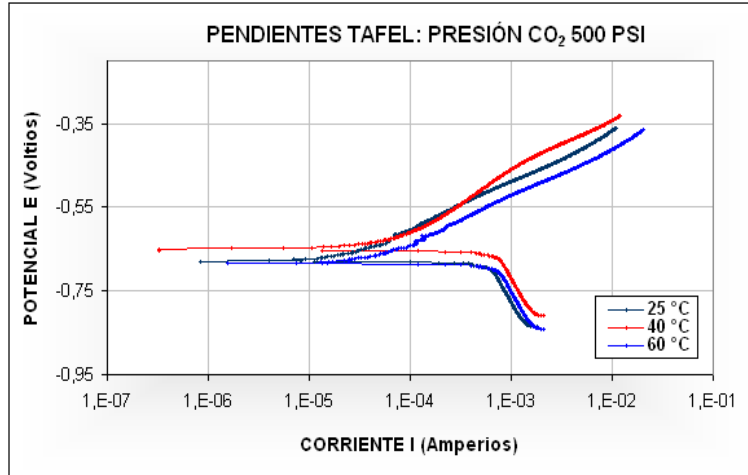


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

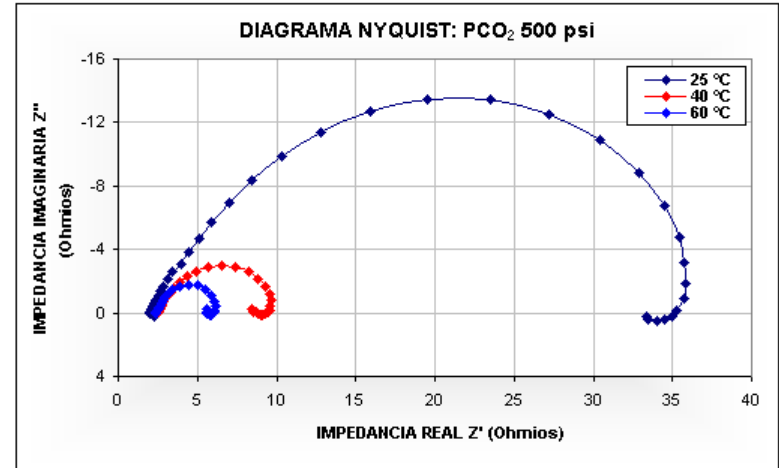


c) Resistencia a la polarización.

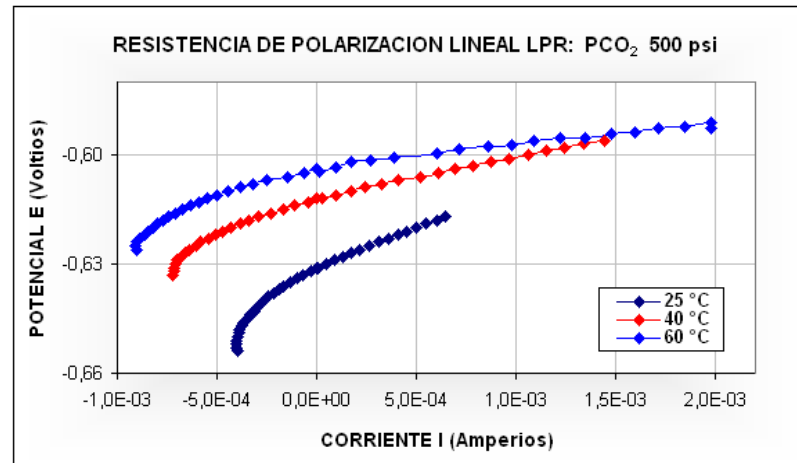
Grafica 15. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 50 psi.



a) Pendientes tafel

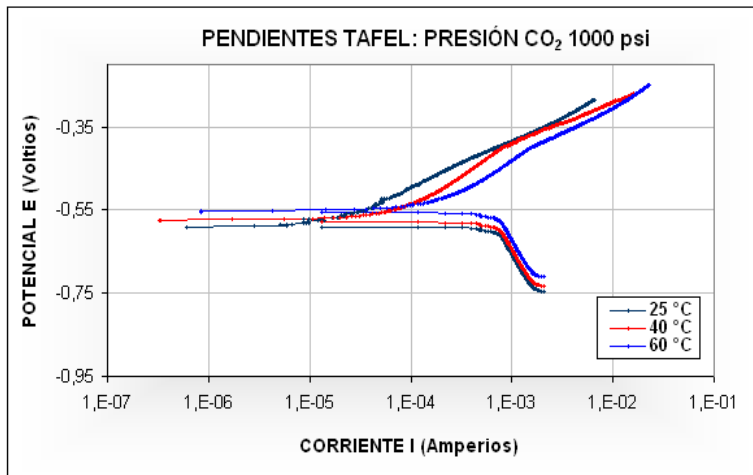


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

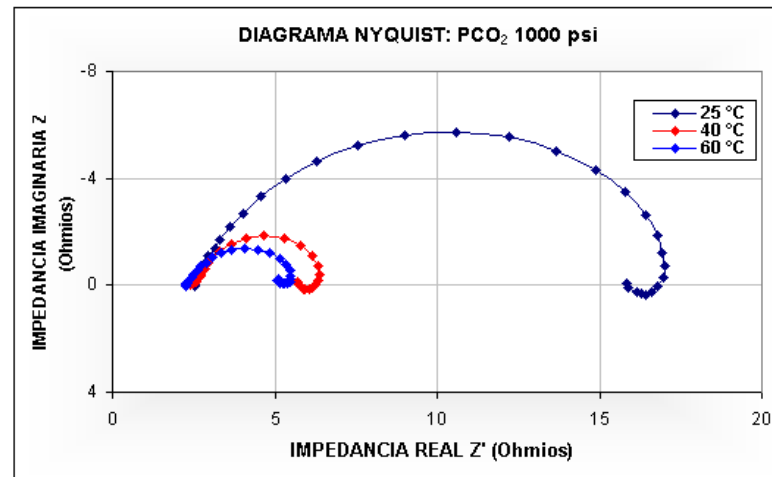


c) Resistencia a la polarización.

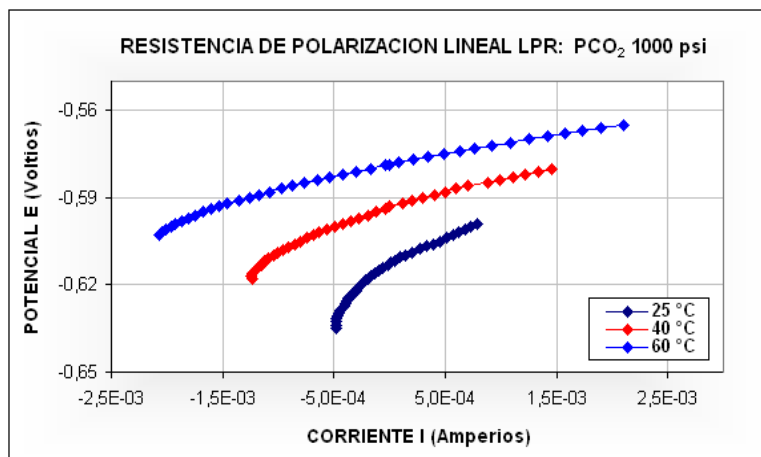
Grafica 16. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 500 psi.



a) Pendientes tafel



b) Espectros de impedancia de Nyquist.



c) Resistencia a la polarización.

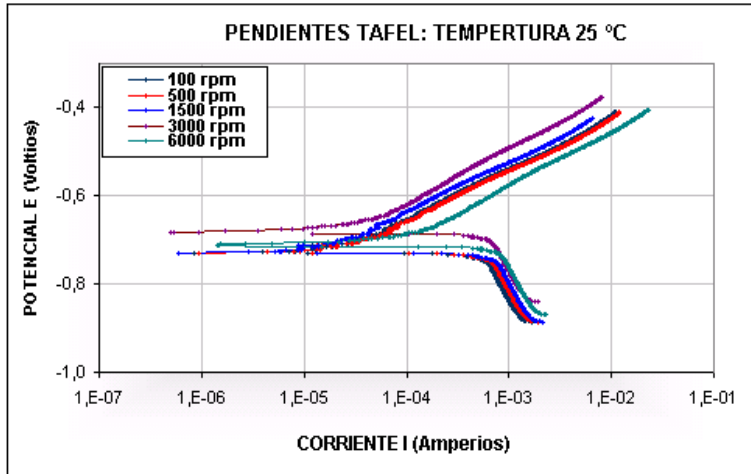
Grafica 17. Curvas de pendientes tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. En Autoclave a 1000 psi.

2. EFECTO DE LA VELOCIDAD

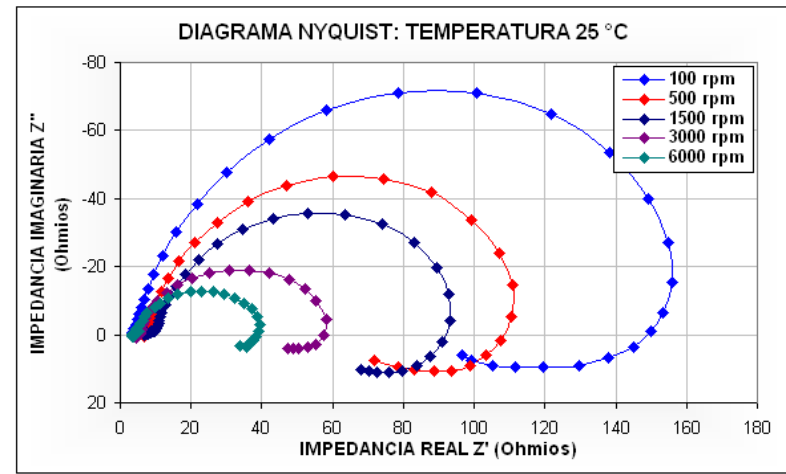
En las curvas de Tafel, Grafica 18.a, 19.a y 20.a se muestra el efecto de la velocidad de flujo sobre la corriente de difusión límite, para el sistema de estudio a condiciones de CO₂ saturado y a las diferentes temperaturas de operación. La parte catódica de las curvas representa la reducción del CO₂ en la cual se aprecia la formación de la corriente límite de difusión, y en la parte anódica se presenta el fenómeno de disolución del Fe. El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, muestra mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad en el sistema.

De acuerdo a los espectros de impedancia de Nyquist, Grafica 18.b, 19.b y 20.b se observa que la resistencia a la polarización o diámetro del semicírculo es inversamente proporcional al aumento de la velocidad del fluido. En ellos se muestra el efecto de la velocidad de flujo para el sistema de estudio a condiciones de CO₂ saturado y a las diferentes temperaturas de operación para cada una de las geometrías estudiadas.

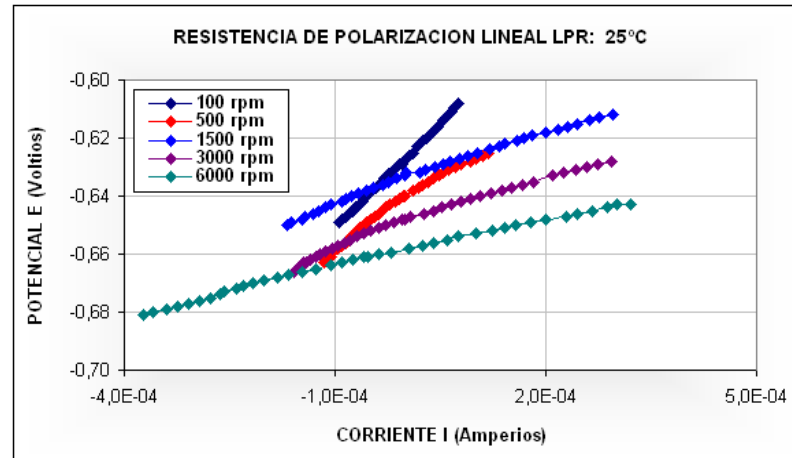
Se observa que a altas velocidades de rotación el efecto de la temperatura no es tan marcado como lo es para velocidades de rotación baja, esto es un indicio claro de los cambios en el mecanismo de corrosión que ocurren; es decir en estos sistemas tan complejos (tal como lo indica el marco teórico descrito) hay diferentes mecanismos de corrosión (también descrito en el marco teórico), por lo cual se observa que para cada parámetro evaluado (presión, temperatura, velocidad del fluido), hay un mecanismo de corrosión diferente que es el que controla la cinemática del proceso)



a) Pendientes tafel

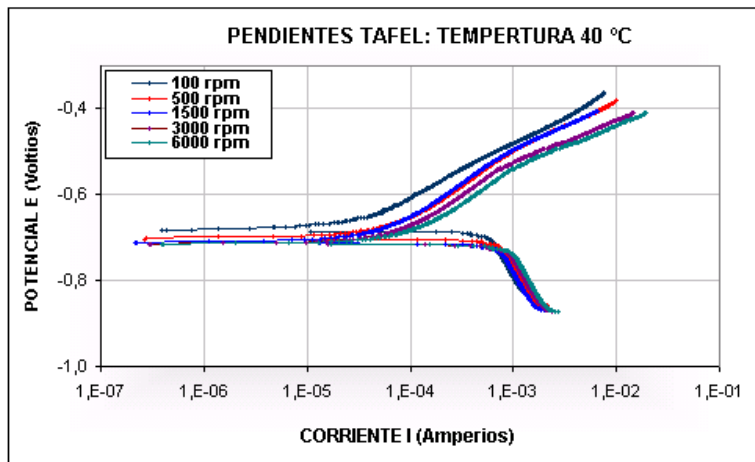


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

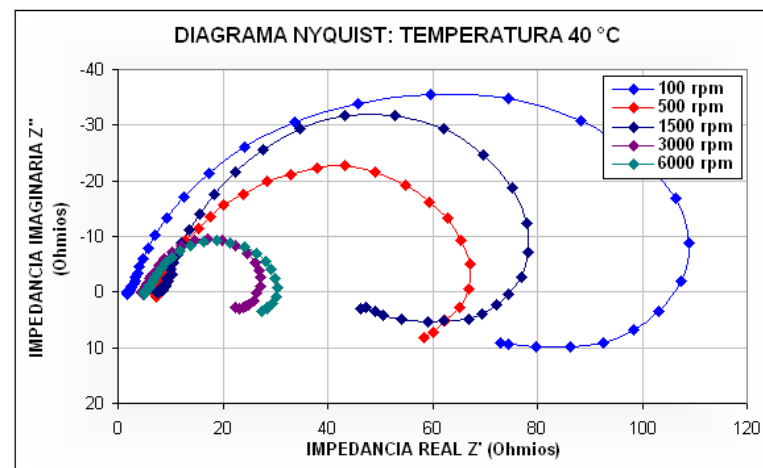


c) Resistencia a la polarización.

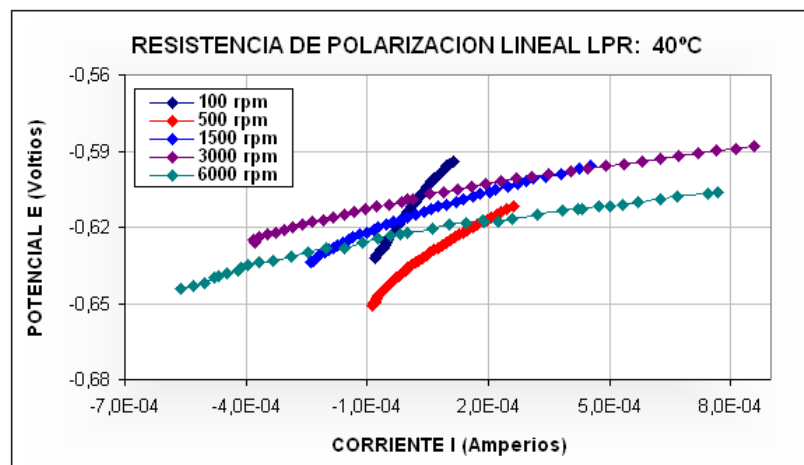
Grafica 18. Curvas de Resistencia a la polarización lineal, tafel y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 25°C



a) Pendientes tafel

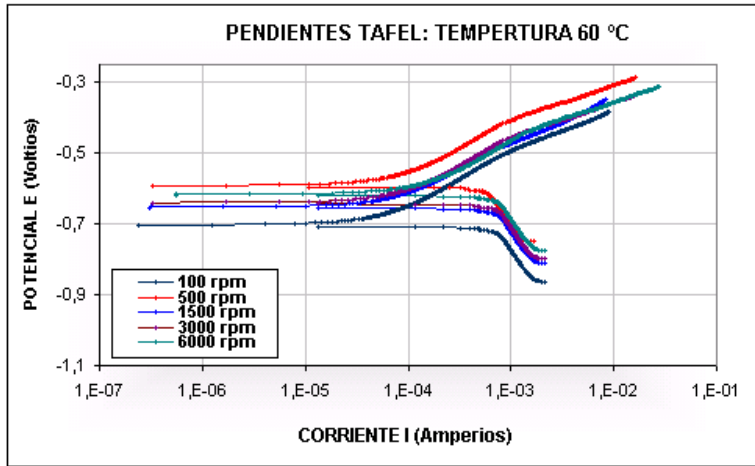


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

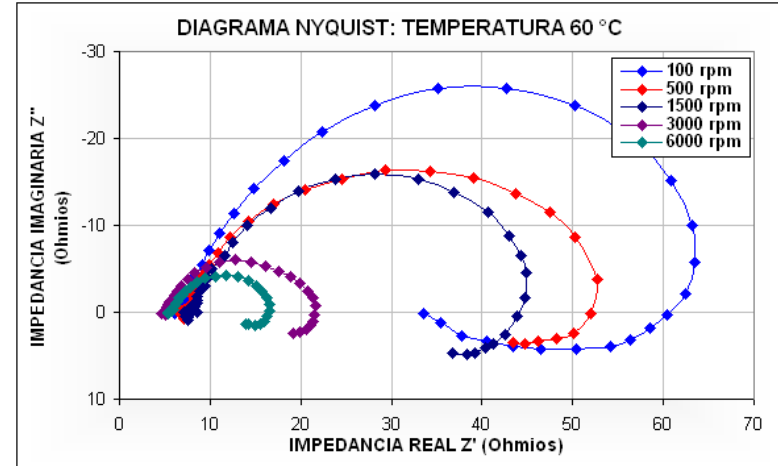


c) Resistencia a la polarización.

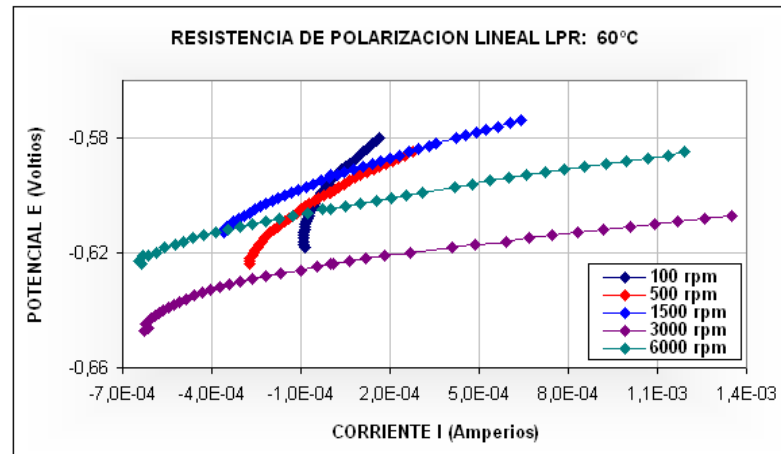
Grafica 19. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 40°C



a) Pendientes tafel



b) Espectros de impedancia de Nyquist.



c) Resistencia a la polarización.

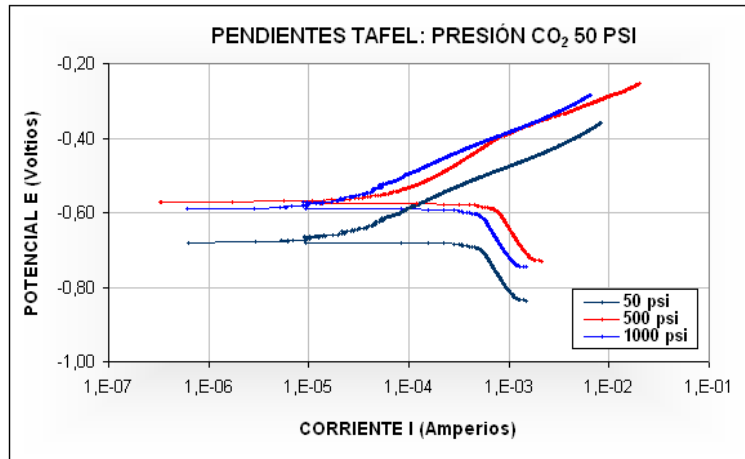
Grafica 20. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. ECR a 60°C.

3. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE CO₂

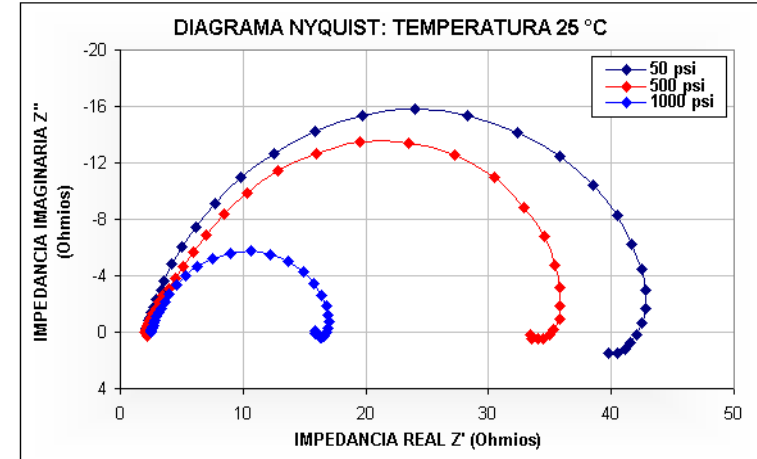
En las Gráficas 21, 22 y 23 se muestran las curvas de LPR, Tafel y los espectros de impedancia de Nyquist para el acero AISI 1020 a diferentes presiones parciales de CO₂. En las Gráficas 21.a, 22.a y 23.a se observa un desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indicando mayores densidades de corriente a medida que aumenta la presión parcial de CO₂ en el sistema.

El comportamiento exhibido en las Graficas 21.c, 22.c y 23.c indica que un aumento en la presión parcial de CO₂, disminuye la resistencia a la polarización incrementando la densidad de corriente de corrosión.

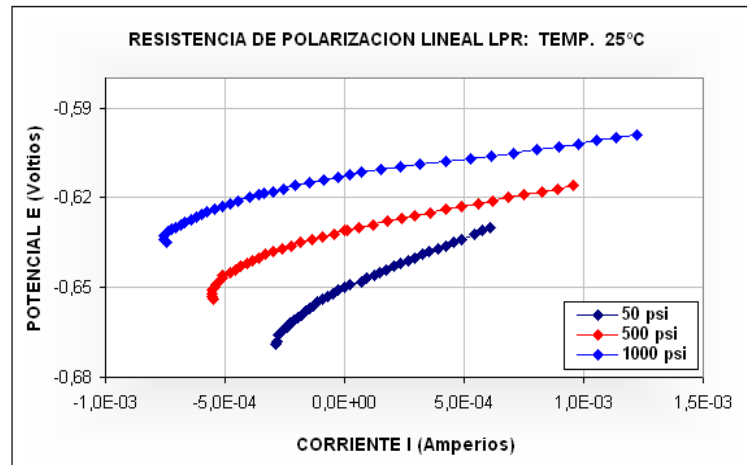
En los espectros de impedancia de Nyquist, Graficas 21.b, 22.b y 23.b (23 a, b y c) se observa que para una misma temperatura, la resistencia a la polarización disminuye al aumentar la presión parcial de CO₂ incrementando la densidad de corriente de corrosión, ya que el diámetro del semicírculo o resistencia a la polarización se reduce al aumentar la presión parcial de CO₂.



a) Pendientes tafel

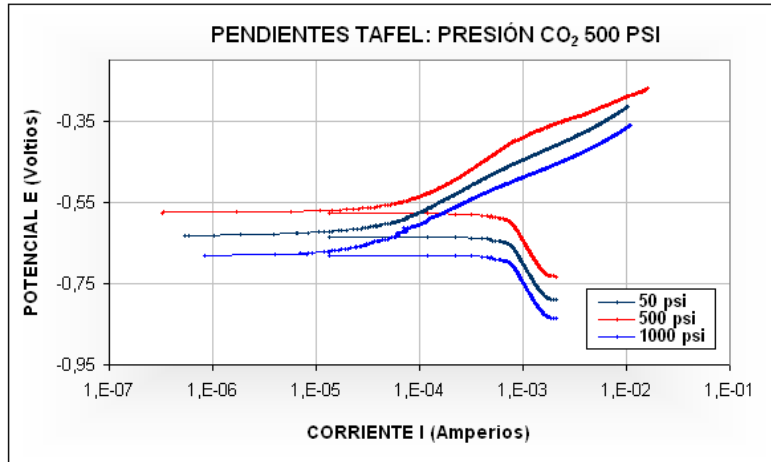


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

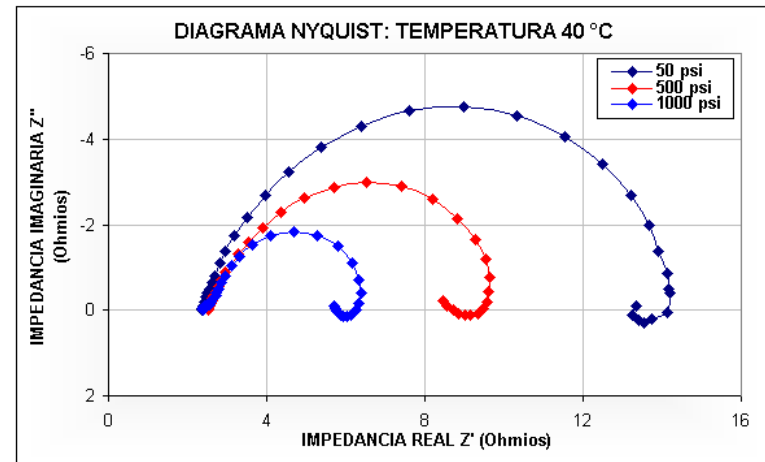


c) Resistencia a la polarización.

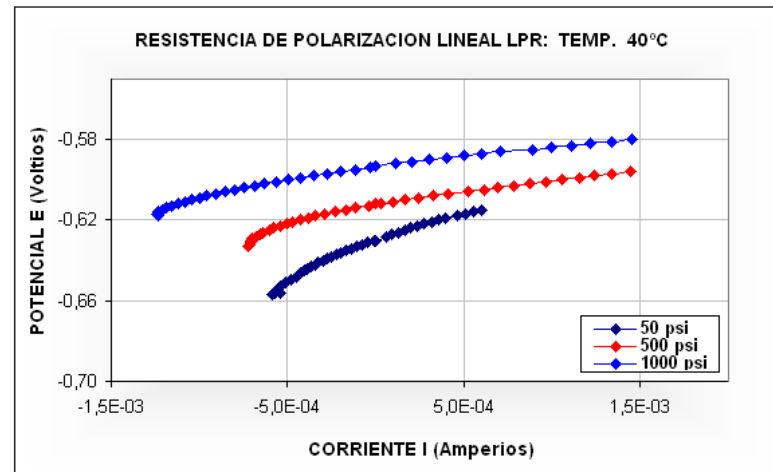
Grafica 21. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave a 25 °C.



a) Pendientes tafel

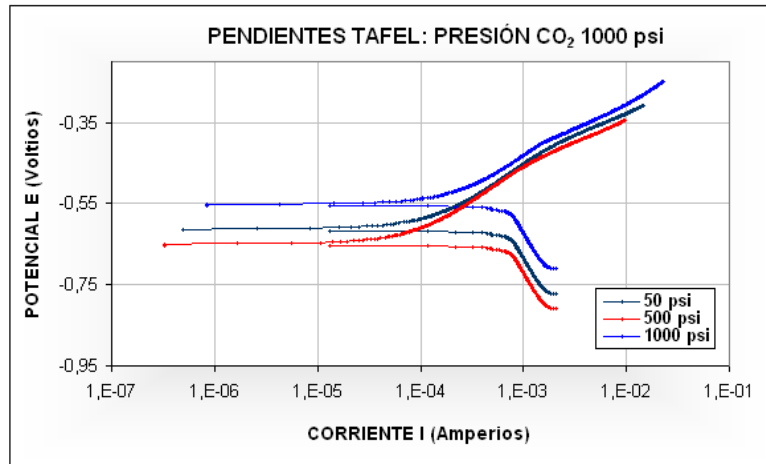


b) Espectros de impedancia de Nyquist.

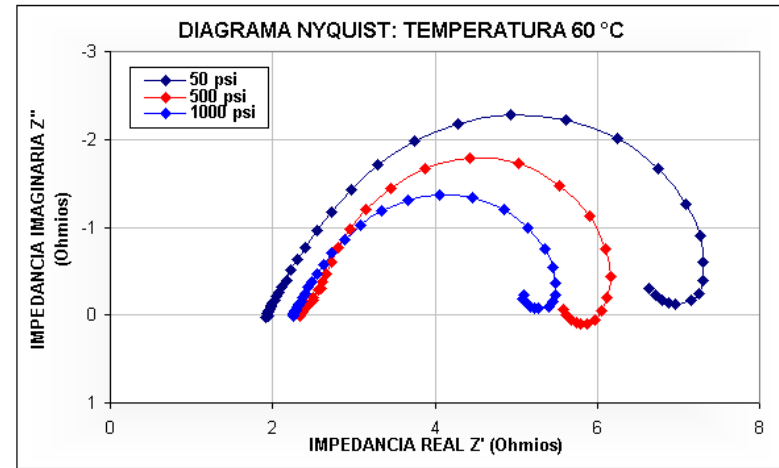


c) Resistencia a la polarización.

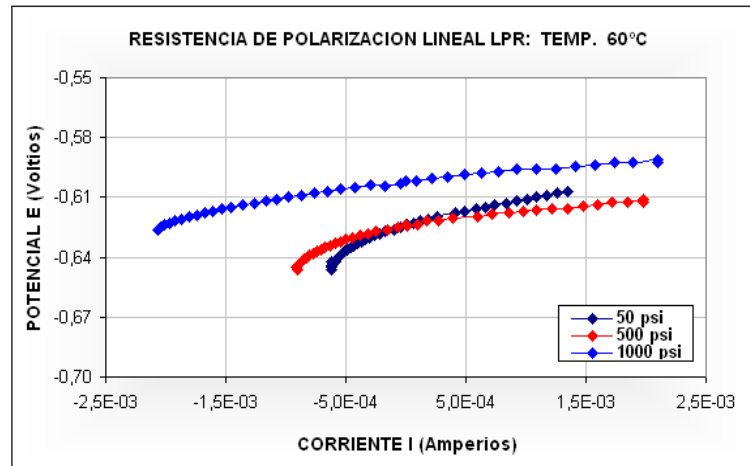
Grafica 22. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave a 40 °C.



a) Pendientes tafel



b) Espectros de impedancia de Nyquist.



c) Resistencia a la polarización.

Grafica 23. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión del CO₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Autoclave 60 °C