

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO AISI SAE
1020 EN UN FLUIDO SINTÉTICO DE POZO DE PETRÓLEO MEDIANTE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

NUBIA ESPERANZA MEJÍA CAJICÁ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO AISI SAE
1020 EN UN FLUIDO SINTÉTICO DE POZO DE PETRÓLEO MEDIANTE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

NUBIA ESPERANZA MEJÍA CAJICÁ

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de Magíster
en Ingeniería – Área Metalurgia.**

Director

Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Codirector

M.Sc. MIGUEL MATEUS BARRAGÁN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	13
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO ₂	16
2.1.1 QUÍMICA DEL CO ₂	16
2.1.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO ₂	18
2.1.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN POR CO ₂	21
2.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR IONES CL ⁻	22
2.3 CORROSIÓN POR PICADO	24
2.3.1 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR PICADO EN PRESENCIA DE CO ₂	28
2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO	29
2.4.1 POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA	30
2.4.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO	33
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO	39
3.1 OBJETIVO GENERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4. METODOLOGIA	40
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	40
4.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA	40
4.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS	41
4.4 REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES	41
4.5 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI SAE 1020	42
4.6 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS EN LABORATORIO	43

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	47
5.1.1. PRUEBA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	47
5.2 PRUEBAS PRELIMINARES	51
5.2.1 DETERMINACIÓN DEL ELECTRODO DE REFERENCIA	51
5.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI SAE 1020	53
5.3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	53
5.3.2 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA	53
5.4 PRUEBAS EN LABORATORIO	55
5.4.1 PRUEBAS A 45°C	55
5.4.2 PRUEBAS A 70°C	64
5.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	73
5.6 MECANISMO DE PICADO EN EL ACERO AL CARBONO AISI 1020	76
5.7 CORRELACIÓN MATEMÁTICA	78
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de penetración	25
Figura 2. Mecanismo de penetración de película	25
Figura 3. Mecanismo de absorción	26
Figura 4. Curva de polarización típica de una aleación que presenta un gran riesgo a sufrir corrosión localizada en forma de grietas o picado	31
Figura 5. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado.	35
Figura 6. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado.	35
Figura 7. Fluctuaciones del potencial de un sistema en corrosión localizada severa.	36
Figura 8. Procedimiento usado para la selección del electrodo de referencia	41
Figura 9. Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas. a) celda balón. b) celda plana. c) potencióstato-galvanostato gamry.	42
Figura 10. Arreglo de electrodos	45
Figura 11. Autoclave estático y potencióstato autolab	45
Figura 12. Potenciales de corrosión de los diferentes materiales evaluados.	52
Figura 13. Inclusiones no metálicas de sulfuros, serie gruesa, nivel 2 y óxidos globulares, serie gruesa, nivel 2, sin ataque químico a 100x.	54
Figura 14. Microestructura del acero aisi sae 1020 a 100x y 500x respectivamente.	54
Figura 15. Curva de ruido de corriente y potencial con 500 ppm de cloruros a 45°C.	56
Figura 16. Transientes de corriente de picado. (a) y (b) iniciación/parcial repasivación. (c) iniciación/repasivación/propagación.	56
Figura 17. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 500 ppm de cloruros a 45°C.	57

Figura 18. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 500 ppm de cloruros a 45°C. 1000x	57
Figura 19. Curva de ruido de corriente y potencial con 1500 ppm de cloruros a 45°C.	58
Figura 20. Transientes de corriente de picado. (a) iniciación/repasivación. (b) y (d) iniciación/propagación. (c) y (e) iniciación/repasivación/propagación.	58
Figura 21. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 1500 ppm de cloruros a 45°C.	59
Figura 22. Sem y eds de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 1500 ppm de cloruros a 45°C. 750x	59
Figura 23. Curva de ruido de corriente y potencial con 3000 ppm de cloruros a 45°C.	60
Figura 24. Transientes de corriente de picado. (a) iniciación/repasivación.	61
Figura 25. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 3000 ppm de cloruros a 45°C.	61
Figura 26. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 3000 ppm de cloruros a 45°C. 750x	61
Figura 27. Curva de ruido de corriente y potencial con 6000 ppm de cloruros a 45°C.	62
Figura 28. Transientes de corriente de picado. (a), iniciación/repasivación. (b) y (d) inicio/repasivación parcial. (c) iniciación/repasivación/propagación. (e) iniciación/propagación.	62
Figura 29. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 6000 ppm de cloruros a 45°C.	63
Figura 30. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 6000 ppm de cloruros a 45°C. 500x	63
Figura 31. Curva de ruido de corriente y potencial con 500 ppm de cloruros a 70°C.	64
Figura 32. Transientes de corriente de picado. (a), (b), (d), (e) y (f) iniciación/propagación. (c) y (g) iniciación/repasivación/propagación.	65

Figura 33. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 500 ppm de cloruros a 70°C.	65
Figura 34. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 500 ppm de cloruros a 70°C. 500x	66
Figura 35. Curva de ruido de corriente y potencial con 1500 ppm de cloruros a 70°C.	67
Figura 36. Transientes de corriente de picado. (a), (b), (d) y (e) iniciación/repasivación/propagación. (c) iniciación/repasivación.	67
Figura 37. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 1500 ppm de cloruros a 70°C.	68
Figura 38. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 1500 ppm de cloruros a 70°C. 500x	68
Figura 39. curva de ruido de corriente y potencial con 3000 ppm de cloruros a 70°C.	69
Figura 40. Transientes de corriente de picado. (a), (d) y (f) iniciación/propagación. (b) y (c) iniciación/repasivación. (e) iniciación/repasivación/propagación.	69
Figura 41. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 3000 ppm de cloruros a 70°C.	70
Figura 42. Sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 3000 ppm de cloruros a 70°C. 500x	70
Figura 43. Curva de ruido de corriente y potencial con 6000 ppm de cloruros a 70°C.	71
Figura 44. transientes de corriente de picado. (a) iniciación/propagación. (b), (c), (d), (e) y (f) iniciación/repasivación.	71
Figura 45. curva de polarización potenciodinámica cíclica con 6000 ppm de cloruros a 70°C.	72
Figura 46. sem de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 6000 ppm de cloruros a 70°C. 500x	72
Figura 47. curva de área de picado e índice de localización vs. concentración de cloruros.	75

Figura 48. curva de velocidad de corrosión obtenidas a partir de las técnicas de ruido electroquímico (en) y polarización potenciodinámica cíclica (polcyc).	76
Figura 49. curva de correlación de datos predichos y observados.	79

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. variables utilizadas en la experimentación del proyecto	43
Tabla 2. composición de la solución utilizada	44
Tabla 3. Ensayos con el fluido artificial de pozo de petróleo usando las técnicas de polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico	44
Tabla 4. velocidades de barrido de acuerdo a parámetros electroquímicos de una curva de espectroscopía de impedancia electroquímica	50
Tabla 5. caracterización química de los electrodos de trabajo	53
Tabla 6. resultados obtenidos en análisis de inclusiones	54
Tabla 7. parámetros estadísticos obtenidos a partir de la técnica de ruido electroquímico.	74
Tabla 8. velocidades de corrosión a partir de la técnica de ruido electroquímico y polarización potenciodinámica cíclica.	76

RESUMEN

TITULOⁱ: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO AISI SAE 1020 EN UN FLUIDO SINTÉTICO DE POZO DE PETRÓLEO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

AUTOR: Nubia Esperanza Mejía Cajicá**

Palabras Claves: Corrosión, Picado, Acero al Carbono, Ruido Electroquímico, Polarización Potenciodinámica Cíclica.

Descripción: En este proyecto se evaluó la corrosión por picado del acero AISI SAE 1020 en un fluido sintético que contenía iones Cl^- y CO_2 , los cuales hacen parte de un fluido de producción de crudo; las técnicas utilizadas para el estudio de éste fenómeno fueron Ruido Electroquímico (EN) y Polarización Potenciodinámica Cíclica (CPP), y SEM para observar el daño sobre la superficie del electrodo. Las pruebas se realizaron a 45°C y 70°C , variando la concentración de Cl^- entre 500 ppm y 6000 ppm. Se observó que a mayores temperaturas, el material es más susceptible al inicio del picado el cual tiende a ser más estable. Igualmente, a mayor concentración de Cl^- , hubo más actividad del picado. Es importante resaltar que las curvas de CPP no son un indicativo del tipo de corrosión que ocurre; esto debido a que para el desarrollo de esta técnica, es indispensable conocer la velocidad de barrido más adecuada para cada una de las pruebas. Con el EN se detectó rápida y fácilmente el inicio y la densidad de picado, así como el área de las picaduras. El posible mecanismo de daño fue el rompimiento en algunos sitios de la capa delgada de siderita formada sobre el acero 1020, por los iones Cl^- , preferencialmente en las inclusiones de sulfuro de Mn, que de acuerdo a su orientación geométrica pueden ser sitios de inicio de picado. La correlación matemática obtenida tuvo un R^2 de 85.6% y un porcentaje de error del 2.16%, lo cual se considera aceptable.

ⁱ Tesis

^{*i} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Postgrado en Ingeniería Metalúrgica.
Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros
Codirector: M.Sc. Miguel Mateus Barragan

ABSTRACT

TITLE*: PITTING CORROSION EVALUATION OF AISI SAE 1020 STEEL IN A SYNTHETIC FLUID OF OIL WELL BY USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*

AUTHOR: Nubia Esperanza Mejía Cajicá**

KEYWORDS: Corrosion, pitting, carbon steel, electrochemical noise, cyclic potentiodynamic polarization.

ABSTRACT: In this project, pitting corrosion of AISI SAE 1020 steel was evaluated in a synthetic fluid which contains Cl^- ions and CO_2 , which can be found in a well fluid in oil production; the electrochemical techniques used were electrochemical noise (EN) and cyclic potentiodynamic polarization (CPP), and SEM to observe the superficial damage on working electrode. Test was carried out between 45°C and 70°C, varying the Cl^- concentration between 500 ppm and 6000 ppm. It was observed that higher temperatures, the steel is more susceptible to pitting onset, which tends to be more stable. At highest Cl^- concentration the pitting activity the best techniques to decide the corrosion type happened; this is due to first of all, it is necessary to find the sweep rate for each condition of test. By using EN, the onset, area and density of pitting was detected. The possible mechanism was the local breakdown of thin siderite layer on steel surface, mainly in sites where the Mn sulphur inclusions which are focus of pitting due to geometrical orientation. The mathematical correlation obtained had a R^2 of 85.6% and an error percentage of 2.16%, which is acceptable.

* Tesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Postgrado en Ingeniería Metalúrgica. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros, Codirector: M.Sc. Miguel Mateus Barragan

INTRODUCCION

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales producen anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se ha valorado en el 3% del PBI.

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

En la presente investigación se considera importante estudiar los efectos de las variables temperatura y contenido de Cloruros en un fluido artificial de pozo de petróleo sobre un acero AISI SAE 1020, en los rangos que se presentan en las líneas de transporte de hidrocarburos en Colombia, igualmente se propondrá un posible mecanismo de daño del fluido sobre la superficie del acero.

Para lograr los objetivos propuestos en este trabajo, se empleó una técnica electroquímica que no ha sido utilizada en Colombia en el estudio de la corrosión en medios acuosos, como la técnica de ruido electroquímico; así como la técnica de polarización potenciodinámica cíclica. Las pruebas se realizaron en un autoclave estático para obtener la caracterización de las velocidades de corrosión sobre todo el material, tomando en mayor consideración la corrosión por picado.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

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

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

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

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

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

detallada acerca de la iniciación, crecimiento y estabilización del picado. Estas dos técnicas se complementan muy bien para obtener información cuantitativa y cualitativa de este fenómeno.

En Colombia no se ha implementado la técnica de ruido electroquímico para el estudio del fenómeno de corrosión por picado en aceros al carbono; por lo que con este proyecto se daría un gran paso en el estudio de la corrosión por medio de esta técnica, para posteriormente aplicarla en el desarrollo de sensores electroquímicos para el monitoreo de la corrosión en línea.

2. MARCO TEÓRICO

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

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO₂

2.1.1 Química del CO₂

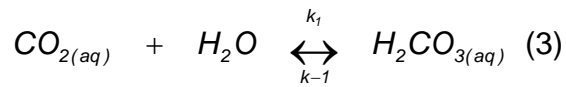
Cuando el CO₂ gaseoso entra en contacto con el agua, éste se disuelve en solución como:



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

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

Así, a p_{CO_2} de 1 bar y a 25°C, el agua contiene aproximadamente 0.03M de CO_{2(aq)}. A un pH < 8, el CO_{2(aq)} es hidratado hasta formar un ácido débil (H₂CO_{3(aq)}), a través de la siguiente reacción:



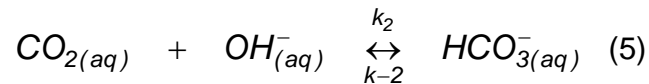
Donde:

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

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

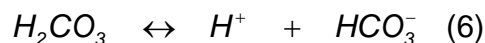
La reacción de hidratación es lenta y como K_h es baja, una gran proporción de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ permanecerá sin disolverse en la solución.

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



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

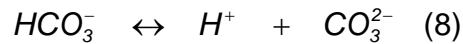
Por otro lado, una vez que el ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$, está en solución, se disocia rápidamente en dos pasos:



Esta reacción tiene una constante de disociación ácida $K_{a1}=3.77$, que puede ser usada para definir la concentración de bicarbonato, $[\text{HCO}_3^-]$, como una función del pH, con la siguiente expresión:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (7)$$

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



Con una constante de disociación ácida $K_{a2}=10.3$ para esta reacción, se puede usar para definir la concentración de carbonato $[\text{CO}_3^{2-}]$, como una función del pH, con la siguiente expresión:

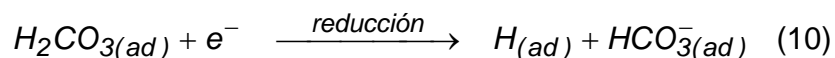
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

2.1.2 Mecanismos de corrosión por CO_2

- *Mecanismos de reducción o catódicos*

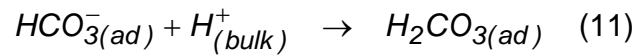
Generalmente se está de acuerdo en que la velocidad de corrosión del acero en medios acuosos que contienen CO_2 a temperatura ambiente, está controlada por la cinética de la reacción catódica de la evolución del gas H_2 , sin embargo, en la literatura existen discrepancias sobre cual paso es el que controla la velocidad de corrosión.

DeWaard y Milliams,² realizaron estudios electroquímicos de un acero X52 en soluciones acuosas con CO_2 . Propusieron que después de una adsorción inicial en la superficie metálica, una molécula de ácido carbónico sin disociar, $\text{H}_2\text{CO}_{3(ad)}$, se reduce directamente hasta hidrógeno adsorbido, $\text{H}_{(ad)}$ y bicarbonato, $\text{HCO}_3^{-1}_{(ad)}$, de acuerdo con la siguiente reacción:

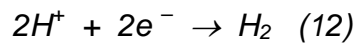


Esta reacción se considera que es el paso determinante de la velocidad del proceso catódico. La subsecuente combinación de átomos de H^+ hasta H_2 se considera mucho más rápida y por lo tanto no será la velocidad determinante.

DeWaard y Milliams propusieron que el bicarbonato resultante; $\text{HCO}_3^-_{(ad)}$, reacciona con iones hidrógeno, $\text{H}^+_{(bulk)}$, difundidos desde el electrolito hacia el metal, reformando el ácido carbónico inicial, $\text{H}_2\text{CO}_{3(ad)}$, por lo que se produce un proceso catalítico con la regeneración de ácido carbónico:

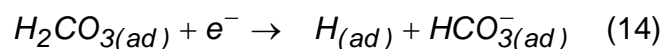
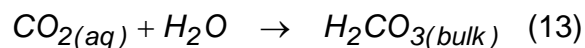


La reacción catódica global cuando se combinan las dos últimas reacciones proporciona la reacción catódica:



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

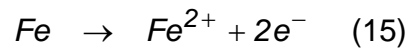
Este mecanismo indica que en la solución cercana a la superficie del electrodo, el CO_2 disuelto, reacciona con el agua para formar ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_{3(bulk)}$, que se difunde hacia la superficie del electrodo, donde es directamente reducido para dar hidrógeno atómico, $\text{H}_{(ad)}$,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



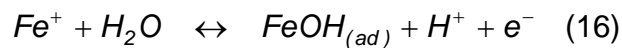
Una razón para favorecer este mecanismo, es que la reacción homogénea es independiente del metal involucrado.

- **Mecanismos anódicos**

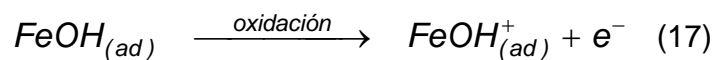
En soluciones acuosas con CO₂, la principal reacción anódica que toma lugar sobre materiales de aceros al carbono, es la disolución del hierro, la cual se puede explicar como:



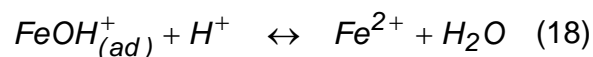
El mecanismo de esta disolución anódica ocurre con varios multi-pasos en ácidos fuertes, este mecanismo sugiere que el Fe es inicialmente oxidado a Fe⁺ por la reacción con el agua, produciendo FeOH adsorbido, protones y un electrón:



Entonces el Fe⁺ presente en el FeOH_(ad) es oxidado de nuevo a Fe²⁺ produciendo FeOH⁺ mas otro electrón, reacción que se considera la velocidad determinante en la reacción anódica total:



Finalmente el FeOH⁺ combinado con el protón, conduce hasta el ion Fe²⁺:



Nesic,^{4,5} realizó estudios electroquímicos usando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) con un acero al carbono en soluciones acuosas con CO₂, concluyó que la disolución anódica del hierro no es sensible al flujo y que la dependencia con el pH, está de acuerdo al mecanismo de Bockris para un pH arriba de 4. Sin embargo, sus hallazgos no apoyaron el mencionado mecanismo para un pH > 4, por lo que se concluye que la disolución anódica del hierro procede con muy poca influencia por parte del pH.

2.1.3 Factores que influyen en la corrosión por CO₂

La corrosión por CO₂ esta influenciada por un gran número de parámetros, entre los que se tiene la composición del fluido, el contenido de CO₂, la temperatura, la presión, composición del acero, porcentaje de crudo, superficie del acero, morfología de la capa de óxido, dinámica del fluido, etc. Todos estos parámetros son independientes y pueden interactuar en diferentes formas para influenciar la corrosión por CO₂.

Como se indicó anteriormente, cuando se estudia la corrosión del acero en soluciones acuosas con CO₂, un factor importante que se debe tomar en cuenta, es la formación de películas en la superficie y su influencia sobre la velocidad de corrosión. Aunque el carbonato de Calcio, CaCO₃, es responsable de reducir la velocidad de corrosión, los diferentes resultados sugieren que el carbonato de hierro, FeCO₃, es la principal capa protectora de este tipo de corrosión.

Ikeda, Ueda y Mukai,⁶ demostraron que la presencia de películas superficiales en el metal son una función de la temperatura: a temperaturas <60°C, el FeCO₃ es transportado hacia fuera de la superficie del material por el fluido en movimiento produciendo una corrosión general en la superficie, entre 60 – 150°C, se precipita un FeCO₃ muy poco adherente, lo cual provoca picaduras profundas y velocidades de corrosión extremadamente altas; a temperaturas >150°C, incrustaciones adherentes de FeCO₃ actúan como una barrera de prevención contra la corrosión. La dependencia con la temperatura para la formación de incrustaciones puede ser relacionada con la precipitación cinética, puesto que a altas temperaturas el FeCO₃ puede nuclear rápidamente y crecer hasta formar una película superficial compacta y delgada, mientras que a bajas temperaturas la precipitación procede tan lentamente que los cristales crecen en islas irregulares sobre la superficie del material, por lo que no alcanza a ser protectora.

Dugstad,⁷ también indicó que la morfología de las películas superficiales es función de la temperatura. Por debajo de 40°C, las películas presentan una estructura de poros abiertos y son formadas principalmente de Fe₃C con un poco de FeCO₃ y elementos aleantes del acero. Aquí, la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo para los tres primeros días, pero se incrementa de nuevo para los siguientes seis días, se le atribuye un efecto al Fe₃C, el cual incrementa la reacción catódica. A 60°C, las películas presentaron una parte porosa interior, formada principalmente por Fe₃C con una mayor cantidad de FeCO₃ acumulado en la parte externa de la película. Sin embargo, la formación de FeCO₃ no redujo la velocidad de corrosión significativamente. A 80°C, se formó una película compacta protectora de FeCO₃ sobre la superficie metálica que disminuyó la velocidad de corrosión rápidamente (20 – 40 horas).

2.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR IONES Cl⁻

El papel de los iones Cl⁻ en el proceso de picado, especialmente durante su estado de iniciación es controversial. Newman⁸ planteó que los cloruros incrementan la conductividad del electrolito y la velocidad de disolución mantiene la activación de los sitios de picado. Gavele⁹ demostró que es necesario mantener el transporte de iones Cl⁻ desde el electrolito para que la propagación del picado continúe. Hoar y Jacob¹⁰ propusieron una teoría de la disolución química y plantearon que el rompimiento de la capa pasiva es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones Cl⁻, metales y óxidos. Otros investigadores han planteado que el principal papel de los iones Cl⁻ es acelerar el proceso de iniciación de picado, así como incrementar el número de sitios susceptibles a éste, o disminuir el potencial de picado.^{11,12,13} Bertocci¹⁴ comparó las fluctuaciones de corriente en la ausencia y presencia de Cl⁻, concluyendo que el efecto más importante es incrementar la probabilidad de rompimiento local de la capa pasiva.

Contemplando la explicación de la habilidad específica de iones cloruro para producir picado, Evans¹⁵ sugirió que el pequeño diámetro de los cloruros permite la permeación a través de la película de óxido protectora. El rompimiento de la película ocurre cuando el anión agresivo alcanza el metal desnudo; éste se considera el primer paso, que lleva al rompimiento de la pasividad del material.

Weil y Menzel¹⁶ postularon que los iones cloruro difunden a través de la capa de óxido por medio de las dislocaciones, los iones siguen una trayectoria desde la interfaz electrolito/óxido a la interfaz metal/óxido. Los cambios que se presentaron en la capa de óxido, se asumieron que eran debido a la migración de cationes metálicos en la dirección opuesta y causan activación local. Sin embargo, la difusión del Cl^- por camino de dislocaciones, puede llegar a ser improbable.

Hoar y colaboradores¹⁷ presumieron que la iniciación de picado podría ser causada por la entrada de aniones, bajo la influencia de un campo electrostático, a través de la interfaz película/solución; cuando el campo alcanza un valor crítico correspondiente al potencial de rompimiento, los iones más pequeños penetran más rápidamente la capa; así que los iones Cl^- , pueden llegar a ser los más agresivos. Hoar consideró dos razones para el incremento de la agresividad con el incremento de la concentración de cloruros: 1. incrementa la conductividad de la solución y 2. decrece la migración de iones OH^- dentro de los poros y de iones H^+ fuera de ellos.

Heusler y Fischer¹⁸ asumieron que la nucleación de picado inicia con la quimiadsorción de iones cloruro, reemplazando iones O_2^- u OH^- en la superficie del óxido y la formación del núcleo bidimensional de sal de Cl^- sobre la superficie del metal pasivado.

En general, la formación de las picaduras de corrosión sobre el metal pasivo es facilitada por la existencia de sitios débiles (tales como poros e imperfecciones) en

la película de óxido. Así como por el efecto específico de los iones cloruros; en cuanto a la habilidad de formar complejos con cationes e hidróxidos, la habilidad para incrementar la actividad de iones hidrógeno en el electrolito de la picadura y por la habilidad para formar una capa de sal en el fondo de la picadura a bajos pH. Un efecto adicional, puede consistir en el decrecimiento de la energía en la interfaz película/electrolito.

2.3 CORROSIÓN POR PICADO

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

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

El picado en metales pasivados es un proceso complejo con una secuencia de pasos. Para cada etapa del desarrollo y crecimiento de la picadura, es necesario estudiar el detalle mecanístico, en el que se distinguen las siguientes etapas:

- a. Proceso que conduce al rompimiento de la pasividad
- b. Iniciación de crecimiento de picado (primera etapa de crecimiento)
- c. Ultima etapa de crecimiento de picado
- d. Fenómeno de repasivación

En general son discutidos tres mecanismos de rompimiento de pasividad:

- Mecanismo de penetración: Discutido primero por Hoar,¹⁹ envuelve la transferencia de aniones a través de la capa de óxido a la superficie del metal, donde inician su acción específica. (Figura 1)
- Mecanismo de rompimiento de película: Propuesto por Vetter y Strehblow²⁰ y Sato,^{21,22} requiere rompimiento dentro de la película, que da acceso directo de los aniones a la superficie desprotegida del metal. (Figura 2)
- Mecanismo de adsorción: Discutido primero por Kolotyrkin²³ y Hoar y Jacob,²⁴ inicia con adsorción de aniones agresivos en la superficie del óxido, el cual mejora catalíticamente la transferencia de cationes metálicos desde el óxido al electrolito; este efecto lleva al adelgazamiento de la capa pasiva con una posible remoción total y el inicio de una disolución localizada intensa (Figura 3).

Figura 1. Mecanismo de Penetración

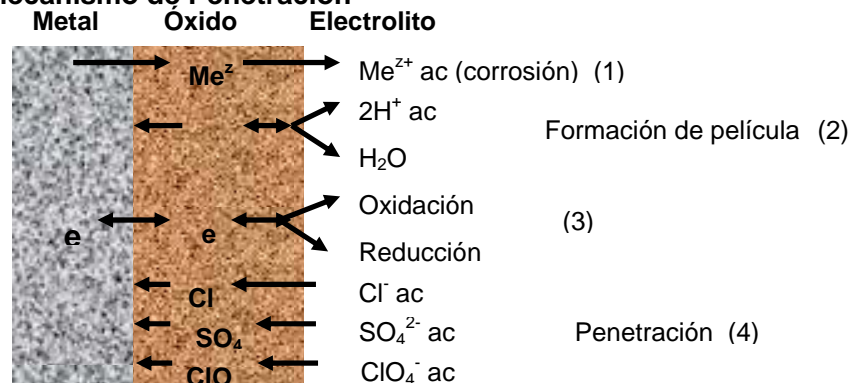


Figura 2. Mecanismo de penetración de película

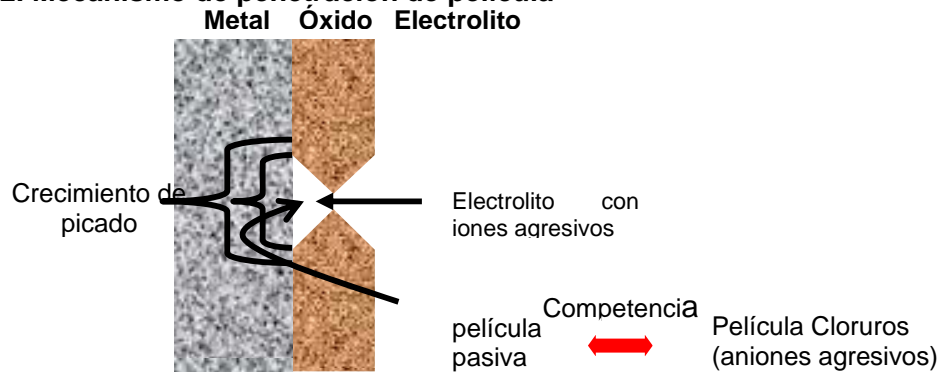


Figura 3. Mecanismo de Absorción



El mecanismo de picado, siempre dependerá del metal o de la composición de las aleaciones como del electrolito y de otras condiciones ambientales.

En general los procesos que acompañan el picado podrían ser los siguientes:

- Disolución activa del metal o aleación
- Crecimiento de una película de óxido con propiedades dependientes de la temperatura (a mayor temperatura, la película puede ser más defectuosa)
- Disolución de la película de óxido
- Difusión de varias especies a través de la película de óxido
- Difusión de iones dentro y fuera de la picadura
- Formación de una capa de sal sobre el fondo de la picadura

Nishimura y Kudo²⁵ propusieron que el modelo de rompimiento de película está basado sobre el concepto de la doble capa de la estructura de la película pasiva; primero, se presenta una capa interna que sirve de barrera y segundo, una capa de óxido externa. El picado ocurre en pasos; el primer paso es un periodo de incubación, en el que los cloruros penetran la capa de óxido, a través de finos poros, actuando como una membrana selectiva de iones, y alcanza la capa barrera. El segundo paso, es la nucleación de picado, en el que la capa barrera se rompe por el ataque de cloruros. En el tercer paso, la superficie metálica desnuda es expuesta a la solución, llevando al crecimiento del picado.

En una teoría termodinámica del picado, Vetter²⁶ supuso que el picado inicia sobre la superficie de una película de óxido no porosa con núcleos de sal. De acuerdo a Vetter, la salida de Fe^+ de la película pasiva, la cual es asistida por el fuerte campo eléctrico, es acelerada por la presencia de cloruros en la superficie. A potenciales más positivos que el potencial de picado, existe una tendencia a formar una capa salina de MeX en vez de la capa de MeO , y a potenciales más negativos que el potencial de picado, la oposición es verdadera. El óxido puede estar en equilibrio con la sal sobre la superficie del metal cuando ambas capas tienen el mismo potencial y cuando existe equilibrio entre los cationes Me^{+2} y los electrones en esa capa.

Vermilyea²⁷ consideró el anterior equilibrio no confiable por la gran diferencia entre la energía libre de óxidos y sales. Planteó que el equilibrio entre los óxidos y la solución salina puede ser logrado cuando la actividad del anión en la picadura es incrementada por la diferencia de potencial entre el interior y el exterior de la picadura. El potencial al cual se establece el equilibrio es considerado a ser el potencial de picado, y podría ser mayor que el potencial de la reacción de oxidación del metal.

La teoría de despasivación y repasivación asume la existencia de competencia entre la formación de película y la disolución del metal. Videm²⁸ presumió la existencia de la dinámica de reparación y rompimiento de la película pasiva. En la ausencia de aniones agresivos en el electrolito, los defectos en la película pasiva son así mismo, rápidamente reparados, mientras que en la presencia de aniones agresivos y a potenciales suficientemente altos, la superficie del metal será actuado en esos sitios defectuosos y es atacada por la formación de productos de corrosión solubles, no protectora. En esta teoría, el papel de los iones cloruro es restringido para prevenir la pasivación antes que se promueva el rompimiento.^{29,30} El picado se considera que ocurra a potenciales a los cuales la velocidad de rompimiento de la pasividad es mayor que la repasivación.

2.3.1 Factores que afectan la corrosión por picado en presencia de CO₂

- Temperatura

A altas temperaturas se espera el incremento de la velocidad de corrosión por aceleración de las reacciones anódicas y catódicas, sin embargo las velocidades de precipitación se incrementan y en consecuencia las películas protectoras se forman con mayor facilidad, disminuyendo la velocidad de corrosión. Según Rippon³¹ a temperaturas menores de 60°C se forma una capa de corrosión (FeCO₃) no permeable, y a temperaturas mayores de 60°C se hace permeable, y por lo tanto es más factible la presencia de picaduras.

- Presión

Cuando se incrementa la presión de CO₂ se incrementa la velocidad de corrosión debido a que el pH se disminuye facilitando la reducción del ión carbónico; sin embargo, hay autores como Anderko³² 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.

- pH

El aumento del pH disminuye la solubilidad del FeCO₃, por lo tanto se forma una película protectora que disminuye la velocidad de corrosión. En soluciones alcalinas la velocidad de corrosión se disminuye debido a la formación de películas de FeCO₃, que llegan a ser bastante densas y protectoras.

- Condición Superficial

El estado superficial del metal, afecta la susceptibilidad al picado. Entre más homogénea sea la superficie, tanto física como químicamente, es mayor el potencial de picado, menor el número de picaduras, y es más resistente al picado. La rugosidad superficial, causada por puntos locales débiles en la capa de óxido protectora, donde puede ser alcanzada una concentración crítica de cloruros, o

por inhomogeneidades resultantes de la preparación superficial, puede aumentar el número de sitios activos para la nucleación de picado.

- Flujo de la Solución

Típicamente, a alta velocidades (>4 m/s para sistemas no inhibidos) ocurre una remoción de películas de corrosión y exposición de la superficie metálica al medio corrosivo, originando elevadas velocidades de corrosión. Por ejemplo, cuando el movimiento relativo entre el medio corrosivo y la superficie del metal es bastante rápido, ocurre un efecto de desgaste mecánico o abrasión (corrosión-erosión); entonces, se disuelve el metal en forma de iones o se forman productos de corrosión, los cuáles son llevados por el flujo del líquido. En general la velocidad de flujo tiene un efecto benéfico sobre el picado, ya que no permite que se forme fácilmente una película de óxido sobre la superficie del metal, esto es válido solo para soluciones que no tienen partículas suspendidas.

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO

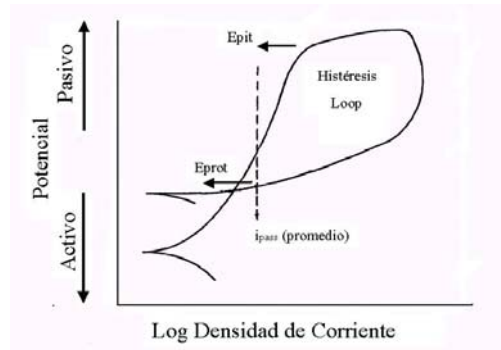
Las técnicas electroquímicas son ampliamente usadas en estudios fundamentales de: mecanismos, ensayos, monitoreo y control de la corrosión. Estas técnicas pueden ser utilizadas en laboratorio, para investigar muchas de las formas de corrosión tales como: Uniforme, localizada, galvánica, corrosión asistida por esfuerzos y evolución de hidrógeno, incluyendo tópicos tales como la pasivación, anodización, protección catódica y anódica, inhibidores de la corrosión, etc. Aquí solamente se introducirán las técnicas electroquímicas empleadas en esta investigación.

2.4.1 Polarización Potenciodinámica Cíclica

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

La generación de la curva de polarización es simple, pero no su interpretación; la cual está derivada de la relación entre la corriente y el voltaje y las diferencias que se relacionan entre las partes de barrido hacia delante y el barrido en reversa. Ciertas características fueron identificadas como muy importantes en el desarrollo de ésta tecnología. Se identifican dos potenciales que son importantes para caracterizar una aleación en términos de corrosión localizada; estos son: potencial de protección E_{prot} y el potencial de picado E_{pit} . La diferencia entre estos potenciales y no los valores de potencial en sí, son los usados como los rasgos distintivos. Una interpretación común es que el picado podría ocurrir si la histéresis entre el barrido hacia delante y el barrido en reversa tiene la apariencia de la Figura 4. La histéresis se refiere al rasgo del barrido de polarización en el cual las regiones hacia delante y reversa del barrido no se cubren la una a la otra. La histéresis es creada por la diferencia de densidad de corriente entre las regiones hacia delante y reversa del barrido al mismo potencial. Esto es un resultado de la destrucción de la pasivación química de la superficie por el incremento del potencial y refleja la facilidad con que la pasivación es restaurada cuando el potencial decrece hacia atrás del potencial de corrosión. Para un proceso experimental dado, una gran histéresis, significa una mayor destrucción de la pasividad de la superficie, mayor dificultad de restauración de la pasividad, y usualmente es mayor el riesgo de corrosión localizada.³³

Figura 4. Curva de polarización típica de una aleación que presenta un gran riesgo a sufrir corrosión localizada en forma de grietas o picado.



En las curvas de polarización se pueden presentar tres casos:

- *Caso I:* El potencial de corrosión reversible está en la región activa. Es posible que se presente un gran rango de velocidades de corrosión.
- *Caso II:* La curva catódica intercepta la curva anódica a tres potenciales; uno en la región activa y dos en la región pasiva. La intercepción en el punto medio activo-pasivo no es estable, las intercepciones indican la posibilidad de velocidades muy altas, dependiendo del ambiente o de los cambios en el sistema expuesto.
- *Caso III:* Las curvas interceptan en una región pasiva más estable. Las aleaciones generalmente se pasivan espontáneamente y exhiben bajas velocidades de corrosión.

- Potencial de Picado (E_{pit})

El E_{pit} denota el potencial al cual la corriente incrementa rápidamente en el barrido hacia delante. El E_{pit} es determinado por el barrido potenciodinámico que puede ser relacionado cualitativamente con la resistencia del material a la pérdida de pasividad por la iniciación de picado. El potencial de picado varía con los cambios químicos dentro del área localizada.

Estudios realizados^{34,35} han revelado que el valor del potencial de picado es una función de la velocidad de barrido usado para generar el barrido de polarización. El valor tiende a ser menos noble cuando la velocidad de barrido decrece.

- Potencial de Protección (E_{prot})

El E_{prot} denota el potencial al cual las picaduras son repasivadas durante el barrido de reversa, en el que la corriente decrece a un valor que es menor o igual al observado en el barrido positivo. El valor de E_{prot} es dependiente ya sea de un ataque por grietas o de la cantidad de picado antes de reversar la dirección de barrido de potencial.³⁶

De las curvas de polarización potenciodinámica cíclica, pueden usarse cinco (5) rasgos para hacer predicciones del barrido de polarización: 1. La diferencia entre el potencial de picado y el potencial de corrosión; 2. La diferencia entre el potencial de repasivación (protección) y el potencial de corrosión; 3. La diferencia entre el potencial de transición anódica a catódica y potencial de corrosión; 4. La forma o estructura de la histéresis y 5. La presencia de un potencial de pasivación primario.

En general esta técnica puede ser usada para un cálculo directo de la velocidad de corrosión así como para indicar las condiciones de pasividad y tendencia del metal a sufrir picado.

La velocidad de corrosión es calculada por la intercepción de la extrapolación de la porción lineal de la segunda curva catódica con el equilibrio estable del potencial de corrosión. La intercepción de la corriente de corrosión es convertida a la velocidad de corrosión (mpy) usando un factor de conversión basado en la ley de Faraday, el equivalente electroquímico del metal, la valencia y el peso atómico en gramos. Generalmente, la precisión del cálculo de la velocidad de corrosión depende del grado de linealidad de la segunda curva catódica.

2.4.2 Ruido Electroquímico

En las últimas dos décadas la corrosión ha sido reconocida como un fenómeno ampliamente controlado por procesos aleatorios. Muchos fenómenos semi-macroscópicos relacionados con la corrosión localizada o uniforme presentan un comportamiento aleatorio: fluctuaciones del potencial libre y fluctuaciones de la corriente a un potencial constante. Esta señal aleatoria es similar a un ruido eléctrico y puede ser analizado en el dominio del tiempo con una base estadística o en el dominio de la frecuencia por mediciones de la densidad espectral del ruido electroquímico.³⁷ Esta técnica, en potencial y en corriente resuelta en el tiempo y/o la frecuencia, permite que sean investigados en espacio y tiempo los parámetros aleatorios controlantes del proceso de corrosión. En el caso de corrosión donde una señal puede llevar a veces a una alteración de los procesos estudiados; un simple análisis de la interfaz metal – electrolito, obtenida al analizar las fluctuaciones naturales del potencial de corrosión o de la corriente de corrosión, permite que sea investigado, el mecanismo y la tendencia de la corrosión.

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

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

ruido, I_n , como la corriente negativa instantánea de la corriente media, se puede observar que el ruido de corriente es dado por:

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

Donde

I_n^2 = cuadrado medio del ruido de corriente

e = carga del electrón

I = promedio del flujo de corriente

b = ancho de banda

El resultado de este proceso es conocido como ruido descargado, y es un ruido de corriente mínimo inevitable asociado con el flujo de corriente.

Considerando una reacción electroquímica, los procesos de disolución se pueden tratar como una serie de eventos cortos, y usar un análisis similar para predecir el ruido de corriente.

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

Donde q es la carga en cada evento de disolución.

Si el evento de disolución tiene una duración significativa, el ruido a altas frecuencias (donde el período llega a ser menos que la duración del evento), caerá debido a las reacciones individuales (es decir, q , será la carga sobre el electrón en el tiempo); el número de electrones entre los límites de baja y alta frecuencia será una función de la curva de trasientes de corriente asociados con los eventos individuales, así mismo la pendiente solo será claramente distinguible si q corresponde a un número grande de electrones. Este análisis está basado sobre la asunción que el ruido es debido a la reacción electroquímica que está ocurriendo como una discreta explosión de carga. Este caso podría no siempre ocurrir, por lo que es necesario continuar estudiando este fenómeno para clarificar la situación.³⁸

Las fluctuaciones del potencial se explican en términos de un proceso de corrosión. En un material pasivo el potencial se mantiene más o menos constante con fluctuaciones de 3 mV aproximadamente, ver Figura 5, cualquier inicio de corrosión localizada ocasionará variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial, ver Figura 6. Conforme el medio sea más agresivo y el sistema entre en un proceso de corrosión localizada, los transitorios serán más frecuentes, ver Figura 7.

La técnica de ruido electroquímico es sensible a las fluctuaciones de potencial causadas por fenómenos de repasivación – despasivación y es ideal para una evaluación rápida de la susceptibilidad de un material a la corrosión por picaduras, antes de que aparezca el primer indicio de que se está formando alguna picadura.³⁹

Figura 5. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado.

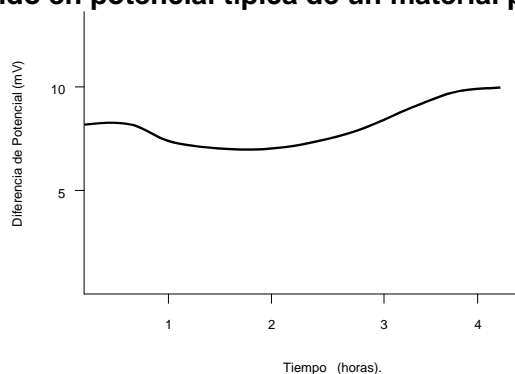


Figura 6. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado.

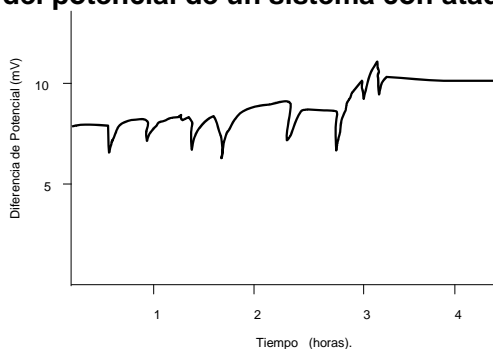
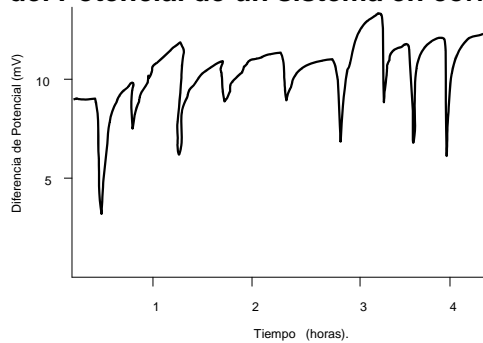


Figura 7. Fluctuaciones del Potencial de un sistema en corrosión localizada severa.



Una clasificación en cuanto a la morfología del fenómeno de corrosión,⁴⁰ por medio de esta técnica es la siguiente:

- **Corrosión ligera o pasivación:** Caracterizado por bajas frecuencias y altas amplitudes. Procesos controlados por difusión, caracterizado por desviación estándar media ($1 E^{-3}$, $1 E^{-4}$ volts).
- **Corrosión localizada o picado:** Caracterizado por altas frecuencias y altas amplitudes. Procesos transitorios de rompimiento – repasivación, caracterizado por un aumento en la desviación estándar o valores altos ($1 E^{-3}$, $1 E^{-2}$ volts).
- **Corrosión generalizada:** Altas frecuencias y bajas amplitudes. Procesos de transferencia de carga, caracterizada por una desviación estándar pequeña ($1 E^{-5}$ o menores).

En años más recientes, se han desarrollados un gran número de métodos analíticos para la identificación de la ocurrencia de datos de ruido electroquímico⁴¹⁻⁵¹ ó técnicas de transformación y procesamiento de señales digitales para proveer información de corrosión.^{52,53} Los parámetros estadísticos obtenidos de las técnicas de procesamiento de señales digitales incluyen índice de localización, skewness, kurtosis, coeficiente de variación, frecuencia/carga característica y factor de picado. A continuación se presentan los parámetros estadísticos más

importantes obtenidos a partir del análisis estadístico de los registros de ruido de corriente y ruido de potencial.

$$\text{Media} \quad \bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{Desviación Estándar} \quad \sigma &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \\ \text{rms} &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\text{Índice de localización} \quad LI = \frac{\sigma_I}{\text{rms}_i} \quad (23)$$

$$\text{Resistencia al Ruido} \quad Rn = \frac{\sigma_v}{\sigma_I} \quad (24)$$

$$\text{Skewness} \quad S = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3}{\sigma^3} \quad (25)$$

$$\text{Kurtosis} \quad K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4}{\sigma^4} \quad (26)$$

En la corrosión localizada es importante determinar la ocurrencia de eventos localizados in situ y proveer información sobre la severidad y distribución espacial de esos eventos; es así como Mok y colaboradores⁵⁴ han desarrollado una metodología conocida como LCM, la cual esta basada en el desarrollo del ruido electroquímico potencioestático⁵⁵⁻⁵⁷ y la incorporación de software de análisis de datos para proveer información cuantitativa in situ de eventos de corrosión

localizada, incluyendo la magnitud, distribución y relación entre esos eventos de picado. La técnica de monitoreo está basada sobre las medidas de datos de potencial y corriente sobre un electrodo de trabajo a un potencial igual o cercano al potencial de circuito abierto. Esto opera en un modo alternativo de medidas de circuito abierto y control potencioestático. Con la ayuda de análisis de datos, se puede identificar la severidad y la ocurrencia de los trasientes de potencial y corriente asociados con varios tipos de corrosión por picado.

Recientes trabajos⁵⁶ han estudiado el picado de aceros al carbono, el cual se caracteriza porque presenta trasientes de corriente que muestran un rápido aumento, seguido por una lenta recuperación, lo cual corresponde a la iniciación, crecimiento y repasivación de un picado metaestable. En este trabajo se determinó la carga de crecimiento de picado para cada trasiente de corriente; la carga pasa entre el tiempo de iniciación de picado y el pico de corriente. Desde la carga para cada evento, se puede calcular el radio de picado metaestable usando una relación faradaica; asumiendo una geometría de picado semiesférico.

$$r_{pit} = \left[\left(\frac{3W}{2\pi F Z \rho} \right) \int_{t_i}^{t_f} (I_{pit} - I_{org}) dt \right]^{1/3} \quad (27)$$

r_{pit} = radio de picado (m)

W = peso atómico (Kg/mol)

F = corriente Faraday (C/mol)

Z = valencia

ρ = densidad (Kg/m³)

I_{pit} = pico de corriente de picado (A)

I_{org} = corriente original (A)

t_i = tiempo de iniciación de picado (s)

t_f = tiempo en el que la corriente se recupera

3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión por picado de un acero AISI SAE 1020 en un fluido artificial de pozo de petróleo, mediante las técnicas de polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión por picado de un acero AISI SAE 1020 en un fluido artificial de pozo de petróleo, por medio de técnicas de ruido electroquímico y polarización potenciodinámica cíclica.
- Proponer un posible mecanismo de daño del acero AISI SAE 1020 expuesto al fluido artificial de pozo de petróleo.
- Encontrar una correlación matemática entre la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020 y las variables experimentales (temperatura y %NaCl).

4. METODOLOGIA

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

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión del estado del arte de temas relacionados con el presente proyecto; esta etapa se desarrolló desde el inicio y continuó durante toda la investigación. Esta búsqueda se hizo en los diferentes medios especializados como libros, revistas, artículos e Internet; además, en esta etapa se realizó una profunda revisión bibliográfica relacionada con las técnicas de polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico para cumplir con uno de los objetivos de la presente propuesta.

En su debido momento se recurrió al intercambio de información con investigadores del Centro de Corrosión y Protección de la Universidad de Manchester, la Universidad Federal de Río de Janeiro, la Universidad de TULSA y el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados – CIMAV de México.

4.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA

La búsqueda y recolección de esta información se relaciona directamente con la obtención de datos reales, referente a materiales, variables de flujo, hidrodinámica y composición química del fluido, que son manejados en las diferentes áreas de producción y transporte de crudo. Estos datos fueron utilizados para realizar los diferentes ensayos de laboratorio y para la preparación de la solución artificial cuya composición química fue similar a la del fluido de pozo.

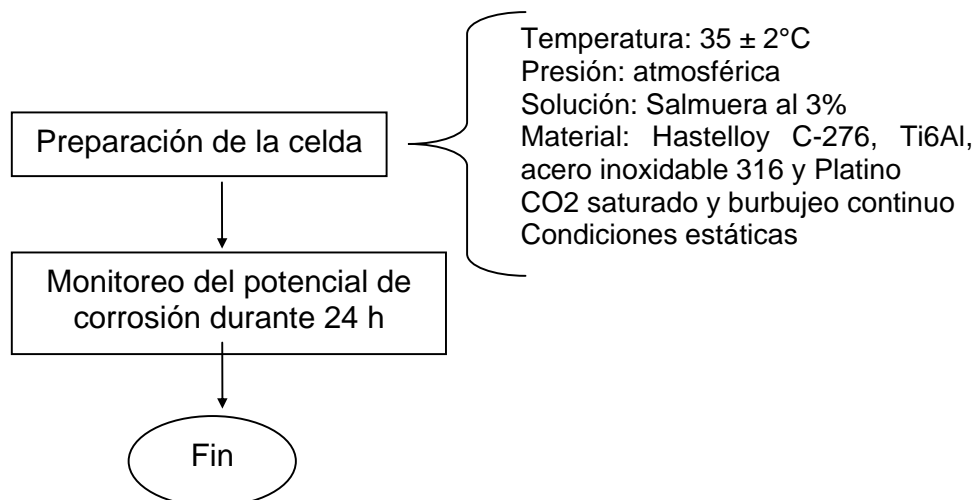
4.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

En esta etapa se adecuó el autoclave del laboratorio, los accesorios y equipos necesarios para la aplicación de las técnicas electroquímicas, para estudiar bajo condiciones similares a las de campo, el fenómeno de corrosión por picado del acero AISI-SAE 1020 en un fluido artificial de pozo de petróleo.

4.4 REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron pruebas preliminares para la determinación del electrodo de referencia a ser utilizado, en estas pruebas se evaluaron dos electrodos de acero inoxidable 316, dos electrodos de platino, dos electrodos de titanio y dos electrodos de hastelloy C. El procedimiento utilizado se presenta en la Figura 8.

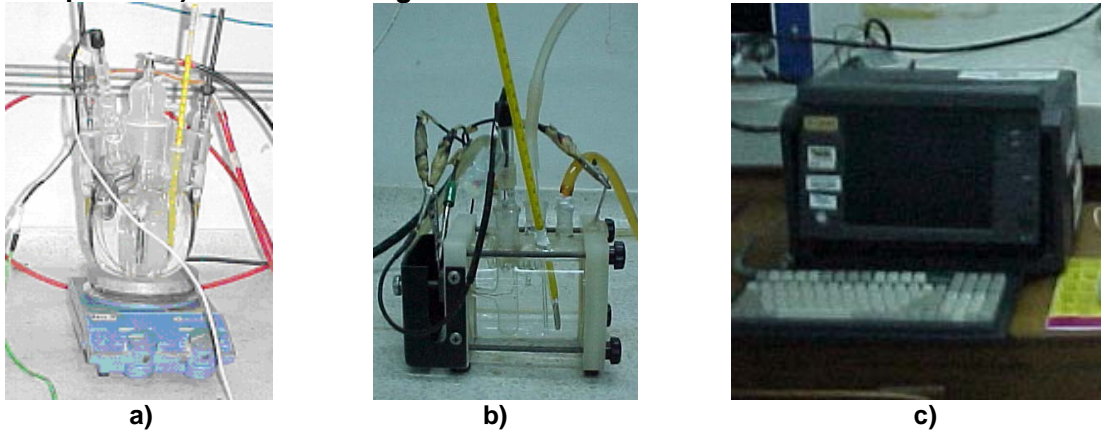
Figura 8. Procedimiento usado para la selección del electrodo de referencia



Igualmente, se realizaron pruebas para definir la composición de la solución más similar a las condiciones reales, que ocasionara corrosión por picado en el acero AISI SAE 1020. Una vez definida la composición de la solución, se realizaron pruebas para evaluar el arreglo de electrodos más adecuado para el desarrollo de las diferentes técnicas electroquímicas.

En la Figura 9 se pueden observar los equipos utilizados para el desarrollo de estas pruebas.

Figura 9. Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas. a) Celda balón. b) Celda plana. c) Potenciostato-galvanostato GAMRY.



4.5 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI SAE 1020

En esta fase se prepararon los electrodos necesarios para la evaluación de corrosión por picado del acero AISI-SAE 1020 en un medio corrosivo en el laboratorio, con las diferentes técnicas electroquímicas. Los electrodos utilizados en cada una de las pruebas que se realizaron en el autoclave estático fueron:

- Dos (2) electrodos de trabajo: Acero AISI SAE 1020
- Electrodo de referencia de acero inoxidable 316
- Dos (2) contraelectrodos de acero inoxidable 316

Los electrodos de trabajo fueron caracterizados químicamente mediante el Espectrómetro de emisión óptica marca BAIRD, este es un instrumento electro-óptico que proporciona análisis cuantitativos, a alta velocidad, de muestras sólidas o polvos compactos. La operación está basada en el principio de lectura directa de la emisión atómica, como técnica analítica. Igualmente, se caracterizó

metalográficamente con el microscopio óptico Marca REICHERT – JUNG MeFe34. Este es uno de los microscopios ópticos más comunes de tipo banco, creado específicamente tanto para examen visual como para registro permanente de estructuras metalográficas por métodos fotográficos.

4.6 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS EN LABORATORIO

Para estudiar el fenómeno de corrosión por picado, se utilizaron las técnicas de polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico. En cada uno de los ensayos de las siguientes fases se identificó la densidad de picado, así como su morfología. Las pruebas se realizaron en un autoclave estático a condiciones similares a las que se encuentran en campo, las variables operacionales de las tuberías de transporte en los campos de producción de petróleo. También, se realizaron pruebas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para corroborar la presencia y las dimensiones del picado.

Estas pruebas se realizaron en una solución que ocasiona corrosión por picado del acero AISI SAE 1020, en la Tabla 1 se muestran las variables que se tuvieron en cuenta para la realización de las pruebas.

Tabla 1. Variables utilizadas en la experimentación del proyecto

VARIABLE	NIVELES			
	1	2	3	4
CO ₂	saturado			
Cl ⁻ [ppm]	500	1500	3000	6000
Temperatura [°C]	45	70		

Los pasos realizados para cada una de las siguientes pruebas fueron los siguientes:

- Preparación de la solución: La composición de la solución base se presenta en la Tabla 2, según la prueba, se fue variando la concentración de Cl⁻. El pH de la solución varía en el rango de 5 a 6.

Tabla 2. Composición de la solución utilizada

COMPONENTE [ppm]	Solución 1
Ba ⁺⁺ [ppm]	59
Ca ⁺⁺ [ppm]	749
Fe ⁺⁺ [ppm]	3,5
Mg ⁺⁺ [ppm]	116
K ⁺ [ppm]	32,5
SO ₄ ⁻ [ppm]	6,5
HCO ₃ ⁻ [ppm]	1118

- Preparación de los electrodos: Los electrodos de trabajo fueron montados en resina, dejando un área de exposición plana de 0.64 cm². Los electrodos de referencia, trabajo y contraelectrodo se pulieron hasta lija 600 y posteriormente fueron revisados en el microscopio para verificar que no presentaran picaduras previas a su utilización. En la Figura 10, se puede observar la distribución y el arreglo de los electrodos (diseño del laboratorio de corrosión del ICP).
- Montaje del autoclave estático: Antes de introducir los electrodos en la solución, se realizó un burbujeo con CO₂ durante una (1) hora y posteriormente, los electrodos fueron montados en el autoclave estático, la cual fue sellada. Se continuó con el burbujeo con CO₂ durante 30 min y se procedió con el calentamiento para alcanzar la temperatura deseada según cada ensayo. Una vez alcanzada la temperatura, se iniciaron las corridas de las pruebas electroquímicas, iniciando con el ruido electroquímico y finalizando con las curvas de polarización potenciodinámica cíclica. En la Figura 11 se observa el autoclave utilizada.

Figura 10. Arreglo de electrodos

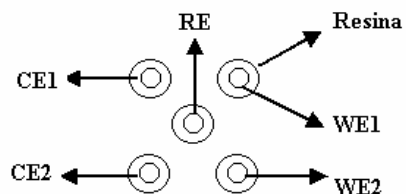
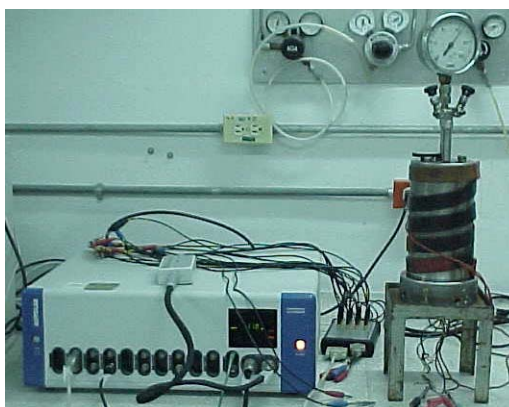


Figura 11. Autoclave estático y potenciostato AUTOLAB



En la Tabla 3 se muestran los ensayos que se realizaron en esta etapa para la evaluación de la corrosión por picado por medio de las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico.

Tabla 3. Ensayos con el fluido artificial de pozo de petróleo usando las técnicas de Polarización potenciodinámica cíclica y ruido electroquímico

Ensayo	[NaCl] [mg/l]	Temp. [°C]
1	500	45
2	1500	45
3	3000	45
4	6000	45
5	500	70
6	1500	70
7	3000	70
8	6000	70

Después de realizadas las pruebas, la superficie de los electrodos de trabajo fueron analizados en el SEM para verificar el tipo de corrosión presente y la severidad de daño producido sobre el material.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

5.1.1. Prueba de Polarización Potenciodinámica

Esta prueba se encuentra en etapa experimental en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) para la determinación de velocidades de corrosión por picado; basados en revisiones bibliográficas de las investigaciones desarrolladas por Richard L. Martin en el año de 1978, para aceros al carbono. Este investigador presenta una modificación de la técnica de polarización potenciodinámica cíclica; estas modificaciones consisten en:

- a. La utilización de dos electrodos de trabajo, uno para realizar el barrido anódico y otro para realizar el barrido catódico.
- b. La velocidad de barrido es de 0.83 mV/s
- c. Presenta como punto de reversa más adecuado 5 mA/cm²

La metodología utilizada por el ICP para la evaluación de la corrosión por picado del acero al carbono sigue las siguientes etapas:

1. Se realiza el montaje de los electrodos de trabajo, contraelectrodos y el electrodo de referencia en el autoclave, lijándolos previamente hasta lija 600.
2. Se introducen los electrodos en el fluido de prueba, dejando estabilizar el sistema, para posteriormente realizar un monitoreo de resistencia a la polarización cada hora. Si los valores se encuentran dentro de un rango de desviación de $\pm 10\%$, se puede considerar el sistema en equilibrio.

3. Se conecta el potenciostato al primer sistema de electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia, haciendo un barrido catódico desde su potencial de corrosión hasta un potencial de 500 mV más negativo que el potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 50 mV/min.
4. Se conecta el potenciostato al segundo sistema, haciendo un barrido anódico desde su potencial de corrosión hasta que la corriente alcance un valor de 5 mA/cm², a una velocidad de barrido de 50 mV/min
5. Cuando la corriente alcanza el valor de 5 mA/cm², se regresa inmediatamente la dirección de barrido hasta que la corriente sea aproximadamente igual a cero.
6. Se retiran los electrodos y se examina visualmente la superficie del electrodo anódico, estimando la fracción del electrodo que se encuentra picado.
7. Se determina la densidad de corriente de picado en la intersección que hace el barrido anódico de regreso con la curva catódica (o su extrapolación).
8. Usando la ley de faraday se convierte la densidad de corriente de picado a velocidad de penetración con la siguiente fórmula:

$$CR = 0.1288 * i_p * \frac{EW}{\rho} * \frac{\text{área total}}{\text{área picada}}$$

donde:

CR = Velocidad de penetración de picado, mpy

EW = Peso equivalente del electrodo de trabajo

ρ = Densidad del electrodo de trabajo, gr/cm³

i_p = Densidad de corriente en la intersección de las curvas, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

El área del picado generalmente varía entre el 5% y 20% del área total del electrodo de trabajo, teniendo que ser determinada por inspección visual.

En cuanto a la utilización de dos electrodos de trabajo, es importante tener en cuenta la diferencia entre lo propuesto por R.L. Martín⁵⁸ y la norma ASTM G-61ⁱⁱ en la que se utiliza solo un electrodo de trabajo. En este punto la principal razón por la que Martín plantea esto es debido a que se basa en un sistema que no se pasiva fácilmente como es el caso del sistema utilizado en la norma ASTM G-61 en la que se utiliza como electrodo de trabajo aceros inoxidable y aleaciones base níquel los cuales son fácilmente pasivados; entonces es posible utilizar el mismo electrodo para correr tanto la curva catódica como la anódica. El sistema utilizado para proponer el uso de los dos electrodos es un acero al carbono el cual es un material que no se pasiva fácilmente por lo que se hace indispensable la utilización de electrodos independientes ya que al realizar la curva catódica lo que se presenta es una limpieza total de la superficie del electrodo, es decir que el electrodo de acero al carbono queda totalmente activo, lo que no permite que el sufra una corrosión localizada. Mientras se corre la curva catódica el segundo electrodo de trabajo logra pasivarse, quedando en condiciones adecuadas para correr la curva anódica, y así obtener el potencial real al cual se inicia el picado. Igualmente es importante tener en cuenta que cuando los dos electrodos de trabajo estén inmersos en un electrolito, entre ellos habrá por lo menos una diferencia de potencial de 25 mV, esto debido a diferencias en la rugosidad superficial y posibles diferencias en las impurezas superficiales; de acuerdo a las teorías de picado, estas impurezas pueden llegar a ser puntos de inicio de picado, ocasionando que un electrodo pueda ser más susceptible a este tipo de corrosión que el otro.

ⁱⁱ ASTM G-61. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.

La velocidad de barrido es uno de los parámetros más importantes ya que existe una máxima velocidad de barrido que se puede utilizar para que permita que la capacitancia de toda la superficie del electrodo esté completamente cargada a cada potencial de barrido, de tal manera que solo se detecte la resistencia a la polarización en cada punto de potencial. Según Silvermanⁱⁱⁱ para sistemas activos, se necesitan utilizar velocidades de barrido más altas y para sistemas altamente pasivos se requieren velocidades más bajas. Es indispensable tener en cuenta los diagramas de Pourbaix o determinar las especies predominantes en el fluido de prueba (HCO_3^- , H_2CO_3) para conocer si el sistema que se tiene facilita la pasivación o la corrosión uniforme del material, y junto con una prueba inicial de espectroscopía de impedancia electroquímica poder determinar la velocidad de barrido óptima. En la Tabla 4 se presentan algunas velocidades de barrido para diferentes sistemas, las cuales se basan en resultados experimentales obtenidos en diferentes investigaciones, y recopiladas por Silverman.

Tabla 4. Velocidades de barrido de acuerdo a parámetros electroquímicos de una curva de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Resistencia a la solución (ohm-cm ²)	Resistencia a la polarización (ohm-cm ²)	Capacitancia superficial (μ farad-cm ²)	Velocidad de barrido máxima (mV-s ⁻¹)
10	10 ³	100	5.1
10	10 ⁴	100	0.51
10	10 ⁵	100	0.05
10	10 ⁶	100	0.005
100	10 ³	100	6.3
100	10 ⁴	100	0.51
100	10 ⁵	100	0.05
100	10 ⁶	100	0.005
10	10 ³	20	25
10	10 ⁴	20	2.5

ⁱⁱⁱ Según comunicación vía email.

10	10^5	20	0.25
10	10^6	20	0.025
100	10^3	20	50
100	10^4	20	2.6
100	10^5	20	0.25
100	10^6	20	0.025

En cuanto al punto de reversa, aunque R. L. Martin coincide con la norma ASTM G-61 en el que el punto de reversa se debe realizar cuando el sistema alcance los 5 mA/cm^2 , se debe tener cuidado en el verdadero deterioro de material cuando se llegue a dicha densidad de corriente, si se estima que se utilizan electrodos de 9 cm^2 , la velocidad de corrosión sería de 255 mpy en toda la superficie del material, asumiendo como valencia 2 para el acero. Según Silverman, es un daño muy grande para un material que no se pasiva fácilmente, lo que lo hace susceptible para su posterior ataque por picado. Cabe anotar que la norma ASTM G-61 se aplica para materiales que se pasivan como los aceros inoxidable y aleaciones de cobalto.

5.2 PRUEBAS PRELIMINARES

5.2.1 Determinación del electrodo de referencia

En la Figura 12 se presenta la curva de potencial de corrosión obtenidas en cada uno de los ensayos.

Los valores de potencial de corrosión de las muestras de Ti6Al y de hastelloy C-276, variaron considerablemente durante el tiempo total de la prueba. Lo que lleva a observar la inestabilidad de estos materiales en la solución de prueba; la principal causa de la inestabilidad de los electrodos de Ti6Al, es precisamente por el contenido de Al, ya que éste es fácilmente afectado por los cloruros. En el caso

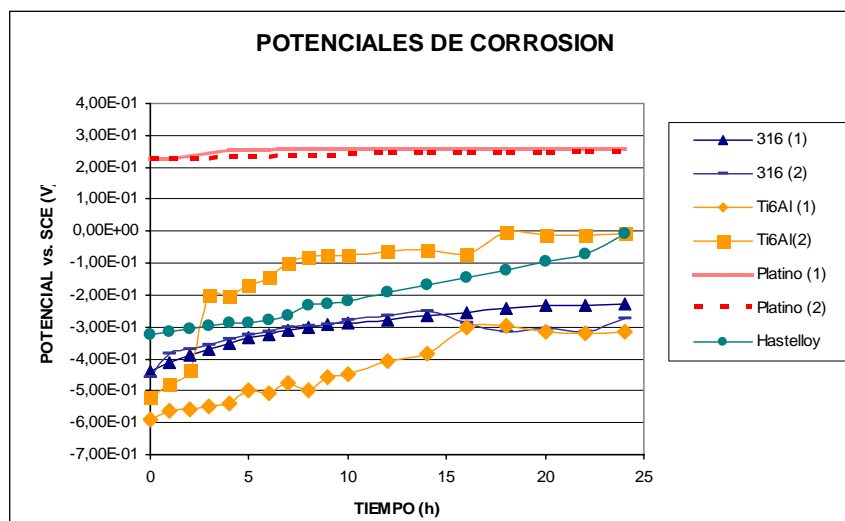
de los electrodos de Hastelloy C-276, la inestabilidad se atribuye al maquinado que se realizó para la obtención de los electrodos. Como se sabe, la rugosidad tiene una influencia directa sobre el potencial de reposo es decir, si la superficie muestra zonas no homogéneas o de alta rugosidad, tomará más tiempo de estabilización debido a que se formas muchas zonas diminutas ocluidas, cada una con un potencial diferente.

Para el caso de las muestras de acero inoxidable 316, se presentó una mayor variación durante las primeras 7 horas, después de este tiempo, se pudo observar una mayor estabilidad del potencial en el medio.

El potencial de corrosión de las muestras de platino, mostró una buena estabilización durante todo el desarrollo de la prueba.

Debido a razones económicas, se decidió trabajar como electrodo de referencia, con el segundo material que presentó mejor estabilidad, es decir, electrodos de acero inoxidable 316.

Figura 12. Potenciales de corrosión de los diferentes materiales evaluados.



5.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI SAE 1020

5.3.1 Caracterización química

La composición química del acero AISI SAE 1020 se determinó por medio de la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica- EEO, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM E-1019^{iv}. La Tabla 5 presenta los resultados promedio obtenidos.

Tabla 5. Caracterización química de los electrodos de trabajo

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb	Ti
0.16	0.595	0.027	0.014	0.211	0.143	0.111	0.131	0.058	0.008	0.004	0.001

5.3.2 Caracterización Metalográfica

Para realizar el análisis metalográfico se tomaron probetas en sentido longitudinal y transversal de la muestra, las cuales fueron preparadas para análisis de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-3-01.^v

- Sin ataque químico

Sobre la sección longitudinal de la probeta se observó el tipo, tamaño y forma de las inclusiones no metálicas de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-45^{vi}. los resultados obtenidos se describen en la Tabla 6. En la Figura 13 se puede observar la cantidad y tamaño de las inclusiones.

^{iv} ASTM E-1019-03. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys.

^v ASTM E-3. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens.

^{vi} ASTM E-45. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.

Tabla 6. Resultados obtenidos en análisis de inclusiones

MUESTRA	CLASIFICACIÓN ASTM E-45		
	TIPO DE INCLUSIÓN	NIVEL	SERIE
AISI SAE 1020	Sulfuros	2	Gruesa
	Óxidos Globulares	2	Gruesa

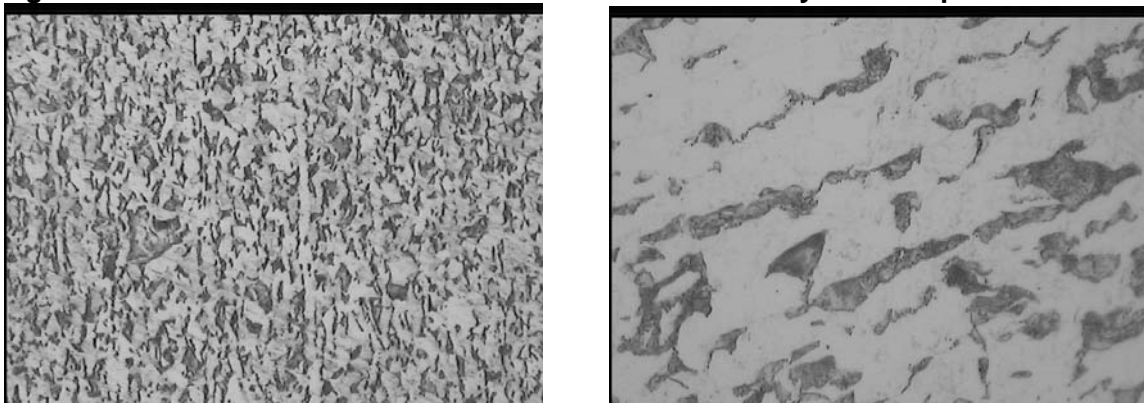
Figura 13. Inclusiones no metálicas de sulfuros, serie gruesa, nivel 2 y óxidos globulares, serie gruesa, nivel 2, sin ataque químico a 100X.



- Con ataque químico

En la microestructura del acero AISI SAE 1020, después de ser atacada con Nital, se observó la presencia de ferrita y perlita, como se puede ver en la Figura 14.

Figura 14. Microestructura del acero AISI SAE 1020 a 100X y 500X respectivamente.



5.4 PRUEBAS EN LABORATORIO

Las pruebas electroquímicas de ruido electroquímico y polarización potenciodinámica cíclica para cada una de las diferentes condiciones fueron desarrolladas en un autoclave estático conectada a un potencióstato AUTOLAB.

5.4.1 Pruebas a 45°C

En esta etapa de desarrollo de las pruebas en laboratorio, se mantuvo la temperatura y se varió la concentración de cloruros entre 500 ppm y 6000 ppm.

- Prueba 1: concentración de cloruros de 500 ppm

En la Figura 15 se puede observar el registro de ruido de corriente y potencial, donde se muestra que aunque el electrodo sufre una corrosión general, se presentan grandes picos de corriente que indican la presencia de picado; la primera picadura se presenta aproximadamente a los 1080 segundos; haciendo un acercamiento de los transientes de corriente más pronunciados, de las Figuras 16a y 16b se puede decir que la corriente presenta un rápido incremento seguido de una recuperación lenta, lo que indica que el picado que se forma sobre la superficie del electrodo se está repasivando, lo que posiblemente conlleva a un picado poco profundo; en la Figura 16c se observa un tipo de transiente que indica que el picado aunque se ha repasivado, esta repasivación no es suficiente, por lo que la picadura continúa propagándose, esto concuerda con otros trabajos realizados⁵⁴.

En la Figura 17 se presenta la curva de polarización potenciodinámica cíclica, de esta curva se puede observar que aunque al inicio del barrido de reversa se observa una histéresis negativa, que indica corrosión por picado, esta tendencia no se mantiene, posiblemente debido a que la velocidad de barrido de potencial no da el tiempo suficiente para detectar la corriente generada por las picaduras las

cuales son muy pequeñas. En la Figura 18 se muestra el SEM del electrodo de trabajo. Aquí se puede observar la presencia de un leve picado, lo que confirma los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas.

Figura 15. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 500 ppm de Cloruros a 45°C.

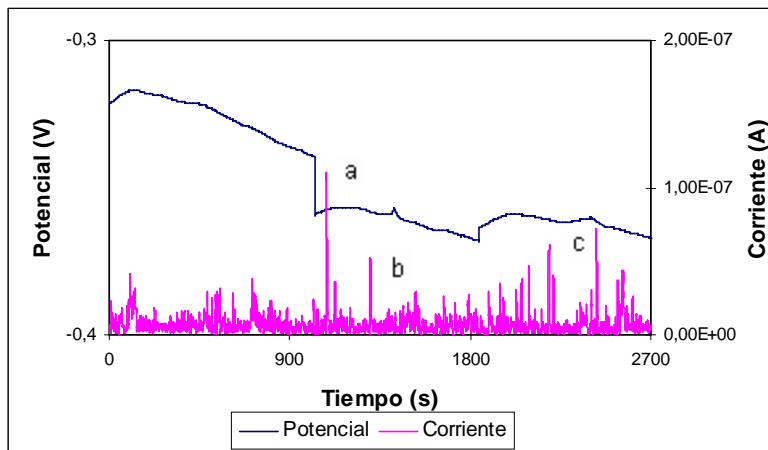


Figura 16. Transientes de corriente de picado. (a) y (b) Iniciación/parcial repasivación. (c) Iniciación/repasivación/propagación.

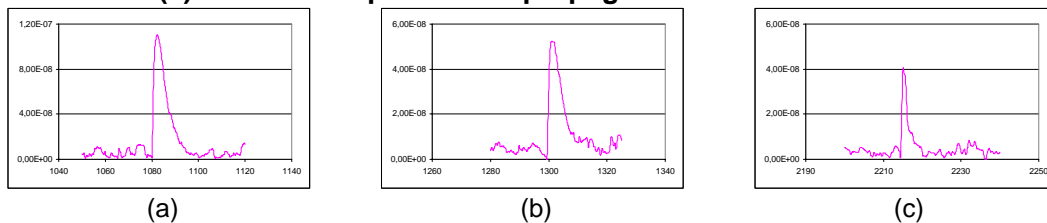


Figura 17. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 500 ppm de cloruros a 45°C.

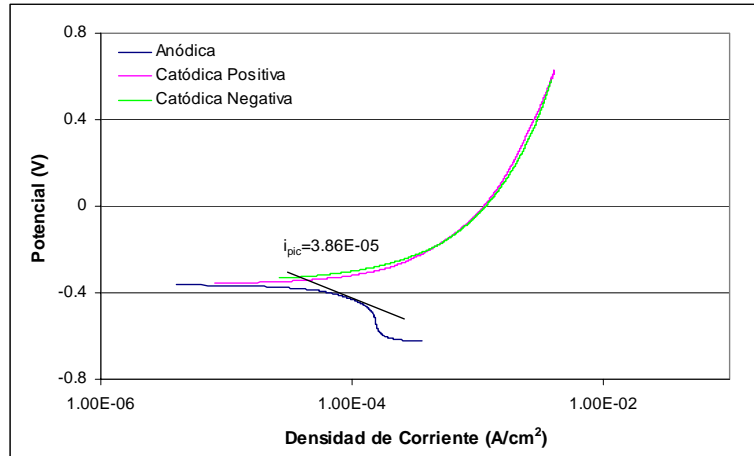
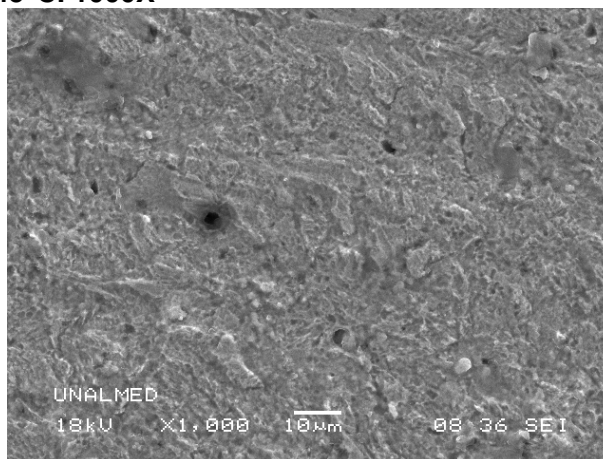


Figura 18. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 500 ppm de cloruros a 45°C. 1000X



- Prueba 2: concentración de cloruros de 1500 ppm

En la Figura 19 se presentan los registros de ruido de corriente y potencial, en éstos se puede observar que la primera picadura se presenta a los 100 segundos de iniciada la prueba. En esta curva se observa la mayor severidad de los cloruros sobre la superficie del material, originando mayor número de picaduras. En la Figura 20a, se presenta un transiente típico de un inicio de picado que rápidamente se repasa, los cuales tienen poca profundidad; en las Figuras 20b, y 20d se observan transientes clásicos de picados que se inician y continúan

propagándose, los cuales pueden llegar a tener grandes profundidades; en las Figuras 20c y 20e las picaduras que se forman se repasivan, pero continúan su propagación lentamente, llevando a picados profundos, como se observa en el fondo de la señal después del pico.

En la Figura 21 se observa la curva de polarización potenciodinámica cíclica, en la que se presenta una pequeña histéresis negativa que indica la susceptibilidad al picado del material expuesto al fluido sintético, esta curva confirma lo observado en los transientes de corriente. La corriente de picado obtenida por esta técnica es mayor que la obtenida a 500 ppm de cloruros, revelando mayor presencia de picado, como se puede observar en la micrografía obtenida en el SEM (Figura 22) donde se observa la superficie del electrodo de trabajo y el análisis del EDS que revela la presencia de una película de siderita.

Figura 19. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 1500 ppm de cloruros a 45°C.

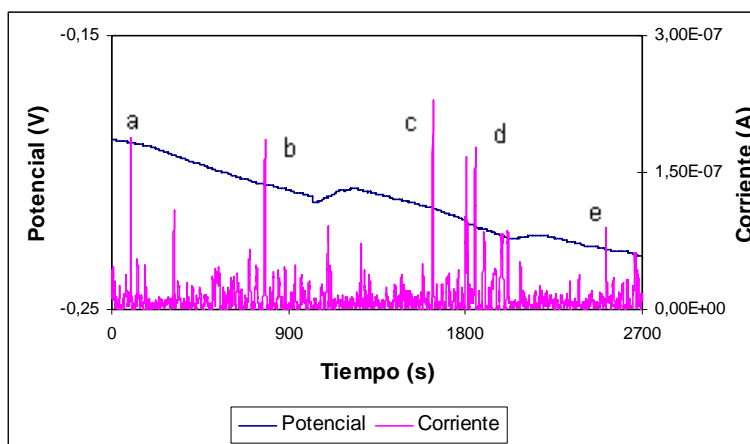
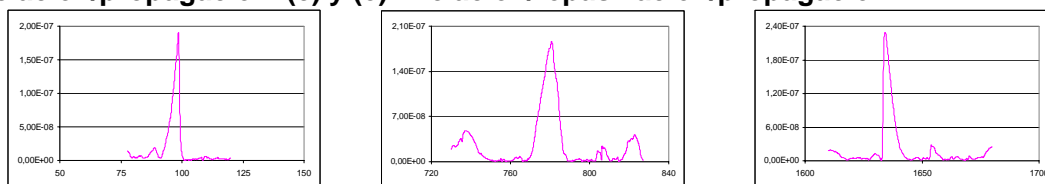


Figura 20. Transientes de corriente de picado. (a) iniciación/repasivación. (b) y (d) iniciación/repasivación. (c) y (e) iniciación/repasivación/propagación.



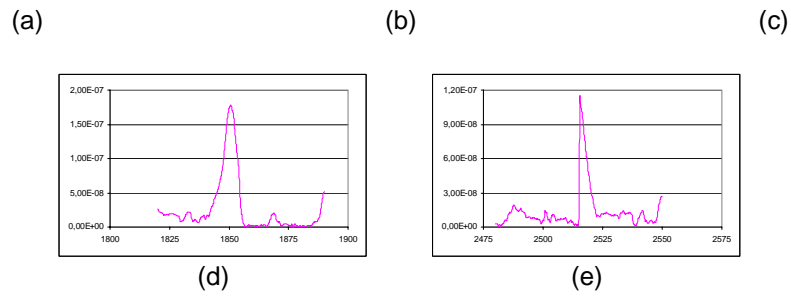


Figura 21. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 1500 ppm de cloruros a 45°C.

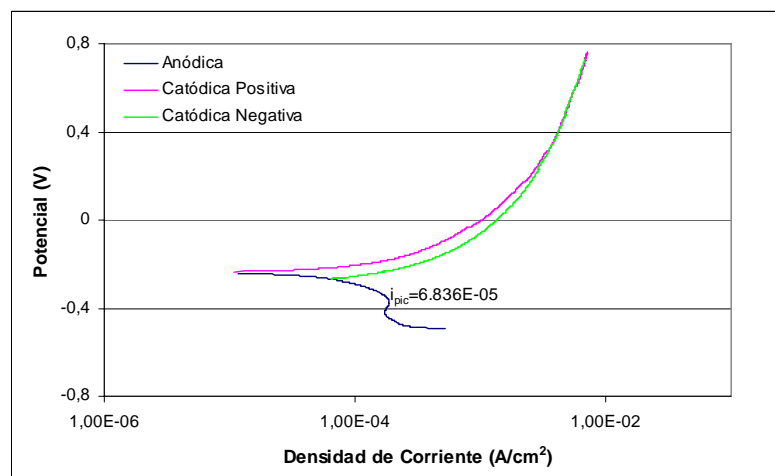
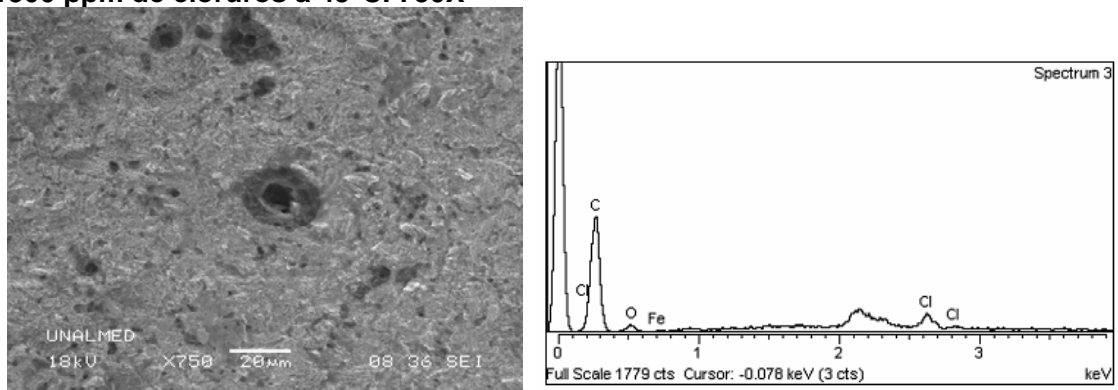


Figura 22. SEM y EDS de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 1500 ppm de cloruros a 45°C. 750X



- Prueba 3: concentración de cloruros de 3000 ppm

En la Figura 23 se observa el registro de ruido de corriente y potencial obtenido en esta prueba. Aquí se puede observar que la superficie del electrodo está sufriendo mayor daño ocasionado por el ataque de los cloruros, la mayor concentración de estos iones originan una gran cantidad de picaduras que se repasivan rápidamente, llevando a considerarse una corrosión general, aunque, con ciertos ataques localizados que pueden llevar a picaduras poco profundas; en la Figura 24, se presenta el único trasiente obtenido durante la prueba que puede llegar a considerar importante, éste indica el inicio de un picado que se repasiva rápidamente; este picado se presenta aproximadamente a los 1430 segundos; cabe anotar, que los dos picos después del grande, indicaría que este picado puede estabilizarse con más tiempo de ensayo. En la Figura 25 se observa la curva de polarización potenciodinámica cíclica la cual indica que el material bajo estas condiciones, prácticamente no es susceptible al picado; la corriente de picado obtenida mediante esta prueba es menor que las obtenidas a menores concentraciones de cloruros. En la Figura 26 se confirma la presencia de picado en la superficie del electrodo, el cual puede llegar a considerarse como una corrosión general del electrodo, ya que existe un gran número de picaduras, donde algunas de ellas son profundas y atraviesan la capa de siderita.

Figura 23. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 3000 ppm de cloruros a 45°C.

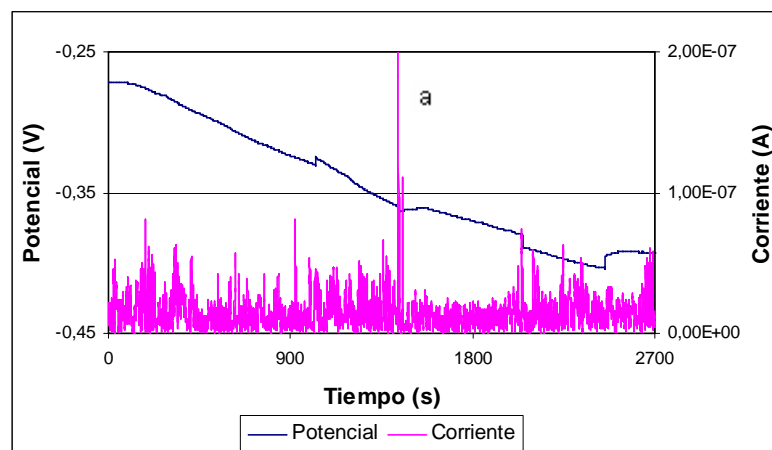


Figura 24. Transientes de corriente de picado. (a) iniciación/repasivación.

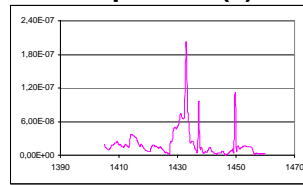


Figura 25. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 3000 ppm de cloruros a 45°C.

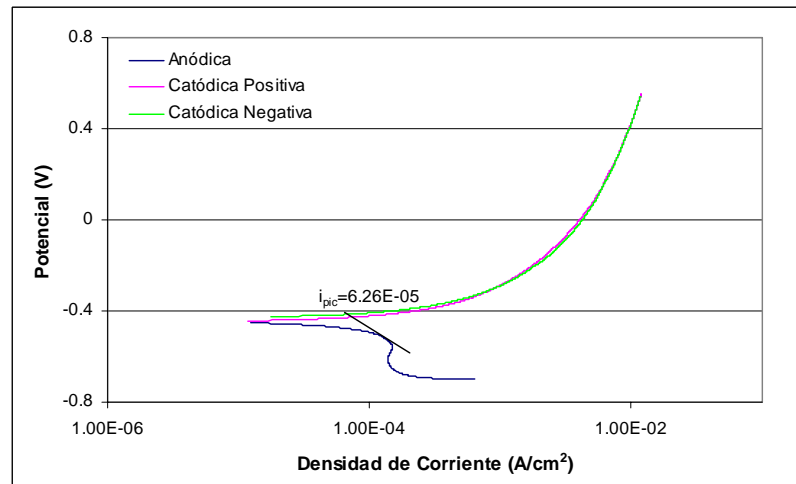
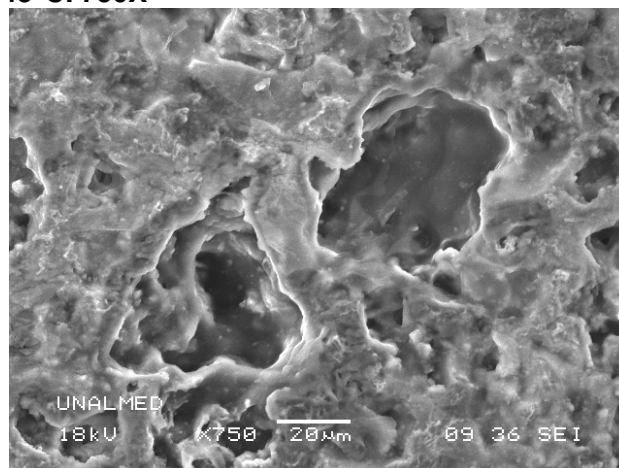


Figura 26. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 3000 ppm de cloruros a 45°C. 750X



- Prueba 4: Concentración de Cloruros de 6000 ppm.

En la Figura 27 se presenta el registro de ruido de corriente y potencial, en ésta se puede observar la formación de un gran número de picaduras, la primera inicia aproximadamente a los 280 segundos; en la Figura 28 se presentan los transientes individuales más representativos que indican la formación de los diferentes tipos de picado, evidenciándose el inicio de un picado que fácilmente se repasiva, este tipo de picaduras se mantienen durante los primeros 1700 segundos, posteriormente se evidencia la formación de un picado que se repasiva parcialmente, seguido por picaduras que presentan propagación; es así como a esta concentración de cloruros, se observa una gran cantidad de picaduras con diferentes profundidades. En la Figura 29 se muestra la curva de polarización potenciodinámica en la que se evidencia la susceptibilidad del material a sufrir picado bajo estas condiciones; esto se confirma con la micrografía obtenida en el SEM. Ver Figura 30.

Figura 27. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 6000 ppm de Cloruros a 45°C.

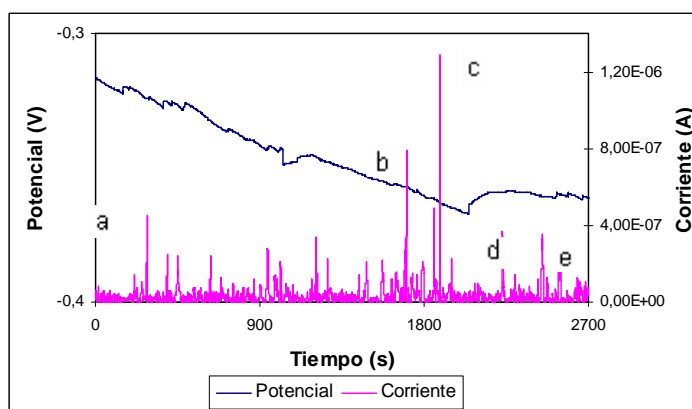
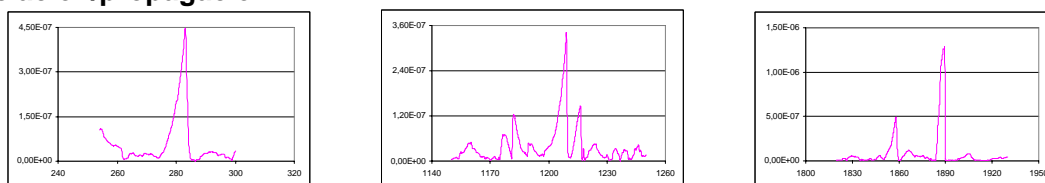


Figura 28. Transientes de corriente de picado. (a), iniciación/repasivación. (b) y (d) inicio/repasivación parcial. (c) iniciación/repasivación/propagación. (e) iniciación/propagación.



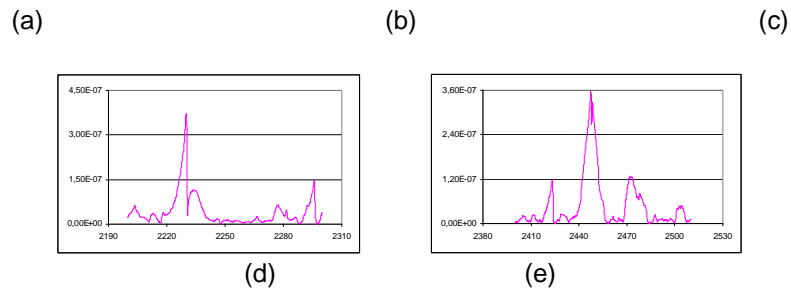


Figura 29. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 6000 ppm de cloruros a 45°C.

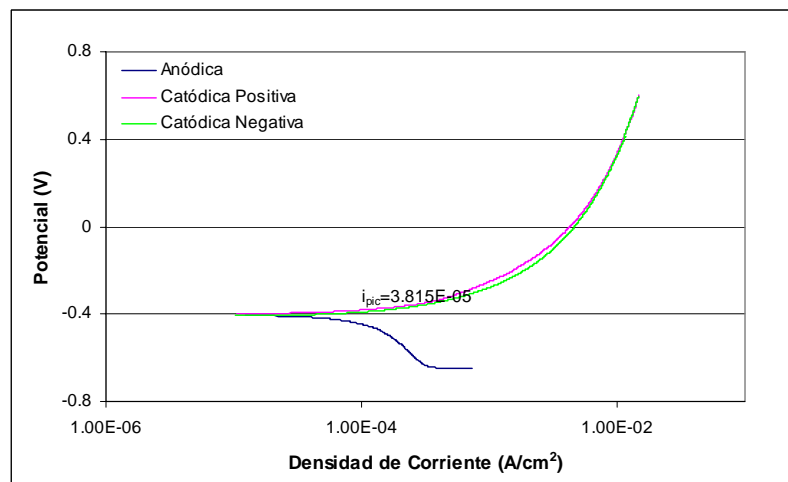
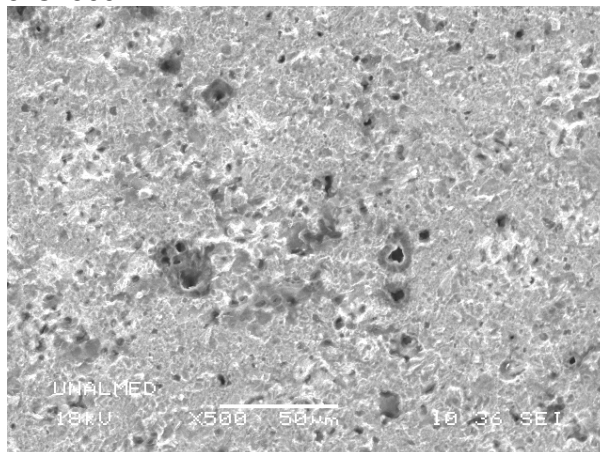


Figura 30. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 6000 ppm de cloruros a 45°C. 500X



5.4.2 Pruebas a 70°C

- Prueba 5: Concentración de cloruros de 500 ppm

En la Figura 31 se presenta el registro de ruido de corriente y potencial obtenido en esta prueba, de esta curva se puede observar una gran cantidad de formación de picado, en las Figuras 32a, 32b, 32d, 32e y 32f, se presentan los transientes más significativos de picaduras que se repasivan rápidamente, las cuales son pequeñas y de poca profundidad; en las Figuras 32c y 32g se pueden observar los transientes típicos de picaduras que se repasivan y continúan propagándose, este tipo de picado es más profundo y puede asociarse a múltiples picados que se pueden formar uno sobre otro, como se confirma en la micrografía obtenida en el SEM, presentada en la Figura 34. En la Figura 33 se muestra la curva de polarización potenciodinámica cíclica, esta curva revela una histéresis positiva y un valor de corriente de picado bajo que indica que el material sufre menor corrosión por picado, lo que es contradictorio con los resultados obtenidos tanto por la técnica de ruido electroquímico así como lo observado en el SEM; esto puede llegar a ser una indicación de la necesidad de conocer para cada una de las condiciones de operación, la velocidad de barrido más adecuada que sea capaz de permitir que la capacitancia de toda la superficie del electrodo se cargue completamente, y así detectar solamente la corriente generada por el picado.

Figura 31. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 500 ppm de cloruros a 70°C.

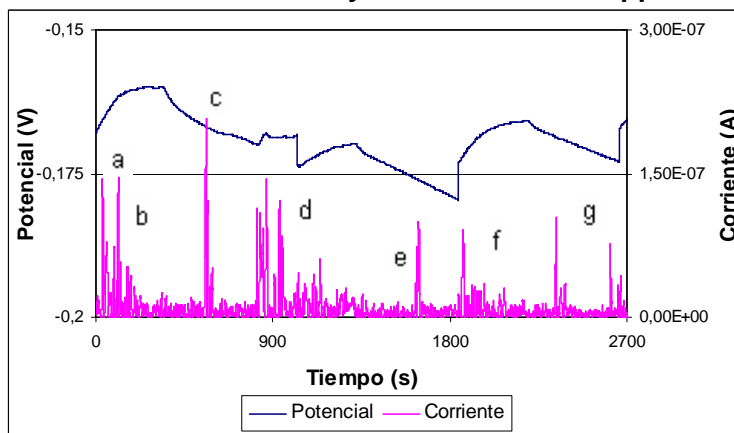


Figura 32. Transientes de corriente de picado. (a), (b), (d), (e) y (f) iniciación/propagación. (c) y (g) iniciación/repasivación/propagación.

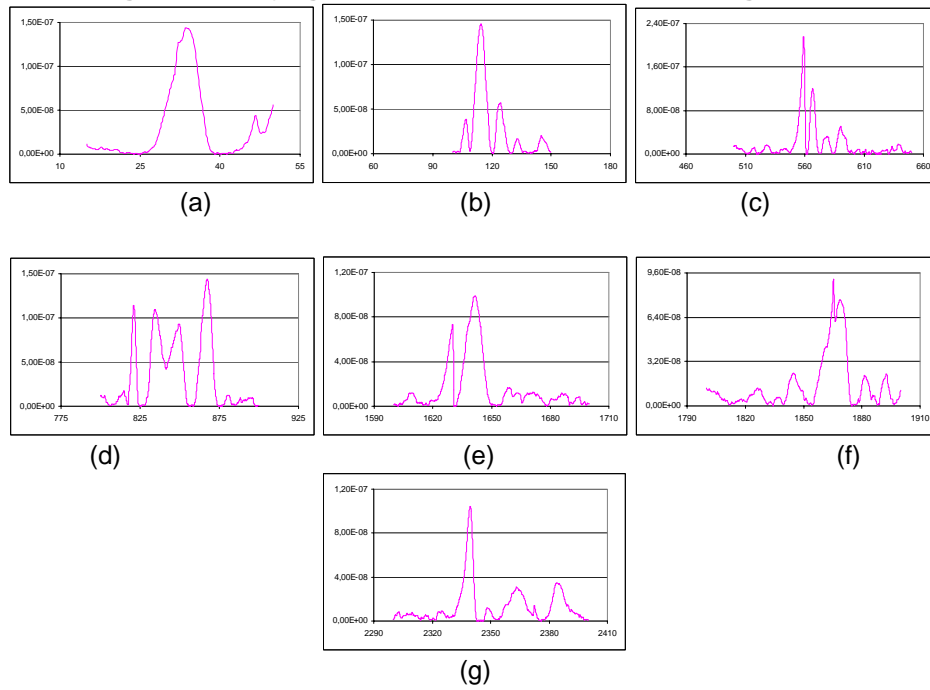


Figura 33. Curva de polarización potenciodinámica cíclica con 500 ppm de cloruros a 70°C.

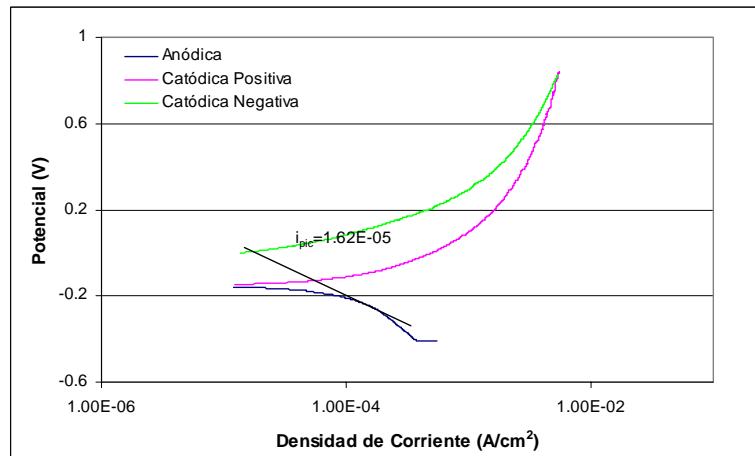
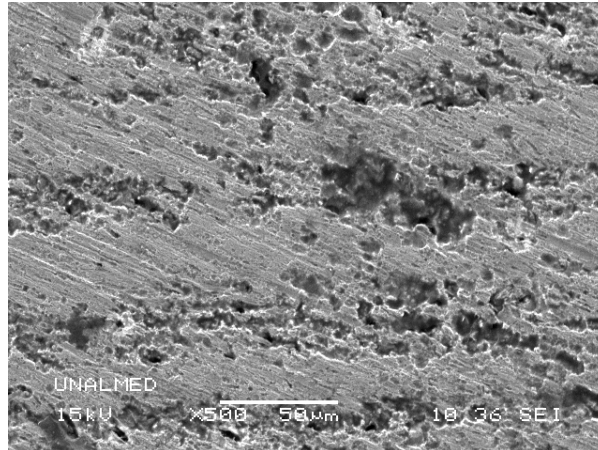


Figura 34. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 500 ppm de cloruros a 70°C. 500X



- Prueba 6. Concentración de cloruros de 1500 ppm

En la Figura 35 se observa el registro de ruido de corriente obtenido en esta prueba, el cual evidencia la gran actividad del ataque de los cloruros sobre la superficie del electrodo; esto se confirma en las Figuras 36a, 36b, 36d y 36e donde se evidencia la presencia de inicio de picado que se repasiva y continúa propagándose, llevando a una alta densidad de picado medianamente profundo; en la Figura 36c se evidencia la formación de picaduras que se repasivan rápidamente, que llevan a un picado con poca profundidad. En la Figura 37 se presenta la curva de polarización potenciodinámica cíclica la cual no muestra con claridad la susceptibilidad del material a sufrir picado, aunque la corriente de picado obtenida sí podría ser un indicativo de la mayor actividad de picado presente; lo cual es claramente evidenciado en la micrografía obtenida en el SEM, que se muestra en la Figura 38.

Figura 35. Curva de ruido de corriente y potencial con 1500 ppm de cloruros a 70°C.

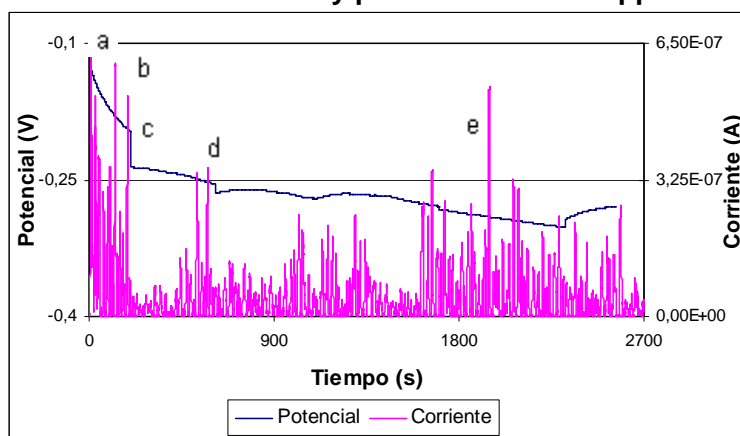


Figura 36. Transientes de corriente de picado. (a), (b), (d) y (e) Iniciación/repasivación/propagación. (c) Iniciación/repasivación.

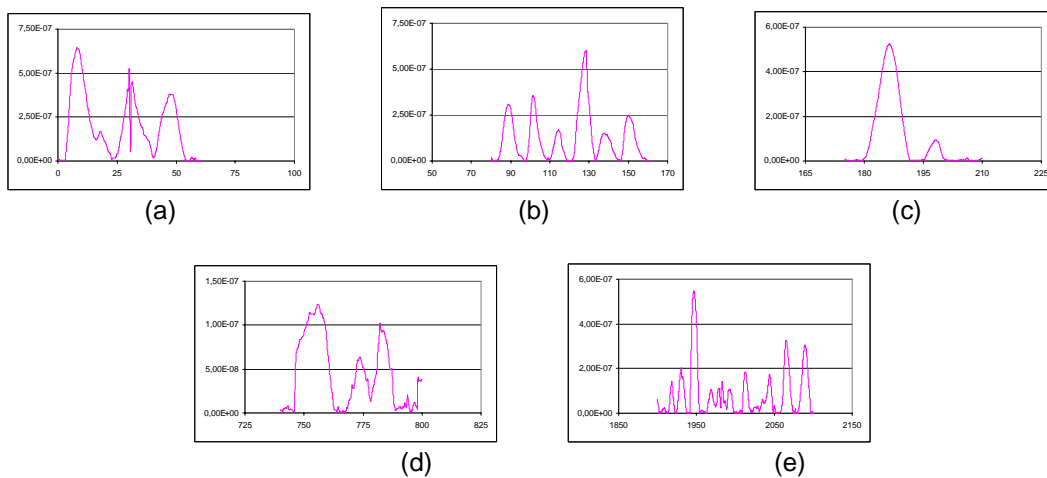


Figura 37. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 1500 ppm de cloruros a 70°C.

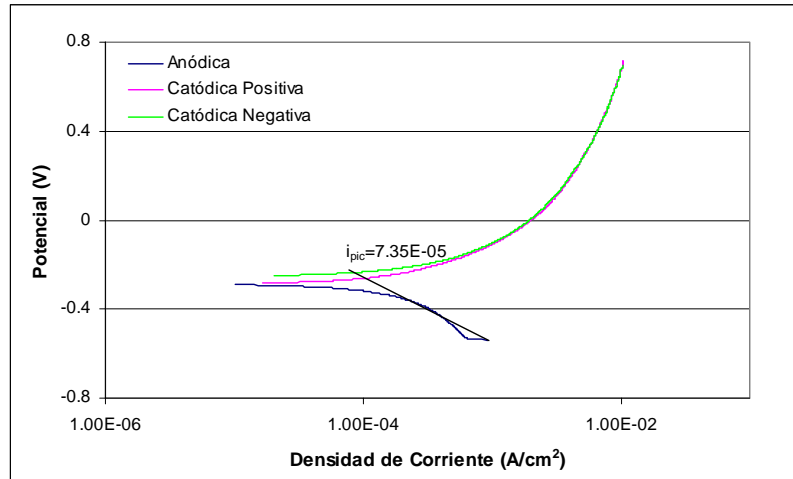
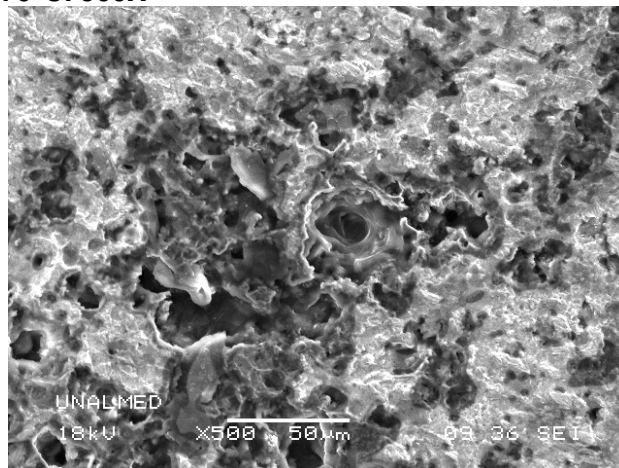


Figura 38. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 1500 ppm de cloruros a 70°C. 500X



- Prueba 7: Concentración de Cloruros de 3000 ppm

En la Figura 39 se presenta el registro de ruido de corriente que indica la gran cantidad de eventos localizados que se presentan sobre la superficie del electrodo; en las Figuras 40a, 40d y 40f se evidencia el inicio de picado que se propaga continuamente, en las Figuras 40b y 40c el picado que se revela se repasa fácilmente, y en la Figura 40e se muestra una picadura que aunque se repasa, continúa propagándose, estos eventos de picado inician

aproximadamente a los primeros 600 segundos, alrededor de los 1800 segundos se detiene la formación de picado, aparentemente por una pasivación del electrodo de trabajo que es confirmado por el potencial leído. Bajo estas condiciones se revela gran densidad de picado que puede llevar a la formación de picaduras de grandes profundidades. La gran susceptibilidad al picado del electrodo de trabajo se revela claramente por la histéresis negativa que se observa en la curva de polarización potenciodinámica cíclica de la Figura 41. Así mismo, esta alta densidad de picado se puede confirmar en la micrografía tomada en el SEM, que se presenta en la Figura 42.

Figura 39. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 3000 ppm de Cloruros a 70°C.

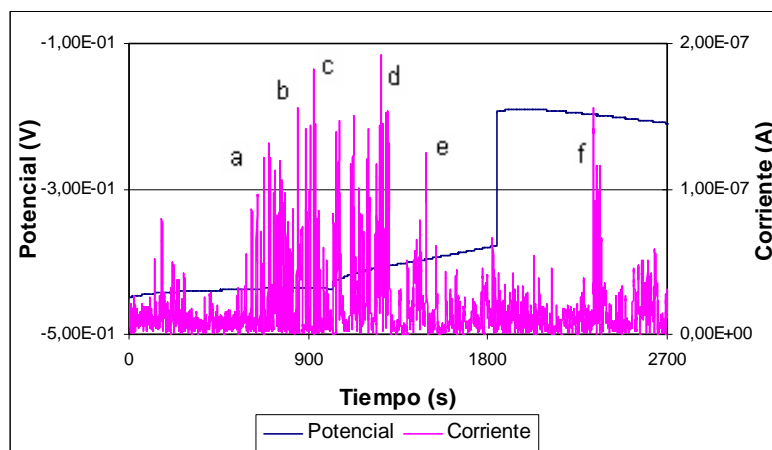
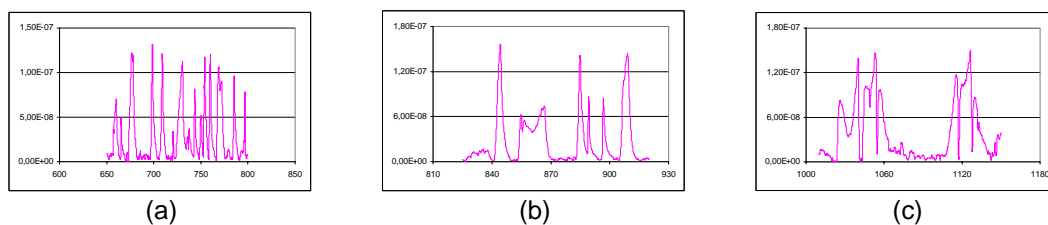


Figura 40. Transientes de corriente de picado. (a), (d) y (f) Iniciación/propagación. (b) y (c) Iniciación/repasivación. (e) Iniciación/repasivación/propagación.



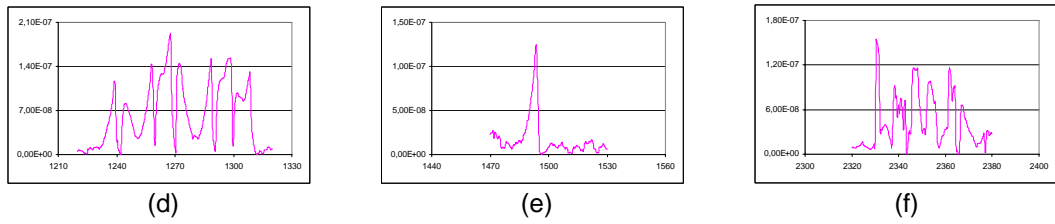


Figura 41. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 3000 ppm de Cloruros a 70°C.

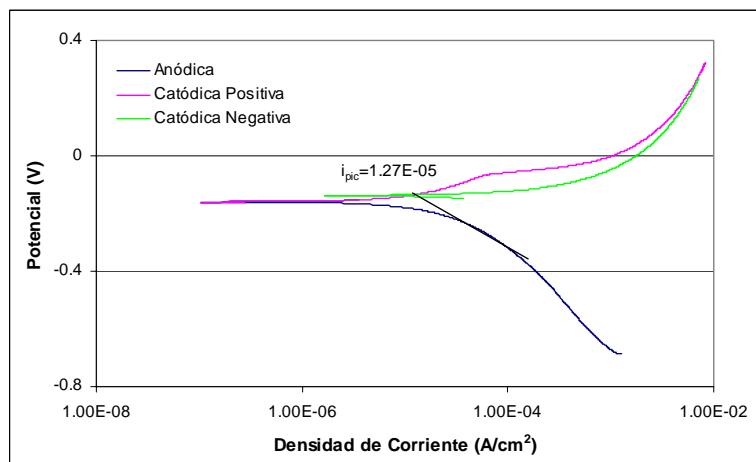
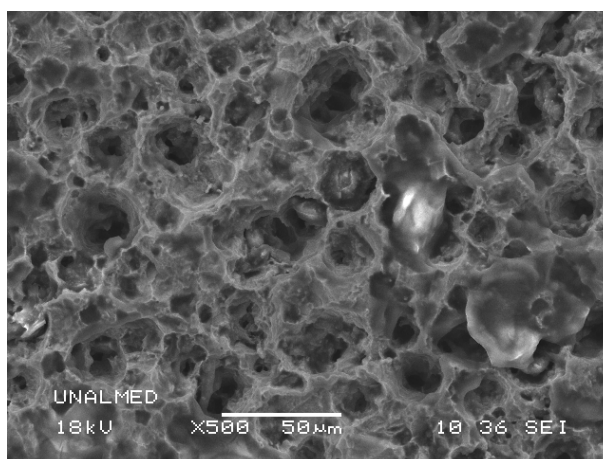


Figura 42. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 3000 ppm de cloruros a 70°C. 500X



Prueba 8: Concentración de Cloruros de 6000 ppm

En la Figura 43 se presenta la curva de ruido de corriente obtenida a una concentración de 6000 ppm de cloruros a 70°C, en ésta se evidencia la alta densidad de picado, que varía entre picaduras que se inician y continúan propagándose, ver Figura 44a; éstas pueden llegar a tener grandes profundidades, y picados que repasivan rápidamente, revelando poca profundidad, Figura 44b, 44c, 44d, 44e y 44f. Las primeras picaduras se muestran desde los primeros 80 segundos, llevando a una gran intensidad alrededor de los 90 segundos, llevando a una disminución durante el tiempo restante de la prueba. De la Figura 45 se puede llegar a concluir que el material del electrodo tiene muy baja susceptibilidad al picado, ya que no se detecta prácticamente ninguna histéresis, ni positiva ni negativa. En la micrografía de la Figura 46 obtenida en el SEM, se evidencia la presencia de picaduras, prácticamente juntas, y no hay casi distancia entre cada una de ellas.

Figura 43. Curva de Ruido de Corriente y Potencial con 6000 ppm de cloruros a 70°C.

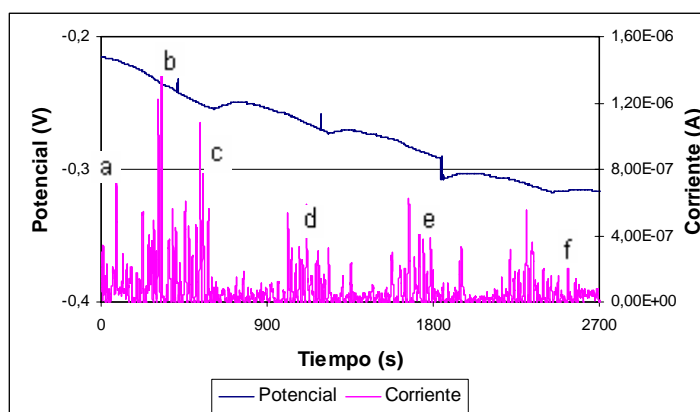
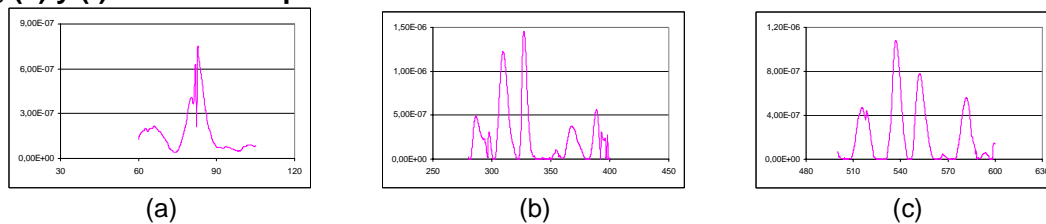


Figura 44. Transientes de corriente de picado. (a) Iniciación/propagación. (b), (c), (d), (e) y (f) Iniciación/repasivación.



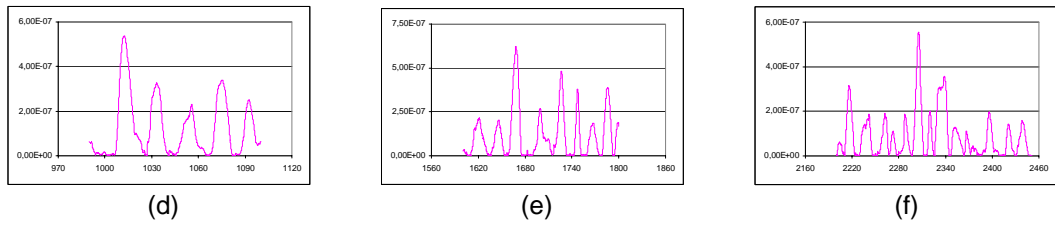


Figura 45. Curva de Polarización Potenciodinámica Cíclica con 6000 ppm de cloruros a 70°C.

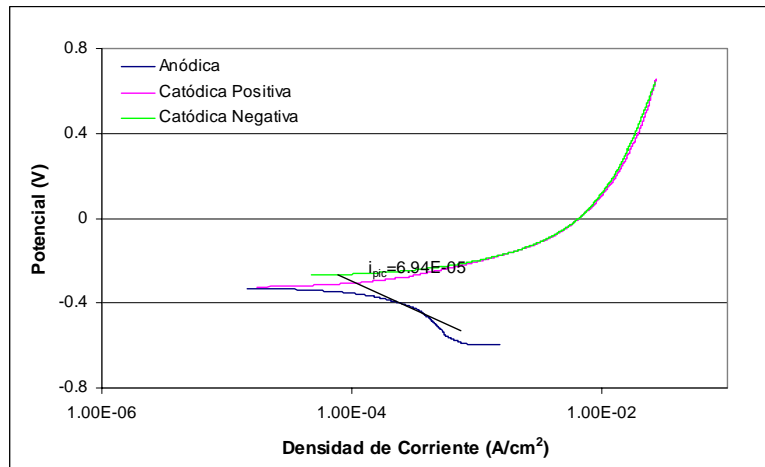
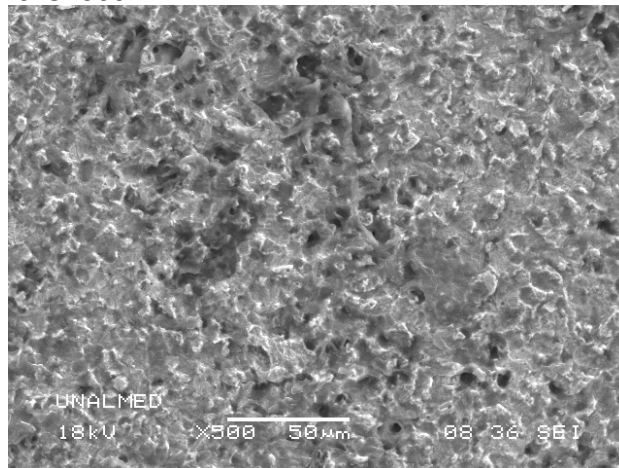


Figura 46. SEM de la superficie del electrodo expuesto al fluido sintético con 6000 ppm de cloruros a 70°C. 500X



Comparando los resultados obtenidos a las diferentes concentraciones de cloruros y con la variación de la temperatura, se puede observar que esta última variable

tiene una gran influencia en el tiempo de inicio de picado, así como en la densidad de éste. Es así como en la prueba con 500 ppm de cloruros se nota claramente la influencia de la temperatura, a 45°C el inicio del picado se presenta alrededor de los 1000 segundos, mientras que a 70°C se presenta desde los primeros 20 segundos. Igualmente la densidad de picado, así como las corrientes generadas por las picaduras son mucho mayores a altas temperaturas. Este mismo comportamiento se revela a las otras concentraciones de cloruros. Es importante resaltar que a ciertas condiciones de trabajo, las curvas de polarización potenciodinámica cíclica no es un indicativo adecuado del tipo de corrosión que esta ocurriendo, es así como por ejemplo, a 500 ppm de cloruros y 70°C, ésta muestra que la superficie del electrodo está sufriendo baja corrosión por picado, lo que es contradictorio con los registros de ruido de corriente y con las micrografías obtenidas en el SEM.

Lo anterior se debe a que para estos tipos de corrosión y sistemas a ensayar, primero se debe encontrar la velocidad de barrido adecuada, de acuerdo con trabajos anteriores, en los que para sistemas activos, se deben utilizar velocidades de barrido más altas y para sistemas pasivos se requieren velocidades más bajas.

5.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

En la Tabla 7 se presentan los parámetros estadísticos obtenidos a partir de la técnica de ruido electroquímico.

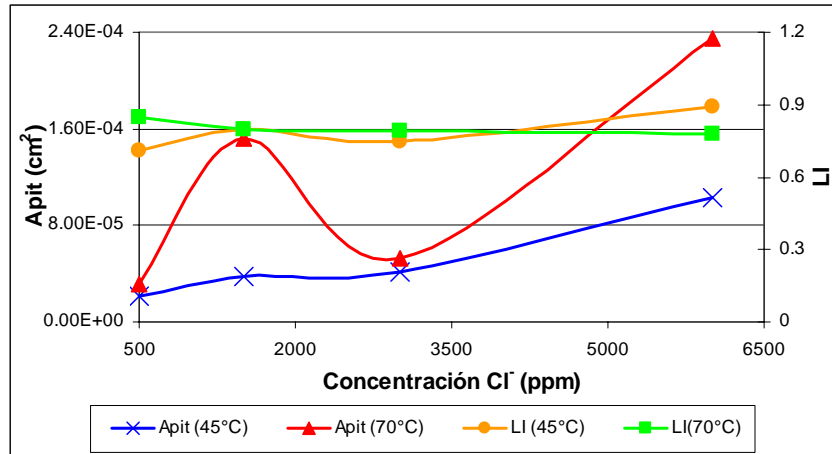
El Índice de localización obtenido a partir del análisis estadístico revela que el tipo de corrosión presente en todas las pruebas es corrosión localizada en forma de picado, confirmando lo observado por la Técnica de Ruido Electroquímico y SEM.

Tabla 7. Parámetros estadísticos obtenidos a partir de la Técnica de Ruido Electroquímico.

Prueba	I_{pit} ($\mu A/cm^2$)	LI	A_{pit} (cm^2)
500 ppm – 45°C	1.25×10^{-2}	0.711	21.17×10^{-6}
1500 ppm – 45°C	3.02×10^{-2}	0.797	37.42×10^{-6}
3000 ppm – 45°C	3.21×10^{-2}	0.749	41.88×10^{-6}
6000 ppm – 45°C	1.20×10^{-1}	0.892	103.4×10^{-6}
500 ppm – 70°C	2.51×10^{-2}	0.847	31.62×10^{-6}
1500 ppm – 70°C	1.19×10^{-1}	0.798	152.6×10^{-6}
3000 ppm – 70°C	3.26×10^{-2}	0.793	52.64×10^{-6}
6000 ppm – 70°C	3.39×10^{-1}	0.779	234.8×10^{-6}

En la Figura 47 se presenta la curva de Índice de Localización y Área de picado Vs. Concentración de cloruros; en esta curva se observa que la temperatura no tiene gran influencia sobre el LI, en el caso del área de picado se puede observar que a la temperatura de 45°C existe una tendencia a aumentar a mayor concentración de cloruros. En el caso de las pruebas realizadas a 70°C, se observa que en el rango de 500 ppm a 3000 ppm de Cl^- , se presenta un área máxima a 1500 ppm; después de las 3000 ppm, el área de picado vuelve a aumentar. A todas las concentraciones de Cl^- , el área de picado siempre es mayor a la temperatura de 70°C, excepto a la concentración de 500 y 3000 ppm de Cl^- a las cuales, prácticamente el área de picado no se ve afectada por la temperatura; pero si se presenta variación en el tiempo de iniciación de picado. Lo anterior indica que la capa de siderita no puede proteger completamente a la superficie del acero contra la corrosión, y ya depende si el picado formado va a ser metaestable o definitivamente, se desarrollará y crecerá hacia el interior del material.

Figura 47. Curva de área de picado e Índice de Localización vs. Concentración de Cloruros.

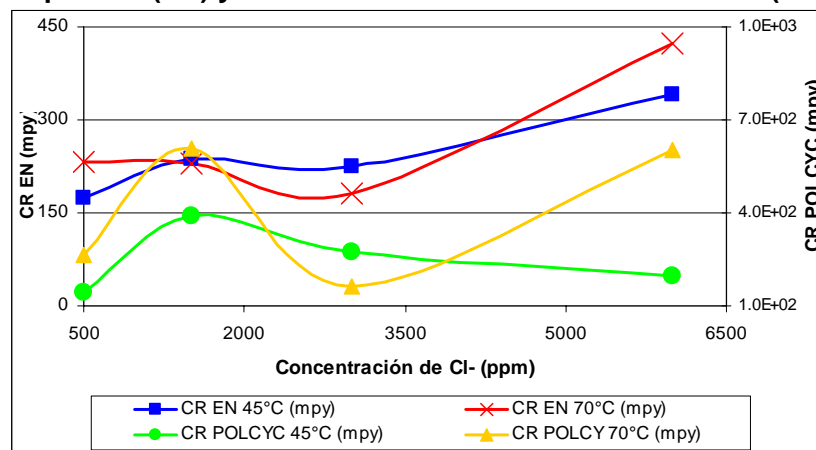


En la Tabla 8 se presentan las velocidades de corrosión por picado obtenidas a partir de la ecuación 28, en la que se confirma que por EN, a mayor temperatura, el acero AISI SAE 1020 es más susceptible a sufrir picado; excepto en el caso del rango de concentraciones de 1500 a 3000 ppm de Cl⁻, en el cual, la velocidad de corrosión por picado es menor a la temperatura de 70°C; en la Figura 48 se puede observar que a la temperatura de 45°C, se observa una correlación entre los datos obtenidos por cada una de las técnicas, hasta la concentración de 3000 ppm de cloruros, posterior a esta concentración, la velocidad de corrosión obtenida por Ruido Electroquímico aumenta, mientras que para la Técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica disminuye. En el caso de las pruebas a 70°C, se puede observar una tendencia similar en los datos obtenidos por ambas técnicas, siendo más evidente a mayores concentraciones de cloruros. Se debe resaltar, que los resultados de la técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica dependen grandemente de las condiciones de ensayo como: velocidad de barrido y punto de reversa.

Tabla 8. Velocidades de Corrosión a partir de la Técnica de Ruido Electroquímico y Polarización Potenciodinámica Cíclica.

PRUEBA	CR EN (mpy)	CR POLCYC (mpy)
500 ppm – 45°C	173.1	144.1
1500 ppm – 45°C	236.3	390.9
3000 ppm – 45°C	224.3	276.3
6000 ppm – 45°C	340.2	194.6
500 ppm – 70°C	232.7	265.2
1500 ppm – 70°C	229.1	609.7
3000 ppm – 70°C	181.6	163.7
6000 ppm – 70°C	423.8	602.7

Figura 48. Curva de Velocidad de corrosión obtenidas a partir de las Técnicas de Ruido Electroquímico (EN) y Polarización Potenciodinámica Cíclica (POLCYC).



5.6 MECANISMO DE PICADO EN EL ACERO AL CARBONO AISI 1020

La iniciación de las picaduras se puede considerar como un evento que resulta de la conjunción de varios fenómenos. Estos están relacionados a varios factores que son, principalmente, propiedades de la solución y del metal, los cuales a su vez, ejercen una sinergia entre ellos mismos en una amplia escala de condiciones.

Para esta investigación se trabajó con una solución que contenía cloruros a diferentes concentraciones y saturada con CO₂, a distintas temperaturas. Bajo todas las condiciones, siempre se observó picado sobre la superficie del acero, indicando que este material es susceptible al picado, a los tiempos de ensayo, y que la siderita es incapaz de formar una capa protectora estable.

El posible mecanismo se basa en que los cloruros, desde el inicio, empiezan a romper la capa delgada de siderita formada sobre el acero AISI SAE 1020, en algunos sitios; preferencialmente en las inclusiones de sulfuro de Mn, que de acuerdo a su orientación geométrica pueden ser sitios de inicio del picado. Esto está de acuerdo con Webb⁵⁹ quien encontró que existen regiones de alta energía en la interfaz inclusión-metal, y sí las inclusiones están más profundas, la susceptibilidad aumenta para medios ácidos y con altas concentraciones de cloruros. El otro sitio susceptible, es la región perlítica de un acero al carbono 1020⁶⁰.

En esta investigación se entraron un número considerable de inclusiones que de acuerdo al contenido de Mn (0.595%), indudablemente fueron sitios activos para el picado, una vez la delgada capa de siderita fue penetrada por los iones cloruro. Según Williams⁶¹, esto se explica debido a la alta velocidad de disolución de las inclusiones de MnS, debido a los cambios químicos que se le inducen al sulfuro a medida que el acero se enfría desde la temperatura de fusión hasta la solidificación del mismo.

Ahora, la estructura de las fases también juega un papel importante en la iniciación del picado. Este acero tiene un buen porcentaje de perlita, por lo que otros sitios de picado preferencial están dentro de esta fase. Tomando en cuenta la heterogeneidad de la perlita y hecho que la cementita es más noble que la ferrita, se puede decir que existen regiones de polarización local donde el hierro de la ferrita se puede disolver, ya que existe una reacción catódica muy cerca de

la zona de la cementita. Esto produce una acidificación local y un enriquecimiento de iones cloruro que causan que la perlita sea expuesta a un medio más agresivo que aquel que los granos de ferrita. De acuerdo con Boucherit⁶² es posible que en la superficie de los granos de ferrita, la película pasiva remanente, se rompa, como también lo hace la de la ferrita en la perlita. Ahora, puesto que el medio no es tan agresivo sobre los granos de ferrita, este picado se puede repasivar más rápido que aquellos en la ferrita de la perlita.

Este último concepto es muy importante, ya que para un equipo estándar de medición de corrosión es muy difícil de medir la densidad de corriente anódica correspondiente al área perlítica.

Además, es importante anotar que el acero al carbono 1020 es un material polifásico, lo que conlleva a diferentes composiciones locales en toda la superficie, que causa a su vez una distribución de potencial no uniforme sobre dicha superficie, y en especial, en la interfaz sólido-líquido; por lo tanto, si una película de siderita se rompe, el acero al carbono no tendrá casi ninguna oportunidad de protegerse, a no ser, que exista una continua dosificación de inhibidor para protegerlo.

5.7 CORRELACIÓN MATEMÁTICA

Por medio de un programa estadístico, se obtuvo una correlación matemática entre las variables independientes temperatura y concentración de cloruros y tomando como variable dependiente la velocidad de picado obtenida a partir de la Técnica de Ruido Electroquímico.

$$V_{pit} = 226.6 - 4.98 \times 10^{-2} [Cl] + 9.42 \times 10^{-6} [Cl]^2 + 6.62 \times 10^{-2} T^0 + 3.15 \times 10^{-4} T^0 [Cl]$$

Donde:

Vpit: Velocidad de picado [mpy]

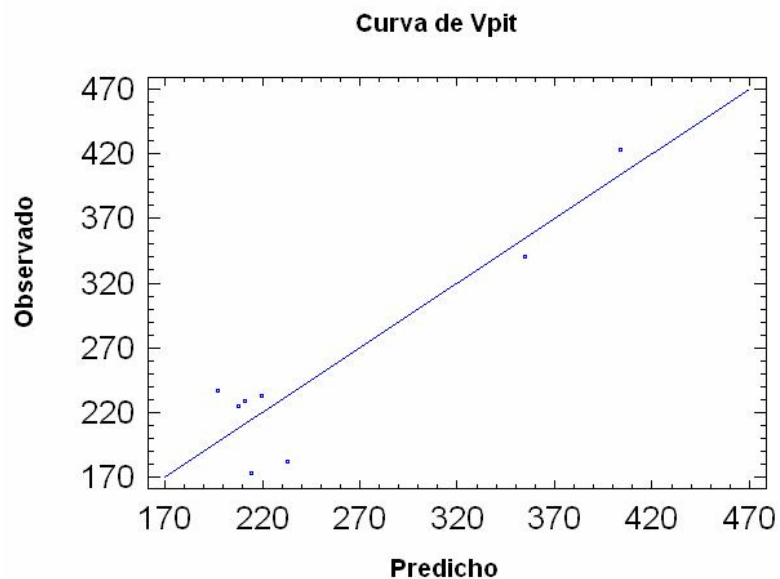
[Cl⁻]: Concentración de cloruros en la solución [ppm]

T°: Temperatura [°C]

Esta correlación matemática tiene un R² de 85.6% y un porcentaje de error de 2.16% lo cual se considera aceptable. Es importante resaltar, que esta correlación sólo aplica para los rangos de temperatura y concentración de cloruros utilizados en la experimentación.

En la Figura 49, se presenta la curva de correlación entre los datos obtenidos experimentalmente y los encontrados a partir de la correlación matemática.

Figura 49. Curva de correlación de datos predichos y observados.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La concentración de cloruros es una variable altamente influyente para el desarrollo del picado, ya que a mayor concentración de estos iones, se evidencia claramente una mayor actividad de daño por picado sobre la superficie del electrodo de acero 1020, en especial cuando se utiliza la técnica de ruido electroquímico.
- La temperatura influye grandemente en el tiempo de iniciación de picado, así como, en la densidad de picado; es claro que a mayores temperaturas, el material es más susceptible al inicio del picado y tiende a la vez, ser más estable. Aunque a temperaturas mayores a 60°C, es posible que la siderita sea más estable, el ión cloruro penetra a través de ella y el picado se inicia en los sitios propensos, como son: inclusiones de Mg y la ferrita de la perlita.
- La técnica de polarización potenciodinámica cíclica es una técnica que necesita ser complementada con otras técnicas electroquímicas, para corroborar si el picado que se forma, realmente es el causado por el electrolito, y no por el daño inducido por la polarización del ensayo. Además, se debe tener en cuenta que la velocidad de barrido es una variable que influye drásticamente en la formación y estabilización del picado, por lo que es mejor realizar un estudio detallado de su uso, para no inducir daños irreversibles en la superficie del material. Para el caso de esta investigación, se piensa que existe una mediana coherencia entre la técnica de polarización cíclica y lo observado con la técnica de ruido electroquímico y los resultados del SEM; la cual podría mejorarse si se obtiene para cada uno de los ensayos a realizar la velocidad de barrido más adecuada, que permita que la capacitancia de toda la superficie del electrodo esté completamente cargada a cada potencial de barrido.

- El ruido electroquímico es una técnica que indica rápida y fácilmente el inicio de formación de picaduras, así como la intensidad de corriente generada durante el proceso de picado. Cabe anotar que esta técnica, para que sea más precisa, se necesita que los ensayos se realicen a tiempos más largos, para determinar si el picado se pasiva definitivamente o sencillamente, es un picado metaestable. Esta sugerencia es válida para sistemas que se pasivan más fácilmente.
- La sinergia entre la microestructura, cantidad de cloruros y formación de siderita necesita de más estudio ya que no hay un comportamiento claro y bien establecido, debido a que cada material tiene su propio comportamiento, por ejemplo para el caso de altas concentraciones de cloruros, existe un enriquecimiento de aniones alrededor de los picados iniciales y su evolución es irreversible a bajos potenciales. Pero, si existen varios picados metaestables, se produce una competencia entre los sitios de enriquecimiento, y este fenómeno es más crítico, mientras haya más perlita disponible.

BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ **Genescá Li. J., Ávila M. J.** “Más allá de la herrumbre”. La ciencia desde México/79. Fondo de cultura económica, México (1989).
- ² **De Waard C., Milliams D.E.**; “ Carbonic Acid Corrosion of Steel”; Corrosion 31; pp. 177-181; (1975).
- ³ **Eriksrud E., Sontvedt T.**; “Effect of flow on CO₂ corrosion rates in real and synthetic formation waters”; Corrosion’83. NACE; USA, paper 44; (1983).
- ⁴ **Nesic S., Postlethwaite J., Olsen S.**, “An electrochemical model for prediction of CO₂ corrosion”; Corrosion’95; NACE USA, paper 131; (1995).
- ⁵ **Nesic S., Postlethwaite J., Olsen S.**, “An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions”; Corrosion’96; pp. 280–294; NACE (1996).
- ⁶ **Ikeda A., Ueda M., Mukai S.**; “Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well”; In advances in CO₂ Corrosion”; Corrosion’85; pp. 1 – 22; (1985).
- ⁷ **Dugstad A.**; “The importance of FeCO₃ supersaturation of carbon steel”; Corrosion’92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992)
- ⁸ **Newman R. C.**, in: A. Turnbull Ed., Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London; p. 14; (1987).
- ⁹ **Galvele J. R.**, J. Electrochem. Soc. 123, 464; (1976).
- ¹⁰ **Hoar T. P., Jacob W. R.**, Nature 21, 1209; (1967).
- ¹¹ **Burstein G.T.**, P.C. Pistrius, S.P. Mattin, Corros. Sci. 35. 57 (1993).
- ¹² **Leckie H. P.**, H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 113, 1262; (1966)
- ¹³ **Szklarska-Smialowska Z.**, Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston, TX, p. 201; (1986).
- ¹⁴ **Bertocci U.**, Ye Y. X., J. Electrochem. Soc. 131, 1011; (1984).

-
- ¹⁵ **Evans U. R.**, Journal Chem. Soc. London, p. 1020 (1927).
- ¹⁶ **Weil K. G., Menzel D.**, Z. Elektrochem., Vol. 63, p. 669 (1959).
- ¹⁷ **Hoar T. P., Meras D. C., Rothwell G. P.**, Corros. Sci., Vol. 5, p. 279 (1965).
- ¹⁸ **Heusler K. E., Fischer L.**, Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551, 778 (1976).
- ¹⁹ **Hoar T. P., Meras D. C., Rothwell G. P.**, Corros. Sci., Vol. 5, p. 280 (1965).
- ²⁰ **Vetter K. J. and Strehblow H. H.**, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 74, p.1024 (1970).
- ²¹ **Sato N.**, Electrochim. Acta, Vol. 16, p. 1683 (1971).
- ²² **Sato N., Kudo K. And Noda T.**, Electrochim. Acta, Vol. 16, p. 1909 (1971).
- ²³ **Kolotyrkin Ya. J.**, Corrosion Vol. 19, p. 261t (1964).
- ²⁴ **Hoar T. P., Jacob W. R.**, Nature Vol. 216, p. 1299 (1967)
- ²⁵ **Nishimura R., Kudo K.**, "Effect of Thickness and Composition of Films on the Breakdown of Passivity of Iron", Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros., Mainz, DECHEMA, Frankfurt am Main, Vol. 1, p. 6 (1981).
- ²⁶ **Vetter K. J.**, Ber. Busenges. Phys. Chem., Vol. 69, p. 589, 683 (1965).
- ²⁷ **Vermilyea D. A.**, J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 529 (1971).
- ²⁸ **Videm K.**, Kjeller report KR-140, Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway, (1974).
- ²⁹ **Zahavi J., Metzger M.**, "Breakdown of films and Initiation of Pits on Aluminum During Anodizing," Localized Corrosion, NACE-3, Staehle R., Brown B., Kruger J., Agrawal A., Eds., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 547 (1974).
- ³⁰ **Strehblow H. H.**, Werkst. Korros., Vol. 27, p. 792 (1976).
- ³¹ **Rippon I.J.**, Simon, J.J. Kapusta, S. Gingis, M.M Whitham, T. "Improvements on De Waard- Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management" . Paper 235. NACE (2002).
- ³² **Anderko A.** "Simulation of FeCO₃/FeS scale formation using thermodynamic and lectrochemical models". Paper No 102, Corrosion International, (2000).

-
- ³³ **Silverman D. C.**, paper No. 299, Corrosion/98, NACE (1998).
- ³⁴ **Man H. C., Gabe D. R.**, Corrosion Science 21, 4, p. 323-326, (1980).
- ³⁵ **Defrancq J. N.**, Corrosion Science 14, p. 461-465, (1974).
- ³⁶ **Quintero C.**, Aguirre L. O., Martínez F., Hernández C. E., "Pitting Potential for type 316L stainless steel in acid environment containing chloride."
- ³⁷ **Gabrielli C.** (et al) "Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques". Pp. 135-189, (1991).
- ³⁸ **Cottis R. A.**, Critical Review of corrosion science and engineering, NACE (2000).
- ³⁹ **Malo T.J. y Uruchurtu Ch. J.**; "Corrosión Electroquímica". I.I.E. Cuernavaca Morelos (1992).
- ⁴⁰ **Dawson J.L.** (et. al). "Corrosion monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques". First International Conference on on-line Surveillance and Monitoring. (Venice 1986).
- ⁴¹ **Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P. and Payer J.H.**, "Corrosion Costs and preventive Strategies in the United States", Report FHWA-RD-01-156, Supplement to Materials Performance, (2002).
- ⁴² **Pride S. T., Scully J. R. and Hudson J. L.**, "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Application", (1996).
- ⁴³ **Bovankovich J.C.**, "On-Line Corrosion Monitoring", Materials Protection and Performance, Junio (1973).
- ⁴⁴ **Tait W.S.**, "Comparison of Potentiodynamic Determined Pitting Rates with Actual Pitting Rates for Mild Steel and admiralty Brass in Oxygen Bearing Water", Paper No. 173, CORROSION/78, Houston, Texas (1978).
- ⁴⁵ **Scully J.R., Roberge P.R., Reichert D.L. and Dawson J.L.** "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Editors: J.R. Kearns, , ASTM STP 1277, (1996).
- ⁴⁶ **Dawson J.L., Rothwell A.N., Walsh T.G., Lawson K. and Palmer J.W.**, "Electrochemical Measurements for Inhibitor Assessments", Paper no. 108, CORROSION/93, New Orleans, Louisiana (1993).

-
- ⁴⁷ **Rothwell A.N. and Eden D. A.**, “Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms”, Paper No. 223, CORROSION/1992, Nashville, Tennessee (1992).
- ⁴⁸ **Reid S., Bell G.E.D. and Edgemon G.L.**, “The Use of Skewness, Kurtosis and Neural Networks for Determining Corrosion Mechanism from electrochemical Noise Data”, Paper No. 176, CORROSION/98, San Diego, California (1998).
- ⁴⁹ **Al-Mazeedi H.A., Cottis R.A., Turgoose S.**, “Electrochemical noise Analysis of Carbon Steel in sodium Chloride solution with Sodium Nitrite as an Inhibitor”, paper presented at EuroCorr 2000, London (2000).
- ⁵⁰ **Bullard S.J., Covino B.S., Russell J.H., Holcomb G.R. and Eden D.A.**, “Laboratory Evaluation of an Electrochemical Noise System for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines”, paper No. 03371, CORROSION/2003, San Diego, California (2003).
- ⁵¹ **Kane R.D., Eden D.A. and Eden D.C.**, “Online Real-Time Corrosion Monitoring for Improving Pipeline Integrity – Technology and Experience”, Paper No. 03175, CORROSION/2003, San Diego, California (2003).
- ⁵² **Dawson J.L., Hladky K. and Eden D.A.**, “Electrochemical Noise – Some New Developments in Corrosion Monitoring”, UK Corrosion 83 – Proceedings of the Conference, Birmingham UK, November (1983).
- ⁵³ **Bertocci U., Huet F., Nogueira R. and Rousseau P.**, “Drift Removal Procedures for PSD Calculations”, Paper No. 291, CORROSION/2001, Houston, Texas (2001).
- ⁵⁴ **Mok W. Y., De Reus J. A. M., Jovancicevic V.**, “Direct Assessment of localized corrosion using localized corrosion monitored technique”, Paper No. 5341, CORROSION/2005, Houston, Texas (2005).
- ⁵⁵ **Jovancicevic V. and Rothwell A.N.**, “Controlled Potentiostatic Measurements of Electrochemical Noise,” Paper No. 419, CORROSION/2000, Houston (2000).
- ⁵⁶ **Cheng Y. F., Wilmott M., Luo J. L.**, British Corrosion Journal, Vol. 34 No. 4, (1999).
- ⁵⁷ **Mok W.Y., Dougherty J. and Jovancicevic V.**, “Potentiostatic Electrochemical Noise for Corrosion Monitoring: General and Localized Corrosion”, Paper No. 02335, CORROSION/2002, Denver, Colorado (2002).

-
- ⁵⁸ **Martin R. L.**, "Potentiodynamic Polarization Comes out of the Laboratory to Study corrosion where it happens", Paper No. 140, CORROSION/1977, San Francisco, California (1977).
- ⁵⁹ **Webb E. G., Suter T. Y Alkire R. C.**, Journal Electrochem. Soc., Vol. 148, p. B186. (2001).
- ⁶⁰ **Boucherit M. N. y Tebib D.**, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 52-6, p. 365. (2005).
- ⁶¹ **Williams D. E. y Zhu Y. Y.** Journal Electrochem. Soc., Vol. 147, p. 1763.
- ⁶² **Boucherit N. y Hogot-Le Goff A. y Joiret S.**, Corrosion Science, Vol. 94, p. 137. (1992).