

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂-SALMUERA DE UN ACERO
AISI-SAE 1020 EN UN AUTOCLAVE DINÁMICO MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

**CARLOS ALBERTO RODELO AGÁMEZ
MARTHA IRENE SÁNCHEZ CANTILLO**

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

2006

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂-SALMUERA DE UN ACERO
AISI-SAE 1020 EN UN AUTOCLAVE DINÁMICO MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

**CARLOS ALBERTO RODELO AGÁMEZ
MARTHA IRENE SÁNCHEZ CANTILLO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director
DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ph. D. Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2006**

DEDICATORIA

A **Dios** por guiarme día a día y ser mi motor en buenos y malos momentos.
A mis padres, **Isidro y Piedad**, por darme todo su amor, respaldo, compañía,
apoyo moral y económico en todo el recorrido de este largo camino.
A mis hermanas, **Piedad y Angélica**, por esa fe y apoyo incondicional.
A mi **familia** por su comprensión.
A mis **profesores y maestros** por enseñarme cada día algo nuevo.
A mis **amigos**, a los verdaderos, por su colaboración y amistad.
A todos los que estuvieron ahí cuando los necesite.

Carlos Rodelo Agámez.

A **Dios** por su compañía en cada momento de mi vida.
A mis **Padres**, quienes con su apoyo hicieron posible este logro.
A mi **familia** por su comprensión y apoyo incondicional.
A mis **amigos**, por su colaboración y amistad.

Martha Sánchez Cantillo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

- Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros por su apoyo incondicional, valiosos aportes durante el desarrollo de este trabajo y orientación en la dirección de esta investigación.
- Ingeniero Carmelo Fuentes, de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), por su invaluable colaboración en el desarrollo del presente trabajo.
- Técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por toda su valiosa colaboración.
- GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por permitirnos realizar este proyecto, además de su colaboración y préstamo de equipos.
- Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización y culminación de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	4
3 JUSTIFICACIÓN	6
4 MARCO TEÓRICO	7
4.1 CORROSIÓN	7
4.2 CORROSIÓN POR CO ₂	8
4.2.1 Mecanismos de corrosión por CO ₂	8
4.2.2 Factores que afectan la corrosión por CO ₂	14
4.2.2.1 Temperatura	14
4.2.2.2 Presión parcial de CO ₂	15
4.2.2.3 Velocidad del fluido	16
4.2.2.4 pH de la solución	19
4.2.2.5 Formación de capas	20
4.2.2.6 Composición química y microestructura del acero	22
4.2.2.7 Concentración de Cloruro de sodio y composición de la salmuera	23
4.2.2.8 Contenido de Oxígeno	24
4.2.2.9 Contenido de iones ferrosos	24
4.2.2.10 Hidrocarburos	24
4.2.2.11 Sólidos o presencia de partículas	25

4.2.3 Formas de corrosión en sistemas con CO ₂	25
4.2.3.1 Corrosión general	26
4.2.3.2 Corrosión localizada	26
4.2.4 Modelos para la predicción de la corrosión por CO ₂	28
4.3 TÉCNICAS PARA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	29
4.3.1 Técnicas electroquímicas	29
4.3.1.1 Resistencia a la polarización	31
4.3.1.2 Pruebas de polarización electroquímica	32
4.3.2 Técnica de gravimetría	33
5 METODOLOGÍA	35
5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	35
5.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	36
5.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	37
5.4 FABRICACIÓN DE PROBETAS	39
5.5 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS	40
5.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
5.6.1 Pruebas preliminares	41
5.6.2 Preparación de las probetas	42
5.6.3 Realización de ensayos	42
5.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
5.8 INFORME FINAL	44
6 RESULTADOS	45
6.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	45
6.1.1 Efecto de la temperatura	45
6.1.2 Efecto de la presión parcial de CO ₂	48
6.1.3 Efecto de la velocidad del fluido	48
6.1.4 Velocidades de corrosión obtenidas con las técnicas electroquímicas	53

6.2 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA	53
6.3 VELOCIDADES DE CORROSIÓN OBTENIDAS CON EL SOFTWARE CIC	54
6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	55
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
7.1 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	58
7.1.1 Efecto de la temperatura	58
7.1.2 Efecto de la presión parcial de CO ₂	59
7.1.3 Efecto de la velocidad del fluido	59
7.2 ANÁLISIS DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	60
7.3 ANÁLISIS DE LA SEM Y EDS	61
8 CONCLUSIONES	62
RECOMENDACIONES	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	72

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Corrosión uniforme de un acero en presencia de CO ₂ .	26
Fotografía 2. Corrosión localizada por CO ₂ en una tubería.	26
Fotografía 3. Corrosión tipo meseta.	27
Fotografía 4. Microestructura del acero AISI 1020 atacado con Nital al 2%.	38
Fotografía 5. Probeta para ensayos electroquímicos en autoclave dinámico.	39
Fotografía 6. Cupón gravimétrico para prueba de pérdida de peso en autoclave estático.	40
Fotografía 7. Electrodo para pruebas electroquímicas en autoclave dinámico.	42
Fotografía 8. Montaje del autoclave dinámico.	43
Fotografía 9. Autoclave estático.	43
Fotografía 10. Imágenes SEM de la sección transversal de la probeta de acero AISI 1020 expuesta a 27 °C, 400 psi y 0.1 m/s.	57

Fotografía 11. Mapa EDS de la composición elemental de la capa de óxido para la probeta de acero AISI 1020 expuesta a 27 °C, 400 psi y 0.1 m/s

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones y constantes de equilibrio para el CO ₂ según modelo de Anderko.	13
Tabla 2. Tipos de corrosión presente en sistemas con CO ₂ según la temperatura.	15
Tabla 3. Características de las capas de FeCO ₃ primario y secundario.	21
Tabla 4. Principales características de los productos de corrosión.	22
Tabla 5. Diseño de experimentos para este trabajo de grado.	36
Tabla 6. Composición química del acero.	37
Tabla 7. Resultados del ensayo de dureza en escala Brinell-HB.	39
Tabla 8. Velocidades de corrosión del acero AISI 1020 expuesto en un autoclave dinámico a un ambiente con salmuera al 3% en peso de NaCl y gas CO ₂ , a diferentes condiciones de prueba.	55
Tabla 9. Predicción de velocidades de corrosión utilizando el software CIC	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Elementos que intervienen en la corrosión electroquímica.	8
Figura 2. Esquemas para las reacciones en solución H ₂ O-CO ₂ con las reacciones catódicas propuestas.	10
Figura 3. Esquema del mecanismo de corrosión por CO ₂ o corrosión dulce.	12
Figura 4. Variables que influyen en la corrosión por CO ₂ .	14
Figura 5. Efecto de la presión parcial de CO ₂ sobre la velocidad de corrosión.	16
Figura 6. Diagrama del plan de trabajo.	35
Figura 7. Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en autoclave dinámico.	40

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.	46
Gráfica 2. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.	47
Gráfica 3. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la presión parcial de CO ₂ a 27 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.	49
Gráfica 4. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la presión parcial de CO ₂ a 42 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.	50
Gráfica 5. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la velocidad del fluido a 27 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020	51

Gráfica 6. Curvas de resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia de Nyquist que muestran la influencia de la velocidad del fluido a 27 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Procedimiento para la realización de pruebas electroquímicas en autoclave dinámico con CO₂.

ANEXO B. Parámetros utilizados para predecir velocidades de corrosión con el CO₂ en el software CIC.

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂ – SALMUERA DE UN ACERO AISI –SAE 1020 EN UN AUTOCLAVE DINÁMICO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.*

Autores: RODELO AGÁMEZ, Carlos Alberto y SÁNCHEZ CANTILLO, Martha Irene.**

Palabras Claves: corrosión por CO₂, acero, autoclave dinámico, velocidad de corrosión, temperatura, presión, velocidad de fluido, técnicas electroquímicas.

DESCRIPCIÓN

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

En este trabajo se realizaron medidas electroquímicas mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar la influencia de factores como temperatura, presión parcial de CO₂ y velocidad de fluido en la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 utilizando un autoclave dinámico (electrodo de cilindro rotatorio a presión) en un ambiente con CO₂ y salmuera al 3% W de NaCl. Los resultados se compararon con los obtenidos mediante gravimetría y la aplicación de un software que predice velocidades de corrosión en sistemas con presencia de CO₂.

Los resultados experimentales demostraron que los valores de velocidades de corrosión son directamente proporcionales a cada uno de estos factores, ya que al aumentar uno de ellos se incrementan los valores de velocidad de corrosión en el rango de estudio. Se encontraron velocidades de corrosión en el rango de 45-686 mpy para las técnicas electroquímicas, y para las encontradas por el software de 47-1100 mpy, teniendo en cuenta casos donde se presenta o no la formación de capas. Además, se observó la presencia de capas uniformes, no porosas y de fácil remoción de siderita (Fe₂CO₃), mediante un análisis SEM. También se elaboró una metodología para la realización de ensayos con CO₂ en el autoclave dinámico, que es un equipo único en el país para este tipo de ensayos.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

TITLE: EVALUATION OF THE CORROSION FOR CO₂ – BRINE OF AISI-SAE 1020 STEEL IN DYNAMIC AUTOCLAVE BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.[†]

AUTHORS: RODELO AGÁMEZ, Carlos Alberto y SÁNCHEZ CANTILLO, Martha Irene.**

Keyword: CO₂ corrosion, electrochemical techniques, steel, dynamic autoclave, temperature, pressure, flow velocity, corrosion rate.

ABSTRACT

The CO₂ corrosion is an important problem in the oil and gas industry, due to causes additional expenses for repair of equipments, shutdown, operation risks and environment damages. CO₂ when mixing with water forms the carbonic acid (H₂CO₃), which is very corrosive to the carbon steel, therefore is very important to study the factors and parameters affecting this type of corrosion.

In this work, electrochemical measures like linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy techniques (EIS) were carried out to evaluate the influence of temperature, CO₂ partial pressure and flow velocity on corrosion rate of steel AISI-SAE 1020 by using an dynamic autoclave (high temperature and pressure electrode rotating cylinder) containing a CO₂ and brine (3% W NaCl) solution. The results were compare with weight loss test and software which can calculate the corrosion rate in different environment CO₂ solution.

Results showed that corrosion rates were proportional to each those factors; increasing in each ones, the corrosion rates were increased. Corrosion rates of 45-686 mpy for the electrochemical techniques and for software of 47-1100 mpy were calculated, considering either non formation or formation of layers. In addition, it was evidence the presence of uniform, nonporous and easy removal corrosion products layer of siderite (Fe₂CO₃), by which was analysed SEM. Also, was elaborated a methodology to carry out tests with CO₂ in the dynamic autoclave, that is unique in Colombia laboratories.

[†]Thesis of degree.

** College Physicschemistry Engineering. Metallurgical Engineering and Materials Science. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

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

En general, se ha estimado que el 80% de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión, la cual se origina por la interacción electroquímica de especies corrosivas (CO_2 , H_2S , O_2 , entre otros, disueltas en el medio acuoso) con el acero, ocasionando la oxidación metálica y el proceso de deterioro de los mismos. Debido a esto, desde la década de los 70s se han venido realizando investigaciones encaminadas al entendimiento de este fenómeno, con el objetivo de disminuir las consecuencias que produce, así como desarrollar metodologías más efectivas para su control, monitoreo e inspección.

De las especies corrosivas que interactúan con el acero en estos sistemas, el CO_2 es una de las más agresivas fuentes de corrosión, por lo que su estudio se ha constituido en una de las principales áreas de investigación, para la cual se han analizado sistemas bajo diferentes condiciones a fin de evaluar la severidad de la corrosión y plantear soluciones que contribuyan a un mejor control de la misma.

Actualmente se han desarrollado diferentes métodos que permiten obtener datos en tiempo real del sistema que se estudia, con la ventaja además, de poder realizar un mayor número de pruebas con resultados confiables en menor tiempo.

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

En este proyecto se evalúa la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en estado de normalizado mediante técnicas electroquímicas, el cual tiene una composición y microestructura similar a los aceros al carbono utilizados en los procesos de producción y transporte de hidrocarburos, expuesto a una solución de NaCl al 3% en peso a diferentes presiones parciales de CO₂.

Para lograr los objetivos propuestos en esta investigación se empleó un autoclave adaptado con un cilindro rotatorio a fin de obtener las velocidades de corrosión por medio de las técnicas espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización, utilizando como variables la velocidad de agitación del fluido, presión y temperatura.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL.

- Determinar la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un medio con CO₂ -salmuera utilizando un autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar experimentalmente la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020 utilizando un autoclave dinámico con una solución al 3% de NaCl en peso y CO₂ a diferentes condiciones por medio de las técnicas resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancias.
- Analizar la influencia de la temperatura, velocidad del fluido y presión parcial de CO₂ en la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020.
- Describir una metodología para la realización de ensayos con CO₂ en el autoclave dinámico.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La industria del petróleo y gas dentro de su infraestructura cuenta con equipos e instalaciones de tipo metálico, las cuales están expuestas a medios corrosivos tales como salmueras, CO_2 y H_2S diluidos en agua, que proviene de la composición del hidrocarburo o del agua inyectada durante la recuperación secundaria del mismo. La corrosividad inherente a esta fase acuosa es dependiente de la concentración de los gases ácidos disueltos y de la química del agua. Cuando el CO_2 se disuelve en agua produce H_2CO_3 , un ácido muy corrosivo que ocasiona diversas formas de corrosión tales como: picado, corrosión bajo esfuerzos, mesa corrosión y agrietamiento inducido por Hidrógeno, entre otros.

La presencia de estos agentes de corrosión pueden provenir de la composición del hidrocarburo o bien, de las sustancias utilizadas en los procesos de producción, como es el caso del CO_2 , el cual es inyectado a altas presiones en la recuperación terciaria del petróleo, ya que éste se disuelve fácilmente en algunos crudos, disminuyendo su viscosidad y por lo tanto, facilitando su extracción y recuperación.

En el diseño de la infraestructura para este tipo de industrias, se tiene en cuenta la selección de materiales, el comportamiento químico y mecánico de los mismos. Entre los materiales más empleados se encuentran los aceros al carbono ya que presentan propiedades adecuadas a la vez que sus costos hacen viable su uso. El comportamiento del material durante su vida de servicio depende de los valores de las variables de operación tales como temperatura, presión y velocidad de flujo, las cuales influyen de manera individual y conjunta en la velocidad de corrosión, generando riesgo de fallas cuando no se controlan debidamente.

Por lo tanto, la importancia de realizar este tipo de investigaciones es conocer más a fondo la influencia de algunas de estas variables en el fenómeno corrosivo, para de este modo, encontrar soluciones que permitan un mejor monitoreo y control de los procesos, aumentando así, la vida útil de los materiales.

3. JUSTIFICACIÓN

La corrosión por CO_2 es una de las principales causas de falla en los equipos e instalaciones de explotación, producción y transporte de hidrocarburos debido a que tanto este gas como el agua, son inherentes a la composición del pozo y/o a los agentes utilizados en los procesos para su recuperación. El Dióxido de carbono (CO_2) al entrar en contacto con el agua forma ácido carbónico (H_2CO_3), el cual ataca rápidamente al acero que conforma los equipos e instalaciones causando grandes pérdidas económicas y de producción al tener que realizar paradas imprevistas de los procesos para reparar los daños ocasionados por este fenómeno.

Por lo tanto, de no controlarse apropiadamente las variables que influyen en este fenómeno, se podrían generar velocidades de corrosión suficientemente grandes que pueden conllevar a fallas catastróficas, las cuales además de los costos de producción, se sumarían a los de tipo ambiental, legal y de seguridad industrial.

Teniendo en cuenta que la corrosión es un fenómeno inevitable, es importante conocer el efecto de las diversas variables que influyen en el mismo, controlándolas de tal forma que se aumente la vida útil de los materiales en servicio. Las variables temperatura, presión y velocidad del fluido son parámetros esenciales para la eficiencia de los procesos por lo que debe generarse un equilibrio entre los valores de operación que permitan rendimientos satisfactorios a la vez que se consigan menores velocidades de corrosión. Debido a esto, es importante realizar investigaciones encaminadas a estudiar el efecto que tienen sobre el material las diferentes condiciones de operación y reconocer la influencia de estas variables de manera individual y conjunta en la velocidad del proceso corrosivo.

4. MARCO TEÓRICO

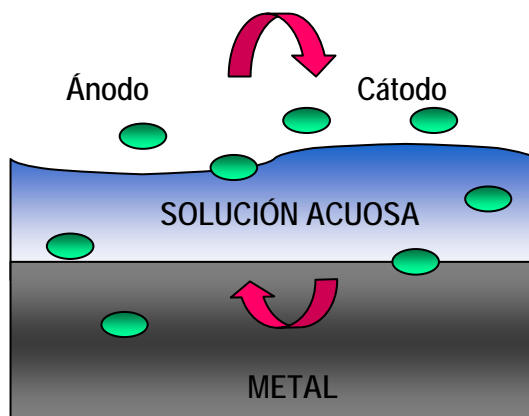
En este capítulo se define el fenómeno de corrosión por CO₂, detallando los diferentes modelos que se han desarrollado para explicarlo, las variables que lo afectan y las formas de corrosión que puede originar. También se presenta una breve descripción de las técnicas electroquímicas utilizadas durante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

4.1 CORROSIÓN

La corrosión es definida por la NACE (National Association of Corrosion Engineers) como la destrucción o pérdida de propiedades de un material, usualmente un metal, por reacciones con el ambiente ^[1]. Para el caso de los metales, la corrosión puede ocurrir debido a la acción de diferentes mecanismos, entre ellos las reacciones electroquímicas, la transferencia de masa y la química del medio, siendo en la mayoría de los casos de tipo electroquímico.

Los sistemas que sufren corrosión electroquímica están compuestos por cuatro elementos: ánodo, cátodo, electrolito y una conexión entre el ánodo y el cátodo como se muestra en la figura 1. El ánodo y el cátodo pueden encontrarse sobre diferentes superficies metálicas unidas por una conexión exterior o bien, pueden estar localizados sobre la misma superficie metálica sin requerir conexión externa.

Figura 1. Elementos que intervienen en la corrosión electroquímica.



Fuente: FOLLETO CORROSION Nalco/Exxon Energy Chemicals, LP. Septiembre 1997.

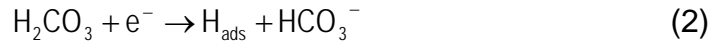
4.2 CORROSIÓN POR CO₂

La corrosión por dióxido de carbono (CO₂) o corrosión dulce, resulta de la reacción de la superficie del acero con ácido carbónico (H₂CO₃) que proviene de la solución de CO₂ en una fase acuosa. El CO₂ gaseoso es soluble en agua, pero solamente una pequeña parte de él se hidrata formando ácido carbónico, promoviendo una reacción electroquímica entre el acero y la fase acuosa que lo contiene. A continuación se presenta un resumen de los mecanismos propuestos para describir las reacciones de corrosión.

4.2.1 Mecanismos de corrosión por CO₂. Desde los años 70's se vienen desarrollando investigaciones encaminadas a conocer el mecanismo que rige la corrosión por CO₂. Diversos investigadores han planteado mecanismos que en general proponen la disolución del CO₂ en agua para producir ácido carbónico (H₂CO₃), un ácido débil, pero más agresivo que algunos ácidos fuertes como el HCl. La reacción que describe este mecanismo es como sigue:

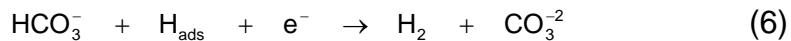
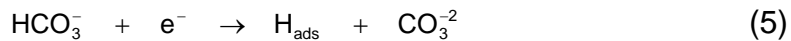


De Waard y Milliams concluyeron que el mecanismo de la velocidad de corrosión procede vía catalítica por la reducción directa del H_2CO_3 y sugirieron un mecanismo que se manifiesta así [2]:



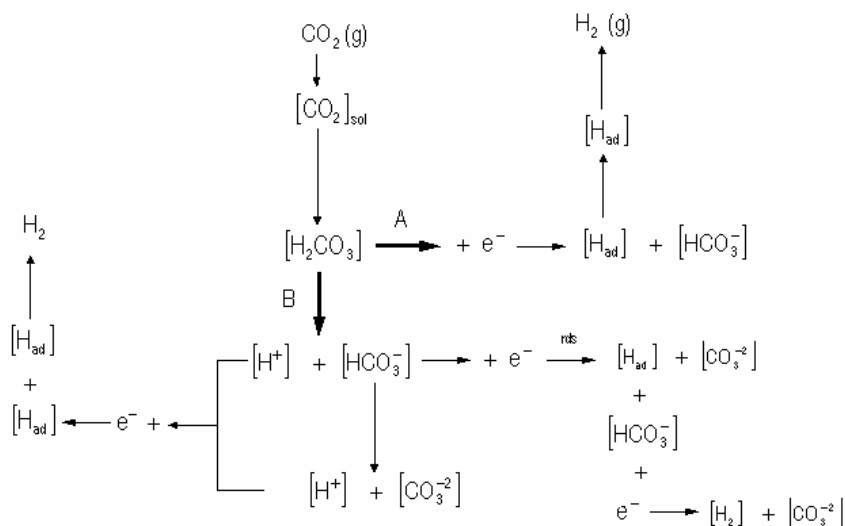
En el cual la reacción de transferencia de carga (ecuación 4) fue asumida como el paso determinante de la velocidad. Sin embargo, los resultados de las pruebas indicaron que la reducción de los iones HCO_3^- fue significativa.

Otro mecanismo fue propuesto por Ogundele y White [3], los cuales consideraron que el ión HCO_3^- es reducido directamente, de acuerdo a las siguientes reacciones:

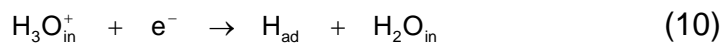
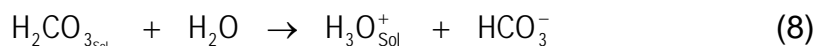


Las reacciones más importantes que ocurren en solución $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, y los diferentes mecanismos de reacción propuestos por estos autores se muestran en la figura 2.

Figura 2. Esquema para las reacciones en solución H₂O–CO₂ con las reacciones catódicas propuestas: (A) reducción directa de H₂CO₃ y (B) reducción de iones HCO₃⁻ [3]

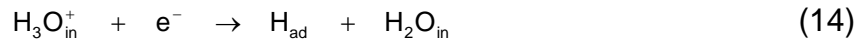


Schmitt y Rothman [4] en sus investigaciones proponen dos mecanismos para describir la corrosión por CO₂. En primer lugar, la reducción electroquímica de los iones hidrógeno, los cuales provienen de la disociación del ácido carbónico y viajan a la superficie del metal:



En segundo lugar, la formación del hidrógeno se logra de acuerdo a la siguiente cadena de reacciones:



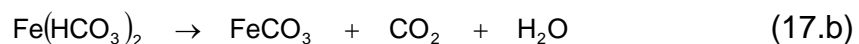
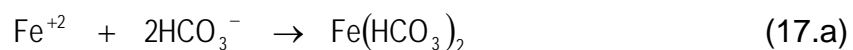


En estas reacciones el ácido carbónico adsorbido se reduce directamente (ecuación 13) o se puede disociar para formar hidrógeno que viaja cerca de la superficie metálica (ecuación 14) [4].

La reacción anódica más significativa en la corrosión por CO₂ es la oxidación del hierro a ión ferroso (Fe⁺²) dada en la ecuación (15).



Las reacciones de corrosión por CO₂ proporcionan un ambiente químico que permite la formación del carbonato de hierro (FeCO₃). Este puede originarse cuando los iones ferrosos reaccionan directamente con iones carbonato como se muestra en la ecuación (16). Sin embargo, también puede formarse por el proceso que se describe en las ecuaciones (17.a y 17.b), en el que los iones ferrosos reaccionan con los iones bicarbonato produciendo bicarbonato de hierro, el cual posteriormente se disocia en carbonato de hierro, dióxido de carbono y agua.



En 1995, Nescic [5] continuó un estudio con CO₂ y H₂O, estableciendo un mecanismo muy similar al formulado por De Waard y Williams, pero al que le adicionó la reducción del ión carbónico así como la del ión hidrógeno. Según lo

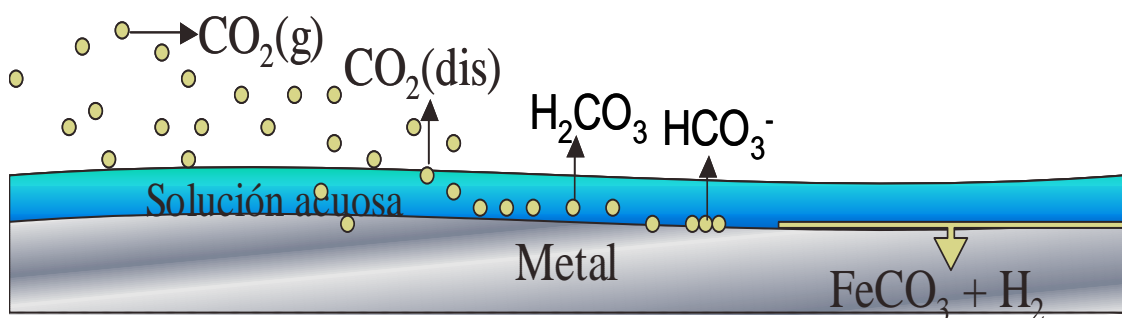
expuesto por este investigador, la reducción del ión hidrógeno se produce en la superficie del metal, siendo ésta, la reacción predominante a pH menores de 6.

Dayalan ^[6] en ese mismo año resume en 4 pasos los fenómenos más importantes en la acción del CO₂ sobre la superficie del acero:

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

De todo lo anterior, se puede concluir que hay cinco especies presentes en soluciones acuosas que contienen CO₂: CO₂ disuelto, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁻² y H⁺, los cuales participan en las reacciones de reducción catódicas. Las contribuciones a la corrosión por las reacciones catódicas individuales de H₂CO₃, HCO₃⁻, y H⁺, son importantes ya que estas especies tienen diferentes cinéticas de transferencia de masa y de reacción, contribuyendo en forma diferente a la corrosión. En la figura 3 se presenta un esquema del mecanismo de corrosión por CO₂.

Figura 3. Esquema del mecanismo de corrosión por CO₂ o corrosión dulce ^[7].



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

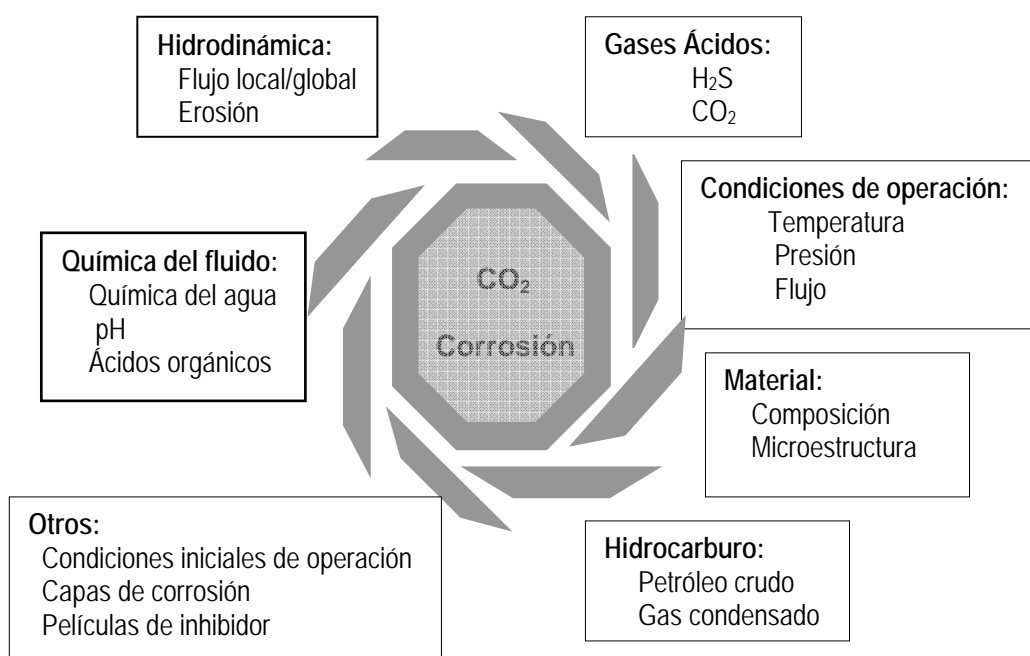
Tabla 1. Reacciones y constantes de equilibrio para el CO₂ según modelo de Anderko ^[8].

REACCIÓN	EQUILIBRIO
<p>Hidratación del dióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico.</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons{K_{-1}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K_{CO_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$ <p>$K_1 = 4.3\text{E-}2^*$</p> <p>$K_{-1} = 1.5\text{E}1$</p>
<p>Disociación y recombinación de ácido carbónico</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons{K_2} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_{-2}} \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_{H_2CO_3} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ <p>$K_2 = 7.2\text{E}6$</p> <p>$K_{-2} = 4.7\text{E}10$</p>
<p>Reacción entre los iones bicarbonato e hidróxido</p> $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightleftharpoons{K_3} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{-3}} \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_{HCO_3^-} = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^-][\text{OH}^-]}$ <p>$K_3 = 9.1\text{E}9$</p> <p>$K_{-3} = 2\text{E}6$</p>
<p>Autodifusión del agua</p> $\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_4} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightleftharpoons{K_{-4}} \text{H}_2\text{O}$	$K_{HCO_3^-} = \frac{k_4}{k_{-4}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ <p>$K_4 = 2.5\text{E-}5$</p> <p>$K_{-4} = 1.4\text{E}11$</p>

* Valores obtenidos a 25°C.

4.2.2 Factores que afectan la corrosión por CO₂. La corrosión por CO₂ es influenciada por factores ambientales, electroquímicos, termodinámicos, metalúrgicos e hidrodinámicos. Estos parámetros se deben tener en cuenta en el diseño de modelos con los que se pretende predecir la velocidad de corrosión, así como en la selección de los métodos para su control. En la Figura 4 se resumen los parámetros que influyen en la severidad de las reacciones de corrosión.

Figura 4. Variables que influyen en la corrosión por CO₂ ^[9]



4.2.2.1 Temperatura. La temperatura juega un papel importante en todos los procesos cinéticos; en la corrosión por CO₂ de los aceros al carbono, afecta la solubilidad del dióxido de carbono y la formación de los productos de corrosión. En general, su aumento incrementa la velocidad de corrosión ya que acelera las reacciones químicas y electroquímicas del proceso; sin embargo, aumenta

la velocidad de precipitación y facilita la formación de capas con lo que se podría disminuir la velocidad de corrosión. Según Burke ^[10], a temperaturas menores de 60 °C, se forma una capa de corrosión no permeable, y a temperaturas mayores de 60°C, ésta se hace permeable.

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

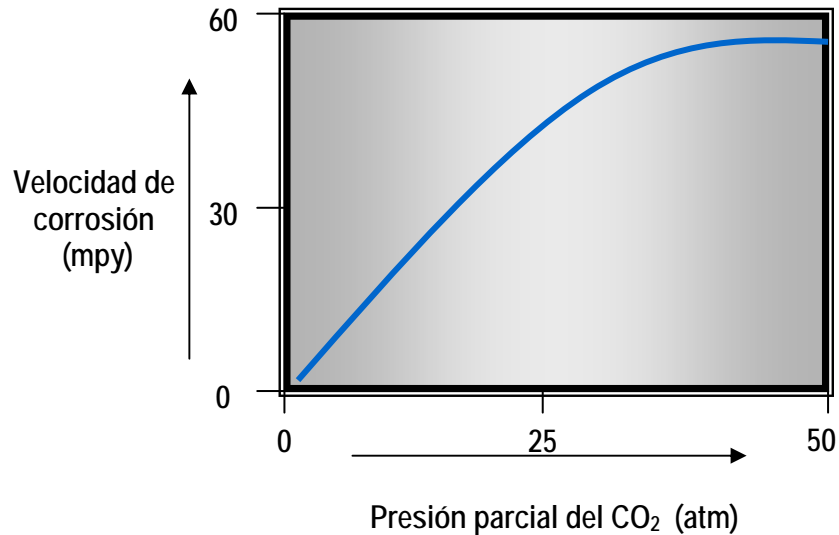
Tabla 2. Tipo de corrosión presente en sistemas con CO₂ según la temperatura ^[11]

TEMPERATURA	CORROSIÓN
T < 60°C	corrosión general
60°C < T < 100°C	corrosión tipo meseta
T > 150°C	resistente a la corrosión

4.2.2.2 Presión parcial de CO₂. En términos generales se puede decir que la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la presión parcial de CO₂ hasta cierta concentración, a partir de la cual se hace constante. Cuando se incrementa la presión de CO₂ también aumenta la velocidad de corrosión, debido a que el pH se disminuye facilitando la reducción del ión carbónico; sin embargo, hay autores como Anderko ^[8] que indican que un incremento en la presión parcial del CO₂, produce un incremento en la actividad del ión carbónico que favorece la formación de capas protectoras de siderita (FeCO₃), disminuyendo la velocidad de corrosión.

La presión parcial del CO₂ depende de la solubilidad del gas en el medio, además de la temperatura y de la composición del agua. De este modo, la solubilidad se incrementa con el aumento de la presión y disminución de la temperatura, a la vez que disminuye el valor de pH; recíprocamente, el incremento en la temperatura disminuye la solubilidad y aumenta el pH. El efecto de la presión parcial del CO₂ sobre la velocidad de corrosión se muestra en la figura 5.

Figura 5. Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión.



Fuente: FOLLETO CORROSION Nalco/Exxon Energy Chemicals, LP. Septiembre 1997.

4.2.2.3 Velocidad del fluido. La velocidad del fluido tiene un efecto directo sobre la transferencia de masa de las especies reaccionantes. Una mayor velocidad del fluido acelera el intercambio de especies entre el seno de la solución y la superficie metálica; esto significa que las especies agresivas llegan más rápido y fácilmente a la superficie e igualmente los productos de corrosión son llevados hacia el interior de la solución, por lo que la velocidad del fluido tiene un efecto crítico sobre la velocidad de corrosión.

Generalmente, cuando la velocidad del fluido está por debajo de 1 m/s la velocidad de corrosión aumenta proporcionalmente a la velocidad del fluido. Cuando la velocidad del fluido es mayor a 1 m/s, el incremento de la corrosión no es tan acelerado y el mecanismo puede cambiar de un control por transferencia de masa a uno por transferencia de carga. Si la velocidad del fluido está por encima de 5 m/s, se puede presentar un fenómeno de erosión-

corrosión que lleva a la remoción de las películas protectoras de carbonato de hierro y de los inhibidores de corrosión presentes.

En casos especiales, un incremento en el movimiento del fluido puede ser beneficioso, ya que facilita el acceso de inhibidores de corrosión a las grietas y otros espacios, ayudando a disminuir la corrosión; además, a una velocidad alta una cantidad más pequeña de inhibidores será suficiente para prevenir la corrosión.

Una forma de representar la dependencia de la corrosión con la velocidad es mediante la expresión formulada por Heitz ^[12], $C = V^n$, siendo C la velocidad de corrosión, V la velocidad del fluido o disco rotatorio y n un exponente que se especifica de acuerdo al mecanismo que gobierna la corrosión, transferencia de masa, control por reacción o erosión corrosión.

Otra manera de explicar el efecto de la velocidad del fluido sobre la corrosión es por medio del esfuerzo de corte en la pared metálica. El esfuerzo de corte se puede calcular, en el caso de una tubería, por la caída de presión, o empíricamente en función de la velocidad del fluido, como:

$$\tau_w = \frac{fV^2\rho}{2} \quad (18)$$

Siendo τ_w el esfuerzo de corte, f el factor de fricción adimensional, ρ la densidad (Kg/m^3) y V la velocidad del fluido (m/s).

Ikeda ^[13] explicó que a bajas velocidades de flujo, la velocidad de corrosión es controlada sólo parcialmente por la difusión y definió una velocidad de 0.32 m/s como el punto a partir del cual la difusión es el paso determinante del proceso de corrosión.

El efecto del fluido en la corrosión por dióxido de carbono ha sido investigado en loops de laboratorio y cilindros rotatorios. Berger y Hau^[14] mostraron que los valores en los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) en tuberías lisas son altos en la región turbulenta y para valores altos de Sc ($8 \times 10^3 < Re < 2 \times 10^5$ y $1000 < Sc < 6000$):

$$Sh \equiv 0.0165 + Re^{0.86} + Sc^{0.33} \quad (19)$$

Esto sugirió que la relación entre la velocidad de corrosión y el flujo obedece a una ley de potencia de 0.86 en tubería lisa. Sin embargo, Berger y Hau mencionaron que las relaciones entre los números de Nusselt (Nu), Reynolds (Re) y Prandtl (Pr) en tubería lisa están dados en la región turbulenta y valores bajos de Sc ($10^4 Re < 10^6$, $0.6 < Pr$, o $Sc < 10^4$):

$$Nu = 2 + c + Re^a + Pr^{1/3} \quad (20)$$

Donde $C = 0.0165 + 0.011 + Pr + e^{-Pr}$ y $a = 0.86 - 10 / (4.7 + Pr)^3$.

Eisenberg^[15] mostró que para un cilindro rotatorio la dependencia entre la velocidad de corrosión y el flujo es proporcional a la 0.7 potencia en un flujo turbulento de $Re < 11000$.

$$Sh = 0.0791 + Re^{0.70} + Sc^{0.365} \quad (21)$$

De acuerdo a Heitz^[12], existen cuatro tipos de corrosión inducidos por el flujo que surgen de un número de mecanismos de corrosión de acción conjunta, los cuales son:

- Corrosión controlada por transporte de masa, en la cual la velocidad es afectada por el transporte de especies corrosivas a la superficie del metal o por la disolución de productos de corrosión fuera de la superficie.
- Corrosión controlada por el transporte de fase, la cual depende de la mojabilidad de la superficie metálica. La distribución de la fase es fuertemente afectada por el flujo multifásico.
- Corrosión-erosión, que ocurre cuando la alta velocidad de flujo y/o el flujo de materiales abrasivos previenen la formación de una capa protectora, permitiendo que el material este continuamente expuesto al ambiente corrosivo.
- Corrosión por cavitación, la cual ocurre a altas velocidades de flujo y cambios rápidos de presión. Esto hace que las burbujas del fluido colapsen contra el metal, ejerciendo una alta fuerza sobre la superficie metálica, que puede remover los productos de corrosión y la superficie del metal activo quede expuesta.

4.2.2.4 pH de la solución. Generalmente la corrosión de un acero al carbono se incrementa cuando el pH de la fase acuosa decrece, ya que permite una mayor disponibilidad de iones hidrógeno que participan en la reacción de reducción afectando las reacciones electroquímicas y la precipitación de los productos de corrosión.

El pH de las soluciones que producen corrosión por CO₂ generalmente oscila entre 3 y 6. Si el valor de pH está entre 3 y 4 el fenómeno de corrosión está controlado por la transferencia de masa; es decir, la difusión de H⁺ controla el proceso. Por el contrario, cuando el pH de la solución se encuentra en el intervalo entre 4 y 6, el proceso de transferencia de carga de ácido carbónico y

bicarbonato controla la corrosión. Altos valores de pH producen una disminución en la velocidad de corrosión, ya que se disminuye la disponibilidad de los iones H^+ y por lo tanto se reduce la velocidad de la reacción de reducción del hidrógeno.

Así mismo, el pH tiene un efecto dominante sobre la formación de películas de corrosión debido a su efecto sobre la solubilidad del carbonato de hierro. Una solubilidad más baja da una saturación mucho más alta de $FeCO_3$ sobre la superficie del acero, y una subsiguiente aceleración en la precipitación y deposición de capas de carbonato de hierro. Por lo tanto, la probabilidad de formación de la película protectora aumenta significativamente cuando el pH es mayor a 5, produciéndose una tendencia a bajar la velocidad de corrosión^[16].

4.2.2.5 Formación de capas. En la corrosión de aceros al carbono y de baja aleación, en ambientes húmedos con CO_2 , se obtiene carbonato de hierro o siderita ($FeCO_3$) como producto de reacción. Varios investigadores han encontrado que el ión carbonato precipita debido a una elevación local del pH y de la concentración de los iones ferrosos cerca a la superficie. Cuando el $FeCO_3$ alcanza la solubilidad límite se forma una película protectora, que en muchos casos limita el transporte de especies químicas involucradas en las reacciones electroquímicas, reduciendo la velocidad de corrosión^[16].

Existen dos tipos de carbonatos que se forman: uno primario y otro secundario. El primario se forma directamente sobre el metal corroído y el secundario se forma sobre la capa primaria debido a la recristalización carbonato. La tabla 3 resume las características de cada carbonato.

Tabla 3. Características de las capas de FeCO_3 primario y secundario.

PRIMARIO	SECUNDARIO
No compacta	Compacta
Porosa	Desprendimiento fácil
Cristales grandes	Cristales pequeños
Negra, gris oscuro	Marrón
Bien adherida	No porosa

La velocidad de crecimiento de la película depende del grado de sobresaturación; así, una solubilidad baja produce una alta sobresaturación de FeCO_3 sobre la superficie del acero, acelerando la precipitación y deposición de capas de carbonato de hierro, lográndose mayores espesores. El grado de la sobresaturación es una función de la relación metal/agua, de la temperatura y del pH.

La velocidad de corrosión uniforme y la susceptibilidad a la corrosión localizada dependen de la estabilidad y permeabilidad de estas capas superficiales, las cuales son una función de la presión parcial de CO_2 , temperatura, contenido de sales del medio corrosivo, la presencia de ciertos químicos (ejemplo, CO y H_2S), la composición de la aleación, condiciones de flujo y esfuerzos mecánicos.

En la tabla 4 se resumen las características de todos los productos de corrosión que se pueden formar en la corrosión por CO_2 .

Tabla 4. Principales características de las películas de corrosión ^[17]

Clase de película	Temperatura de formación	Características	Crecimiento y composición
<i>Transparente</i>	Se forma a temperatura ambiente e inferiores.	Espesor menor de 1 μm . Transparente, una vez formada es muy protectora.	Se forma cuando hay una disminución rápida de la temperatura ambiente. Consiste principalmente de hierro y oxígeno.
<i>Carburo de hierro</i>	Sin rango	Espesor menor de 100 μm , metálica, conductora, y no adherente.	Esponjosa y quebradiza, consistente de Fe y C.
<i>Carbonato de hierro</i>	50°C a 70°C mínimo requerido en condiciones de laboratorio.	Adherente, protectora y no conductora.	Morfología cúbica, consistente de Fe, C y O
<i>Carbonato de hierro + Carburo de hierro</i>	Máximo 150°C (altas temperaturas no se han estudiado)	Depende de cómo el FeCO_3 esté combinado con el Fe_3C	Consistente de carburo de hierro y carbonato de hierro

4.2.2.6 Composición química y microestructura del acero. Generalmente el contenido de elementos aleantes como cromo, molibdeno, níquel y azufre, agregados en determinados porcentajes, disminuyen la velocidad de corrosión ^[4].

Con respecto a la microestructura, en los aceros se encuentran pequeñas áreas de diferente potencial. Es así, como se da la probabilidad de que en la perlita, el (Fe_3C) actúe como un cátodo y la ferrita como ánodo; originándose

celdas micro-galvánicas entre ellas, y dando lugar a un ataque selectivo alrededor de las bandas de perlita y/o en la interfaz ferrita/Fe₃C cuando existen ciertas condiciones tales como la segregación de carbonatos en los límites de grano, correspondiendo a estos sitios, el lugar donde ocurren las reacciones catódicas.

Según J. K. Heuer y J. F. Stubbins ^[18], existen dos componentes comúnmente asociados con la corrosión por CO₂ que cumplen un papel muy importante para su entendimiento: el carbonato de hierro (FeCO₃) y el carburo de hierro (Fe₃C). El carbonato de hierro que se forma en los procesos de corrosión se ubica hacia la solución y tiene un potencial tal que en estos ambientes es adecuado para formar capas. El Fe₃C aparece como consecuencia de la corrosión galvánica del acero ocurriendo una disolución superficial de la ferrita.

Investigadores como B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L. Olson, y M.M. Salama ^[19], sostienen que la velocidad de corrosión está relacionada con el área superficial de cementita Fe₃C y de ferrita en contacto con el electrolito formado a partir de la solución salina y el CO₂. Además afirman que el efecto de la microestructura sobre la corrosión en estos ambientes es más evidente con el aumento de la temperatura, desde temperatura ambiente hasta los 60 °C, ocurre un mecanismo de control de la corrosión por activación, debido a la formación de una capa de carbonato de hierro (FeCO₃) no protectora. Además, se ha reportado que los aceros al carbono y los aceros de baja capacidad de endurecimiento son más resistentes cuando son templados para formar la microestructura martensítica.

4.2.2.7 Concentración de cloruro de sodio y composición de la salmuera.

Generalmente, altas concentraciones de ión cloruro pueden interactuar diferentemente con los elementos de aleación, pasivando el acero o haciendo el efecto contrario. Investigaciones indican que la corrosión por CO₂ en aceros

al carbono no es afectada directamente por el contenido de cloruros en la salmuera, pero se debe especificar su concentración en solución ^[4].

Los efectos de la composición de la salmuera han sido investigados por Eriksrud, Hausler y Dunlop ^[10]. Estos autores han encontrado que el uso de salmueras sintéticas o adiciones específicas de calcio e iones bicarbonato a la salmuera aumentan la precipitación de películas de carbonato de hierro reduciendo la velocidad de corrosión.

4.2.2.8 Contenido de oxígeno. La contaminación por oxígeno es reconocida como la principal dificultad en el estudio de la corrosión por CO₂ en el laboratorio. La adicción inesperada de O₂ (10 ppb hasta 1500 ppb) resulta en un moderado incremento en la velocidad de corrosión causado por una reacción catódica alterna, incrementándose la velocidad de corrosión global. Sin embargo, el O₂ también puede promover la formación de capas protectoras de los productos de corrosión, retardando el ataque corrosivo.

4.2.2.9. Contenido de iones ferrosos. El contenido de cationes ferrosos en la solución, determina la posible formación de FeCO₃ y deben exceder su límite de solubilidad para que éste precipite.

4.2.2.10 Hidrocarburos. Otra variable de gran importancia en la corrosión por CO₂ es la presencia de una fase oleica en el fluido. Los hidrocarburos pueden contener agentes activos superficiales, los cuales pueden promover la formación de una película de hidrocarburo persistente que se adhiere a la superficie del metal. Desde el punto de vista de la corrosión esta situación es favorable, pues los agentes corrosivos no pueden llegar a la superficie del metal.

Si se forma una emulsión agua en aceite, el agua se puede mantener en emulsión y se previene la mojabilidad por el agua en la pared del tubo, permitiendo consecuentemente una reducción en la velocidad de corrosión. Por el contrario, si se tiene una emulsión de aceite en agua, entonces ocurrirá humectación por el agua en la pared de la tubería, aumentando la velocidad de corrosión ^[20].

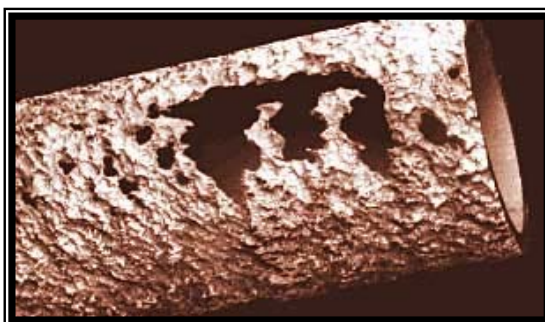
4.2.2.11 Sólidos o presencia de partículas. En la producción y transporte de hidrocarburos además de la fase acuosa y gaseosa rica en CO₂, existen sólidos y sedimentos que provienen de los yacimientos de los pozos productores de gas y petróleo, aumentando la velocidad de corrosión ya que actúan como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

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

4.2.3 Formas de corrosión en sistemas con CO₂. La corrosión por CO₂ puede manifestarse por un desgaste general o ataque localizado. Entre las principales formas de ataque localizado por CO₂ se encuentra el picado, ataque tipo meseta y corrosión galvánica, aunque algunas veces se presenta corrosión por rendijas.

4.2.3.1 Corrosión general. Este tipo de corrosión es la menos agresiva y se encuentra con mucha frecuencia. Se caracteriza por un decrecimiento paulatino y predecible del espesor del material como se muestra en la fotografía 1. La velocidad de corrosión uniforme del acero generalmente aumenta con el incremento de la concentración de CO₂.

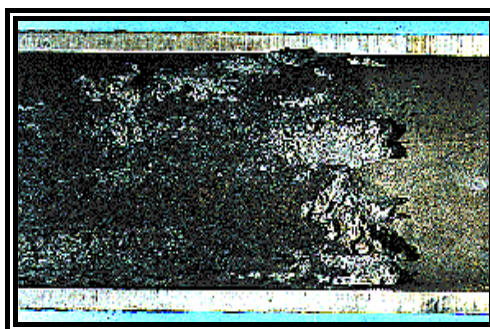
Fotografía 1. Corrosión uniforme de un acero en presencia de CO₂.



Fuente: <http://www.imp.mx/investigacion/ductos/asistida.htm>

4.3.3.2 Corrosión localizada. La corrosión localizada se caracteriza por la pérdida de metal en áreas pequeñas de la superficie. La zona afectada puede ser amplia y superficial, o estrecha y profunda con áreas cercanas sujetas a corrosión general. La velocidad de corrosión en la parte afectada es mucho mayor que la velocidad promedio sobre la superficie total, como se muestra en la fotografía 2.

Fotografía 2. Corrosión localizada por CO₂ en una tubería.

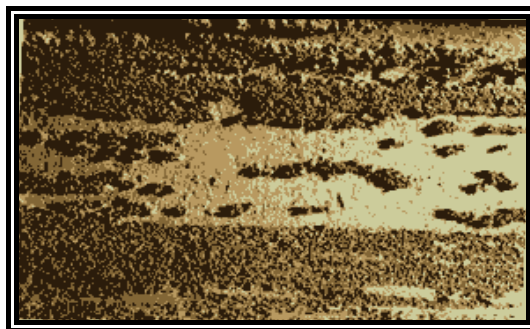


Fuente: <http://www.imp.mx/investigacion/ductos/asistida.htm>

Este ataque puede ocurrir a cualquier temperatura, bajo condiciones de flujo moderado o estancado, aunque con el aumento de la temperatura y la presión parcial de CO₂ la susceptibilidad incrementa. Entre este tipo de corrosión se encuentra:

- Corrosión-erosión. Un fluido en movimiento puede erosionar las paredes de un material facilitando así la corrosión y la limpieza de la superficie de todos aquellos productos de corrosión que tratan de impedir la continuación del proceso corrosivo. El aspecto que presenta una superficie erosionada se caracteriza por ondas, canales o rayas con una tendencia direccional.
- Corrosión tipo meseta. Es la forma de corrosión característica y más frecuente en sistemas con CO₂. Es una forma de corrosión localizada bajo condiciones de flujo medio en la cual se tiene un gran daño localizado con fondo plano y con formas agudas en los bordes o lados verticales (meseta), como se muestra en la fotografía 3. Este ataque se presenta cuando se forman películas inestables de carbonato, debido a variaciones locales en el flujo y en la metalurgia, o a esfuerzos de crecimiento intrínseco. También, el agua con flujo turbulento rápido y saturado con iones ferrosos [Fe]⁺² evita que la capa protectora permanezca sobre el metal y cause este tipo de corrosión.

Fotografía 3. Corrosión tipo meseta.



Fuente: <http://www.imp.mx/investigacion/ductos/asistida.htm>

- Corrosión bajo depósitos. Se presenta cuando los sólidos depositados sobre la superficie metálica no son lo suficientemente fuertes para protegerla. El rompimiento de los depósitos genera concentración diferencial, y por lo tanto, aumenta la corrosión. Aún escamas fuertes y adherentes, pueden crear estos problemas cuando no se forman sobre toda la superficie metálica.
- Corrosión bajo esfuerzos. Se llama así a la falla presentada en los aceros por la acción combinada de esfuerzos internos y externos en una moderada magnitud y ciertos ambientes químicos. El ácido carbónico no es considerado agente de fractura, sin embargo, ésta puede ocurrir cuando existe CO₂ hidratado bajo condiciones de esfuerzos altos.
- Picado. Este tipo de corrosión localizada se encuentra con menos frecuencia que la corrosión generalizada y se debe a la formación de capas de productos de corrosión imperfecta o con defectos locales sobre la superficie del metal. Estas imperfecciones se presentan por el crecimiento no uniforme de las capas y/o la destrucción mecánica local por ataque hidrodinámico, rayado o esfuerzos mecánicos.

4.2.4 Modelos para la predicción de la corrosión por CO₂. Los modelos y correlaciones para predecir la velocidad de corrosión de un sistema son guías y aproximaciones de la situación real de los campos y plantas. En el caso de la predicción de la velocidad de corrosión causada por el CO₂ no existe un modelo completo que involucre todos los factores que pueden incidir en este tipo de corrosión. Por esta razón, las compañías petroleras, universidades y centros de investigación continúan desarrollando estos modelos para predecir las velocidades de corrosión.

En la bibliografía se encuentran algunos modelos disponibles para predecir la corrosión por CO₂ en materiales de acero al carbono usados en la industria de

producción y transporte de hidrocarburos. Estos modelos varían desde relaciones sencillas como los nomogramas propuestos inicialmente por Waard y Milliams ^[2], obtenidos de datos de pruebas de laboratorio, otros desarrollados utilizando bases de datos de campo y la variación del contenido de hierro en los fluidos de producción de petróleo, hasta llegar a los modelos obtenidos por una combinación teórica de datos de laboratorio y campo. La mayor parte de estos modelos se aplican en la predicción de corrosión cuando el flujo se mueve en la tubería como flujo simple, estratificado y anular de una sola fase acuosa, con el CO₂ disuelto.

En este proyecto se utilizó un modelo desarrollado por la Corporación de Investigación de Corrosión, el cual es una modificación de un modelo desarrollado en la universidad de Tulsa, basado en pruebas de laboratorio en circuito hidrodinámico de 5 cm de diámetro y un análisis teórico. Este modelo requiere como datos de entrada la presión parcial de CO₂, la temperatura, el diámetro de la tubería, la velocidad del fluido, la composición del agua o el pH y la concentración de las especies corrosivas en el seno de la solución y en la superficie del metal. Los resultados que entrega son la velocidad de corrosión con formación de capa o sin formación de esta en mm/año y mpy.

4.3 TÉCNICAS PARA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

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

La principal ventaja de estas técnicas es que permiten investigar el fenómeno de corrosión en la solución de interés, y la recolección de información referente a la dependencia del fenómeno de las variables externas, en un corto tiempo.

Sin embargo, en muchos casos, dado este corto período para el cual el material está expuesto al medio corrosivo, los valores estimados de la velocidad de corrosión pueden ser más altos que los encontrados mediante técnicas gravimétricas, en las cuales el tiempo de exposición es mayor.

Para el caso de la corrosión por CO_2 , los datos de polarización obtenidos poco tiempo después de iniciada la prueba no pueden detectar los efectos de la formación de las películas de FeCO_3 , por lo que se necesitan mayores períodos de exposición para que se forme la capa o sus efectos puedan detectarse; por lo tanto, no se tiene en cuenta el efecto de disminución de la velocidad de corrosión al formarse una capa. De este modo, las técnicas electroquímicas son valoradas para el caso más crítico de corrosión.

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

- **Potencial de circuito abierto.** Es el comportamiento con el tiempo del potencial del metal con respecto a un electrodo de referencia en el fluido de prueba sin aplicar ninguna señal externa. Esta prueba es de gran interés para determinar el tiempo necesario de estabilización del potencial y además, permite apreciar cual es la estabilidad del sistema en general. Los resultados obtenidos son útiles para determinar la factibilidad de otras pruebas de corrosión.
- **Pruebas de polarización electroquímica.** En las pruebas de polarización electroquímica, el electrodo de trabajo es monitoreado a través de un rango de potenciales y se mide la corriente resultante. El potencial controlado se aplica entre el electrodo de trabajo y el de referencia desde una fuente externa y la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y los electrodos auxiliares.

Los métodos para medir velocidades de corrosión mediante polarización electroquímica tienen ventajas inherentes, como el hecho de necesitar sólo unos minutos para determinar la velocidad de corrosión. Los métodos son altamente sensibles y no destructivos, por lo que pueden aplicarse varias veces a una misma probeta en estudio. De este modo la velocidad de corrosión se puede obtener directamente de los datos de corriente de polarización aplicada. Las técnicas potenciodinámicas requieren que el potencial de corrosión se mantenga constante durante la medición.

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

En esta prueba se aplica un pequeño barrido de potencial por debajo y por encima del potencial de corrosión (20 mV). La medición de los datos obtenidos con esta técnica están influenciados por la excitación de la amplitud de voltaje, período de sostenimiento, resistencia de la solución, presencia de reacciones complementarias o paralelas de óxido-reducción y la distribución de corriente y potencial, los cuales, si se controlan inadecuadamente, pueden conducir a medidas erróneas.

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

$$R_p = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta i_{app}} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (22)$$

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

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (23)$$

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

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

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (24)$$

El procedimiento para medir la resistencia a la polarización están consignado en la norma ASTM G-59.

4.3.1.2 Ensayos con corriente alterna (Espectroscopia de impedancias). El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos que tienen lugar.

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

interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente, en el cual la interfaz electroquímica se representa como un condensador (doble capa), en paralelo con la impedancia Faradaica R_t , además de la resistencia en serie R_e (resistencia del electrolito). Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100000 a 1 Hz, de 100000 a 0,1 Hz y de 100000 a 0.01 Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 20 mV rms.

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

La norma ASTM G-106 indica el procedimiento para verificar el algoritmo y equipo para realizar mediciones de impedancia electroquímica.

4.3.2 Técnica de gravimetría. Es la prueba más común, y consiste en exponer una pieza del material en estudio al ambiente agresivo, por un periodo de tiempo específico. Como resultado del ataque corrosivo, el cupón pierde cierta cantidad de componentes, mediante un proceso de disolución o a través de la formación de productos de oxidación que pueden eliminarse de la superficie mediante la limpieza de acuerdo a las normas establecidas. El resultado de la prueba se puede expresar en términos de masa pérdida por unidad de área expuesta y por unidad de tiempo o bien, utilizando la densidad del metal, en unidades de longitud de ataque por unidad de tiempo.

Para obtener la velocidad de corrosión por pérdida de peso se realizan en general, los siguientes pasos:

- a) Limpieza del cupón (mecánica o química).
- b) Cálculo de masa inicial del cupón (w_1).
- c) Introducir el cupón en el electrolito.
- d) Retirar el cupón del electrolito, después del tiempo de exposición deseado.
- e) Limpieza del cupón (mecánica o química).
- f) Cálculo de masa final del cupón (w_2)

La velocidad de corrosión se calcula con la siguiente ecuación, con la que se asume corrosión uniforme a través del cupón:

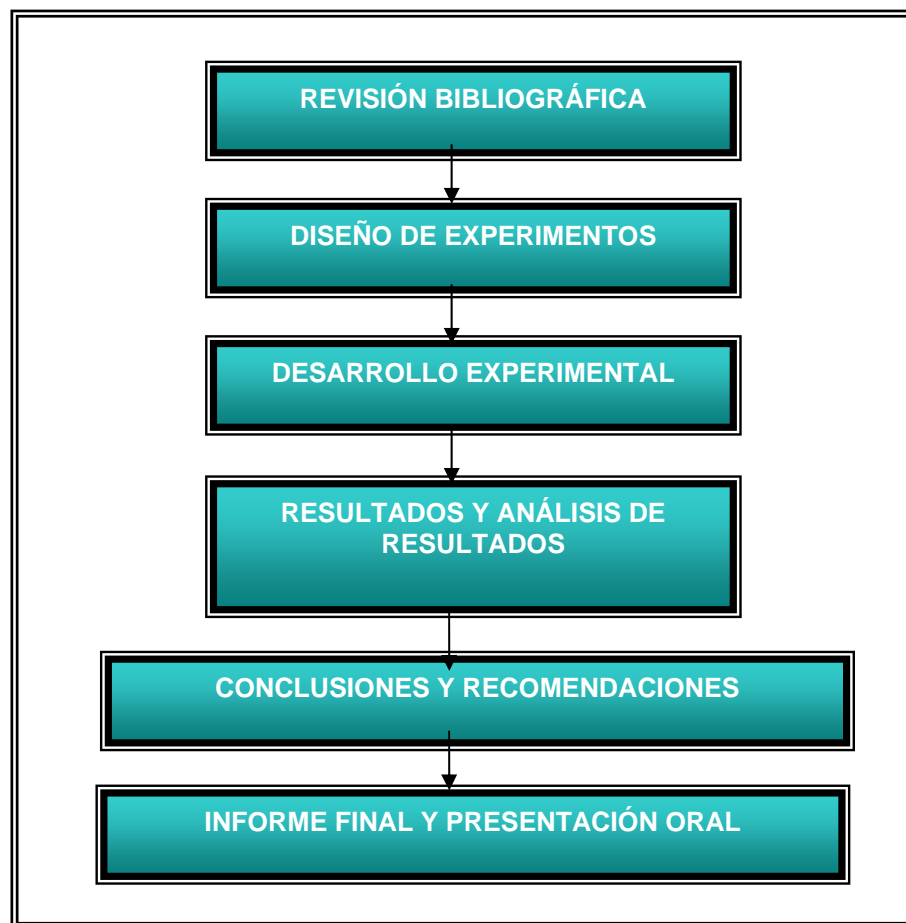
$$mpy = \frac{22300W}{dAt} \quad (25)$$

Donde $W = w_1 - w_2$ (g), d es la densidad del metal (g / cm^3), A es el área expuesta ($pulg^2$) y t es el tiempo de exposición (días). Esta técnica además de tener una información cuantitativa, permite obtener una identificación del tipo de corrosión que se está presentando.

5. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos se empleó la metodología que se describe a continuación y el plan de trabajo que se muestra en la figura 6.

Figura 6. Diagrama del plan de trabajo.



5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa del proyecto se hizo una revisión del estado del arte y una recolección de información relacionada con los problemas de corrosión en

ambientes que contienen CO₂. Las fuentes de información corresponden a artículos y revistas especializadas, normas, trabajos de grado, libros e internet.

5.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En la parte preliminar del proyecto se determinaron las variables críticas del proceso de corrosión por CO₂ y, para efectos de estudio se consideraron la temperatura, presión parcial de CO₂ y velocidad del fluido.

El diseño experimental se hizo con el fin de estudiar el efecto de las variables mencionadas anteriormente sobre la velocidad de corrosión. Se escogió un diseño experimental de dos niveles, $2^n=N$, donde n es el número de variables a analizar y N el número de ensayos a realizar. Según este diseño, se requirió realizar ocho ensayos a las condiciones que se indican en la tabla 5 y adicionalmente se realizó otro ensayo a una temperatura de 58 °C, 400 psi y 0.1 m/s, con el fin de observar el comportamiento a esta condición de operación.

Tabla 5. Diseño de experimentos

TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (psi)	VELOCIDAD DE FLUJO (m/s)	PRUEBAS	OBJETIVOS
27	400 550	0.1 0.55	1. Resistencia a la polarización 2. Impedancias. 3. Gravimetría. 4. Software CIC.	V _{CORR} . Capas formadas.
42	400 550	0.1 0.55	1. Resistencia a la polarización 2. Impedancias. 3. Software CIC.	V _{CORR} .
58	400	0.1	1. Resistencia a la polarización 2. Impedancias. 3. Software CIC.	V _{CORR} .

5.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

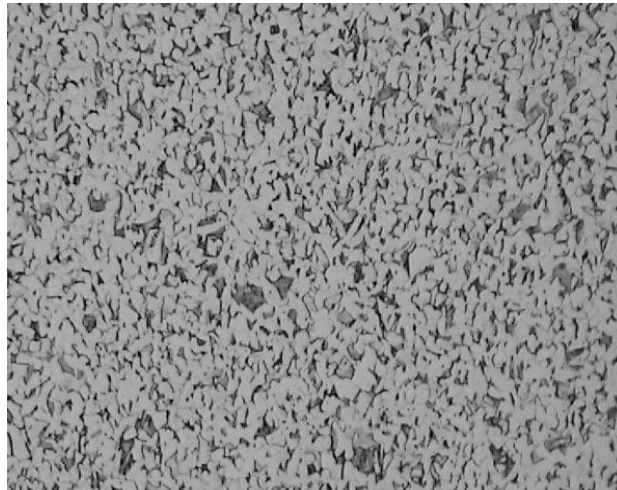
El acero utilizado para el desarrollo experimental fue el acero AISI SAE 1020 porque tiene una composición similar a la de los aceros de bajo carbono utilizados en la industria de hidrocarburos y permite la reproducibilidad de las pruebas.

La caracterización química se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica–EEO, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-415-99 y los resultados se muestran en la tabla 6. Su microestructura corresponde a granos de ferrita y perlita en estado normalizado con un tamaño de grano ferrítico No 8, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-112-96, como se muestra en la fotografía 4.

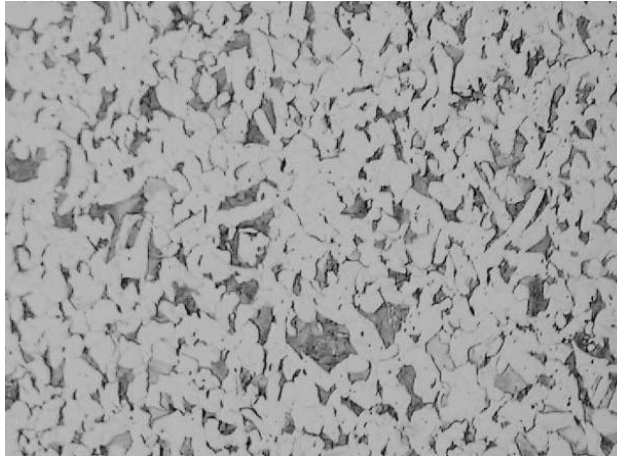
Tabla 6. Composición química del acero.

Elemento	Muestra	AISI – SAE 1020
C	0.224 ± 0.0014	0.18 - 0.23
Mn	0.521 ± 0.0071	0.30 - 0.59
P	0.001 ± 0.0012	0.040 máx.
S	0.009 ± 0.0041	0.050 máx.
Si	0.157 ± 0.0031	0.15 – 0.30
Cu	0.322 ± 0.0366	
Ni	0.135 ± 0.0053	
Cr	0.189 ± 0.0017	
Mo	0.023 ± 0.0005	
As	0.007 ± 0.0008	
Nb	0.013 ± 0.0008	
Co	0.028 ± 0.0023	
Sn		
Fe	Balance	

Fotografía 4. Microestructura del acero AISI 1020 atacado con Nital al 2%. Granos de ferrita y perlita. a) 100X, b) 200X



a)



b)

También se determinó la dureza del acero en escala Vickers (Hv) sobre la sección transversal de la muestra de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-92 y se obtuvo la dureza Brinell (HB) mediante comparación. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados del ensayo de dureza en escala Brinell-HB.

Punto	Dureza Brinell- HB
1.	97.8
2.	100.6
3.	102.4
4.	101.7
Dureza promedio: 100.625 ± 0.4	

5.4 FABRICACIÓN DE PROBETAS

De acuerdo a las dimensiones del portaelectrodo del autoclave dinámico, se elaboraron probetas cilíndricas como se indica en la fotografía 5, las cuales fueron maquinadas con dimensiones de diámetro externo igual a 11,8 mm y altura 8 mm, correspondiente a un área de exposición de 2.97 cm² como se muestra en la figura 7.

Fotografía 5. Probeta para ensayos electroquímicos en autoclave dinámico.

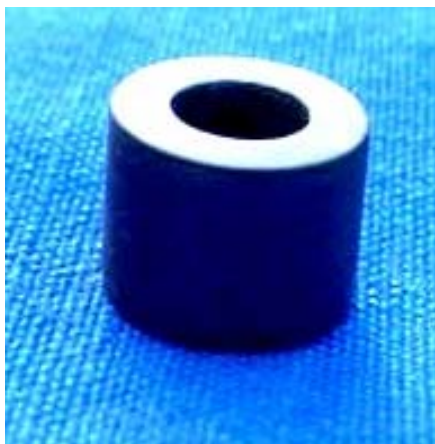
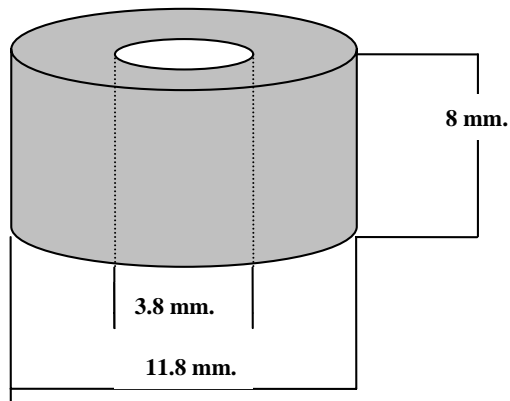
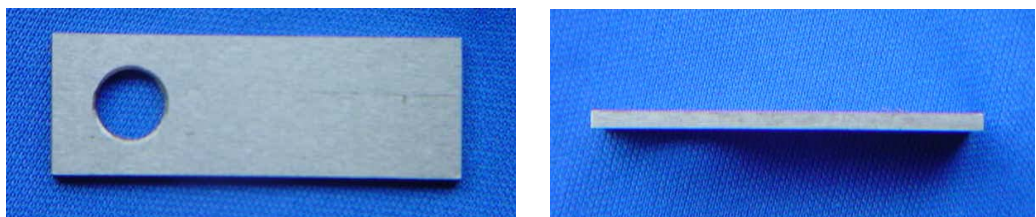


Figura 7. Dimensiones del electrodo de trabajo para pruebas en autoclave dinámico.



Adicionalmente, se realizó una prueba gravimétrica en autoclave estático, para la cual se elaboraron cupones de 3.81 cm de largo por 1.27 cm de ancho y espesor de 3 mm, con un área de exposición total de 12.92 cm², como se muestra en la fotografía 6.

Fotografía 6. Cupón gravimétrico para prueba de pérdida de peso en autoclave estático.



5.5 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

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

- Cupones de gravimetría y probetas cilíndricas de acero al carbono AISI–SAE 1020
- Gas Dióxido de carbono (CO₂)
- Gas Nitrógeno (N₂) 4.6 FID
- Cloruro de Sodio (NaCl) grado analítico
- Agua destilada
- Etanol
- Electrodo de referencia de Hastelloy A 495 HC
- Autoclave dinámico y estático Parr modelo 4843
- Analizador Gamry
- pH-metro (Metrhom)
- Multímetro digital (PROTEK 506)
- Balanza analítica.
- Medidor de dureza Vickers
- Microscopio óptico
- Microscopio electrónico de barrido
- Lijas para limpieza de cupones
- Teflón

5.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.6.1 Pruebas preliminares. Estas pruebas se realizaron con el fin de conocer la respuesta del autoclave dinámico a las condiciones de operación y verificar el buen funcionamiento de los demás equipos.

Durante estas pruebas se observó que la carcasa del autoclave y otros accesorios internos como el serpentín, termopozo y el soporte metálico que conecta el termopozo y el portaelectrodo, estaban permitiendo la fuga de corriente afectando

la medidas electroquímicas. Por tal motivo se decidió aislar dichas partes con teflón y se cambió el soporte metálico por uno de nylon.

5.6.2 Preparación de las probetas. Las probetas y cupones fueron pulidos con lija N° 600 y desengrasados con alcohol etílico, para asegurar su buen estado superficial. Posteriormente fueron secados y dejados en desecador hasta el momento de iniciar la prueba, tal como se indica en la norma ASTM G1-90.

5.6.3 Realización de ensayos. Se realizaron los ensayos en un autoclave dinámico de acuerdo al diseño experimental y las pruebas preliminares. En las fotografías 7 y 8 se presenta el equipo utilizado y algunas partes de este.

Antes de cada prueba se desaireó el sistema burbujeando nitrógeno durante 2 horas, a fin de eliminar la mayor cantidad posible de oxígeno presente en el sistema.

Fotografía 7. Electrodo para pruebas electroquímicas en autoclave dinámico.



Fotografía 8. Montaje de autoclave dinámico.



La prueba de gravimetría se realizó en el autoclave estático que se muestra en la fotografía 9. El cupón se expuso al ambiente de prueba durante 15 días.

Fotografía 9. Autoclave estático.



La metodología empleada para realizar ensayos en autoclave dinámico se considera un aporte importante para futuros usos del equipo. (Ver anexo A).

Adicionalmente, se calcularon velocidades de corrosión utilizando el software desarrollado en la Corporación de Investigaciones en Corrosión (CIC), empleando los datos que se muestran en anexo B.

5.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos en cada ensayo se determinaron las velocidades de corrosión a las diferentes condiciones de prueba, analizando el efecto de las variables que se estudian en este trabajo.

5.8 INFORME FINAL

Después de analizar los resultados finales, se recopiló y ordenó toda la información obtenida, y se redactaron las conclusiones que describen los aspectos más sobresalientes de este trabajo de grado y las recomendaciones para posteriores trabajos.

6. RESULTADOS

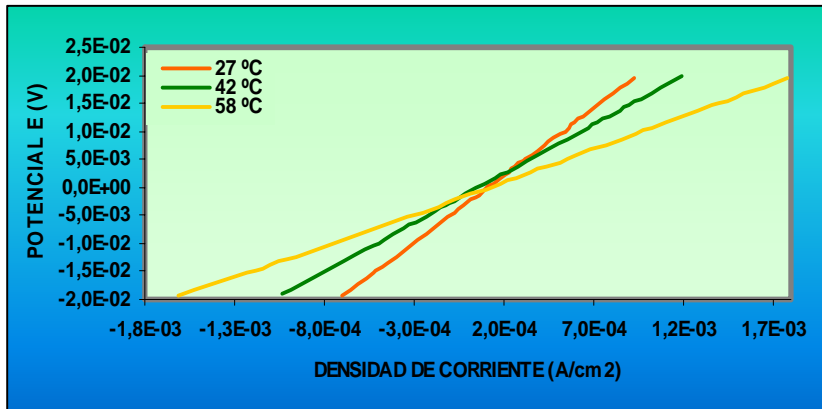
En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados en el autoclave dinámico y estático para determinar la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 expuesto a una solución al 3% en peso de Cloruro de sodio (NaCl) y Dióxido de carbono CO₂; así como las velocidades de corrosión obtenidas con el software CIC.

6.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

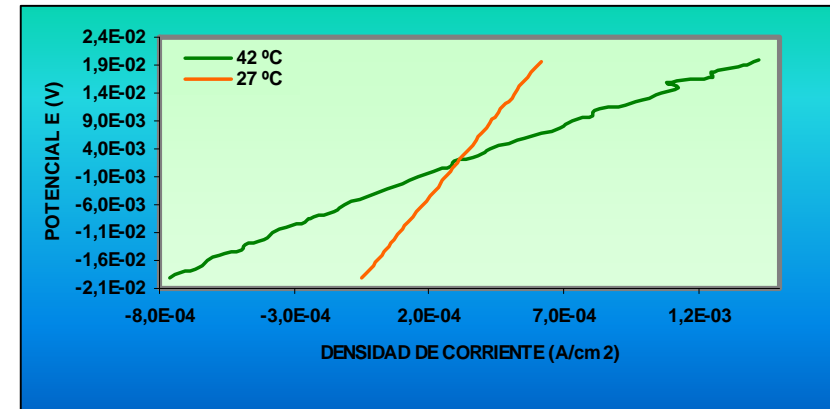
6.1.1 Efecto de la temperatura. En las gráficas 1 y 2 se muestran las curvas de resistencia a la polarización y los espectros de impedancia de Nyquist para el acero AISI 1020 a las diferentes temperaturas de prueba. En éstas se observa que para velocidades de fluido y presiones parciales de CO₂ constantes el aumento en la temperatura ocasiona un incremento en la densidad de corriente de corrosión; disminuyendo la resistencia a la polarización tal como lo indican las gráficas 1a), 1b), 2a) y 2b). Este mismo comportamiento se exhibe en las gráficas 1c), 1d), 2c) y 2d), en las que el diámetro del semicírculo o resistencia a la polarización disminuye con el aumento de la temperatura, el cual es más acentuado cuando a una misma temperatura se aumenta la presión parcial de CO₂; lo mismo sucede si se aumenta la velocidad, como puede verse si se comparan las figuras de las gráficas 1 y 2.

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

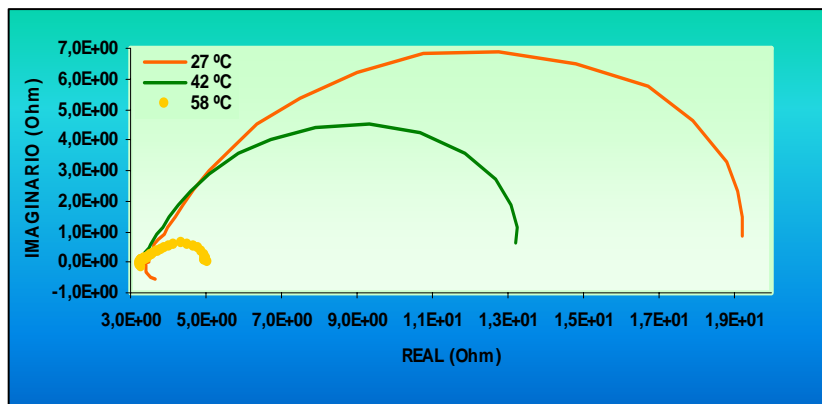
Gráfica 1. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a), c) 400 psi y 0.1 m/s; b), d) 550 psi y 0.1 m/s.



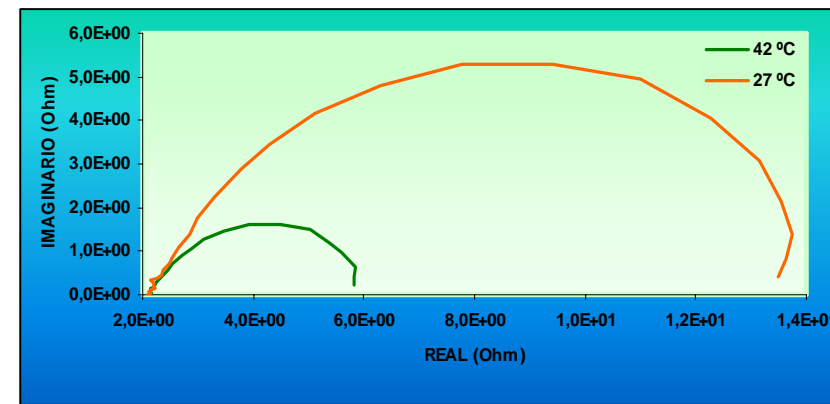
a) Resistencia a la polarización. 400 psi y 0.1 m/s.



b) Resistencia a la polarización 550 psi y 0.1 m/s.

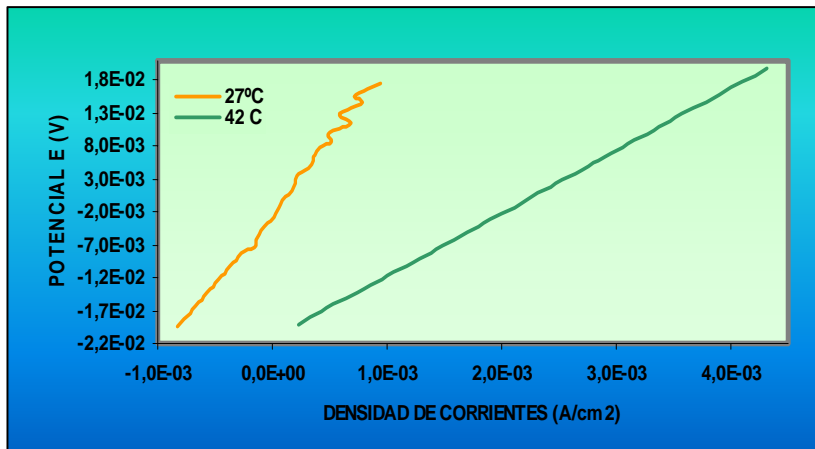


c) Espectro de Impedancia de Nyquist 400 psi y 0.1 m/s.

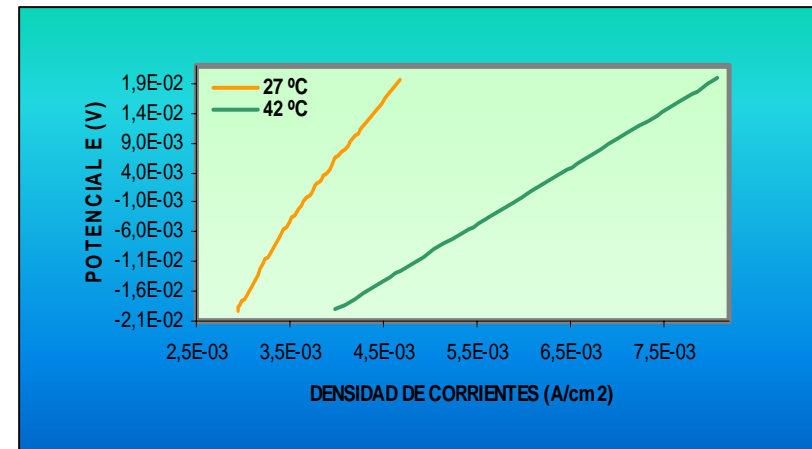


d) Espectro de impedancia de Nyquist 550 psi y 0.1 m/s.

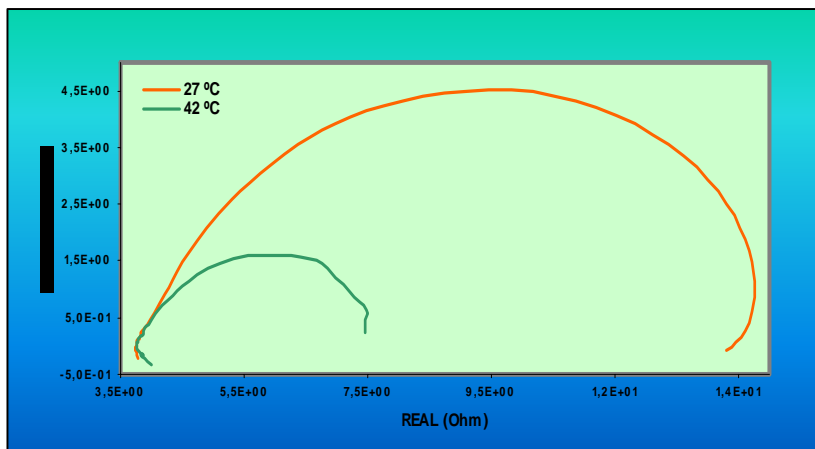
Gráfica 2. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a), c) 400 psi y 0.55 m/s; b), d) 550 psi y 0.55 m/s.



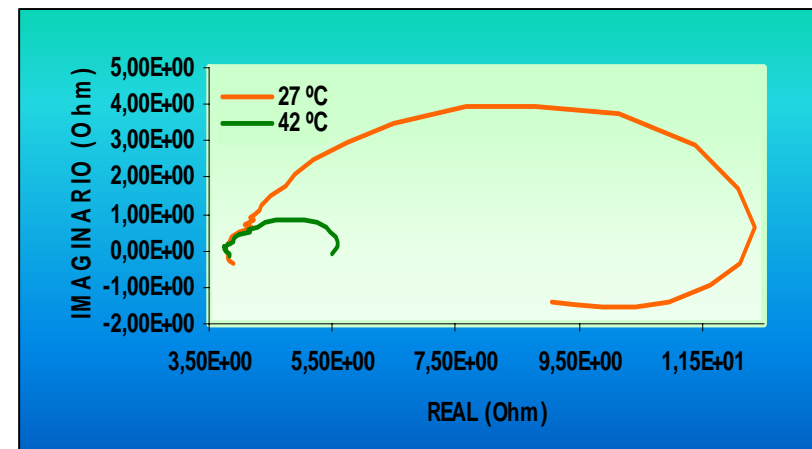
a) Resistencia a la polarización. 400 psi y 0.55 m/s.



b) Resistencia a la polarización. 550 psi y 0.55 m/s.



c) Espectros de impedancia de Nyquist. 400 psi y 0.55 m/s.



d) Espectros de impedancia de Nyquist. 550 psi y 0.55 m/s.

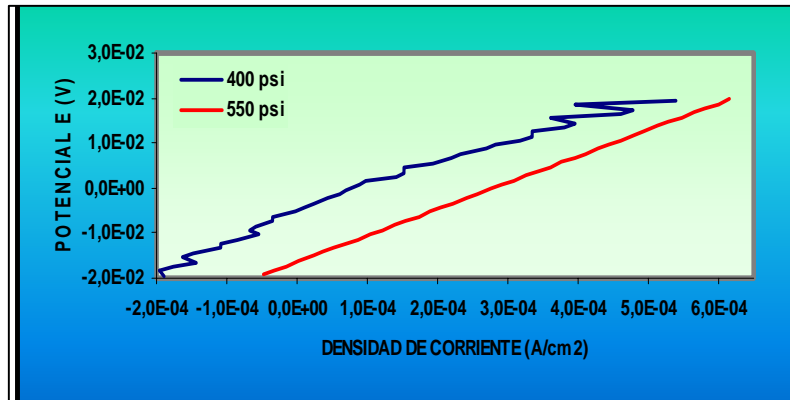
6.1.2 Efecto de la presión parcial de CO₂. En las gráficas 3 y 4 se muestran las curvas de resistencia a la polarización y los espectros de impedancia de Nyquist para el acero AISI 1020 a diferentes presiones parciales de CO₂. En las gráficas 3a), 3b), 4a) y 4b) se observa que para una misma temperatura y velocidad del fluido, la resistencia a la polarización disminuye al aumentar la presión parcial de CO₂ incrementando la densidad de corriente de corrosión; este efecto es más marcado a medida que se disminuye la temperatura.

En los espectros de impedancia de Nyquist, figuras 3c), 3d), 4c) y 4d) se muestra un comportamiento similar al descrito anteriormente, ya que el diámetro del semicírculo o resistencia a la polarización se reduce al aumentar la presión parcial de CO₂. Además, a mayor presión se presenta una tendencia a un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, el cual es más notorio con el aumento de la velocidad.

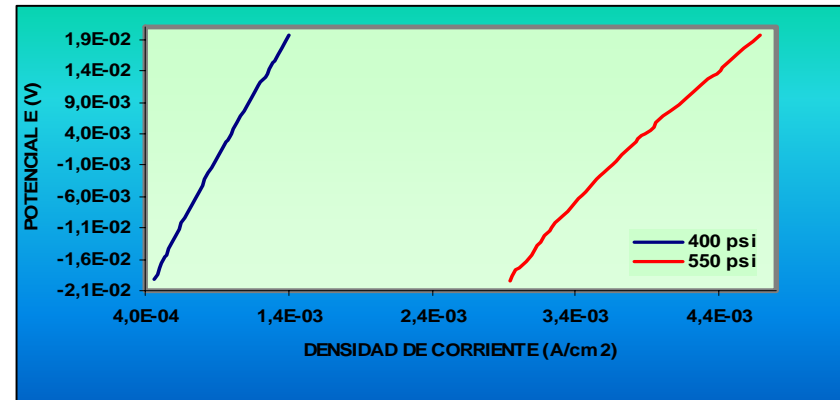
6.1.3 Efecto de la velocidad. En las gráficas 5 y 6 se muestran las curvas de resistencia a la polarización y los espectros de impedancia de Nyquist para el acero AISI 1020 a diferentes velocidades de fluido. El comportamiento exhibido en las figuras 5a), 5b), 6a) y 6b) indica que un aumento en la velocidad del fluido a una misma temperatura y presión parcial de CO₂, disminuye la resistencia a la polarización incrementando la densidad de corriente de corrosión.

De acuerdo a los espectros de impedancia de Nyquist, figuras 5c), 5d), 6c) y 6d) se observa que la resistencia a la polarización o diámetro del semicírculo es inversamente proporcional al aumento de la velocidad del fluido y que a mayor velocidad se presenta una tendencia a un comportamiento inductivo a bajas frecuencias.

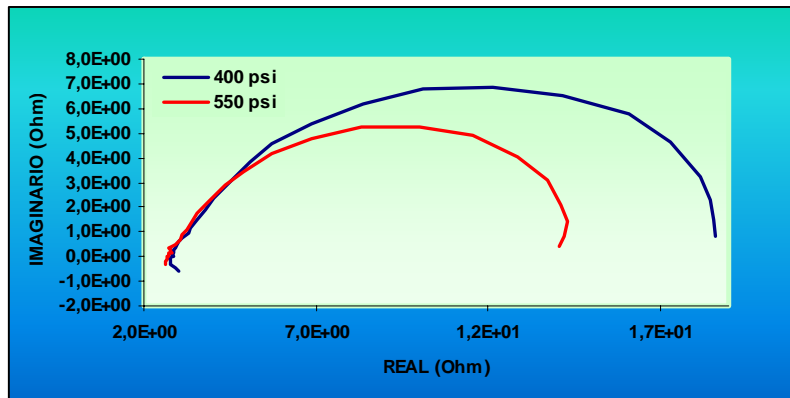
Gráfica 3. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la presión parcial de CO₂ a 27 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a), c) 0.1 m/s; b), d) 0.55 m/s.



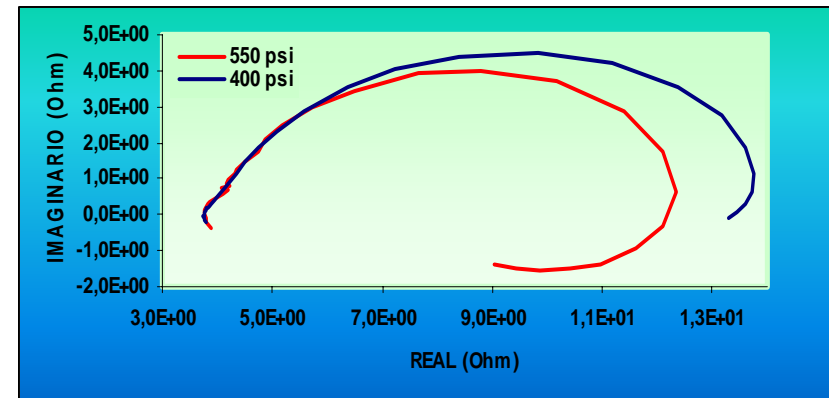
a) Resistencia a la polarización. 27 °C y 0.1 m/s.



b) Resistencia a la polarización. 27 °C y 0.55 m/s.

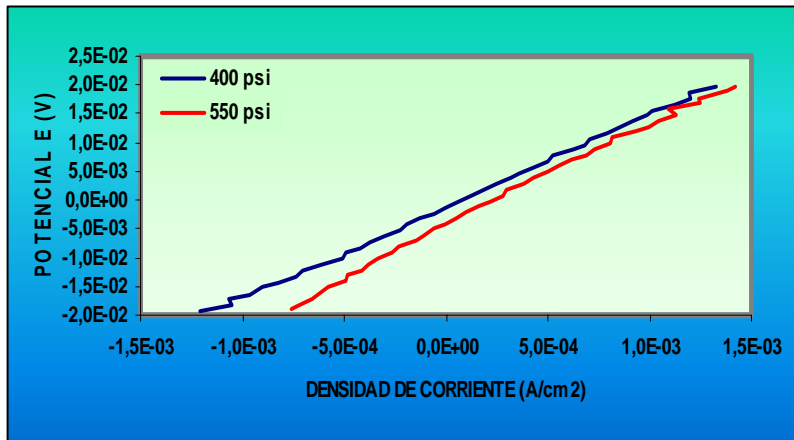


c) Espectro de impedancia de Nyquist 27 °C y 0.1 m/s.

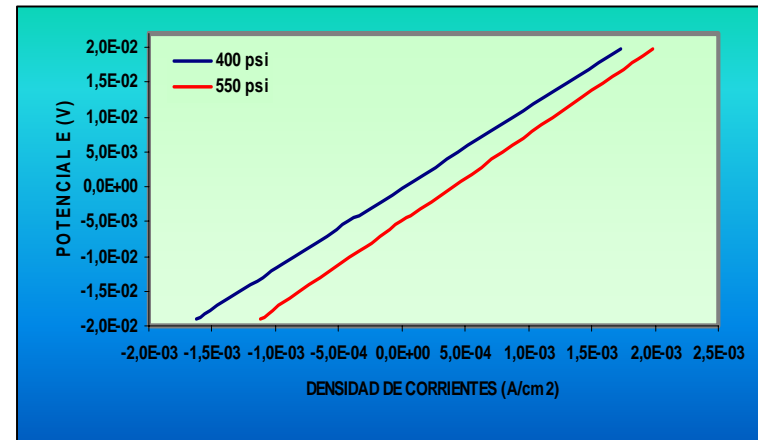


d) Espectro de impedancia de Nyquist. 27 °C y 0.55 m/s.

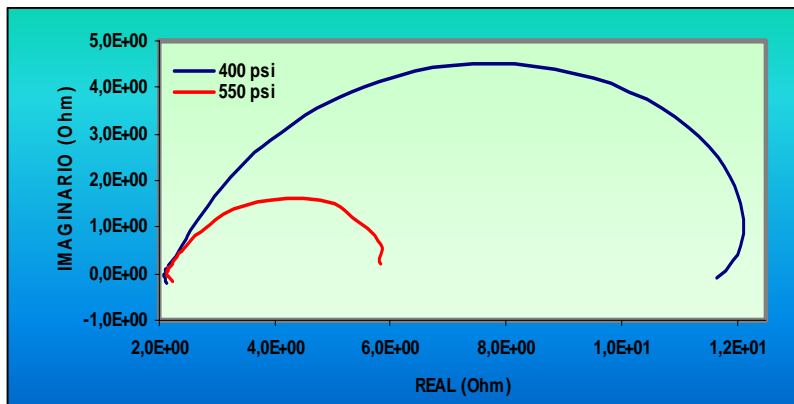
Gráfica 4. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la influencia de la presión parcial de CO₂ a 42 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a), c) 0.1 m/s; b), d) 0.55 m/s.



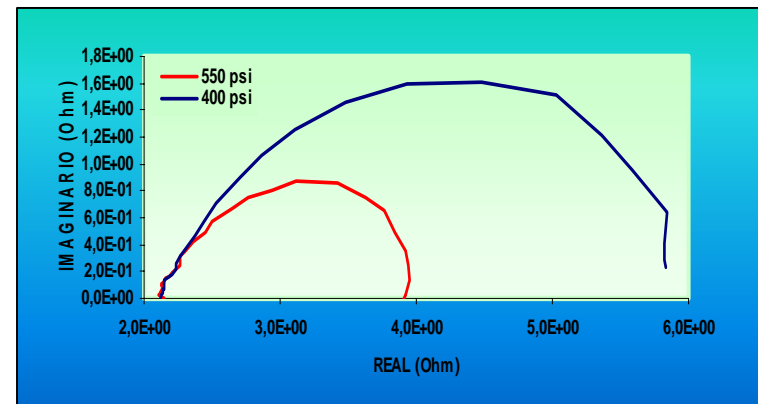
a) Resistencia a la polarización. 42 °C y 0.1 m/s.



b) Resistencia a la polarización. 42 °C y 0.55 m/s.

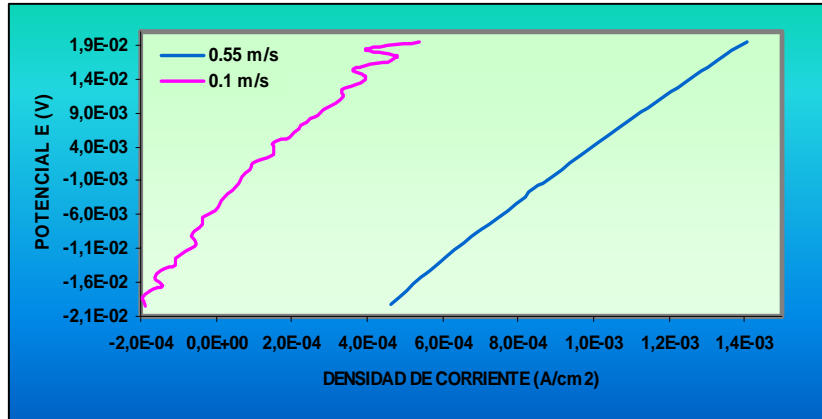


c) Espectro de impedancia de Nyquist. 42 °C y 0.1 m/s.

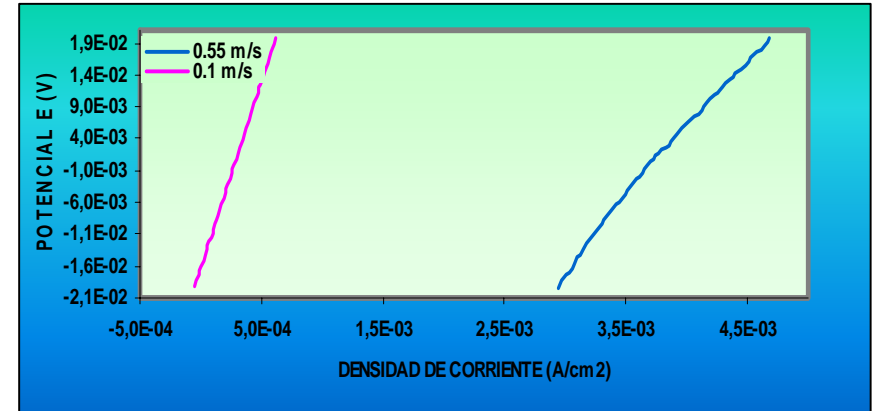


d) Espectro de impedancia de Nyquist. 42 °C y 0.55 m/s.

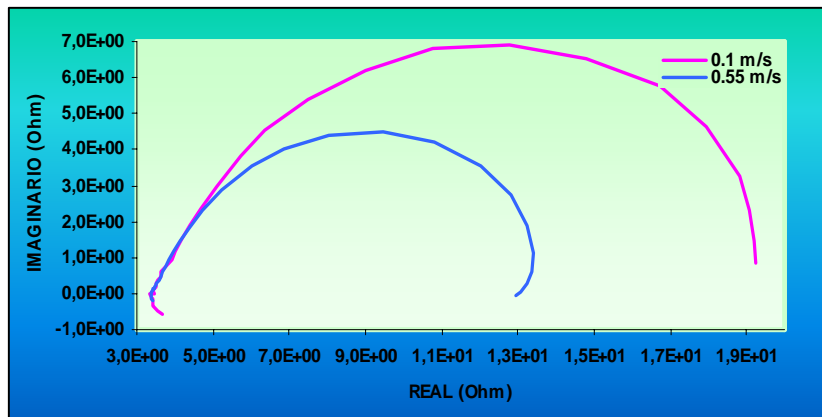
Gráfica 5. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido a 27 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a) y c) 400psi; b) y d) 550 psi.



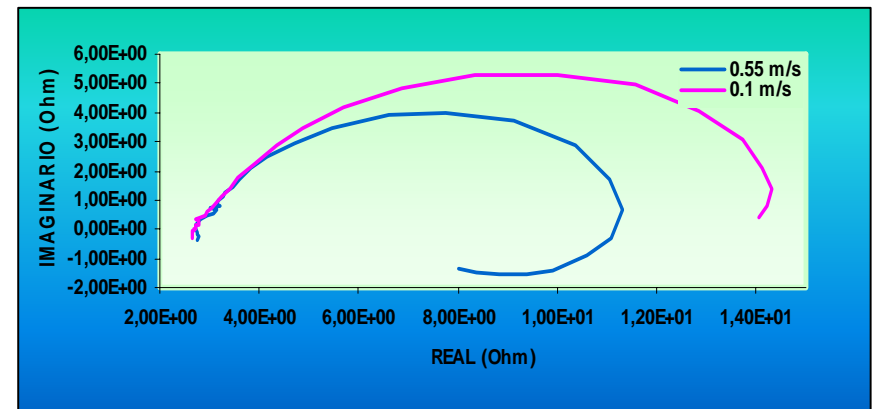
a) Resistencia a la polarización. 400 psi y 27 °C.



b) Resistencia a la polarización. 550 psi y 27 °C.

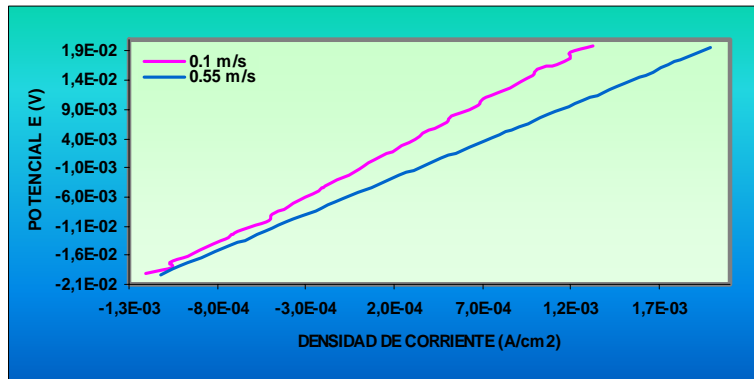


c) Espectro de impedancia de Nyquist. 400 psi y 27 °C.

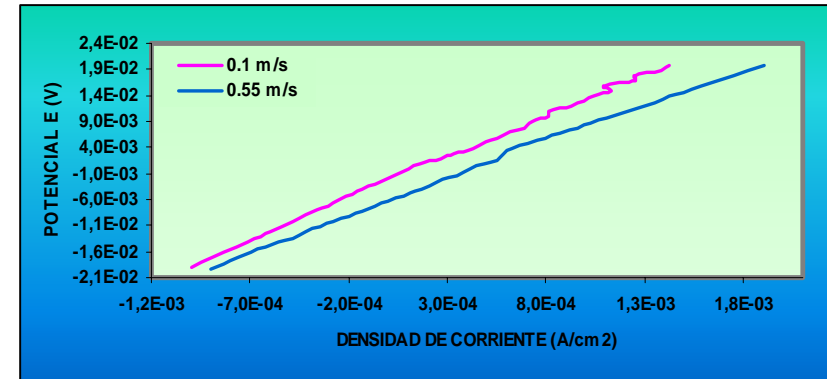


d) Espectro de impedancia de Nyquist. 550 psi y 27 °C.

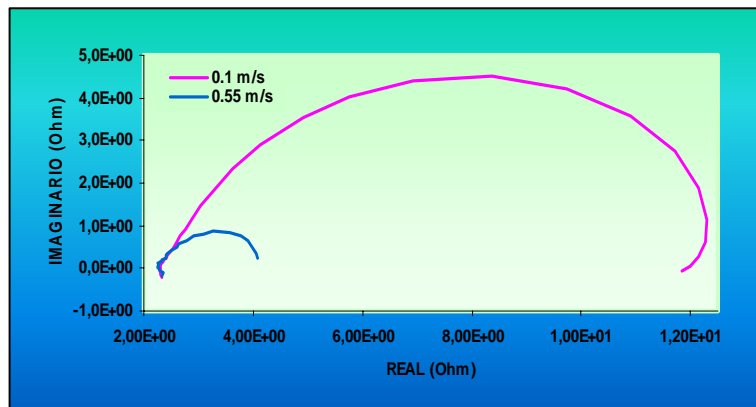
Gráfica 6. Curvas de Resistencia a la polarización lineal y espectros de impedancia Nyquist que muestran la Influencia de la velocidad del fluido a 42 °C en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. a), c) 400 psi; b), d) 550 psi.



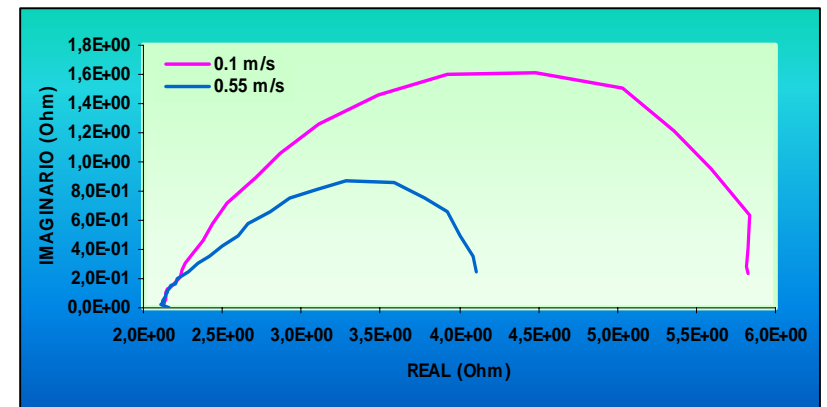
a) Resistencia a la polarización. 400 psi y 42 °C.



b) Resistencia a la polarización. 550 psi y 42 °C.



c) Espectros de impedancia de Nyquist. 400 psi y 42 °C



d) Espectros de impedancia de Nyquist. 550 psi y 42 °C.

6.1.4 Velocidades de corrosión obtenidas con las técnicas electroquímicas.

En la tabla 8 se indican las velocidades de corrosión en mpy, que se obtuvieron a las diferentes condiciones de prueba. Los valores calculados para las densidades de corriente de corrosión están basados en las ecuaciones (23) y (24), tomando un valor de constantes de tafel anódica y catódica igual a 120 mV ^[21].

Para calcular las velocidades de corrosión en mpy, se utilizó la ecuación de Faraday.

$$V_{corr}=0.129 (a*i_{corr})/(n* \rho) \quad (26)$$

Donde V_{corr} es la velocidad de corrosión en *mpy*, i_{CORR} la densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$, a es el peso atómico del Hierro en (g), n es el número de equivalentes gramo del Hierro y ρ es la densidad del Hierro en (g/cm^3) .

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

En general, la velocidad de corrosión aumenta cuando se incrementan las variables de estudio; sin embargo, para la condición de operación 27°C, 550 psi y 0.1 m/s, la curva de resistencia a la polarización dio como resultado una Rp que se desvía del comportamiento general presentado para las diferentes pruebas.

6.2 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA

Para comparar las velocidades de corrosión obtenidas mediante técnicas electroquímicas con el método gravimétrico, se realizó una prueba de gravimetría

en la que se expusieron dos cupones de acero AISI 1020 a la solución de prueba, a 27 °C y 400 psi durante 15 días. La velocidad de corrosión para este método se calculó de acuerdo a la ecuación (25), usando para el acero una densidad de 7.86 g/cm³ y un área de exposición de 2.003 pulg²; la velocidad de corrosión promedio fue de 45.25 mpy.

La inspección visual de los cupones indicó que los productos de corrosión correspondían a una capa delgada de color negro grisáceo y de fácil remoción.

6.3 VELOCIDADES DE CORROSIÓN OBTENIDAS CON EL SOFTWARE CIC.

Las velocidades de corrosión calculadas con este software se muestran en la tabla 9. Se presentan los resultados para velocidades de corrosión considerando la formación o no, de película protectora. Para el primer caso, los valores de corrosión oscilaron entre 28.61 y 57.534 mpy, aumentando su valor al disminuir la temperatura a una misma presión parcial de CO₂ y velocidad de fluido; de igual manera, al aumentar la velocidad del fluido o la presión parcial de CO₂ se incrementó la velocidad de corrosión.

Cuando no se consideró la formación de películas protectoras, las velocidades de corrosión fueron del orden de los 460.943 y 1101.929 mpy, aumentando proporcionalmente con el incremento de cualquiera de las condiciones de las variables de operación

Tabla 8. Velocidades de corrosión del acero AISI 1020 expuesto en un autoclave dinámico a un ambiente con salmuera al 3% en peso de NaCl y gas CO₂, a diferentes condiciones de prueba.

CONDICIONES DE OPERACIÓN			RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN R _p (Ohm.cm ²)		CORRIENTE DE CORROSIÓN i _{CORR} (μA/cm ²)		VELOCIDAD DE CORROSIÓN V _{CORR} (mpy)	
TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN PARCIAL DE CO ₂ (psi)	VELOCIDAD DEL FLUIDO (m/s)	TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
27	400	0,10	23,926	15,952	108,668	162,989	49,860	74,784
27	400	0,55	22,034	10,000	117,999	260,000	54,142	119,296
27	550	0,10	58,820	10,700	44,203	242,991	20,281	111,491
27	550	0,55	21,667	8,540	119,998	304,450	55,059	139,690
42	400	0,10	17,720	9,900	146,727	262,626	67,323	120,501
42	400	0,55	12,524	3,690	207,601	704,607	95,254	323,295
42	550	0,10	9,542	3,517	272,480	739,266	125,022	339,197
42	550	0,55	9,517	1,970	273,195	1319,797	125,350	605,562
58	400	0,10	11,470	1,740	226,678	1494,253	104,007	685,607

Tabla 9. Predicción de velocidades de corrosión utilizando el software CIC.

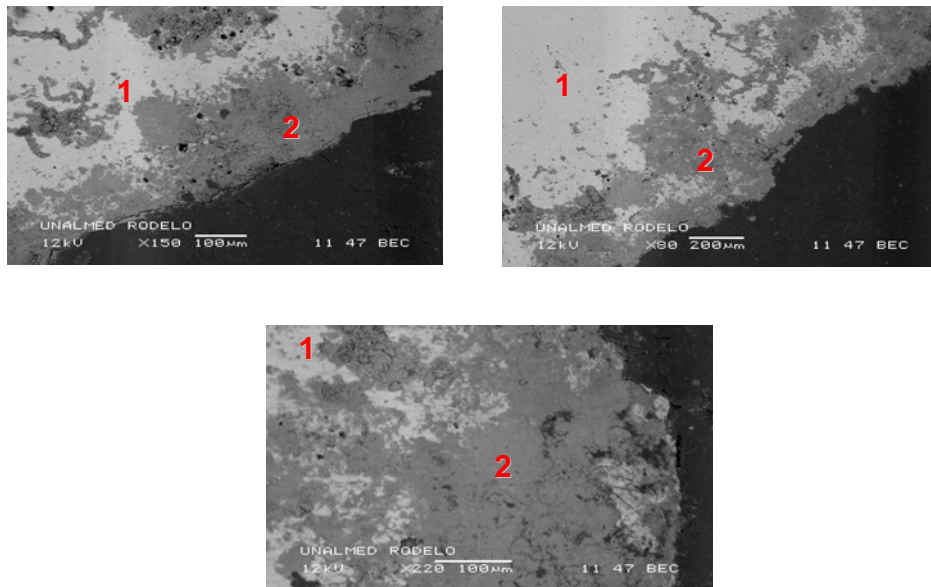
CONDICIONES DE OPERACIÓN			VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	
TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN CO ₂ (psi)	VELOCIDAD DEL FLUIDO (m/s)	CON FORMACIÓN DE CAPAS	SIN FORMACIÓN DE CAPAS
27	400	0,10	47,728	460,943
27	400	0,55	50,477	478,541
27	550	0,10	55,213	541,942
27	550	0,55	57,534	548,733
42	400	0,10	30,796	721,754
42	400	0,55	30,775	737,841
42	550	0,10	36,889	886,407
42	550	0,55	36,818	881,208
58	400	0,10	28,661	1101,929

6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

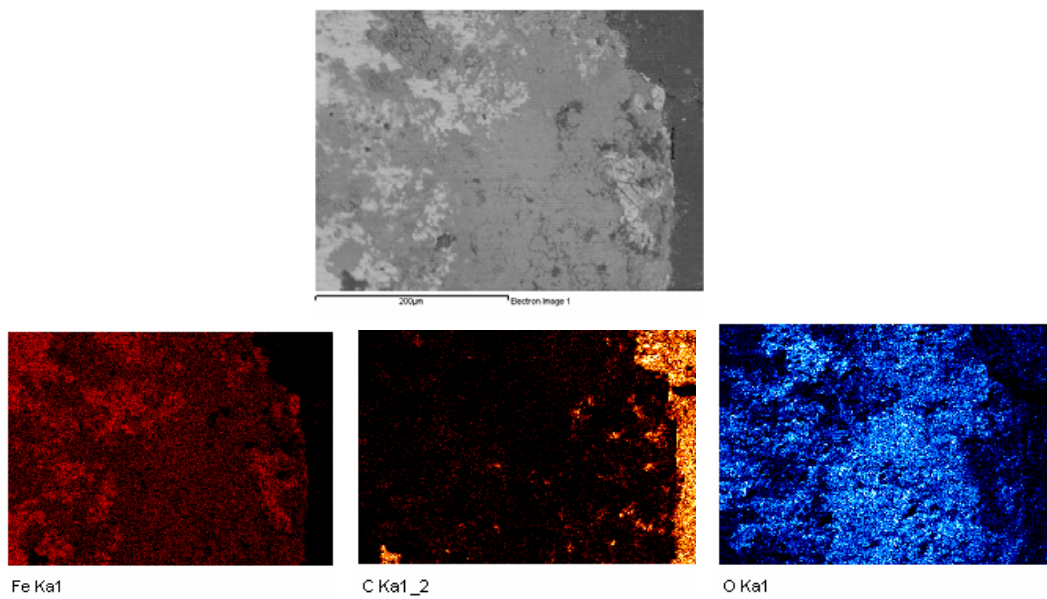
Como un complemento del estudio desarrollado, se efectuó un análisis SEM para el electrodo de trabajo expuesto a 27 °C, 0.1 m/s y 400 psi, a fin de conocer la posible composición de los productos de corrosión. En la fotografía 11, se muestra la SEM realizada en la Universidad Nacional sede Medellín, para la condición descrita anteriormente, en la que la zona 1 corresponde al sustrato y la zona 2 a la película formada. También se observa una capa delgada, porosa, no uniforme y de poca adherencia que empieza a atravesar la superficie metálica.

En la fotografía 12, se presenta el mapa EDS de la capa de óxido formada, donde se indican los elementos que la constituyen y que corresponden a Fe, C, O. Las zonas coloreadas indican las regiones donde se encuentra el elemento y la intensidad del color indica la proporción del elemento en la región.

Fotografía 10. Micrografía Imágenes SEM de la sección transversal de la probeta de acero AISI 1020 expuesto en NaCl al 3% en peso y CO₂ a 27 °C, 400 psi y 0.1 m/s.



Fotografía 11. Mapa EDS que indica la composición elemental de la capa de óxido.



7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados descritos en el capítulo seis, se expone el siguiente análisis de resultados en el que se comparan las diferentes velocidades de corrosión obtenidas y sus posibles causas, así como la influencia de las variables estudiadas en el rango de temperatura de 27 a 58 °C.

Adicionalmente se comparan los diferentes métodos utilizados para hallar la velocidad de corrosión señalando cual presenta mayor ventaja a las condiciones experimentales.

7.1 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.

7.1.1 Efecto de la temperatura. En los resultados obtenidos se encontró que para un determinado potencial, al aumentar la temperatura disminuye la resistencia a la polarización aumentando la densidad de corriente de corrosión y por tanto la velocidad de deterioro del acero, tal como se indica en la tabla 8.

Lo anterior puede deberse a que con un incremento de temperatura es más probable que ocurran las reacciones catódicas que controlan el proceso de corrosión en estos sistemas, ya que el pH decrece permitiendo una mayor disponibilidad de iones hidrógeno que participan en la reacción de reducción del ión HCO_3^- ; por lo que se considera que el comportamiento del sistema estudiado es muy similar a lo expuesto en la literatura ^[4, 10].

En cuanto a la tendencia al comportamiento inductivo a las condiciones indicadas en las gráficas 1 y 2, se considera que al aumentar la temperatura y presión se

podrían estar formando delgadas capas no protectoras sobre el electrodo de trabajo, que de algún modo tienden a disminuir la velocidad de corrosión. Por otra parte, al aumentar la velocidad del fluido, el campo magnético generado por el rotor podría inducir corrientes que causan interferencia en el registro de datos, ya que éste no se puede aislar totalmente. Cabe anotar que esta parte inductiva no interfiere en la simulación de la resistencia a la polarización sobre el domo en el diagrama de Nyquist.

7.1.2 Efecto de la presión parcial de CO₂. De acuerdo a los resultados obtenidos, un aumento en la presión parcial de CO₂ produce un incremento en la velocidad de corrosión, posiblemente por el aumento de la solubilidad del CO₂ que reduce el pH del sistema, facilitando la reducción del ión HCO₃⁻ y por tanto del proceso corrosivo. Sin embargo, para el caso en que se aumenta tanto la presión como la temperatura, se tiende a disminuir la velocidad de corrosión ya que disminuye la solubilidad del CO₂ con el aumento de esta última.

Por otra parte, el comportamiento inductivo que se presenta al aumentar la presión puede atribuirse al incremento en la actividad del ión carbónico favoreciendo la formación de capas protectoras. Comparando estos resultados con lo indicado en la literatura se tiene que el comportamiento que registró el sistema en estudio para estos ensayos, está acorde con algunos trabajos realizados anteriormente ^[2, 8].

7.1.3 Efecto de la velocidad del fluido. Con base a los resultados, al aumentar la velocidad del fluido se obtiene una disminución de la Rp y por lo tanto, un aumento en la velocidad de corrosión. Esto podría ocurrir porque a medida que aumenta la velocidad del fluido se favorece la remoción de los productos de corrosión formados, así como el transporte de especies corrosivas hacia la superficie del metal ^[12, 22].

La tendencia a un comportamiento inductivo se puede interpretar como interferencias de corriente originadas por el campo magnético inducido por el rotor al aumentar la velocidad del fluido, afectando el registro de datos durante las mediciones electroquímicas, en especial, a bajas frecuencias.

7.2 ANÁLISIS DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

Comparando las velocidades de corrosión determinadas a partir de las dos técnicas electroquímicas, éstas difieren a medida que aumentan los valores en las variables de operación. Esto puede atribuirse a diferentes factores como son los principios físicos que las fundamentan, el manejo del equipo de experimentación y variables de operación, así como del sistema en estudio; por lo que la exactitud en la medición puede diferir. Además, debe tenerse en cuenta que la resistencia a la polarización utiliza corriente directa, mientras que la espectroscopia de impedancia corriente alterna, por lo que la perturbación del sistema es diferente y por tanto su respuesta.

En cuanto a la predicción de velocidades con el software CIC, teniendo en cuenta el efecto de la formación de películas, se encontró que los valores aumentan al disminuir la temperatura a una misma presión parcial de CO₂ y velocidad de fluido, lo cual puede interpretarse como la presencia de una capa menos protectora. Cuando no se consideró formación de capas, las velocidades de corrosión aumentaron varios órdenes de magnitud ya que no había barrera que impidiera el proceso corrosivo, por lo que para este caso crítico las velocidades de corrosión resultaron mucho más altas que las encontradas por los otros métodos.

Comparando las velocidades de corrosión obtenidas por los diferentes métodos se presentan diferencias en los valores encontrados. Para el caso del método gravimétrico, al estar el electrodo expuesto a un mayor tiempo al ambiente

corrosivo, se logró formar una película de mayor espesor y adherencia, por tanto más protectora; por lo que la velocidad de corrosión medida por este método a la condición de 27°C, 400 psi y 0.1 m/s es más baja que la encontrada por los otros métodos, pero ésta es más cercana a la obtenida por medio del método de corriente directa para las mismas condiciones de operación.

Los valores de velocidad obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización, son los más acordes a la literatura y muestran el efecto de todas las variables operacionales, así como influencia en el valor de estas. Además son cercanos a los valores obtenidos por el software CIC para el caso en el que se considera la formación de capas. Para el caso en el cual no se considera la formación de capas, los valores están más cercanos a los calculados por la técnica de corriente alterna (EIS).

7.3 ANÁLISIS DEL SEM.

De acuerdo a los resultados obtenidos con el SEM y EDS la película formada a la condición de 27 °C, 400 psi y 0.1 m/s corresponde a siderita (FeCO_3)^[8]. Se considera que esta película es de origen primario debido a su fácil remoción al finalizar la prueba; lo cual puede relacionarse con la tendencia al comportamiento inductivo mostrado en los espectros de impedancia de Nyquist al aumentar la presión, ya que el aumento en la presión afecta la solubilidad del CO_2 y puede propiciar la precipitación y adsorción de los productos de corrosión sobre la superficie metálica, tal como se indica en algunas investigaciones^[23].

8. CONCLUSIONES

En este trabajo de grado se utilizaron diferentes métodos para conocer la influencia de la temperatura, presión parcial de CO_2 y velocidad de fluido en la velocidad de corrosión por CO_2 del acero AISI 1020 expuesto a una solución de Cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso y CO_2 , en el rango de temperaturas de 27 a 58 °C.

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

1. Para el rango de temperatura experimentado, la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 aumenta con el incremento de ésta, ya que facilita las reacciones catódicas que tienen lugar; siendo el efecto más marcado al aumentar la velocidad del fluido.
2. La presión parcial de CO_2 y la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 son directamente proporcionales, porque la presión afecta la solubilidad del CO_2 disminuyendo el pH del sistema propiciando la corrosión.
3. Para el rango de velocidades del fluido estudiado, su incremento aumenta la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, ya que favorece la remoción de los productos de corrosión dejando siempre expuesta la superficie metálica, al ambiente corrosivo.
4. De los métodos utilizados para determinar la velocidad de corrosión en este sistema, la técnica más apropiada es la EIS porque ofrece información más

completa acerca del comportamiento del mismo, haciendo más visible la influencia de los parámetros de operación.

5. Las diferencias en las velocidades de corrosión se atribuyen a la sensibilidad de cada técnica, a las variaciones de corriente desarrolladas en el proceso de corrosión, resultando más sensible la técnica EIS ya que se obtuvieron valores de R_p que permitieron hallar velocidades de corrosión más acordes a la literatura.
6. El software utilizado permite la predicción de velocidades de corrosión que pueden ser utilizadas cuando se quiere conocer el caso más crítico del proceso corrosivo a una condición específica, por lo que se considera una herramienta útil para comparar los datos obtenidos experimentalmente y verificar que se encuentren dentro de un rango tolerable.
7. El uso de autoclave de cilindro rotatorio permite estudiar sistemas dinámicos en cortos tiempos, por lo que resultó importante realizar y ajustar un procedimiento que oriente la ejecución de pruebas. Además, este estudio es único en el país y abre nuevos frentes en la experimentación de la corrosión en este tipo de sistemas.

RECOMENDACIONES

Se considera que en este trabajo de grado se aprovechó aún más el potencial del autoclave dinámico, ya que se conoció más a fondo su manejo y se le realizaron ajustes que permitirán en futuras investigaciones estudiar el fenómeno corrosivo obteniendo datos más confiables. Sin embargo, aún falta mejorar detalles para que permita un mayor rango de operación de los parámetros de experimentación.

A continuación se presentan las siguientes recomendaciones para el autoclave dinámico:

1. Colocar un intercambiador de calor más eficiente que mantenga una temperatura que no afecte al operario del equipo al contacto con la tapa del autoclave, ya que su manipulación se dificulta y genera el riesgo de quemaduras.

En cuanto al estudio realizado se tienen las siguientes recomendaciones:

1. Realizar investigaciones donde se contemple el efecto del pH de la solución en la velocidad de corrosión, ya que se encontró que a las diferentes condiciones de operación su valor cambia, por lo que se recomienda estudiar la influencia del mismo en el proceso.
2. Realizar otros estudios teniendo en cuenta las mismas variables que se consideraron en este trabajo de grado, pero en un rango más amplio de valores para conocer y comparar su efecto en el proceso de corrosión por CO₂. Así mismo, analizar el comportamiento de las otras variables que también influyen en la corrosión por CO₂.

3. En cuanto al empleo de técnicas electroquímicas se recomienda efectuar mediciones de velocidad con EIS a una determinada condición, pero a diferentes frecuencias a fin de obtener información acerca del comportamiento del sistema y estudiar la posible formación de películas.
4. Aplicar la técnica de ruido electroquímico para conocer la forma de corrosión predominante a una condición determinada, en estos sistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MUNGER, C. G. Corrosion Prevention by Protective Coating. NACE, 1999. 586 p.
2. DE WAARD, C. LOTZ, U. and MILLIAMS, D.E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines. Corrosion-NACE. Vol. 47, N° 12. 1991, p 976-985.
3. OGUNDELE, G.I y WHITE, W.E. En: Corrosion NACE. Vol. 42, 2. 1988, p 800.
4. SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions: part I. Kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution CO₂ Corrosion in oil and gas production. Houston: NACE, 1984. p 54, 163.
5. NESIC, S. THEVENOR, N. CROLET, J.L. AQUITAINE, E. DRAZIC, D.M. Corrosion NACE: Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂-Basic Revisited. Paper 03. 1996.
6. DALAYAN E, MORAES F.D, Shadley, Shirazi S.A y Rybicki E.F. Corrosion NACE: CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. Paper 51. 1998.
7. FORERO, Adriana. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO₂/H₂S-hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas.

- Bucaramanga, 2004. Tesis de Maestría (Ingeniera Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.
8. ANDERKO, A. Corrosion NACE: Simulation of FeCO_3/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models. Paper No 102. 2000.
 9. KERMANI, B. Corrosion NACE: Carbon dioxide corrosion in oil and gas production. Vol 51, Houston. 2003.
 10. BURKE, P.A. Recent Progress in the Understanding of CO_2 Corrosion. Advanced in CO_2 Corrosion Vol. 1: Proceedings of the CORROSION / 83 Symposiums on CO_2 Corrosion in the Oil and Gas Industry. NACE, p 3 - 10.
 11. ARCHILA, E. y GARCÍA, M. Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas en los sistemas hidrodinámicos: salmuera- $\text{CO}_2\text{-N}_2$ y salmuera- $\text{H}_2\text{S-N}_2$. Bucaramanga, 2003. Trabajo de Grado (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.
 12. HEITZ, E. Corrosion NACE: Chemo-mechanical effects of flow on corrosion. Paper 47. 1991, 135p.
 13. IKEDA, A. UEDA, M. MUKAI, S. Corrosion NACE. Influence of environmental factors on corrosion in CO_2 , Advances in CO_2 Vol. 2. 1985, p. 1-22.
 14. BERGER, F. y HAU, K. International journal heat mass transference. Vol 20, 1997.
 15. EISENBERG, M. Journal electrochemical society. Vol 6, 1954. p. 306.

16. NESIC, S. y LUNDE, L. Corrosion NACE: Corrosion carbon dioxide of carbon steel in two-phase flow. Vol. 59, 1994.
17. KERMANI M.B, MORSHED A. Corrosion NACE. Carbon Dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium. Paper No 8. Vol 59, 2003.
18. Heuer. J y Stubbins. J. Corrosion Science: An XPS characterization of FeCO_3 films from CO_2 corrosion. Vol 41, 1999.
19. MISHRA, B. AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, 1997. Pág. 852-859.
20. VILLARREAL J.O, Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente, caso CO_2 , agua, aceite, sobre acero al carbono 1020. Bucaramanga: 2003. Tesis Doctoral (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.
21. KELLY, Robert y SCULLY, John. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Marcel Dekker, 2003.
22. HARA, T., ASahi, H., SUEHIRO, Y. y KANETA, H. Corrosion NACE. Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behaviour in Oil and Gas Environments. 2000.
23. WU, S., CUI, Z., ZHAO, G., YAN, M. y YANG, X. Corrosion science. EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. 2004.

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-90 (Reapp 1999). Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosion test specimens.

-----. ASTM G59-78 (Reapp 1984). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

-----. ASTM G3-89. Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

-----. ASTM G31-72 (Reapp. 1999). Standard practice for Laboratory Immersion corrosion testing of metals.

-----. ASTM G102-89 (Reapp 1999). Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.

BASTIDAS, J. M. Técnicas Electroquímicas de Corriente Alterna. Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección (1984); Madrid. p. 29-35.

CROLET, J. y BONIS, M. Corrosion NACE. How to Pressurize Autoclaves for Corrosion Testing Under Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Pressure. Vol. 56 N 2, 2000.

ECHEVERRÍA, F. Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua. Bucaramanga, 1995. Tesis de Maestría (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.

EFIRD, K.D. WRIGHT, E.J. BOROS, J.A. HAILEY, T.G. Corrosion NACE. Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder laboratory test. Paper 81, 1993.

GARCÍA, J., JOIA, C. y MATTOS, O. Corrosion science. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. 2000,

HARA, T., ASAH, H., SUEHIRO, Y. y KANETA, H. Corrosion NACE. Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behaviour in Oil and Gas Environments. Agosto, 2000.

HAUSLER, H. Corrosion NACE. Methodology for Charging Autoclaves at High Pressures and Temperatures with Acid Gases. Agosto, 1998.

MASAMURA, Katsumi, HASHIZUME, Shuji y NUNOMURA, Keiji. Corrosion NACE. Corrosion of carbon and alloy steels in aqueous CO₂ environment. 2000.

NESIC, S., SOLVI, G.T. y ENERHAUG J. Corrosion NACE. Comparison of rotating cylinder and pipe flow tests for flow- sensitive carbon Dioxide corrosion. Vol. 51, No 10, 1995, p 777-787

NORDSVEEN M, NESIC S, STANGELAND A. Corrosion NACE. A Mechanistic model for carbon Dioxide Corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films- part 1: Theory and verification. Paper No 5, Vol 59, 2003.

PALACIOS C.A Y SHADLEY J.R. Corrosion NACE. Characteristics of corrosion scales on steels in a CO₂ – saturated NaCl brine. 1.991, p: 122-126.

PEDRAZA, S. R. Estudio de la corrosión de un acero AISI-SAE 1020 bajo condiciones de flujo multifásico Salmuera-CO₂-H₂S, Salmuera-Aceite Mineral-CO₂-H₂S hidrodinámicamente controlado: Bucaramanga, 2004. Tesis de Maestría (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.

PEREZ, J. y NÚNCIRA S. Efecto de la microestructura sobre la corrosión de aceros en soluciones acuosas conteniendo CO₂. Bucaramanga, 2000. Trabajo de Grado (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.

SONTVENDT, T. Corrosion NACE. Effects of flow on CO₂ corrosion rates in real and synthetic formation waters. Advances in corrosion CO₂, Vol 1, Proc. CORROSION 83/, Symp. on CO₂ Corrosion in the oil and gas Industry, 1984.

VIDEM, K. The effects of some environmental variables on the aqueous CO₂ corrosion of carbon steels. A working party on Predicting CO₂ corrosion in the oil and gas Industry. European Federation of Corrosion. Publication 13. Institute of materials. p 34. 1994.

ANEXO A

PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS EN AUTOCLAVE DINÁMICO CON CO₂.

Existen varios métodos para realizar pruebas electroquímicas en autoclave. En esta guía se describen los pasos para realizar ensayos electroquímicos para estudiar problemas de corrosión por CO₂ en el equipo autoclave dinámico del GIC.

El autoclave dinámico está conformado por tres partes principales:

1. Controlador Parr 4843 de temperatura y presión, el cual se muestra en la fotografía 13. Éste puede operarse en un rango de temperatura de 0 a 750 °C y presiones entre 0 y 3000 psi.

Fotografía 12. Controlador de temperatura y presión.



El módulo de pantalla digital de presión tiene una resolución de 1 psi y exactitud de 10 psi.

En la parte posterior de este equipo hay una lámpara indicadora de límite alto que se enciende por temperatura o presión excesiva. Este botón debe resetearse cada vez que se enciende el equipo o cuando durante un ensayo la luz esté prendida.

2. Controlador de velocidad compuesto por un motor eléctrico de velocidad ajustable que permite velocidades de agitación de la solución entre 0 y 2000 rpm.

Antes de encender el motor debe estar en la mínima velocidad para evitar picos de corriente. El equipo se muestra en la figura 14.

Fotografía 13. Controlador de velocidad.



3. Autoclave. Está conformado por el recipiente y el cabezote, los cuales son de acero inoxidable. En la fotografía 15 se muestran las partes del cabezote.

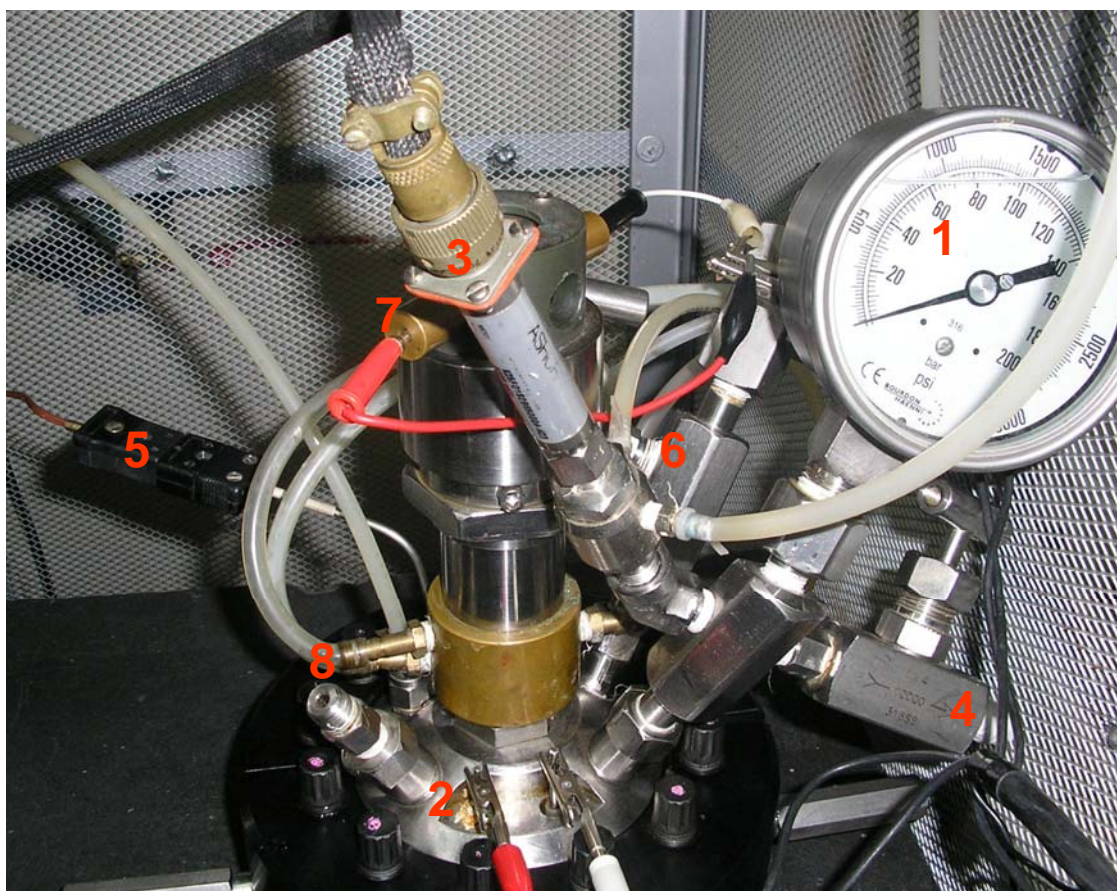
El autoclave tiene una capacidad de 1.8 litros. El líquido de prueba nunca debe exceder las 2/3 partes de su capacidad.

El cabezote tiene diferentes válvulas que se describen a continuación:

- Válvula de entrada de gas: se identifica porque está conectada a un tubo profundo que se extiende hasta el fondo del recipiente. De este modo el gas entrante se introduce por la parte inferior del líquido.
- Válvula de muestreo de líquido: está adherida al mismo aditamento que la válvula de entrada y conectada al mismo tubo profundo.
- Válvula de alivio de gas: Esta válvula se utiliza para reducir la presión dentro del recipiente en caso de que quede sobrecargada. También se usa en las etapas de desaireo y despresurización al inicio y final de una prueba.

Otro elemento importante que se coloca en el cabezote es la termocupla, la cual se inserta en el termopozo del autoclave y se conecta al toma de termocupla ubicado en la parte posterior del controlador Parr 4843. Para aumentar o disminuir la temperatura se utiliza el controlador de temperatura ubicado en el panel frontal de éste.

Fotografía 14. Cabezote del autoclave dinámico.



Las partes que conforman el cabezote son:

1. Manómetro.
2. Terminales para medidas electroquímicas del electrodo de referencia y contraelectrodo.
3. Transductor de presión.
4. Válvula de salida de gas.
5. Termocupla.
6. Válvula de entrada de gas.
7. Terminales para medidas electroquímicas del electrodo de trabajo.
8. Salidas de agua de enfriamiento.

Pasos previos a la realización de ensayos con CO₂.

1. Antes de realizar cualquier ensayo se debe inspeccionar visualmente los materiales y equipos para verificar que estén completos, en buen estado y debidamente calibrados.
2. El autoclave dinámico se debe proteger de corrientes parásitas en una jaula de Faraday.
3. Conocer las normas de seguridad y riesgos de trabajar con equipos a alta presión y temperatura.

Montaje de la prueba.

4. Antes de realizar el ensayo se debe limpiar el equipo para evitar la contaminación de la solución, luego se seca el área de sellamiento del cabezote del autoclave.
5. Verificar que el aislamiento de las partes internas del autoclave estén en buen estado; además de la continuidad de todos los elementos del cabezote.
6. Limpiar cuidadosamente con papel esmeril N° 600, lanilla y alcohol el electrodo de referencia y contraelectrodo. Posteriormente verificar su hermeticidad y continuidad con un multímetro.
7. Preparar la probeta de acuerdo a la norma **ASTM G 1-90** y mantenerla en desecador hasta el momento de comenzar la prueba y cuando se coloque en el portaelectrodo, verificar su continuidad y correcta postura. No tocar con los dedos ni contaminarla con otros elementos.
8. Verificar que el orificio de drenaje del recipiente, ubicado en la parte inferior del mismo, esté bien cerrado.
9. Adicionar la solución de prueba, la cual se debe preparar justo antes de iniciar el ensayo. La cantidad de solución que se agrega al autoclave depende de su capacidad y del tamaño de la probeta, de acuerdo a los requerimiento de la norma **ASTM G 31-72**.

10. Colocar el cabezote y sellar el recipiente aplicando torques a los tornillos uniformemente, primero uno de 20 lb-pie y luego otro de 40 lb-pie. El procedimiento de sellado se describe en el **Protocolo de sellado del autoclave dinámico**, el cual está en el laboratorio de alta temperatura y presión.
11. Realizar una prueba de operación inicial sólo con agua, cargando el autoclave hasta la mitad de su capacidad y variando la temperatura hasta 150 °C, de este modo se inspeccionan posibles fugas y el comportamiento del controlador de temperatura.
12. Para cargar el autoclave, se enciende la cámara extractora de gases, la cual está conectada por una manguera a éste y se abren las válvulas de entrada y salida de gas del autoclave, con el fin de desairear el recipiente. Se burbujea Nitrógeno durante dos horas girando primero la válvula del cilindro de N₂ un cuarto de vuelta y seguidamente se gira otro cuarto de vuelta y se mantiene en este estado por el tiempo indicado. Para un mejor control del burbujeo se puede utilizar un flujómetro.
13. Al finalizar el burbujeo se enciende el controlador Parr 4843 y se cierran las válvulas de salida de gas del cilindro y las válvulas de entrada y salida de gas del recipiente, verificando que no hayan fugas de gas o líquido. Retirar el cilindro de N₂ de la zona de trabajo.
14. Conectar e inspeccionar que todas las conexiones de enfriamiento o entrada de agua para evitar el calentamiento, estén debidamente ajustadas.
15. Conectar al cabezote el transductor de presión y la termocupla del controlador Parr 4843 y ajustar el valor de temperatura deseado para el ensayo. Para temperaturas menores a 150 °C se oprime el botón I del controlador y se enciende el solenoide; en caso de trabajar con temperaturas mayores a 150 °C se oprime el botón II y no es necesario encender el solenoide.
16. Se enciende el controlador de velocidad y se ajusta al valor de rotación deseado para el ensayo.

17. Una vez se alcanza la temperatura de prueba, se conecta el cilindro de CO₂ y se abren las válvulas de entrada de gas del autoclave y de salida de gas del cilindro, girando esta última un cuarto de vuelta al inicio e ir graduándola hasta llegar a media vuelta mientras se logra la presión de prueba registrada en el manómetro y en el controlador de presión.
18. Cerrar la válvula de salida de gas del cilindro de CO₂ y de entrada de gas del autoclave y espere que el sistema se estabilice durante 1 hora. Minutos antes de finalizar este período se conecta la sonda del equipo Gamry (el cual debe estar conectado por lo menos media hora antes de correr la prueba) a los terminales del electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y contraelectrodo (CE) del autoclave, de la siguiente manera: cable verde al ET, cable blanco al ER, cable rojo al CE; tal como se indica en el ***protocolo de manejo del gamrry***, el cual se encuentra junto a este equipo.
19. Correr la prueba una vez se estabilice el potencial verificando que la jaula Faradaica esté cerrada. Una vez terminado el ensayo, se retiran las conexiones y se enciende la cámara extractora de gases. Seguidamente se abre ***muy lentamente la válvula de salida de gas*** para despresurizar el autoclave.
20. Luego se retira el cabezote siguiendo los pasos del ***protocolo de sellado del autoclave***.
21. Evacuar el recipiente abriendo la válvula de drenaje y luego limpiar el autoclave con agua destilada y el exterior con un paño limpio.

Nota: Evite humedecer las conexiones eléctricas y partes sensibles del equipo.

ANEXO B

Tabla 10. Datos utilizados para predecir la velocidad de corrosión por CO₂ con el software CIC.

TEMPERATURA (°C)**	VELOCIDAD DE FLUIDO (m/s)**	PRESIÓN (psi)	pH*	[H ₂ CO ₃]* (Mol/L)	[H]*	[H ₂ CO ₃ -]*	[OH]*	[CO ₃ --]*
27	0.1	400	5,38	2,34545E-06	4,16869E-06	8,61900E-05	2,39883E-09	9,40750E-10
27	0.55	400	5,31	2,34545E-06	4,96154E-06	7,43150E-05	2,06830E-09	7,17230E-10
27	0.1	550	5,38	2,34545E-06	4,16869E-06	8,61900E-05	2,39883E-09	9,40750E-10
27	0.55	550	5,31	2,34545E-06	4,96154E-06	7,43150E-05	2,06830E-09	7,17230E-10
42	0.1	400	5,71	2,08012E-06	1,94980E-06	1,77800E-04	5,12860E-09	1,88900E-09
42	0.55	400	5,64	2,08012E-06	1,94980E-06	1,77800E-04	5,11840E-09	1,88900E-09
42	0.1	550	5,71	2,08012E-06	1,94980E-06	1,77800E-04	5,12860E-09	1,88900E-09
42	0.55	550	5,64	2,08012E-06	1,94980E-06	1,76800E-04	5,11840E-09	1,88900E-09
58	0.1	400	5,36	1,98400E-06	4,36516E-06	7,27200E-05	2,29087E-09	1,33300E-10

* Algunos datos tomados de: FORERO, Adriana. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO₂/H₂S-hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas. Bucaramanga, 2004. Tesis de maestría (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander.

** Estos datos de temperatura y velocidad de fluido deben convertirse a grados Fahrenheit y pies por segundo respectivamente, para poder utilizar el software.

