

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADO  
DEL ACERO API 5L X42, EXPUESTO A UN AMBIENTE CON CLORUROS Y  
CO<sub>2</sub> MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

**NELSON RODRÍGUEZ VANEGAS  
CÉSAR RENÉ ANTELÍZ**

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

**2010**

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADO  
DEL ACERO API 5L X42, EXPUESTO A UN AMBIENTE CON CLORUROS Y  
CO<sub>2</sub> MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

**NELSON RODRÍGUEZ VANEGAS  
CÉSAR RENÉ ANTELÍZ**

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de Ingeniero  
metalúrgico**

**Director**

**Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Codirector**

**Dr.-Ing. HELMUTH SARMIENTO KLAPPER**

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

**2010**

## DEDICATORIA

*A nuestro señor por darme la voluntad y capacidad de culminar una de las metas más importantes en mi vida, a mis padres **Leonor Vanegas, Víctor Manuel Rodríguez**, por su trabajos y esfuerzos en otorgarme las condiciones para lograrlo, a mi hermana y sobrino, a mis familiares **Ofelia Vanegas, Eduardo Hernández, Edgar Hernández** por su colaboración y apoyo, a mi novia y futura esposa **Leidy Mabel Mosquera**, por brindarme el apoyo y compañía incondicional en todo el trayecto de este logro, y por último a mis amigos, Cesar Antelíz (Tejo), Oscar mutis, Wolfgang Prada, Javier Angarita, Jorge Moreno y Didier abril.*

***Nelson Rodríguez Vanegas.***

## DEDICATORIA

*A Dios todo poderoso el cual me iluminó y guió en los momentos más difíciles, sin él nada de esto hubiera sido posible.*

*Madre esto es para tí eres mi orgullo y con tu apoyo y esfuerzo lograste motivarme a continuar este duro camino, a mi abuela, me aconsejaste que la herencia más importante sea el estudio, Tía por tus enseñanzas de glamur y etiqueta nunca pensé que fueran tan importantes.*

*Para mis hermanas que en unos años sean ustedes las que estén escribiendo esto.*

*Fabiola Coronado eres lo más cercano a una esposa y eres tu quien me levanto en el momento más difícil de mi vida*

*Nelson, por involúcrame en este camino y confiarme en tan dura labor, Manuel Ibáñez hermano esto es para nuestras familias.*

*Finalmente a todos y cada una de aquellas personas que de alguna u otra manera hicieron posible la realización de este proyecto*

*César René Antelíz*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al doctor Darío Yesid Peña Ballesteros, al Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper, al profesor Custodio Vásquez Quintero, al grupo de investigaciones en corrosión (GIC), y al semillero de investigación en crudos pesados convenio 006 UIS-ICP de 2006, grandes formadores de investigadores, porque con su apoyo fue posible la culminación en feliz término de este trabajo de investigación.

Al amigo e Ingeniero y futuro Magister Oscar Rey Castellanos por su apoyo y guía incondicional y sobre todo motivación en este logro.

Al Magister Carlos Mejía por su asesoría y construcción académica en esta labor.

A las futuras Magister, Laura Quiroz y Luisa Ardila por su incondicional ayuda y conocimiento aportado en el desarrollo de este proyecto.

Al ingeniero Orlando Buitrago, por su apoyo sistemático.

Al amigo Carlos Eusebio Laguado.

A los futuros Ingenieros Metalúrgicos y compañeros; a sebas (Sebastián Flórez) y Forest, pechi (Sergio Gualdrón), el chavo (Oscar Piña), Ludwing (Diego Vesga), el tigre (Germán Vergara), Mija (Cesar Sarmiento), Honorio (Javier Atuesta), Liliana Ortiz, Mario Domínguez, lucho (Luis Torres), Hairest (Alexander Arguello) y demás compañeros que nos ayudaron en esta meta.

Al los técnicos de planta de aceros, Mario, Javier, Ambrosio y domingo, por sus colaboraciones, y amistad.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS GENERALES	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. MARCO TEÓRICO.	5
3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> :	5
3.2 MECANISMOS DE CORROSION POR CO <sub>2</sub>	7
3.2.1 Mecanismo anódico.	7
3.2.2 Mecanismo catódico.	7
3.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION POR CO <sub>2</sub>	8
3.3.1 El efecto de la presion parcial de CO <sub>2</sub> .	9
3.3.2 Efecto de la temperatura.	9
3.3.3 Efecto de la humedad.	9
3.3.4 Velocidad del fluido.	9
3.3.5 Efecto del Ph.	10
3.3.6 Ccondición superficial del material.	10
3.4 INFLUENCIA DEL ION [Cl <sup>-</sup> ]:	11
3.4.1 Corrosión por picado.	12
3.5 MECANISMO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA	12
3.5.1 Mecanismo de penetración.	13
3.5.2 Mecanismo de adsorción.	13
3.5.3 Mecanismo de ruptura.	13
3.6 RUIDO ELECTROQUÍMICO	17
3.6.1 Métodos de análisis para ruido electroquímico.	22
3.7 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	23
4. METODOLOGÍA	25

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	25
4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS	25
4.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS	25
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE ACERO API 5L X42	26
4.5 MEDIDAS DE DUREZA	27
Tabla 4. Ensayo de dureza para el acero API 5L X42	27
4.6 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	28
5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	30
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
7. DESARROLLO DE PRUEBAS DE CALIBRACIÓN DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO ACM, PARA LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	34
8. DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	38
9. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
9.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.	39
9.2 ANALISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	64
9.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS (X) SOBRE LA PROBETA DESPUÉS DE LOS ENSAYOS.	67
9.4 SUPERFICIE ANALIZADA CON EL MICROSCOPIO 3D COFOCAL HYROX KH 7700.	67
10. CONCLUSIONES	69
11. RECOMENDACIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXOS	76

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1 tomado de: Carlos Rodelo Agámez, Martha Sánchez Cantillo, evaluación de la corrosión por CO <sub>2</sub> - salmuera de un acero AISI-SAE 1020, en autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas.	8
Figura 2. Esquema de los mecanismos clásicos de destrucción de la capa pasiva.	14
Figura 3; Diagrama de Pourbaix Fe	15
Figura 3.a; Diagrama de Pourbaix C	15
Figura 4. Representación esquemática de corrosión por picadura	16
Figura 5; tomado de: Electrochemical impedance and Noise; Robert Cottis <sup>20</sup>	20
Figura 6; tomado de: Electrochemical impedance and Noise; Robert Cottis	21
Figura 7; Fuente: los autores	25
Figura 8. Microestructura del acero API 5L X42	27
<i>Figura 9</i> celda electroquímica	28
Figura 10. Jaula de Faraday	28
<i>Figura 11</i> Potenciostato galvanostato	28
<i>Figura 12</i> cilindro de O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	28
<i>Figura 13</i> montaje completo para la realización	29
Figura 14. Superficies de probetas de trabajo	33
Figura 15. Probetas de aluminio de 99.9% de pureza.	34
Figura 16: Solución buffer sin jaula de Faraday	35
Figura 17: Solución buffer con jaula de Faraday	35
Figura 18: Buffer-NaCl sin jaula de Faraday	36
Figura 19: Buffer -NaCl con jaula de Faraday	36
Figura 20: Buffer-NaCl más NaNO <sub>3</sub> sin jaula de Faraday	37
Figura 21: Buffer-NaCl más NaNO <sub>3</sub> con jaula de Faraday	37
Figura 22: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	39

Figura 23: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	40
Figura 24. Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	40
Figura 25: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 14psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	41
Figura 26: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 14psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	42
Figura 27: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	42
Figura 28: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	43
Figura 29: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	43
Figura 30: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	44
Figura 31: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	44
Figura 32: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	45
Figura 33: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	45
Figura 34: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	46
Figura 34(a): Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	47
Figura 35: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos.	47
Figura 36: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	48
Figura 37: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	48

Figuras 43: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	51
Figura 44: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 00.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	52
Figura 45: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 10000 ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	52
Figuras 46: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	53
Figura 47: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000 ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	53
Figura 48: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	53
Figura 49: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	54
Figura 50: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	55
Figuras 51: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	55
Figura 52: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	56
Figura 53: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	57
Figura 55: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 18000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	58
Figura 56: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 18000ppm Cl <sup>-</sup> y 10psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	58
Figura 57: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	59
Figuras 58: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos	59
Figura 59: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	60

Figura 60: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	61
Figura 61: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	61
Figura 62: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante cuatro minutos.	62
Figura 65: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos.	62
<i>Figura 63</i> : serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	63
Figuras 67: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl <sup>-</sup> y 18psi CO <sub>2</sub> , durante diez minutos	63
9.2 ANALISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	64
Figura 64: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta Resistencia a la Polarización	65
Figura 65: Gráfica de efectos principales para la variable de respuesta Resistencia a la Polarización	65
Tabla 9: Análisis de varianza para la variable de respuesta (Resistencia a la Polarización)	65
9.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS (X) SOBRE LA PROBETA DESPUÉS DE LOS ENSAYOS.	67
Figura 66: Difracción de rayos x evaluado para la primera etapa del protocolo a la mínima presión de CO <sub>2</sub> (10psi)	67
9.4 SUPERFICIE ANALIZADA CON EL MICROSCOPIO 3D COFOCAL HYROX KH 7700.	67
Figura 67: Superficie no picada, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700	67
Figura 68: Superficie con inicio de picado, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700	67
Figura 69: Superficie con propagación de picado, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700	68

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Efecto del pH en la etapa controlante de la corrosión.	10
Tabla 2; Parámetros para ruido electroquímico	18
Tabla 3; Fuente: de espectrometría de fluorescencia de rayos X.	26
Tabla 5 Variables utilizadas en el estudio de la corrosión por picado en el acero API 5L X42.	30
Tabla 6; modelo estadístico para la elaboración de las pruebas	31
Tabla 7 Diseño se experimentos	31
Tabla 8: Aleatoriedad de pruebas a realizar	32
Tabla 9: Análisis de varianza para la variable de respuesta (Resistencia a la Polarización)	65

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO 1. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 76

ANEXO 2. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 76

ANEXO 3. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 77

ANEXO 4. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO

ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL  
RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO  
A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN  
ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A  
UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25  
± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 77

ANEXO 5. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y  
RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO  
ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL  
RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO  
A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN  
ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A  
UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25  
± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 78

ANEXO 6. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS  
POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO  
APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN  
ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A  
UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25  
± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 78

ANEXO 7. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y  
RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO  
ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL  
RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO  
A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN  
ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A  
UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25  
± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 79

ANEXO 8. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE ( $25 \pm 1$ ) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$  79

ANEXO 9. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE ( $25 \pm 1$ ) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 80

ANEXO 10. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE ( $25 \pm 1$ ) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$  80

ANEXO 11. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE ( $25 \pm 1$ ) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 81

ANEXO 12. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$  81

ANEXO 13. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$  82

ANEXO 14. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 82

ANEXO 15. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y 83

ANEXO 16. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO

ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 83

ANEXO 17. VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS 84

ANEXO 18. VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub> 84

ANEXO 19. TIPOS DE CORROSIÓN EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE KURTOSIS Y SESGO<sup>24</sup> 85

ANEXO 20. TIPOS DE CORROSIÓN EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN<sup>25</sup> 85

ANEXO 21. SERIES DE CORRIENTE VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA INICIAL DURANTE DIEZ MINUTOS 85

ANEXO 22. SERIES DE CORRIENTE VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS	86
ANEXO 23. SERIES DE POTENCIAL VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS	86
ANEXO 24. SERIES DE POTENCIAL VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS	87
ANEXO 25. RESIDUOS NORMALIZADOS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA RP	87
ANEXO 26. PREDICHOS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA RP	88
ANEXO 27. RESIDUOS VS ORDEN PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA Rp	88
ANEXO 28. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA SIN INICIOS DE PICADO	88
ANEXO 29: PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSIÓN LOCALIZADA SIN INICIOS DE PICADO	89
ANEXO 30. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS DE PICADO	89
ANEXO 31. PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS DE PICADO	90
ANEXO 32. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS Y PROPAGACION DE PICADO	90

ANEXO 33. PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON  
CORROSION LOCALIZADA, INICIOS Y PROPAGACION DE PICADO

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADO DEL ACERO API 5L X42, EXPUESTO A UN AMBIENTE CON CLORUROS Y CO<sub>2</sub> MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO\*.**

**AUTORES: RODRIGUEZ VANEGAS, Nelson.  
ANTELIZ, Cesar René\*\*.**

**PALABRAS CLAVES:** Acero al carbono, Corrosión por Picado, Ruido Electroquímico, corrosión por CO<sub>2</sub>.

### DESCRIPCION:

Las industrias del petróleo y gas, en las líneas de producción y transporte, presentan muchos problemas de tipo corrosivo de los cuales la corrosión por picado es una de las más severas e importantes. La concentración de iones cloruros [Cl<sup>-</sup>], pH, y la presión parcial de CO<sub>2</sub> a la cual se operan las tuberías de transporte son factores críticos e importantes en el proceso de degradación de los aceros de bajo carbono como el acero API 5L X42 expuesto a un medio acuoso en presencia de CO<sub>2</sub>.

La corrosión por picado suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión la cual alcanzan por la formación de una capa de óxido de carácter pasivo como es la siderita (FeCO<sub>3</sub>), en el caso de los aceros de baja aleación. La corrosión por picado inicia en puntos de la superficie en los cuales no es posible conseguir una pasividad estable. En esta condición y en presencia de iones agresivos fundamentalmente halógenos (Cl<sup>-</sup>), se puede producir la ruptura localizada de la película pasiva permitiendo la disolución local del material.

Las fluctuaciones estocásticas en las señales de corriente y potencial producidas espontáneamente, sin la manipulación del sistema electroquímico, y siendo producidas por un proceso corrosivo son conocidas como ruido electroquímico. Fluctuaciones registradas permitieron observar el desplazamiento del equilibrio en tiempo real, permitiendo realizar un análisis detallado que permite plantear una solución al sistema en estudio.

Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica, variando las concentraciones de [Cl<sup>-</sup>] y la presión parcial de CO<sub>2</sub>, y Se realizaron medidas de ruido electroquímico por 10 minutos para cada una de las condiciones evaluadas.

Mediante parámetros estadísticos como: desviación estándar, kurtosis, sesgo, índice de picado, y transformadas rápidas de Fourier, se determinó la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de fisicoquímicas, escuela de Ingeniería Metalúrgica, Grupo de Investigaciones en Corrosión. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.  
Codirector: Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper.

## ABSTRACT

**TITLE: SUSCEPTIBILITY TO THE PITTING CORROSION OF API 5L X 42 STEEL EXPOSED TO AN ATMOSPHERE WITH CHLORIDES AND CO<sub>2</sub> BY MEANS OF THE TECHNIQUE OF ELECTROCHEMICAL NOISE\*.**

**AUTHORS: RODRIGUEZ VANEGAS, Nelson\*\*  
ANTELIZ, Cesar René\*\***

**KEYWORDS:** Carbon Steel, Corrosion Pitting, Electrochemical Noise, CO<sub>2</sub> Corrosion.

### DESCRIPTION:

The industries of the petroleum and gas, in the production lines and transport, present many problems of corrosive type of which the pitting corrosion is one of the most severe and important. The concentration of ions chlorides [Cl<sup>-</sup>], pH, and the partial pressure of CO<sub>2</sub> to which the pipes of transport are operated is critical and important factors in the process of degradation of the steels of low carbon like the steel API 5L X42 exposed to a half watery in presence of CO<sub>2</sub>.

The pitting corrosion usually takes place in materials of high resistance to the corrosion which reach for the formation of a layer of oxide of passive character as it is the siderite (FeCO<sub>3</sub>), in the case of the steels of low alloy. The pitting corrosion begins in points of the surface in which it is not possible to get a stable passivity. In this condition and in presence of fundamentally halogenous aggressive ions (Cl<sup>-</sup>), the located rupture of the passive film can take place allowing the local breakup of the material.

The stochastic fluctuations in the current signs and potential taken place spontaneously, without the manipulation of the electrochemical system, and being produced by a corrosive process they are known as electrochemical noise. Registered fluctuations allowed to observe the displacement of the equilibrium in real time, allowing to carry out a detailed analysis that allows to outline a solution to the system in study.

The rehearsals were carried out in an electrochemical cell, varying the concentrations of [Cl<sup>-</sup>] and the partial pressure of CO<sub>2</sub>, and were carried out measures of electrochemical noise for 10 minutes for each one of the evaluated conditions.

By means of statistical parameters as: standard deviation, kurtosis, skewn, pitting index, and transformed fast of Fourier, determines the susceptibility to the pitting corrosion of the steel API 5L X42.

---

\* Research Work.

\*\* Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Group of Corrosion Research. Director: Ph.D Darío Yesid Peña B.  
Codirector: Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper.

## INTRODUCCIÓN

Equipos e instalaciones industriales producen anualmente un sinnúmero de pérdidas debidas a mecanismos de corrosión, reflejándose en grandes inversiones monetarias, afectando de esta manera no solo la economía de una empresa si no a su vez la economía de todo un país.

Uno de los principales mecanismos que se considera punto de investigación continuo en la industria petroquímica es la corrosión por CO<sub>2</sub> o comúnmente llamada corrosión “dulce”, debido a que se han hecho múltiples estudios estableciendo modelos que a través de nuevas investigaciones se han ido complementando abriendo cada vez más el motivo a persistir en la investigación de este mecanismo, ya que con ello se busca evaluar su severidad mitigando de esta manera costos en los procesos de producción y riesgos implicados en la operación de los mismos.

En el presente trabajo de investigación se considera importante estudiar los efectos de las variables presión parcial de CO<sub>2</sub> y concentración de iones cloruros [Cl<sup>-</sup>] presentes en una solución salina “salmuera” sobre un acero API 5L X42, con valores reales de operación de campo en Colombia, para identificar el mecanismo de daño predominante sobre el acero API 5L X42 presente en las líneas de producción de hidrocarburos, permitiendo de esta manera contribuir al control del mecanismo de daño que se presenta bajo las condiciones establecidas en esta investigación.

Para obtener lo propuesto en esta investigación se empleó una técnica muy poco utilizada e implementada en Colombia para el estudio y monitoreo de la corrosión como es la técnica de ruido electroquímico, la cual proporciona la información pertinente para determinar los procesos de nucleación del picado y por tanto la susceptibilidad del acero API 5L X42.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Sobre la década pasada alrededor de tres personas han muerto y cerca de ocho fueron lesionados anualmente en los estados unidos, solo por accidentes en tubería de producción<sup>1</sup>.

La corrosión interna ha sido uno de los principales factores de reporte de accidentes en tubería de transporte, otros dos han sido la corrosión externa y una tercera parte los daños por excavación. En los últimos años la corrosión interna ha causado más daño que los otros dos factores, solo en Estados Unidos la corrosión interna ha causado pérdidas por 14.9 millones de dólares y estas mismas estadísticas podrían ser validas en el resto del mundo según. Reza Labbaf, Taghi, Shahrabi<sup>2</sup>.

La principal forma de corrosión interna predominante en la producción de crudo y gas es la causada por CO<sub>2</sub>. El uso de aceros de baja aleación, apoyado por un correcto sistema de control de corrosión, es considerado una alternativa favorable por razones comerciales. Aún así el estudio del mecanismo de corrosión por CO<sub>2</sub> de estos aceros, contiene variables que son muy interesantes, y quizá el mecanismo ha sido estudiado y debatido por décadas, por lo que aún prevalece incompleto.

Un modo de falla común en las tuberías en los campos de producción de petróleo y gas se debe a procesos de corrosión localizada como el picado, el cual es impredecible, por lo que es importante evaluar este mecanismo, con proyección a controlarlo. Este fenómeno es principalmente ocasionado por los contenidos de CO<sub>2</sub> y concentraciones de iones [Cl<sup>-</sup>] en el fluido; produciendo grandes inversiones de dinero debido a la pérdida de infraestructura, por esto, la importancia de evaluar la susceptibilidad de corrosión por picado de los materiales utilizados en la

industria del petróleo, en especial el acero al carbono. En Colombia la implementación de la técnica de ruido electroquímico para el estudio del fenómeno de corrosión por picado no se ha desarrollado completamente; por lo que con este proyecto se haría un gran avance en el estudio de la corrosión por medio de esta técnica, para posteriormente aplicarla en el monitoreo de la corrosión en línea.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GENERALES**

Evaluar la susceptibilidad de la corrosión por picado en un acero API 5L X42 en una solución con cloruros y CO<sub>2</sub> mediante la técnica de ruido electroquímico.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

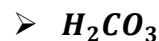
- Determinar la morfología de corrosión del acero API 5L X42 en una solución con cloruros y CO<sub>2</sub>, por medio de un análisis estadístico de ruido electroquímico.
- Evaluar la corrosión por medio de la técnica de ruido electroquímico mediante parámetros estadísticos como: Resistencia al ruido (Rn), Índice de localización (IL), kurtosis, skewn y la desviación estándar (Ds)
- Elaborar un protocolo para la aplicación de la técnica de ruido electroquímico y la evaluación de la corrosión interna en aceros de bajo carbono expuestos a condiciones estáticas de CO<sub>2</sub> y cloruros

### 3. MARCO TEÓRICO.

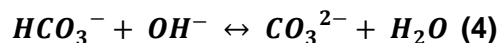
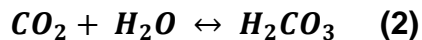
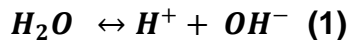
#### 3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>:

##### ➤ EFECTO DEL CO<sub>2</sub>

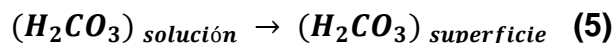
Varios son los autores que han investigado el mecanismo de la corrosión por CO<sub>2</sub> (De waard, Williams 1975<sup>3</sup>, Nesic 1995<sup>4</sup>, W. Paul. Jepson and Cheolho Kang<sup>5</sup>, Guenter Schmitt<sup>6</sup>) pero aunque todos difieren en la forma de expresar estos mecanismos es de resaltar que llegan a la formación de las mismas especies en solución acuosa que toman parte en las reacciones de reducción catódicas electroquímicas.

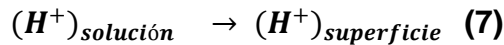
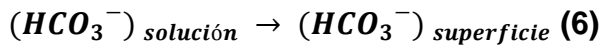


Las contribuciones a la corrosión por reacciones catódicas individuales de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, son muy importantes. Reza Labbaf y Taghi Shahrabi<sup>7</sup> proponen que estas tres especies tienen diferentes cinéticas de transferencia de masa y de reacción y contribuyen de forma diferente a la corrosión.

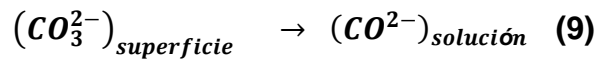
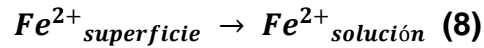


Las especies que toman parte en las reacciones de corrosión que ocurren en la superficie metálica son:





Este proceso conlleva a la formación del carbonato de hierro o siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a través de las siguientes etapas:



Se han observado que la precipitación de la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) es muy dependiente de la temperatura y por esto se requiere una supersaturación de  $\text{Fe}^{2+}$ , la cual puede ser (5-10) veces mayor que la solubilidad calculada termodinámicamente. Dugstad<sup>8</sup> ha mostrado que la morfología de la película de superficie es función de la temperatura.

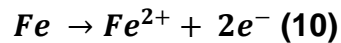
Por debajo de 40 °C la película de superficie presenta una estructura porosa formada principalmente de cementita con algo de siderita y elementos aleantes del acero. La cementita forma parte del acero en estado no oxidado, que aumenta sobre la superficie como producto de la corrosión del hierro.

La importancia de la acumulación de cementita sobre la superficie del metal radica en que beneficia la formación de capas de siderita. H.Takabe y Ueda<sup>9</sup>, estudiaron el efecto de la microestructura del acero sobre la corrosión por  $\text{CO}_2$ . Dichos autores concluyeron que la velocidad de disolución de aceros con estructura ferrítico-perlítica es más alta que la de un acero de estructura martensítica, lo cual conlleva a que se forma más rápido una capa protectora en los aceros ferrítico-perlíticos y a su vez más estable, que en los aceros perlíticos, esta diferencia de comportamiento de formación es la resistencia a la corrosión localizada de cada acero, el rápido crecimiento y la estabilidad de la capa en los ferríticos –perlíticos, se debe a su cementita laminar en prioridad a la perlita, la cementita laminar actúa

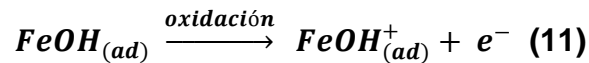
como lugar de cátodo y ésto acelera la disolución del hierro, y además ayuda al ancho de la capa de siderita.

### 3.2 MECANISMOS DE CORROSION POR CO<sub>2</sub>

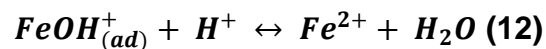
**3.2.1 Mecanismo anódico.** El CO<sub>2</sub> al estar en contacto con una solución, la reacción anódica principal sobre el material es la disolución del hierro que se da de la siguiente forma:



Para dicho mecanismo se requiere que el hierro en presencia de agua sea oxidado de Fe a Fe<sup>+</sup>, formándose FeOH, del cual nuevamente el Fe<sup>+</sup> es oxidado a Fe<sup>2+</sup>, formándose FeOH<sup>+</sup>, determinándose de esta manera la reacción anódica global de la siguiente manera:



Una vez formado el FeOH<sup>+</sup> reacciona con el protón H<sup>+</sup> para terminar de esta forma en la oxidación de hierro Fe a Fe<sup>2+</sup>, como se puede observar en la siguiente reacción:

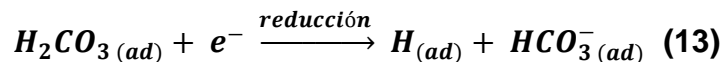


**3.2.2 Mecanismo catódico.** La presencia de CO<sub>2</sub> incrementa la velocidad de corrosión del acero en soluciones acuosas, debido al incremento en la velocidad de la reacción de evolución de hidrógeno. En ácidos fuertes, los cuales son completamente disociados, la velocidad de la evolución de hidrógeno no puede exceder la velocidad a la cual los iones H<sup>+</sup> pueden ser transportados a la superficie del volumen de solución, en una solución con un pH>4 esta transferencia de masa es pequeña y la presencia de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> habilita la evolución de hidrógeno a velocidades más altas. Así, a un pH dado, la presencia de CO<sub>2</sub>

permite una alta velocidad de corrosión de la que se podría encontrar en una solución de un ácido fuerte.

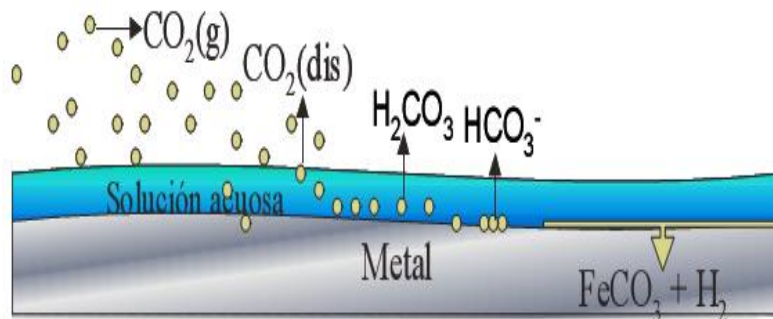
A pesar de muchos años de investigación, no se tiene aun certeza si el  $H_2CO_3$  es reducido directamente como es asumido por muchos investigadores en campo, o el paso final de la reacción es la disociación del mismo.

Muchos investigadores asumen que las dos reacciones son independientes y la reacción catódica global es la suma de las dos reacciones presentes obteniéndose:



Considerándose esta reacción como la total del proceso catódico, ver figura 1

Figura 1 tomado de: Carlos Rodelo Agámez, Martha Sánchez Cantillo, evaluación de la corrosión por  $CO_2$ - salmuera de un acero AISI-SAE 1020, en autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas.



### 3.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION POR $CO_2$

En lo que respecta a la corrosión por  $CO_2$ , existen numerosas variables dentro de las cuales se pueden resaltar: el contenido de  $CO_2$  (presión parcial), la temperatura, la composición del acero, la composición del electrolito o fluido, \$dinámica del fluido etc., parámetros que pueden actuar de una manera independiente influenciando la corrosión por  $CO_2$ .

**3.3.1 El efecto de la presión parcial de CO<sub>2</sub>.** Un incremento en la presión parcial de CO<sub>2</sub>, conlleva a un aumento en la velocidad de corrosión. Las explicaciones comúnmente aceptadas indican que con una presión parcial de CO<sub>2</sub> la concentración de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se incrementa y acelera la reacción catódica incrementando de esta forma la velocidad de corrosión, y aún cuando hay otras condiciones favorables para la formación de carbonato de hierro, incrementando la presión parcial de CO<sub>2</sub> se pueden presentar efectos benéficos. Un alto pH y una alta presión parcial de CO<sub>2</sub> conllevan a un incremento en la concentración de iones carbonato y bicarbonato, lo cual acelera la precipitación y la formación de capas de siderita.

**3.3.2 Efecto de la temperatura.** La temperatura acelera todos los procesos involucrados en corrosión, electroquímica, química y transporte. Se debería esperar que a medida que aumenta la temperatura aumentara la velocidad de corrosión, pero solo ocurre para el caso de un bajo pH, cuando la formación de carbonato de hierro o capas protectoras no sucede. En condiciones cuando se trabaja a un alto pH, es decir cuando se excede la solubilidad del carbonato de hierro, en este caso, el incremento de la temperatura aumenta la cinética de formación de capas protectoras, disminuyendo de esta forma la velocidad de corrosión.

**3.3.3 Efecto de la humedad.** Para que exista el proceso corrosivo el agua debe estar presente y humedecer la superficie del acero. La severidad del ataque es proporcional al tiempo durante el cual la superficie del acero está humedecida por la fase acuosa, esta fase puede provenir de la condensación del vapor de agua, o, de las aguas de depósito, salmuera de depósito que se arrastró con el fluido, principalmente hidrocarburo.

**3.3.4 Velocidad del fluido.** De la velocidad del fluido puede depender que la película protectora persista o se presente una erosión-corrosión en el metal.

Cuando se presentan velocidades de fluido menor a 1 cm/seg en presencia de CO<sub>2</sub> la velocidad de corrosión aumenta por medio de un mecanismo de transporte de masa.

Cuando se presentan velocidades mayores a 1 cm/seg, no se presenta un incremento tan acelerado en la velocidad de corrosión y el mecanismo se puede llevar a un control por transferencia de carga, cuando la velocidad de reacción electroquímica controla la corrosión. Si se presentan velocidades por encima de 5 cm/seg se pueden presentar un fenómeno de erosión-corrosión.

**3.3.5 Efecto del Ph.** El aumento del pH disminuye la solubilidad del FeCO<sub>3</sub>, por lo tanto se forma una película protectora que disminuye la velocidad de corrosión. En soluciones alcalinas la velocidad de corrosión se disminuye debido a la formación de películas de FeCO<sub>3</sub>, que pueden ser bastante densas y protectoras.

En las soluciones que producen corrosión por CO<sub>2</sub>, el pH oscila entre 3 y 6. Cuando el pH se encuentra entre 3 y 4 el fenómeno de corrosión está dominado por la transferencia de masa, es decir la difusión de H<sup>+</sup> controla el proceso. Cuando el pH de la solución se encuentra entre 4 y 6 el fenómeno está controlado por la transferencia de carga de ácido carbónico y bicarbonato, como se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Efecto del pH en la etapa controlante de la corrosión.

pH	ETAPA CONTROLANTE DE LA CORROSION
3 a 4	Transferencia de masa (la difusión de H <sup>+</sup> controla el proceso)
4 a 6	Transferencia de carga de H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y bicarbonato

*Fuente: Estudio sobre la corrosión en líneas de producción de pozos de petróleo.*

**3.3.6 Ccondición superficial del material.** El estado superficial del metal, afecta la susceptibilidad al picado. Entre más homogénea sea la superficie, tanto física

como químicamente, es mayor el potencial de picado, menor el número de picaduras, y es más resistente al picado. La rugosidad superficial, causada por puntos locales débiles en la capa de óxido protectora, donde puede ser alcanzada una concentración crítica de cloruros, o por heterogeneidades resultantes de la preparación superficial, puede aumentar el número de sitios activos para la nucleación de picado.

### **3.4 INFLUENCIA DEL ION [Cl<sup>-</sup>]:**

Newman<sup>10</sup> plantea que los cloruros incrementan la conductividad del electrolito y la velocidad de disolución mantiene la activación de los sitios de picado.

Gavele<sup>11</sup> plantea que es necesario mantener el transporte de iones [Cl<sup>-</sup>] desde el electrolito para que la propagación de picado continúe, por otra parte Hoar y Jacob<sup>12</sup> propusieron que la disolución química causa el rompimiento de la capa pasiva que es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones [Cl<sup>-</sup>], metales y óxidos. Otro efecto de este ion es acelerar el proceso de iniciación de picado, así como incrementar el número de sitios susceptibles a este.

Evans<sup>13</sup> sugirió que el diámetro pequeño de los cloruros permite la penetración a través de la película de óxido protectora. El rompimiento de la película ocurre cuando el anión agresivo alcanza el metal desnudo; éste se considera el primer paso que lleva al rompimiento de la pasividad del metal.

Heusler y Fischer<sup>14</sup> asumieron que la nucleación de picado se inicia con la quimiadsorción de iones [Cl<sup>-</sup>], remplazando iones O<sub>2</sub><sup>-</sup> u OH<sup>-</sup> en la superficie del óxido y la formación del núcleo bidimensional de sal de [Cl<sup>-</sup>] sobre la superficie del metal pasivado.

**3.4.1 Corrosión por picado.** Este fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivo debido a la formación de una capa de óxido que se comporte de igual manera, como es el caso de los aceros de baja aleación y se inicia en puntos de la superficie en los cuales resulta más difícil conseguir una pasividad estable. En esta condición y en presencia de determinados iones agresivos fundamentalmente halogenuros ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), se puede producir la ruptura localizada de la película pasiva permitiendo la disolución local del material.

El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta. La relación entre el área de la zona catódica (capa pasiva) y el área de la zona anódica (picadura) es muy alta, produciendo condiciones de flujo de corriente anódica de elevada densidad y aumentando las velocidades de disolución de la aleación en el interior de la picadura y la progresión de la picadura, fenómeno que no se hace visible en la superficie del acero. Por ello, la corrosión por picadura se considera una de las formas de corrosión más destructiva ya que en un caso extremo puede causar la perforación del material durante su uso, siendo causa habitual de falla en servicio.

### **3.5 MECANISMO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA**

El picado conlleva una secuencia de pasos la cual especifica una etapa de nucleación y otra de propagación y/o crecimiento de tal manera es necesario estudiar con detalle el mecanismo de las etapas.

La etapa de nucleación se inicia cuando se produce la ruptura local de la capa pasiva; ambientes con iones agresivos, así como discontinuidades y defectos de la capa pueden provocar el inicio de la picadura.

Con relación al comportamiento en medios clorurados, son numerosos los estudios realizados sobre los procesos que contribuyen a la desestabilización de la capa pasiva por parte del ión  $\text{Cl}^-$  y que conducen al fenómeno de corrosión por picadura en el acero. Se han propuesto tres modelos de interacción (*figura 2*) que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ión  $\text{Cl}^-$  en el inicio del ataque. Macdonald<sup>15</sup>, Z.Szklarska-Smialowska<sup>16</sup>,

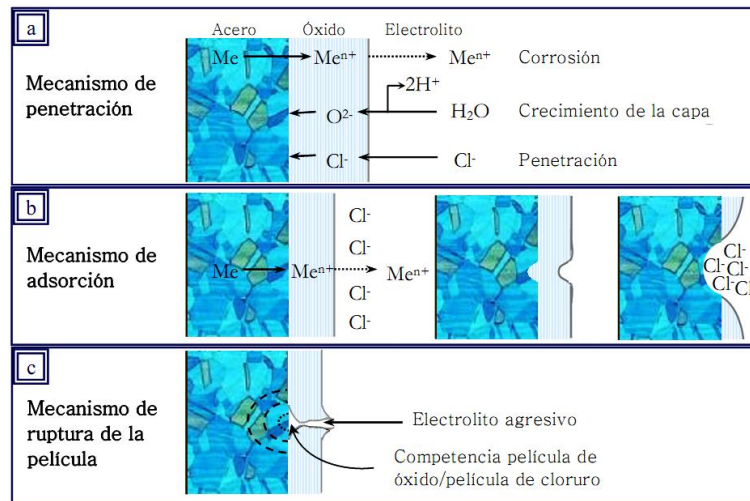
**3.5.1 Mecanismo de penetración.** Los iones  $\text{Cl}^-$  se incorporan en la red de óxido. Debido al alto campo eléctrico existente, los iones cloruro migran a través de la capa pasiva hacia la interfase metal-óxido donde se produce la disolución agresiva (Figura 2a). Un modelo propuesto para explicar la rotura de la capa pasiva es el “Modelo de Defecto Puntual” (MDP) desarrollado por Macdonald<sup>17</sup> y colaboradores, que describe el crecimiento de la película pasiva mediante el movimiento de defectos puntuales en un campo electrostático. Basados en este modelo y para explicar la iniciación de picaduras, asumen que la adsorción e incorporación de iones agresivos en la superficie exterior de la película de óxido se produce por la formación de vacantes aniónicas, mientras que la migración de cationes o de sus vacantes origina el debilitamiento de los enlaces de la capa protectora.

**3.5.2 Mecanismo de adsorción.** La adsorción de iones cloruro agresivos en la superficie del acero incrementa la transferencia de cationes metálicos desde la película de óxido al electrolito, dando como resultado un adelgazamiento de la película pasiva que conduce a la disolución local de la misma (Figura 2b). Este proceso se ve favorecido por la presencia de lugares energéticamente preferentes como inclusiones, líneas de desbaste y otros defectos superficiales; Z.Szklarska-Smialowska<sup>18</sup>

**3.5.3 Mecanismo de ruptura.** La ruptura mecánica se produce por la acumulación de esfuerzos inducidos químicamente, que se generan por factores,

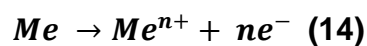
tales como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre óxido y metal, la hidratación parcial o deshidratación del óxido, etc. Una vez se rompe la película, el electrolito agresivo accede directamente a la superficie desnuda del metal (Figura 2c).

Figura 2. Esquema de los mecanismos clásicos de destrucción de la capa pasiva.



No obstante, debido al pequeño espesor de la película pasiva y a la posible presencia de defectos estructurales, no resulta demasiado sencillo distinguir los iones adsorbidos en la superficie de los incorporados en la capa de pasivación, como diferencian los modelos descritos. Por otra parte, el análisis del contenido en iones  $Cl^-$  de la capa pasiva conlleva cierta dificultad por ser bastante bajo, siendo mayoritariamente determinado un rango de valores entre 1 y 5%. Una vez iniciada la picadura, en el interior de la cavidad se dan condiciones electroquímicas distintas a las correspondientes en la superficie libre del material, que facilitan el progreso del ataque hacia el interior de la misma, convirtiendo el proceso en autocatalítico.

Los cationes metálicos, procedentes de la reacción anódica de corrosión:



Se incorporan al electrolito en el interior de la picadura y se hidrolizan fácilmente a través de sucesivas reacciones de tipo:



Esta circunstancia produce la reducción local de pH en el interior de la cavidad, lo que sitúa al metal en la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (Figura 3), permitiendo la disolución del metal. Así, mientras que la reacción catódica que se produce dentro de la picadura corresponde a la reducción de protones (16), en la zona exterior es la reducción de oxígeno (17).

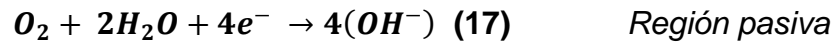
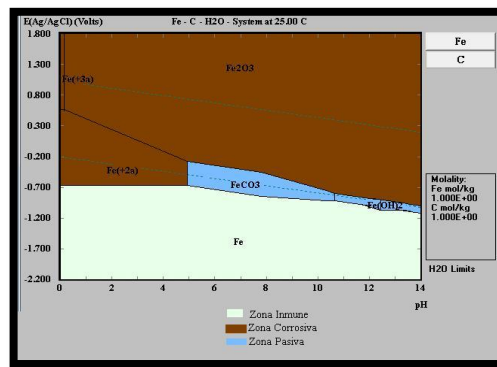
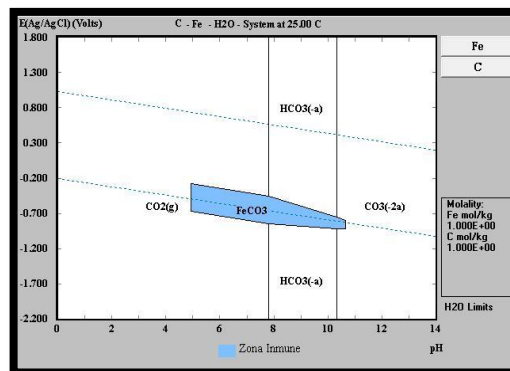


Figura 3; Diagrama de Pourbaix Fe



Fuente: HSC Chemistry 5.11

Figura 3.a; Diagrama de Pourbaix C

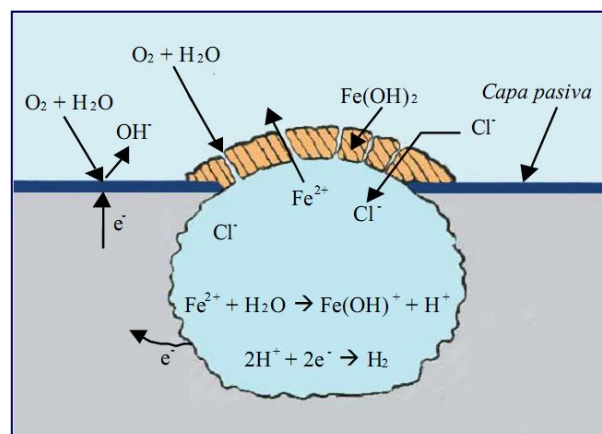


Fuente: HSC Chemistry 5.11

La Figura 4 muestra esquemáticamente el proceso de corrosión por picadura que tiene lugar en el acero. Como se puede observar, la región catódica se localiza en la parte externa de la picadura, donde hay más disponibilidad de oxígeno, mientras que la anódica se sitúa en su interior. A partir de los iones  $\text{OH}^-$  formados y de los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  originados dentro de la cavidad por la reacción anódica de corrosión se forma una capa porosa de productos sólidos de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que cubre y aísla el interior de la picadura, donde se está produciendo la hidrólisis del catión  $\text{Fe}^{2+}$ . Ante el aumento de la concentración de protones, los iones cloruro migran desde el exterior y se concentran en el interior con objeto de mantener la electroneutralidad.

El proceso de acidificación de concentración en  $\text{Cl}^-$  que tiene lugar dentro de la picadura, impide su repasivación y facilita su crecimiento hacia el interior del acero. Para que la picadura se mantenga activa se requiere que el material se encuentre a un potencial superior a un cierto valor crítico, denominado potencial de picadura ( $E_{\text{pic}}$ ), que depende de factores como la composición química del acero, el anión agresivo y su concentración, el pH, la temperatura y la geometría de la superficie.

Figura 4. Representación esquemática de corrosión por picadura



### 3.6 RUIDO ELECTROQUÍMICO

Son fluctuaciones estocásticas en las señales de corriente y potencial producidas espontáneamente, es decir sin la manipulación externa del sistema electroquímico y debido a un proceso de corrosión, son conocidas como ruido electroquímico Helmut Sarmiento Klapper<sup>19</sup>. Dichas fluctuaciones registradas permiten observar el desplazamiento del equilibrio en tiempo real, permitiendo de esta manera hacer un análisis más detallado en lo que respecta a plantear una solución al sistema en estudio.

Para el registro y la interpretación de ruido electroquímico se debe tener claro que en ruido se hacen registros de desequilibrios que ocurren en las reacciones electroquímicas en tiempos muy cortos. Por otra parte, las intensidades de dichas señales dependen de una u otra manera del tipo de material, condición superficial, características del medio, y diversos factores inherentes a los dispositivos de medida, permitiendo de esta forma el registro de información electroquímica del proceso en tiempo real y con gran sensibilidad, que no se lograría con los métodos electroquímicos tradicionales.

Las ventajas que ha proporcionado la técnica de ruido electroquímico en sus registros, tanto a nivel de laboratorio como industrial, han llevado a la implementación de equipos y programas de análisis, con el objetivo de evitar señales provenientes de fuentes externas, para un mejor registro y futuro análisis.

Debido a la complejidad que presenta la técnica de ruido electroquímico para su análisis e interpretación de datos se debe tener claridad en saber que se considera fuente de ruido electroquímico relacionado a la corrosión: imperfecciones en la superficie metálica tales como: Segregaciones, impurezas, fases de diferente composición química, defectos en la estructura cristalina, tratamientos térmicos, mientras que en cuanto al electrolito se pueden tener: gradiente de temperatura y concentración, procesos de transferencia de masa

difusionales a través de la capa de producto de corrosión, y la evolución de hidrógeno. Una vez identificadas las posibles fuentes de ruido se asegura un buen registro y análisis de los resultados.

La técnica de ruido electroquímico se puede desarrollar en tres diferentes campos con sus respectivos parámetros como se pueden observar en la siguiente tabla 2, para el cual se hará énfasis en investigación básica.

Como se puede observar la técnica de ruido electroquímico depende de la adecuación de parámetros que garanticen una alta calidad y sensibilidad de los registros, sin presencia de campos externos, para lo cual se puede emplear una celda de Faraday, la cual es utilizada como elemento de protección de las interferencias externas (campos eléctricos, campos magnéticos y electromagnéticos) que pueden afectar las señales.

Antes de comenzar un estudio o análisis de señales de ruido electroquímico es importante conocer dichos términos, los cuales consisten en:

Tabla 2; Parámetros para ruido electroquímico

	RUIDO ELECTROQUÍMICO		
APLICACIÓN	Investigación básica	Evaluación y pruebas de Corrosión	Monitoreo de la Corrosión
Rango de frecuencia	0,1 - 2000 Hz	0,01 - 40 Hz	Hasta 1Hz
Velocidad de muestreo	Hasta 4000 Hz	Hasta 1000 Hz	Hasta 2 Hz
Amplificación	100 -100000 ×	100 - 10000 ×	1 – 100 ×
Adquisición de datos	Análizador de frecuencias, PC	PC	PC, Data logger
Tamaño del cupón	Whisker - 0.1 cm <sup>2</sup>	0,1 - 10 cm <sup>2</sup>	1 - 1000cm <sup>2</sup>
Tiempo de medida	Segundos - minutos	Minutos - días	Días - Años
Métodos de análisis	FFT, Análisis y conteo de Transientes	S, RMS, FFT, conteo de Transientes	S, RMS (en línea)
Equipos complementarios	Jaula de Faraday	Jaula de Faraday	Burst Average

Fuente: Hellmuth sarmiento Klapper.

- a. Proceso estocástico:** se dice del proceso donde es aleatoria alguna característica de un objeto pertinente, o su estado, o algunas de las relaciones entre objetos del proceso, o algún resultado del mismo; es decir, no se puede predecir exactamente su valor, está condicionada por causas desconocidas, por el azar. Su antónimo es el “*proceso determinístico*”, donde al conocer las entradas, el resultado es predecible.
- b. la media ( $\bar{X}$ ):** puede ser calculada como el promedio de todos los valores en el registro del tiempo. también puede ser estimada mediante la aplicación de un filtro de paso lento y medición de la corriente continua. Sin embargo, esto es difícil en la práctica, debido a las frecuencias muy bajas que son de interés para las mediciones de ruido electroquímico el potencial de media es, obviamente, el potencial de corrosión promedio y puede ser interpretado de manera convencional, que no se considera en general a formar parte de una medición de ruido electroquímico, aunque forma parte de algunos parámetros utilizados para la prueba de corrosión localizada. Las fluctuaciones en la media a largo plazo también pueden estar directamente relacionadas con los cambios en los procesos de corrosión que ocurre **(18)**

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (18)$$

- c. Varianza ( $\sigma$ ):** también llamado “variancia”. La cual se define como:

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

como la suma de las desviaciones,  $\sum (X_i - \bar{X})$  es

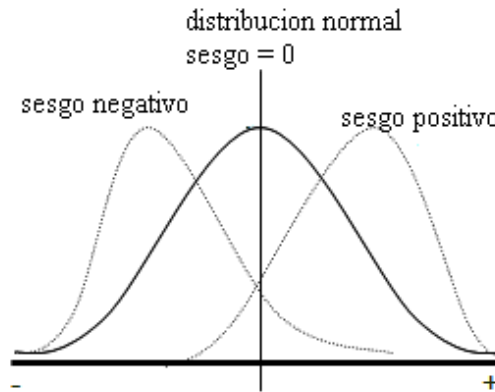
nula, elevar dichas desviaciones al cuadrado antes de sumarlas, hacen que todas sean positivas, y que se les dé más importancia a las grandes desviaciones que a las pequeñas, dando una medida significativa a la variabilidad.

**d. Desviación estándar:** es la raíz cuadrada positiva de la varianza (19) Algunos la llaman “desviación típica”. Utiliza la misma unidad o dimensión que la media. Es la medida de variabilidad más importante y es muy utilizada como medición del error, pues no tiene los problemas que tiene el error absoluto (que no es significativo), ni el error relativo (que no se puede utilizar cuando el valor esperado es cercano a cero)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (19)$$

**e. Sesgo (S):** también conocido como coeficiente de asimetría de Fisher (20); una curva simétrica tiene sesgo cero. Un sesgo hacia la derecha es positivo, la moda tiende a la izquierda y la media a la derecha de la mediana, ver figura 5.

Figura 5; tomado de: Electrochemical impedance and Noise; Robert Cottis<sup>20</sup>

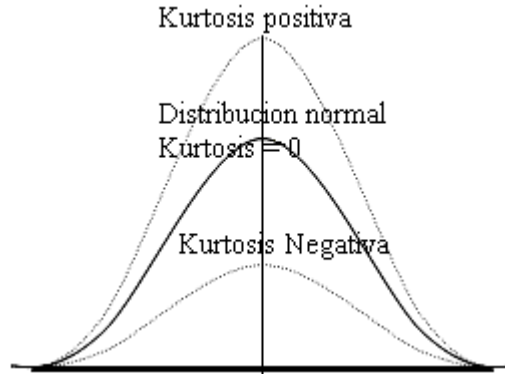


$$S = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3}{\sigma^3} \quad (21)$$

**f. Kurtosis (K):** medida adimensional, la cual es comparada con la distribución normal, una Kurtosis de cero se asemeja a una distribución normal, o curva simétrica (figura 6), una Kurtosis positiva indica mayor pico en la distribución, caso contrario si se tiene una Kurtosis negativa; la

Kurtosis tiene una desviación estándar aproximadamente el doble del sesgo. (22)

Figura 6; tomado de: Electrochemical impedance and Noise; Robert Cottis



$$K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4}{\sigma^4} \quad (22)$$

**g. Resistencia al ruido ( $R_n$ ):** la resistencia al ruido electroquímico es calculada como la desviación estándar en potencial multiplicada por el área del electrodo de trabajo, y posteriormente dividida por la desviación estándar en corriente, de la siguiente forma:

$$R_n = \frac{\sigma_E * A}{\sigma_I} \quad (23)$$

Donde:

$\sigma_E$  y  $\sigma_I$  : Desviación estándar en potencial y corriente respectivamente

$A$ : Área del electrodo

La resistencia de ruido ( $R_n$ ) es comparada con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). Las medidas prácticas también tienden a apoyar el análisis y la resistencia al ruido es probablemente el mejor parámetro establecido para la interpretación de ruido electroquímico, aunque obviamente da información útil sólo para los procesos de corrosión uniforme.

**h. Índice de picado o localización:** De los datos de ruido electroquímico, la información sobre picaduras de corrosión se obtiene mediante tres métodos: índice de picado, factor de picado y coeficiente de variación.

$$\text{Índice de picado (PI)} = \frac{\sigma_i}{I_{rms}}$$

(24)

$$\text{Factor de picado (PF)} = \frac{\sigma_i}{I_{corr}}$$

(25)

$$\text{Coeficiente de variación (CV)} = \frac{\sigma_i}{I_{mean}}$$

(26)

Donde:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2} : \text{Raíz Cuadrada media. (27)}$$

**3.6.1 Métodos de análisis para ruido electroquímico.** Se pueden realizar interpretaciones visuales de las señales registradas, para lo cual se debe tener, aparte del conocimiento del sistema, una adecuada experiencia para poder realizarla, y donde se obtendría una valoración cualitativa del estado electroquímico del sistema en estudio.

Por otra parte existen métodos numéricos que permiten realizar un análisis cuantitativo de la información registrada, logrando establecer diferencias entre los diferentes sistemas estudiados.

La señal de ruido electroquímico está compuesta de diferentes frecuencias y dependiendo el tipo de fuentes que la generen, por tanto se puede obtener información analizando la frecuencia dominante, para lo cual se debe hacer una transformación de los espectros de tiempo a espectros de frecuencia, logrando de

esta manera observar las frecuencias más influyentes en el sistema en estudio, para hacer dichas transformaciones se puede emplear la transformada rápida de Fourier (FFT), teniendo en cuenta que las señales de ruido son discontinuas y que no podrían ser registradas en el espectro transformado.

Debido a esta limitante se puede emplear la transformada de corto tiempo de Fourier (STFT), la cual nos permite realizar la localización de señales variantes en el tiempo.

Para concluir se puede emplear la técnica de Wavelet, que ha tenido gran éxito en los últimos años debido a que permite una localización simultánea en las señales de ruido electroquímico y de igual manera soporta un buen espectro de frecuencias contenidas en las señales.

### 3.7 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La resistencia a la polarización, se define como la tangente de la curva de polarización (E vs I) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión (28),  $E_{corr}$ .

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right) E = E_{corr} \quad (28)$$

Este método tiene la ventaja de requerir solo la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. Consiste en aplicar mediante un potenciostato un sobrepotencial de  $\pm 20\text{mV}$  alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje. Con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y las pendientes Tafel a partir de las curvas de polarización, se puede

calcular la densidad de corriente de corrosión por la ecuación de Stern-Geary<sup>21</sup> (29), (30):

$$i_{corr} = (B_a * B_c / [2.3 * (B_a + B_c)]) / R_p \quad (29)$$

$$i_{corr} = \left( \frac{(b/2.3)}{R_p} \right) \quad (30)$$

Donde:

$i_{corr}$  = Densidad de corriente de corrosión [A/cm<sup>2</sup>]

$B_a$  = Pendiente de Tafel anódica [mV]

$B_c$  = Pendiente de Tafel catódica [mV]

$b$  = Pendiente Tafel controlado por activación [mV]

$R_p$  = Resistencia a la polarización [k $\Omega$ \*cm<sup>2</sup>]

## **4. METODOLOGÍA**

En este trabajo de grado se realizó la evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado a probetas de acero API 5L X42, expuestas a un ambiente salino con cloruros y CO<sub>2</sub>, utilizando la metodología que se describe a continuación:

### **4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

En esta primera etapa del trabajo se revisaron diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales y bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación, y la interacción de información con el grupo de investigaciones en corrosión de la UIS (GIC).

### **4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS**

Se adquirieron los reactivos para el desarrollo de la metodología propuesta. Además se adquirió el acero API 5L X42, para posteriormente fabricar las probetas.

### **4.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS**

Se fabricaron 32 probetas de acero API 5L X42 (figura 7), el cual es un acero de baja aleación y de amplio uso en la fabricación de tuberías de transporte de crudo y gas.

Figura 7; Fuente: los autores



Dimensiones de la probeta:

- 12 mm de diámetro externo
- 4 mm de diámetro interno
- 3 mm de altura
- 1 cm<sup>2</sup> de área de exposición (cara plana)

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE ACERO API 5L X42

Para determinar la composición química se empleó la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los datos obtenidos. Los datos se observan en la tabla 3.

Tabla 3; Fuente: de espectrometría de fluorescencia de rayos X.

ELEMENTO	COMPOSICION (%) ACERO API 5L X42 (espectrometría de fluorescencia de rayos x)	COMPOSICION DEL ACERO API 5L X42
CARBONO	0,15±0,13	0,15-0,20
MANGANESO	0,910±0,017	0,92-1,20
FOSFORO	0,015±0,005	0,014-0,025
AZUFRE	0,003±0,004	0,005-0,015
SILICIO	0,185±0,019	
CROMO	0,053±0,007	
MOLIBDENO	0,021±0,003	
HIERRO	98,543±0,126	

En la figura 8 se muestra la microestructura característica del acero API 5L X42 en estado normalizado, donde se observan granos de ferrita y colonias de perlita con un tamaño de grano ferrítico fino No. 4 de acuerdo con la norma ASTM E-112 de 1996.

Figura 8. Microestructura del acero API 5L X42

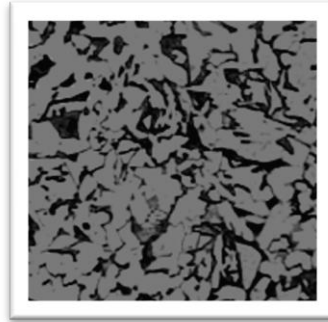


Figura 8; Micrografía a 100X

#### 4.5 MEDIDAS DE DUREZA

Se le tomó la dureza a 6 puntos en la sección transversal de la probeta con un medidor en escala Rockwell A, con una carga aplicada de 60 Kg y un indentador con punta de diamante de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM – 10 de 2001. Los resultados se muestran en la tabla 4

Tabla 4. Ensayo de dureza para el acero API 5L X42

PUNTO	DUREZA
	ROCKWELL A
1	52
2	48
3	52
4	44
5	52
6	52
<b>D<sub>prom</sub></b>	<b>50 ± 2</b>

Fuente: Los autores

## 4.6 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Se utilizaron los siguientes elementos como se puede observar en las siguientes fotografías:

*Figura 9 celda electroquímica*



*Figura 10. Jaula de Faraday*



*Figura 11 Potenciostato galvanostato*



*Figura 12 cilindro de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>*



*Fuente los autores*

*Figura 13 montaje completo para la realización*



*Fuente los autores*

## 5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el conocimiento previo de los materiales a utilizar, tales como el NaCl, el CO<sub>2</sub> y el acero API 5L X42, y la teoría involucrada en el mecanismo de corrosión por picado, se realizó el respectivo montaje para evaluar la corrosión en el respectivo sistema. Mediante pruebas de inmersión en un ambiente salino estático, se realizarán mediciones de ruido para detectar la presencia de picado en el correspondiente acero. Para efectuar el diseño de experimentos fueron tenidos en cuenta parámetros tales como: Presión de CO<sub>2</sub>, tiempo de inmersión, pH y temperatura ambiente. En la Tabla 5, se presenta un resumen de las variables que se utilizarán en esta actividad con sus respectivos niveles.

Tabla 5 Variables utilizadas en el estudio de la corrosión por picado en el acero API 5L X42.

Variable	Niveles
[Cl <sup>-</sup> ]	Variable
Presión CO <sub>2</sub>	Variable
Electrolito	Solución salina

Por medio de un paquete estadístico, se determinó un modelo de 2<sup>n</sup>

Donde:

2: Es el número de niveles

n: Es el número de variables

Por tanto se obtuvo un modelo de 2<sup>2</sup>, y se consideraron 2 repeticiones en los puntos medios, lo cual da un total de 6 pruebas, estableciendo: ((0.0) como punto medio, (1.0) punto máximo y (-1.0) punto mínimo) donde se analizará concentración de cloruros máximo 18000ppm y un mínimo de 10000ppm respectivamente, en conjunto con variaciones máximas de 6 Psi y mínimas de 2 Psi para la presión parcial de CO<sub>2</sub>, las cuales se repetirán una vez por seguridad

estadística para su análisis con un orden de dos bloques con aleatoriedad estadística y quedan establecidas de la siguiente forma: tabla 6 y 7

Tabla 6; modelo estadístico para la elaboración de las pruebas

	BLOCK	Concentración de Cloruros	Presión parcial de CO2	índice de Picado
		ppm	Psi	adimensional
1	1	0.0	0.0	
2	1	-1.0	-1.0	
3	1	1.0	1.0	
4	1	-1.0	1.0	
5	1	1.0	-1.0	
6	1	0.0	0.0	
7	2	0.0	0.0	
8	2	-1.0	-1.0	
9	2	1.0	1.0	
10	2	-1.0	1.0	
11	2	1.0	-1.0	
12	2	0.0	0.0	

Fuente: Los autores

Tabla 7 Diseño se experimentos

<u>Screening Design Attributes</u>				
Design class: Screening				
Design name: Factorial 2 <sup>2</sup>				
File name: F:\Diseño de Experimentos\Diseño Nelson.sfx				
<b>Base Design</b>				
Number of experimental factors: 2				
Number of blocks: 2				
Number of responses: 1				
Number of runs: 12, including 2 centerpoints per block				
Error degrees of freedom: 7				
Randomized: Yes				
<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Units</i>	<i>Continuous</i>
Concentración de Cloruros	-1.0	1.0	ppm	Yes
Presión de CO2	-1.0	1.0	Psi	Yes
<i>Responses</i>	<i>Units</i>			
índice de Picado	adimensional			

Fuente: los autores

Tabla 8: Aleatoriedad de pruebas a realizar

NUMERO DE PRUEBA	BLOCK	CONCENTRACION CL <sup>-</sup> ppm	PRESION PARCIAL DE CO <sub>2</sub> Psi
1	1	14000	14
2	1	10000	10
3	1	18000	18
4	1	10000	18
5	1	18000	10
6	1	14000	14
7	2	14000	14
8	2	10000	10
9	2	14000	18
10	2	10000	18
11	2	18000	10
12	2	14000	14

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento realizado antes de cada prueba electroquímica se hizo según la norma ASTM G1-90:

- Pulido de las probetas de acero API 5L X42 con papel carburo de silicio número: 80, 120, 240, 320, 400 y 600.
- Desengrasado con agua y etanol.
- Secado con aire caliente

Posteriormente las probetas fueron cubiertas con resina epóxica y embebidas en resina poliescol, como se observa en la Figura 14.

Probetas empaquetadas para mediciones de ruido.

Figura 14. Superficies de probetas de trabajo



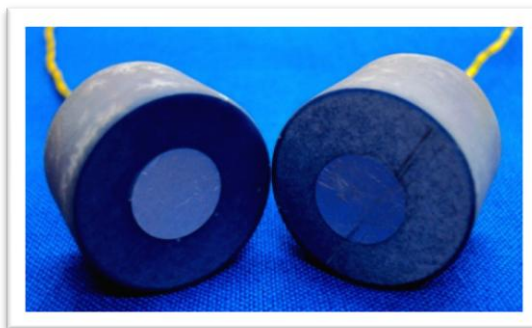
*Fuente: Los autores*

## 7. DESARROLLO DE PRUEBAS DE CALIBRACIÓN DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO ACM, PARA LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

El desarrollo de estas pruebas se hizo bajo el procedimiento descrito por ECG-COMON (European cooperative group on corrosion Monitoring of nuclear materials), para medidas de ruido electroquímico<sup>1</sup>.

En este procedimiento se emplean tres soluciones: a) solución buffer (pH= 6,4), b) solución buffer con adición de NaCl (0,1 M), c) solución buffer con adición de NaCl (0,1 M), y adición de NaNO<sub>3</sub> (0,5 M), con el fin de simular ambientes de no picado en la solución buffer, de picado en la solución buffer con adición de NaCl e inhibir el picado en la solución buffer con adición de NaCl y adición de NaNO<sub>3</sub>, preparadas las soluciones se procede a realizar medidas de ruido electroquímico para observar el registro de las señales tomadas del Potenciostato-galvanostato ACM. Se debe emplear como electrodo de referencia el electrodo Ag/AgCl, y adicionalmente se debe emplear dos probetas de aluminio de 99.9% de pureza, como se observa en la figura 15.

Figura 15. Probetas de aluminio de 99.9% de pureza.

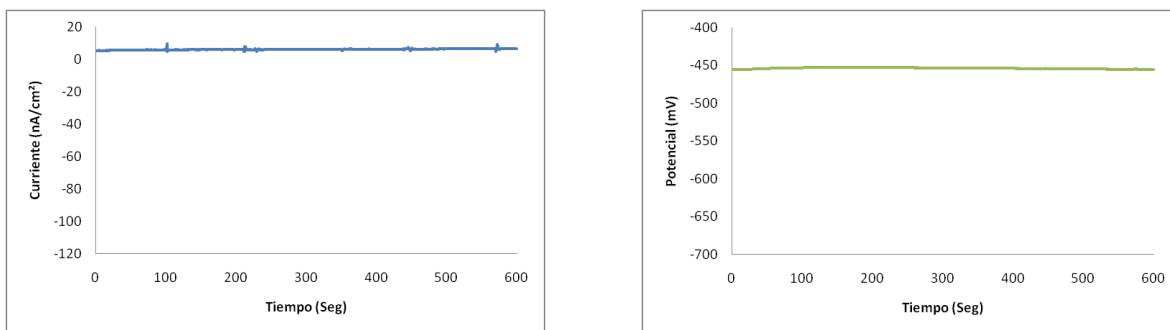


Fuente: Helmuth sarmiento Klapper.

Se realizaron las medidas con y sin jaula de Faraday para evaluar la capacidad para aislar la presencia de campos externos que puedan alterar las medidas a realizar. Los resultados se observan en las siguientes figuras:

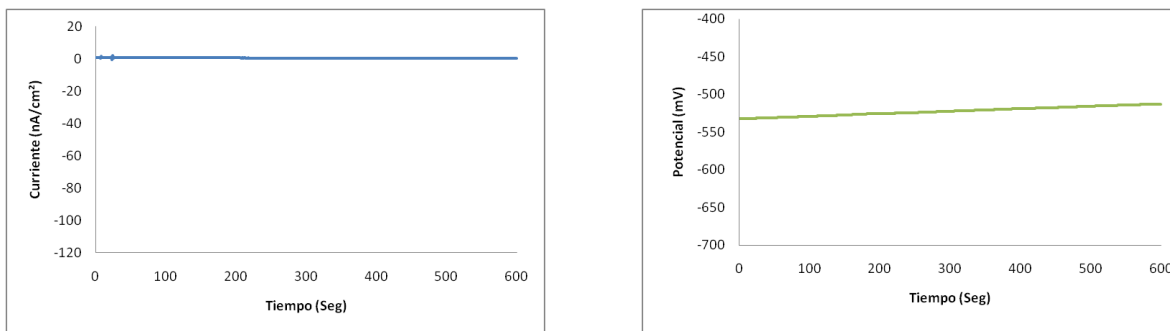
Como se observa en la gráfica sin jaula de Faraday ver figura 18 se nota la presencia de fluctuaciones externas, mientras que en la figura 19 se observa que dichas fluctuaciones se eliminan con el uso de la jaula. De igual forma se observa como el ambiente simulado con solución buffer no registra fluctuaciones correspondientes a picado.

Figura 16: Solución buffer sin jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

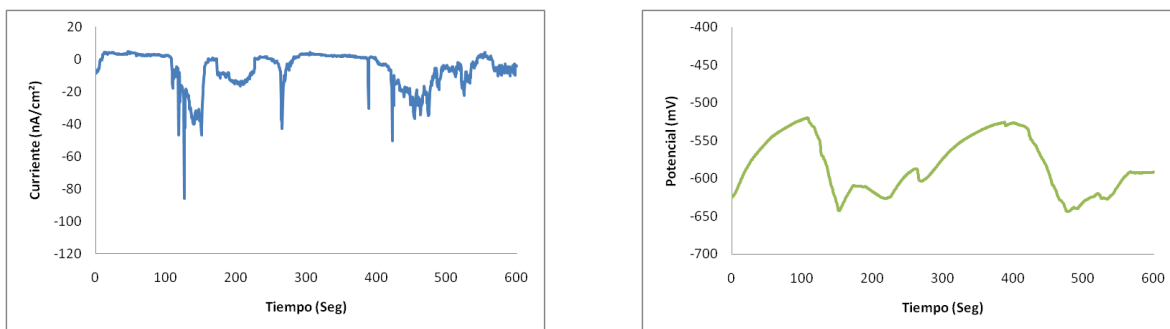
Figura 17: Solución buffer con jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

Como se observa en la gráfica sin jaula de Faraday ver figura 20 se nota la incidencia de fluctuaciones externas las cuales retrasan la trasiente representativa del ion cloruro, mientras que en la figura 21 se puede observar que dichas fluctuaciones se eliminan con el uso de la jaula de Faraday. De igual forma se observan registros de trasientes correspondientes a picado que se produce con la adición de NaCl.

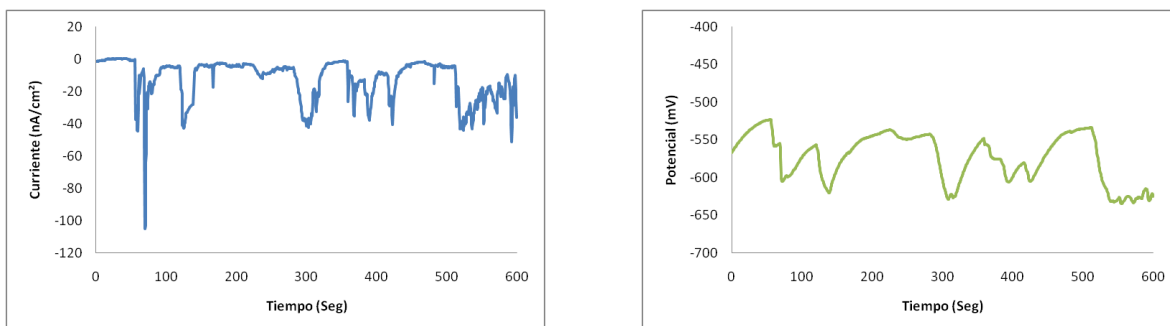
Figura 18: Buffer-NaCl sin jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

Como se observa en la gráfica sin jaula de Faraday ver figura 22 se nota la presencia de fluctuaciones externas, mientras que en la figura 23 se observa que dichas fluctuaciones se eliminan con el uso de la jaula de Faraday. También se observa cómo cambia el comportamiento de los trasientes debido al efecto inhibidor que produce la adición de  $\text{NaNO}_3$ .

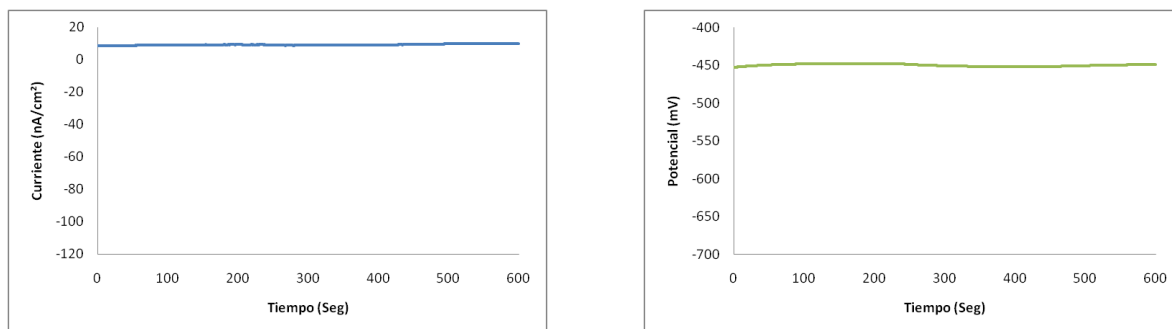
Figura 19: Buffer -NaCl con jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

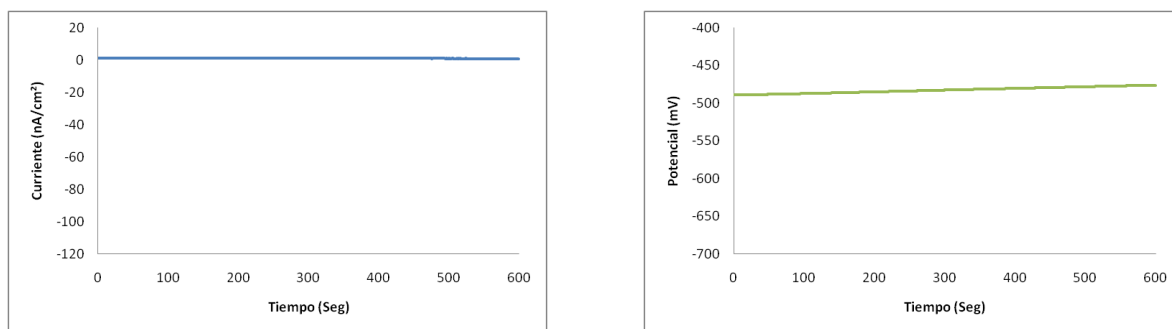
Como se observa en la gráfica sin jaula de Faraday ver figura 22 se nota la presencia de fluctuaciones externas, mientras que en la figura 23 se observa que dichas fluctuaciones se eliminan con el uso de la jaula de Faraday. También se observa cómo cambia el comportamiento de los trasientes debido al efecto inhibidor que produce la adición de  $\text{NaNO}_3$ .

Figura 20: Buffer-NaCl más NaNO<sub>3</sub> sin jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

Figura 21: Buffer-NaCl más NaNO<sub>3</sub> con jaula de Faraday



Fuente: Los autores.

## 8. DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Las medidas de ruido electroquímico se realizaron según la norma ASTM G 199, donde se diseñó un protocolo que consta de las siguientes etapas:

### a. Formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica.

Para esto se preparó una solución 0.005M de NaCl de pH aproximadamente 7 (neutra), a temperatura ambiente (25°C), desaireada con nitrógeno gaseoso dos horas antes de iniciar la prueba. Inmediatamente después se inició el burbujeo con CO<sub>2</sub>.

Al burbujear CO<sub>2</sub> se forma en la solución ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reduciendo el pH), por lo tanto pequeñas cantidades de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) fueron adicionadas, para evitar que el pH disminuya y evite la formación de una capa estable de productos de corrosión. Este procedimiento se realiza hasta que se observe un descenso considerable de la velocidad de corrosión debido a la formación de la capa producto de corrosión. Dicho descenso fue evaluado por medio de medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR), realizadas cada 8 horas, De igual forma se corrieron medidas de ruido electroquímico para observar el comportamiento del sistema durante la formación de la capa.

### b. Corrosión por picado.

Sin suspender el burbujeo de CO<sub>2</sub> se ajustó la concentración de los iones cloruro [Cl<sup>-</sup>], a la establecida en el diseño de experimento para cada prueba y se suspendió el control del pH. Medidas de ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal (LPR), fueron realizadas para observar el cambio gradual en el comportamiento del sistema.

## 9. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

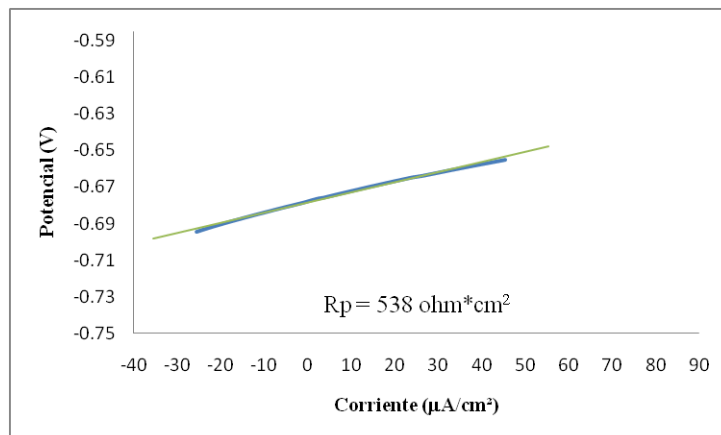
En esta sección se presentan los resultados más relevantes y análisis obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo a las actividades propuestas en la metodología.

### 9.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

#### ➤ **CONDICIÓN 1 (PRUEBAS 1, 6, 7 Y 12): 14000ppm y 14 psi**

Se monitoreó la formación de la capa de un producto e corrosión llamada siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR) en la cual la primera medida se realizó sesenta minutos después de estabilizar el pH ( $\approx 6.73 \pm 0.2$ ) mediante adiciones de carbonato sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.72\text{g} \pm 0.1$ ), obteniendo un valor experimental de  $R_p = 538 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , (figura 24).

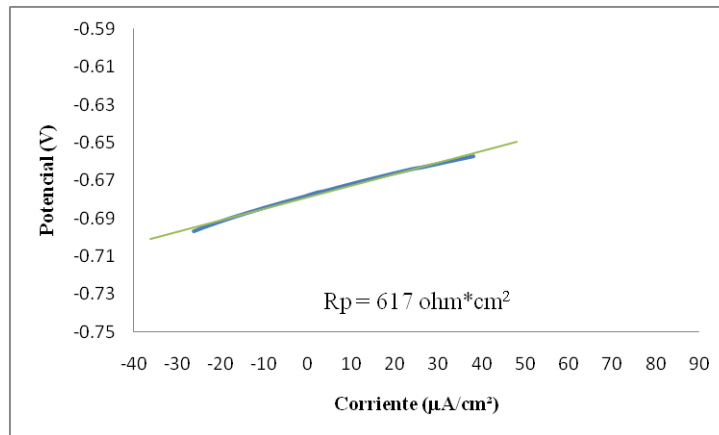
Figura 22: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi  $\text{CO}_2$ , durante cuatro minutos



Se realizó otra medición de LPR al cabo de otros sesenta minutos en la cual se obtuvo un valor de  $R_p = 617 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , dicho comportamiento representa una

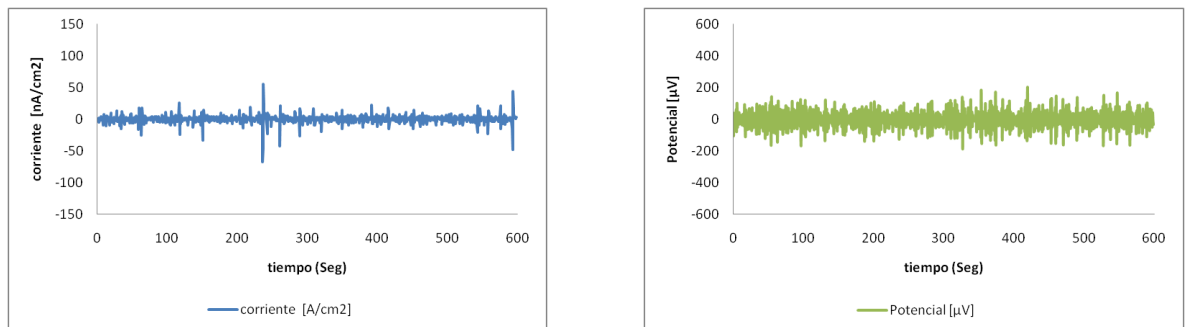
menor velocidad de corrosión y puede ser asociada a la formación de la capa productos de corrosión, (figura 25).

Figura 23: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos



Posteriormente se realizó una medida de ruido electroquímico para monitorear el sistema, (figura 26).

Figura 24. Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 14psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

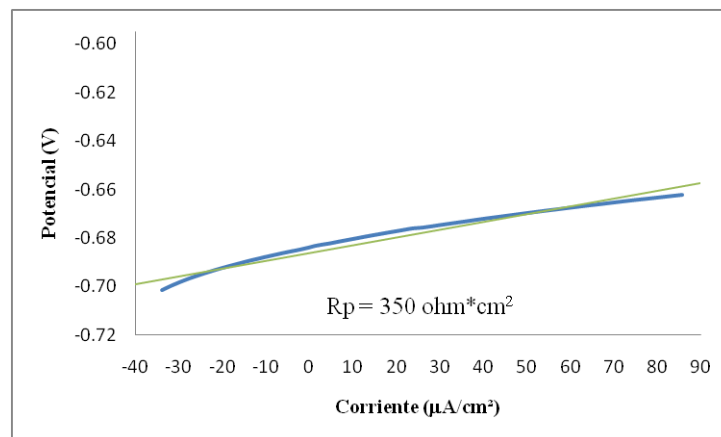


En la gráfica de ruido electroquímico, las trasientes de la corriente y potencial son uniformes y se registra una trasiente sobresaliente en el espectro de corriente, que no es representativa y se asociaría a una perturbación presente en el sistema, lo que corrobora la no presencia de corrosión localizada (picado).

Adicionalmente se realizó un análisis estadístico ver anexos 1 hasta 5 cuyos estadígrafos tales como kurtosis, sesgo, desviación estándar e índice de picado corroboran lo registrado y analizado en las figuras anteriores.

Una vez formada la capa producto de corrosión se procedió a adicionar cloruros a la concentración establecida para esta prueba (14000ppm) y se procedió a realizar medidas de resistencia a la polarización lineal LPR, ver figura 27 y ruido electroquímico ver figura 28, sesenta minutos más tarde de haber realizado la adición, para observar y evaluar el comportamiento del sistema.

Figura 25: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 14psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

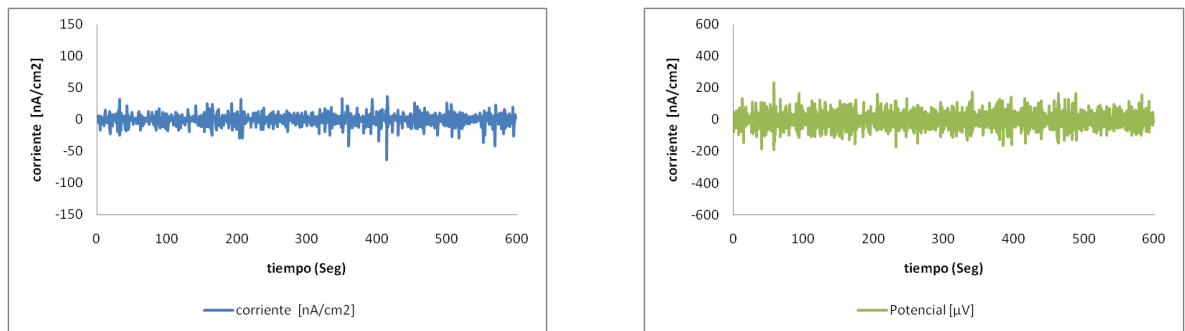


Se observó un valor de  $R_p=350 \text{ ohm.cm}^2$ , el cual disminuyó en un 56.74% lo cual es uno de los factores que determina que hubo un aumento en la velocidad de corrosión debido al ataque realizado por los iones cloruro.

Por otra parte observando los espectros de corriente y potencial (figura 28) se identifican algunas trasientes significativos mas no representativas de un picado, estas trasientes podrían atribuirse a fluctuaciones debidas a la disminución del producto de corrosión (siderita), lo cual se puede corroborar con los parámetros estadísticos calculados, ver anexos 1 hasta 5. Lo anterior demuestra que la

concentración de iones cloruro adicionada no fue la necesaria para indicar corrosión por picado.

Figura 26: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 14psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

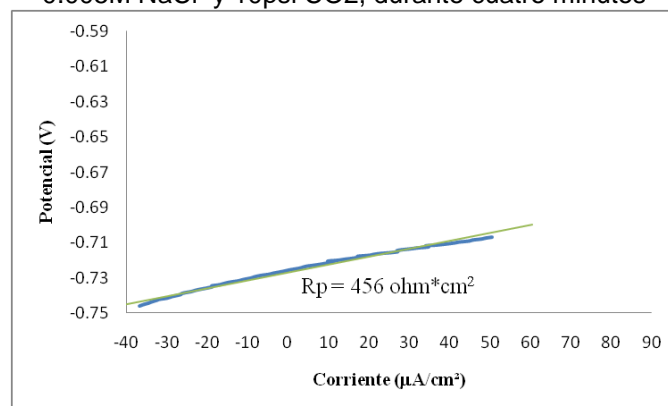


### ➤ **CONDICIÓN 2 (PRUEBA 2, 8): 10000ppm y 10psi**

Se procedió de igual forma a monitorear la formación de la capa en la primera etapa del experimento, mediante medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y ruido electroquímico.

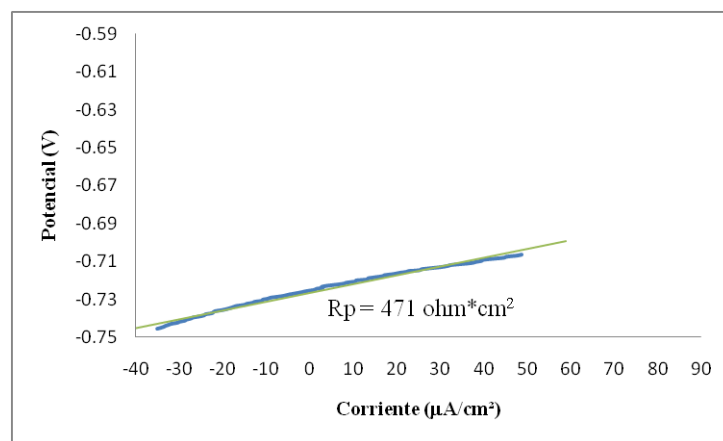
La primera medida de LPR se realizó a los sesenta minutos de exposición de las probetas obteniéndose un valor experimental de  $R_p = 456 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , como se observa en la figura 27.

Figura 27: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos



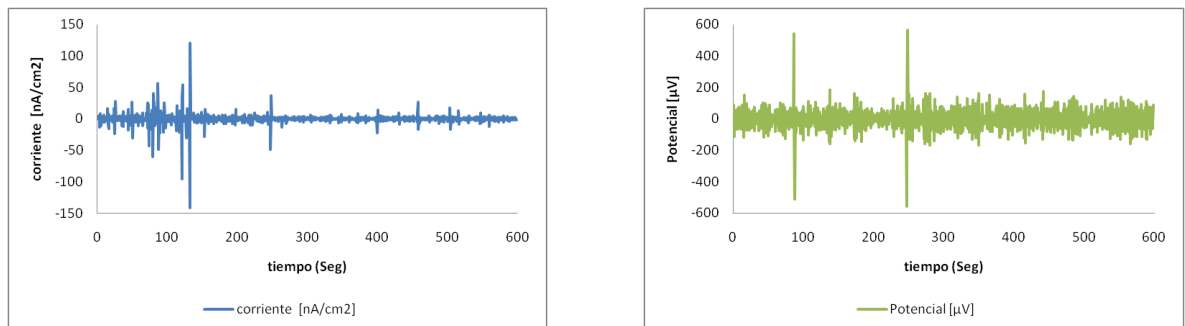
Transcurridos otros sesenta minutos de exposición se realizó otra medida de LPR para monitorear la formación de la capa producto de corrosión (siderita), en la cual se obtuvo un valor de  $R_p = 471 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , como se observa en la figura 30, donde se observó un aumento en el valor de  $R_p$  que es significativo y se asociaría a una mayor formación y estabilidad de esta capa.

Figura 28: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos



Se realizó una medida de ruido electroquímico una vez terminada la medida de (LPR), para determinar el tipo de corrosión y predecir la formación o inicio de corrosión localizada específicamente picado, ver Figura 31.

Figura 29: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



En la gráfica de ruido electroquímico de la figura 31 se observan mas trasientes uniformes en el espectro de potencial que en el de corriente, las trasientes sobresalientes en los espectros podrían obedecer a inicios de picado pero debido a su distanciamiento en el espectro de potencial y comportamiento uniforme después de ellos, se asocian a perturbaciones externas influyentes en el sistema. Una vez lograda la presencia de la capa de siderita, se procedió a adicionar la concentración de cloruros para llegar a la concentración establecida para esta prueba (10000ppm) y se procedió a realizar medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR), ver figuras 32 y 33, y ruido electroquímico, ver figura 34 y 35, para observar y evaluar el comportamiento del sistema en presencia del ion cloruro.

Figura 30: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

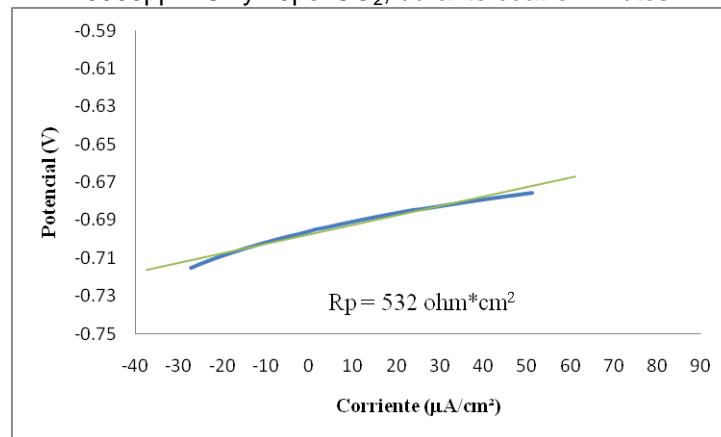


Figura 31: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

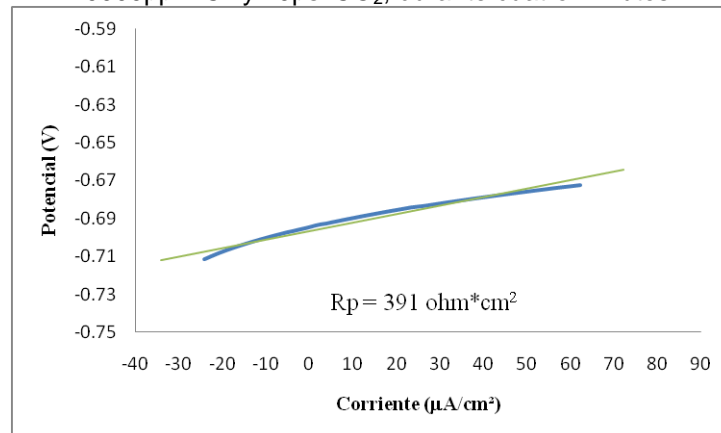


Figura 32: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

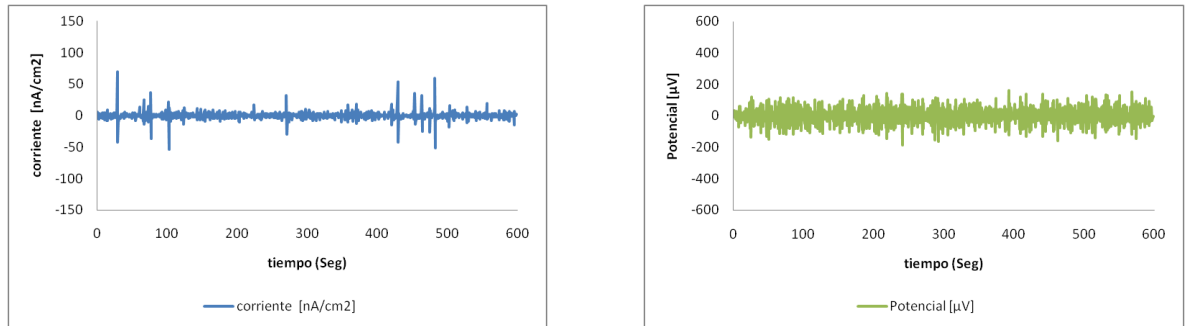
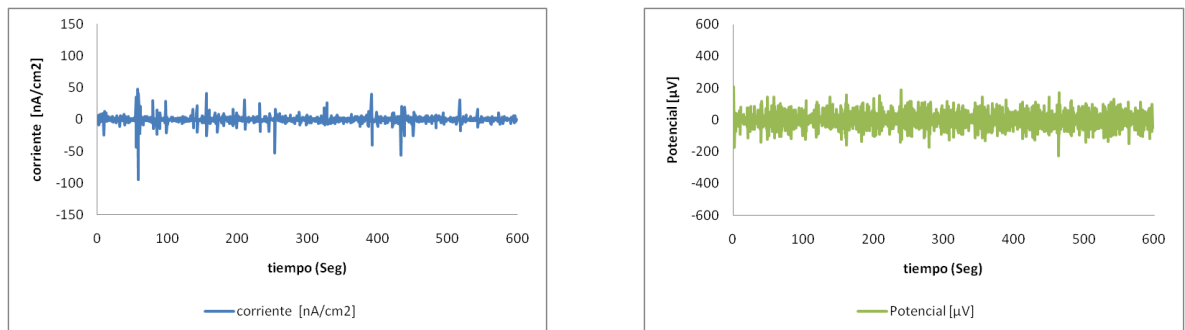


Figura 33: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



En la figura 33 la medida se realizó a los sesenta minutos de haber realizado la adición de cloruros se observa el valor de  $R_p=532 \text{ ohm.cm}^2$ , que es mayor al de la medida realizada antes de adicionar los iones cloruro, lo cual es indicio que el sistema aún no estaba siendo atacado por el ion cloruro. Sin embargo se realizó una medida de ruido electroquímico, ver figura 34 una vez terminada la medida de LPR, para monitorear el comportamiento del sistema. En los espectros de ruido electroquímico se observa que aunque el valor obtenido por la medida de LPR indicaba una estabilidad de la capa, se presentan trasientes representativas y consecuentes a una corrosión localizada, pero debido a sus repeticiones distantes en el intervalo de tiempo, se pueden asociar a indicios de picado. Aunque cabe

destacar que esta aseveración es soportada por los análisis estadísticos realizados posteriormente. Ver anexos 6, 7 y 8.

La figura 33 corresponde a la medida de LPR realizada pasada dos horas de realizar el ataque, y se obtuvo un valor de  $R_p=351 \text{ ohm.cm}^2$ , lo cual representa una disminución en la formación de dicha capa lo cual indica la acción del ion cloruro. Pasados otros sesenta minutos de realizada la primera medida de ruido electroquímico, se procedió a realizar una segunda medida figura 35, en dichos espectros se observan trasientes mas repetitivas correspondientes a inicio de corrosión localizada, ver anexos 6, 7 y 8 .

➤ **CONDICIÓN 3 (PRUEBA 3): 18000ppm y 18 Psi**

Se realizaron medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR) para monitorear la formación de productos de corrosión mediante los valores de  $R_p$ , los cuales aumentaron en cada medida realizada, como se observa en las figuras 36 y 36(a).

Figura 34: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.

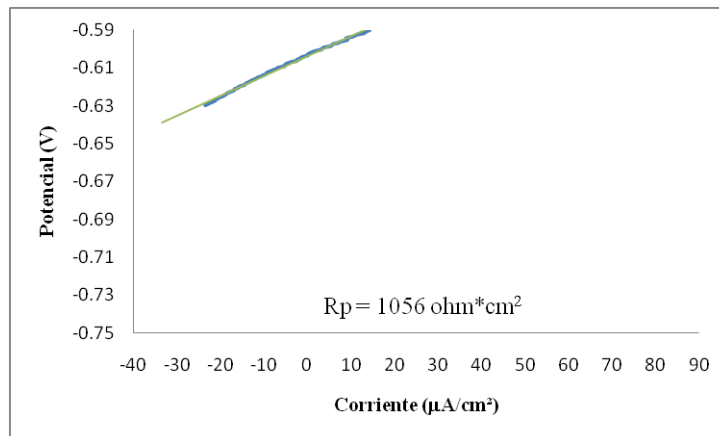
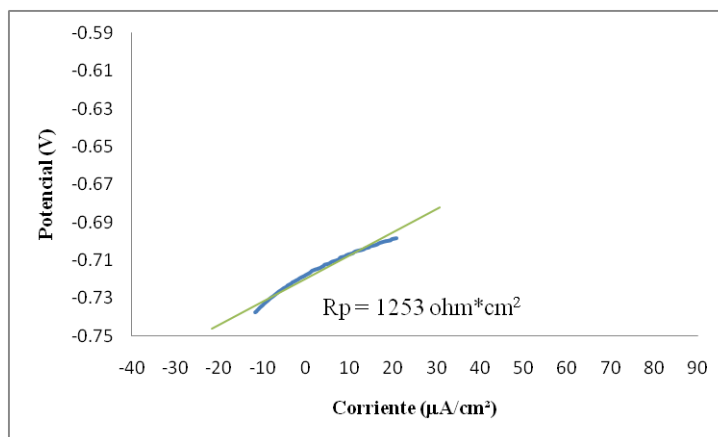


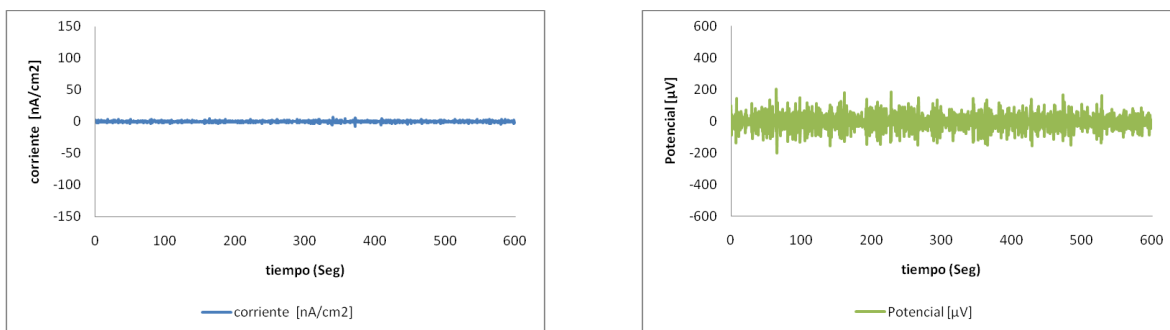
Figura 34(a): Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



Como se observa en las figuras 36 y 36(a) el valor de  $R_p$  aumenta lo cual indica una mayor formación de siderita, la figura 36 corresponde a una medida de (LPR) realizada a los sesenta minutos de exposición, y la figura 36(a) corresponde a los sesenta minutos siguientes de exposición. El aumento en el valor de LPR se podría deber al aumento en la presión parcial de CO<sub>2</sub> (18 psi), correspondiente a esta prueba favoreciendo la formación de la capa de siderita.

Mediante una medida de ruido electroquímico se evaluó el comportamiento del sistema en la formación de la capa de siderita, presentando el comportamiento observado en la figura 37.

Figura 35: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos.



El espectro de ruido muestra unos trasientes uniformes asociadas a la presencia de la capa formada de siderita la cual es un producto de corrosión, y tiende a proteger la superficie del material.

Una vez formada la capa se procedió a ajustar la concentración de cloruros a la establecida para esta prueba 18000ppm y evaluar el efecto de dicha concentración en el sistema, mediante medidas de LPR y ruido electroquímico, como se observa en las figuras 38 a la 43.

Figura 36: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

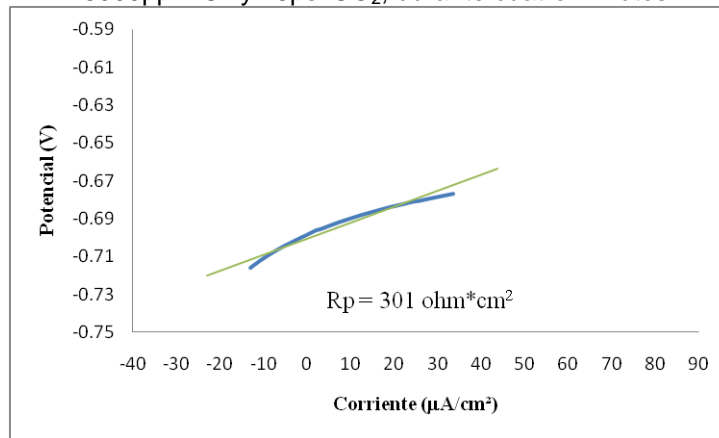


Figura 37: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

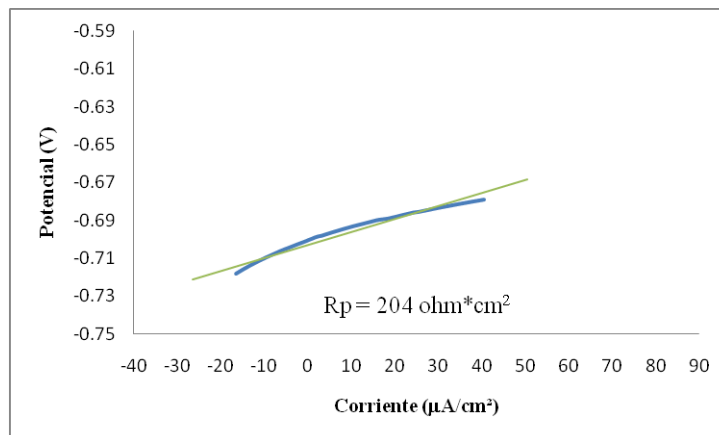


Figura 38: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

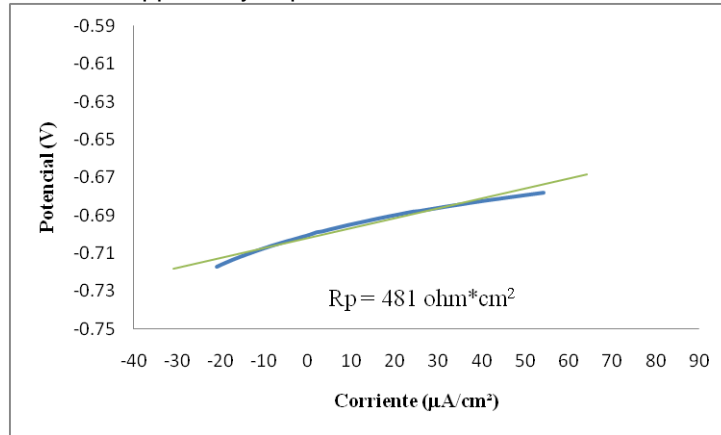


Figura 39: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

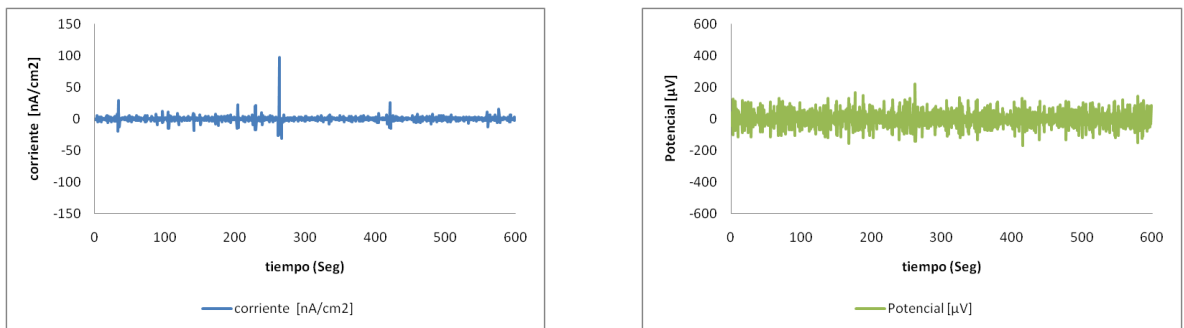


Figura 40: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

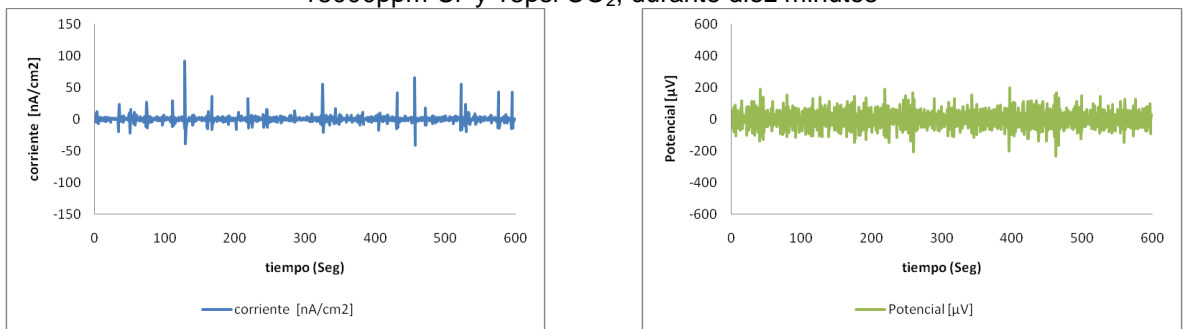
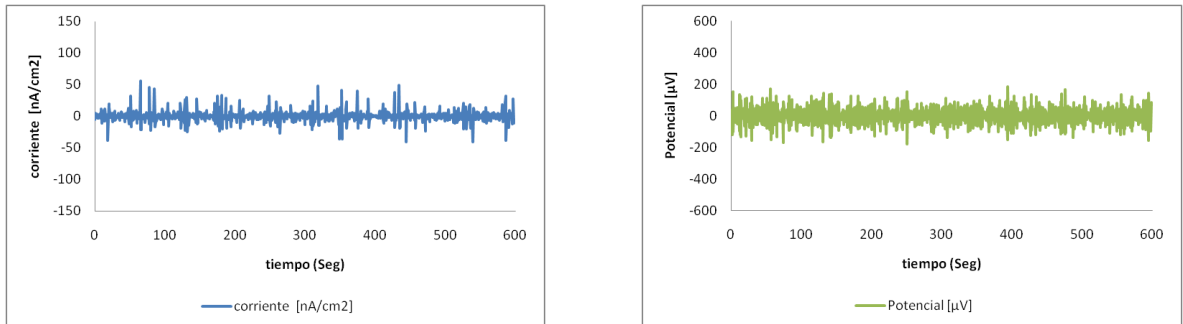


Figura 41: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

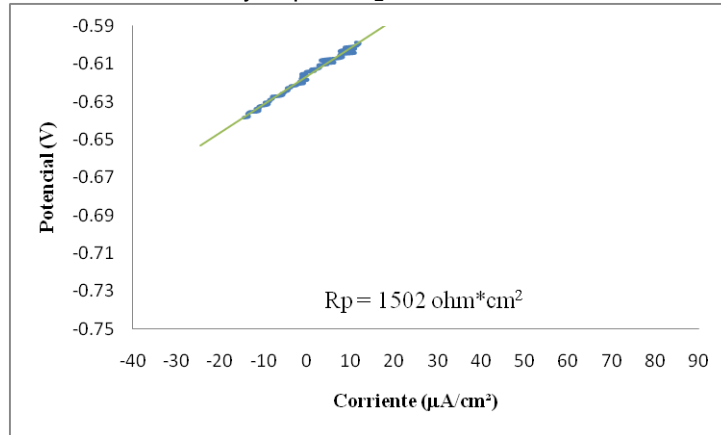


En las gráficas de resistencia a la polarización lineal (LPR), ver figuras 38, 39 y 40, las cuales se realizaron cada sesenta minutos, se observa el decrecimiento en el valor de  $R_p$  a medida que pasa el tiempo y se realiza la medida, lo sé asocio al deterioro de la capa de corrosión lo cual podría ser aludido a la acción del ion cloruro sobre la capa de siderita. En los espectros de ruido electroquímico figuras 41, 42 y 43, las cuales se realizaron cada sesenta minutos, se observa la influencia del ion cloruro sobre la capa formada (siderita), registrando de manera progresiva la presencia de corrosión localizada e inicios de picado sobre la superficie del material esta deducción se soporta con los parámetros estadísticos calculados para estas pruebas, ver anexos 9 y 10.

➤ **CONDICIÓN 4 (PRUEBAS 4 Y 10): 10000ppm y 18 Psi**

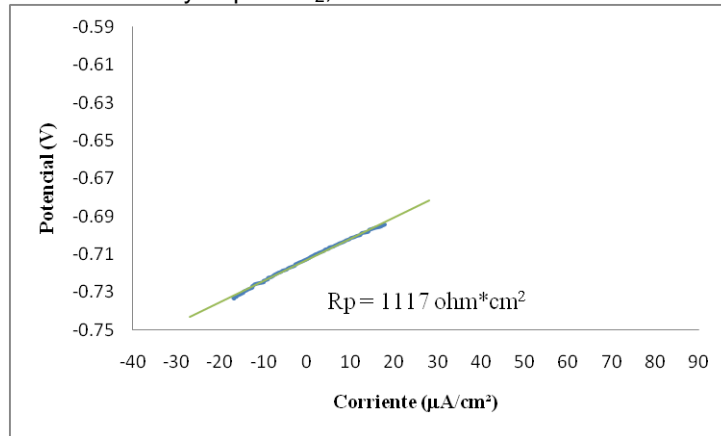
Se monitoreo la formación de la capa producto de corrosión (siderita) mediante la realización de medidas de resistencia a la polarización lineal LPR, realizadas cada sesenta minutos, como se observa en las figuras 44 y 45, en las cuales por medio del valor de  $R_p$  que aumentaba en cada medida realizada, se relaciona la formación de la capa producto de corrosión (siderita).

Figura 42: Curva de resistencia a la polarización lineal para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



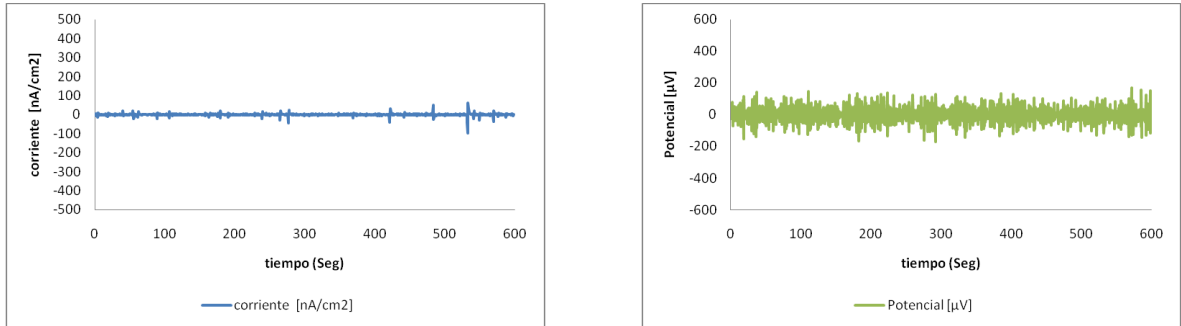
El comportamiento fluctuante en la medida de (LPR) en la figura 44, se asocia a la presión parcial de CO<sub>2</sub> (18psi) a la que está sometido el sistema, suministrada mediante burbujeo.

Figuras 43: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



Una vez terminada las medidas de resistencia a la polarización lineal, se realizó una medida de ruido electroquímico (sin burbujeo) para detectar la posible presencia de corrosión en el sistema como se observa en la figura 46.

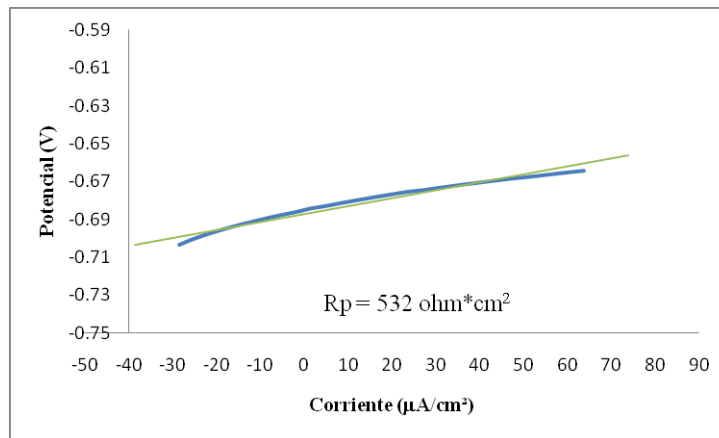
Figura 44: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 00.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



Se presentan unas trasientes sobresaliente en el espectro de corriente que podrían evidenciar picado, pero debido a su distanciamiento en el tiempo se puede descartar dicha aseveración, como se corroborara por medio de un análisis estadístico. VER ANEXOS 11, 12 y 13.

Una vez lograda la formación de la capa se procedió a ajustar la concentración de cloruros a la establecida para esta prueba (10000 ppm), y se realizaron medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y ruido electroquímico, como se observa en las figuras 47, 48, 49 y 50 para observar el cambio presentado en el sistema debido a la concentración presente de cloruros.

Figura 45: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 10000 ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



Figuras 46: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

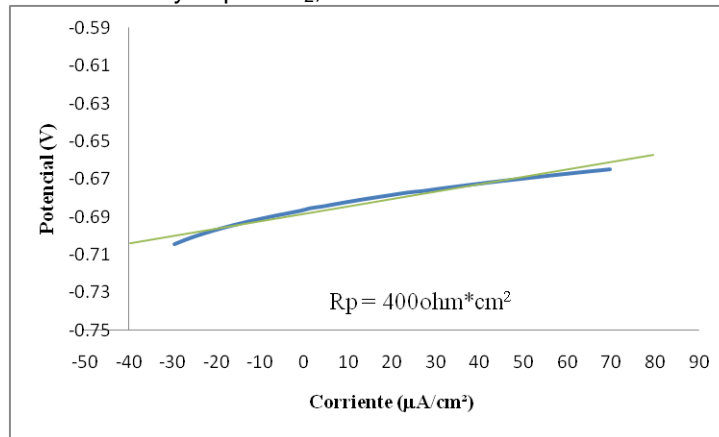


Figura 47: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000 ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

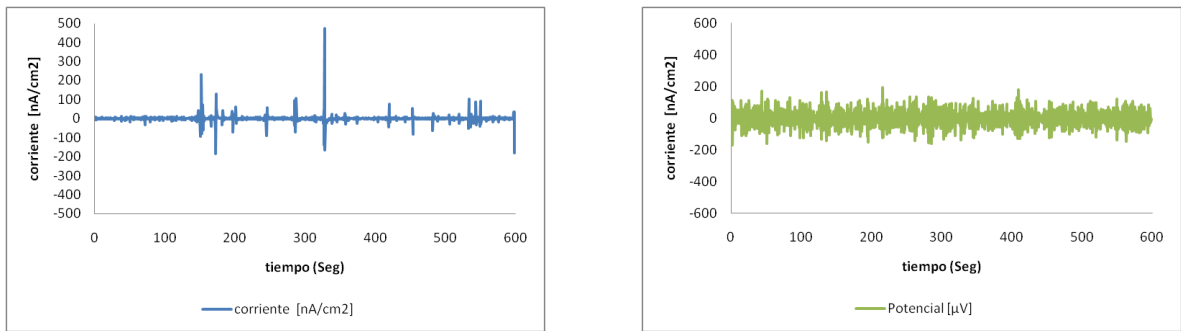
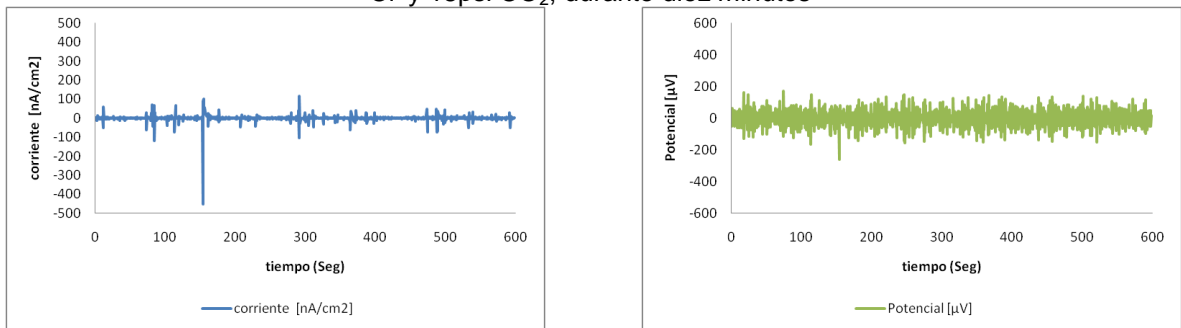


Figura 48: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 10000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



En las figuras de LPR se observa como decrece el valor de  $R_p$  cuando se realizó cada medida. En la figura 47 la medida se realizó al transcurrir sesenta minutos debido a que se trataba de la máxima concentración de cloruros empleada, y por

esta razón se pretendía observar que tan rápido iniciaba su efecto el ion cloruro, lo cual se observaba a medida que disminuía el valor de  $R_p$ .

En la figura 48 la medida se realizó sesenta minutos luego de adicionar los cloruros, obteniendo un valor de  $R_p = 400$ , lo cual indicaba que al pasar el tiempo el ion cloruro actuaba sobre la capa formada (siderita), haciendo que esta disminuyera su carácter protector sobre el material.

Las medidas de ruido electroquímico figuras 49 y 50 se realizaron al terminar cada medida de (LPR), y en ellas se puede observar como los registros de las trasientes indican la evolución en la formación de corrosión localizada (picado), mediante la acción del ion cloruro sobre la capa formada (siderita).

➤ **CONDICIÓN 5 (PRUEBAS 5 Y 11): 18000 ppm y 10psi**

Mediante las medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR), mostradas en las figuras 51, 52 y 53, se monitoreo la formación de la capa producto de corrosión (siderita), en las cuales a medida que se realizaban se calculaba un valor de  $R_p$  mayor, lo cual representaba un aumento en la formación de la capa producto de corrosión (siderita).

Figura 49: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.

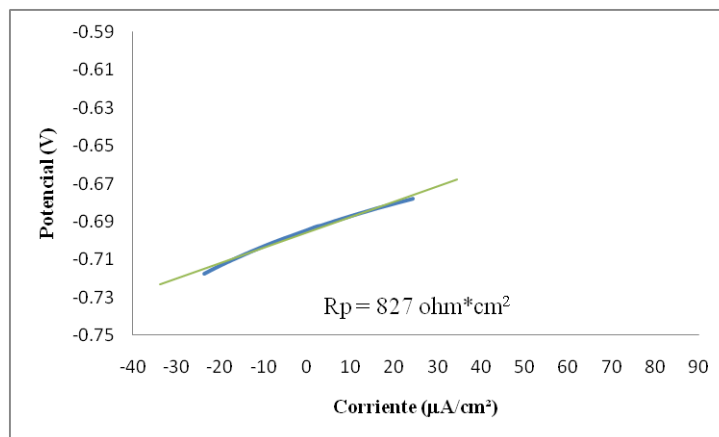
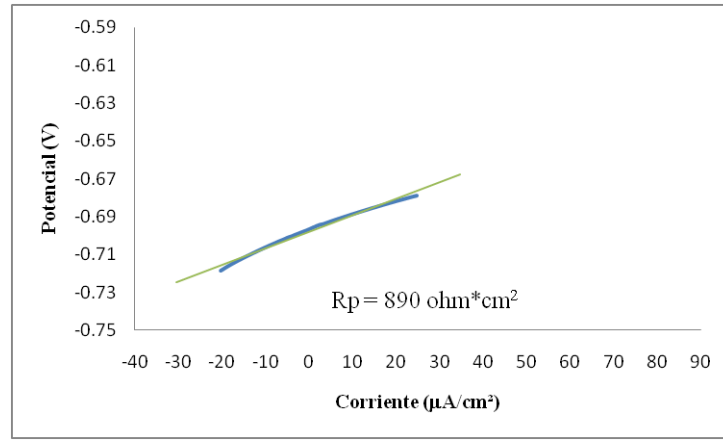
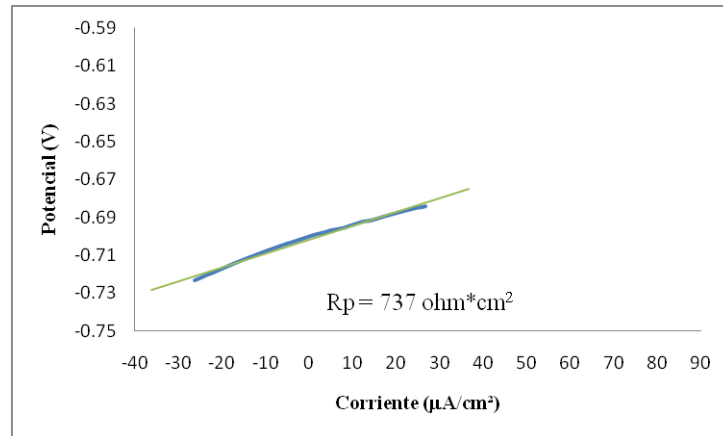


Figura 50: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos



Figuras 51: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005 M NaCl y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos

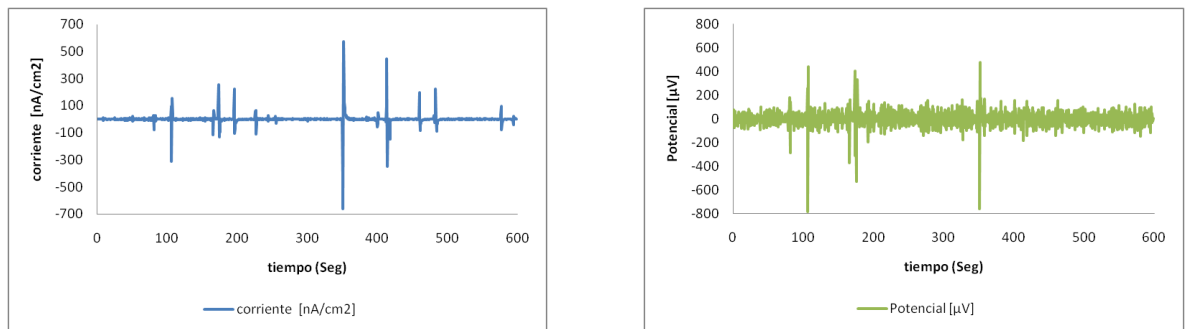


La figura 51 corresponde a la medida de (LPR) realizada a los sesenta minutos de exposición de las probetas, se calculo un valor de  $R_p = 827 \text{ ohm.cm}^2$ , pasados sesenta minutos se realizó una asegunda medida de (LPR) figura 52, se calculo un valor de  $R_p = 890 \text{ ohm.cm}^2$ , que indicaba un descenso en la velocidad de corrosión.

En la figura 53 realizada a los sesenta minutos de finalizada la segunda medida de (LPR) se observa un descenso en el valor de  $R_p = 737 \text{ ohm.cm}^2$ , el cual indicaba un aumento en la velocidad de corrosión y se asimila a un desprendimiento de capa formada (siderita).

Una medida de ruido electroquímico, ver figura 54, se realizó para monitorear la presencia de corrosión en el sistema. Seguida de su respectivo análisis estadístico. VER ANEXOS 14, 15 y 16.

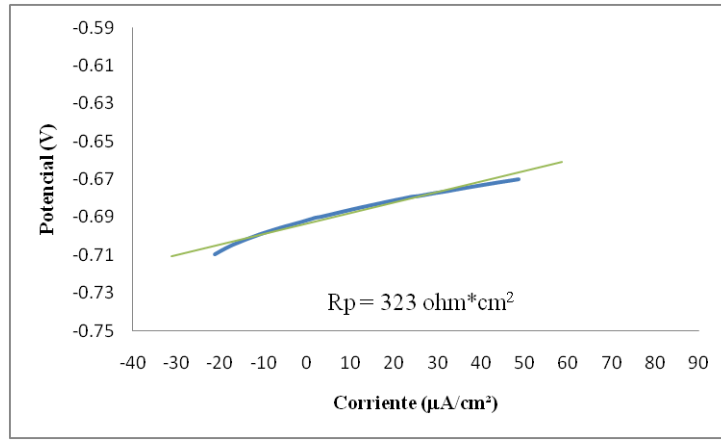
Figura 52: Serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



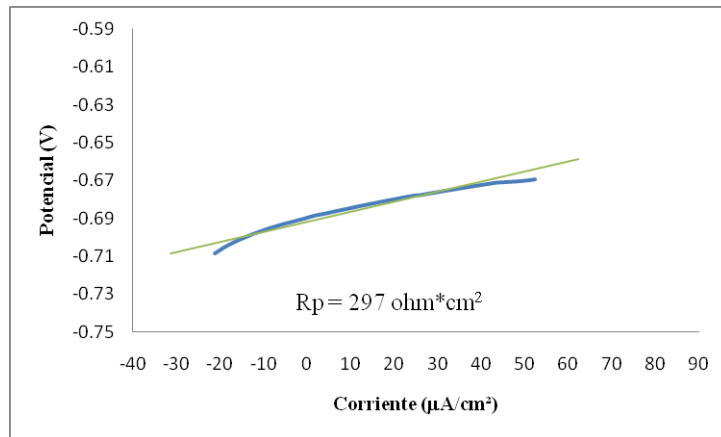
En el registro de las transientes en el espectro de corriente se observan transientes muy distantes y poco repetitivas, lo cual probablemente estén asociados a picado. En los transientes de potencial se observa un comportamiento homogéneo, con una transiente sobresaliente no repetitiva.

Una vez lograda la estabilidad de la capa corrosión, se procedió adicionar los cloruros hasta la concentración establecida (18000ppm), y se monitoreo el sistema mediante medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR), figuras 55 y 56, y ruido electroquímico, ver figuras 57 y 58, para observar y determinar la estabilidad de la capa formada.

Figura 53: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



Figuras 54: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



La figura 55 corresponde a la medida de (LPR) realizada a los sesenta minutos de haber adicionado los cloruros y como se observa el valor de  $R_p$  disminuye respecto al obtenido en la última medida de (LPR) realizada antes de adicionar los cloruros, la figura 56 corresponde a la medida de (LPR) realizada a los sesenta minutos de finalizada la medida de la figura 55. Los valores de  $R_p$  indicaban que la capa formada (siderita) comenzaba a ser atacada y deteriorada por la concentración de cloruros.

Figura 55: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos

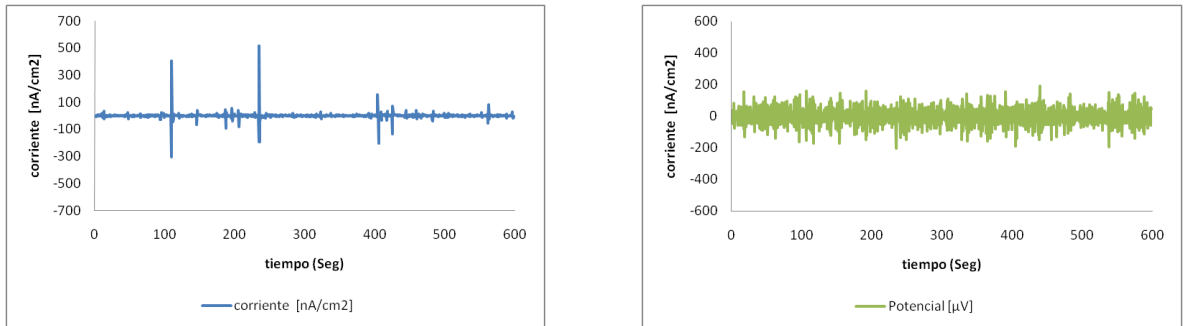
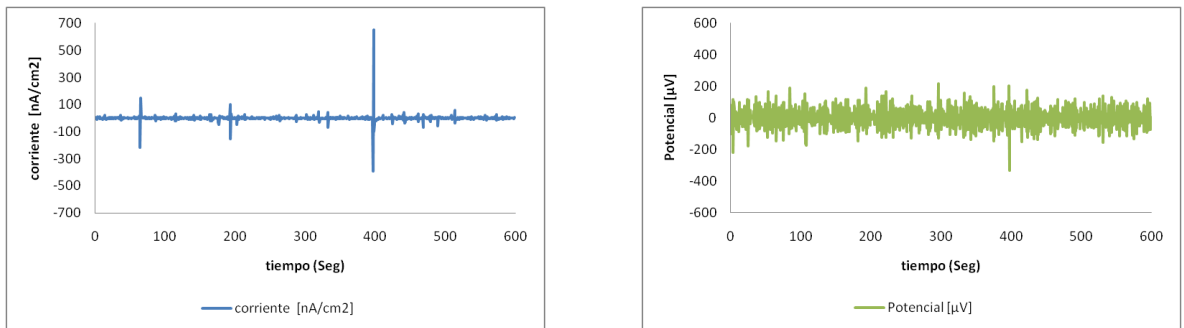


Figura 56: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 18000ppm Cl<sup>-</sup> y 10psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



La figura 57 corresponde a la medida de ruido electroquímico realizada a los sesenta minutos después de la medida (LPR). Donde en ella se observan trasientes uniformes que indican la presencia de inicios y propagación de picado como se corroborara estadísticamente. VER ANEXOS 14, 15 y 16.

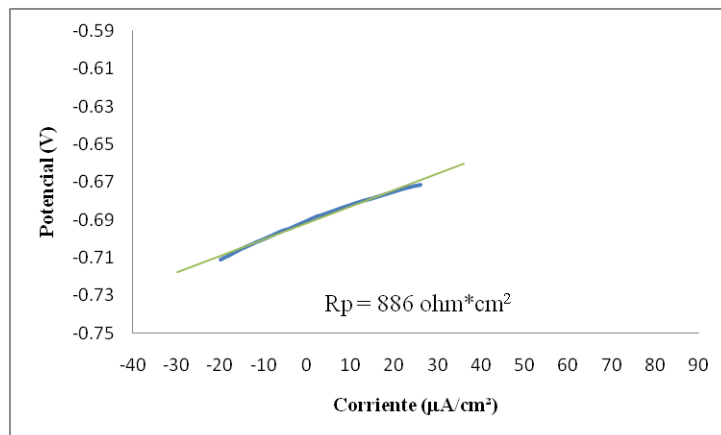
La figura 58 corresponde a la medida de ruido realizada a los sesenta minutos una vez terminada la medida de LPR, ver figura 56, en la cual se observan trasientes más definidas corroborando la presencia de corrosión localizada (picado), de igual manera se realizó un análisis estadístico que corrobora lo anteriormente dicho, VER ANEXOS 14, 15 y 16.

➤ **CONDICIÓN 6 (14000ppm Y 18psi)**

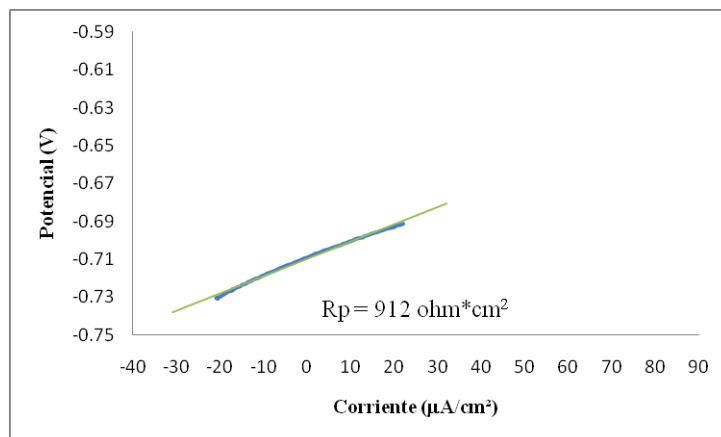
La formación de la capa producto de corrosión (siderita) se monitoreó mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y ruido electroquímico.

Mediante el valor obtenido de  $R_p$  en las medidas de (LPR), ver figuras 59 y 60, que aumentaba para cada prueba realizada, representaba una disminución en la capa de corrosión y correspondía a la presencia de la capa formada (siderita).

Figura 57: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



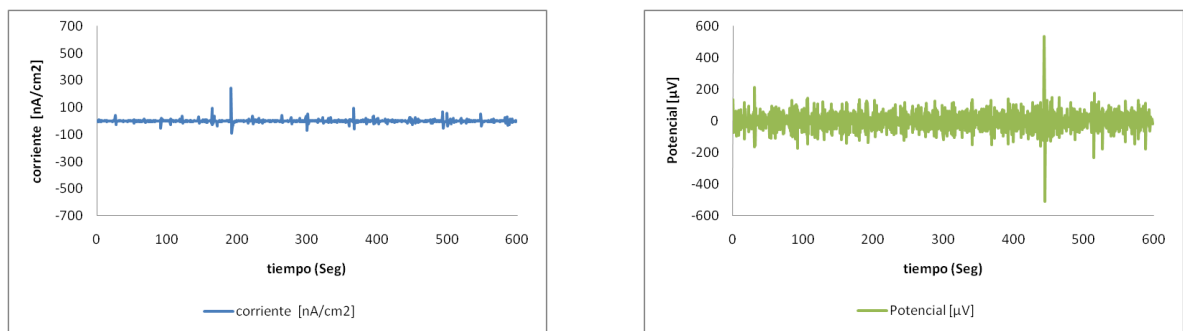
Figuras 58: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos



Como se observa en las figuras 59 y 60, el valor de  $R_p$  incrementa en cada medida realizada lo cual indicaba la disminución de la velocidad de corrosión y confirma la estabilidad de la capa producto de corrosión.

La medida de ruido electroquímico, ver figura 61, se realizó una vez terminadas la medidas de (LPR), en el espectro de ruido se observa un comportamiento homogéneo en general para las trasientes de potencial y unas trasientes fluctuante para el espectro de corriente que corroboren la existencia de corrosión localizada. Para soportar esta información se realizó al análisis estadístico respectivo lo cual afirma lo anteriormente dicho, VER ANEXOS 17 y 18.

Figura 59: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 0.005M NaCl y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



Una vez garantizada la formación de la capa producto de corrosión (siderita), se procedió a adicionar los cloruros hasta la concentración establecida para esta prueba (14000 ppm) y se procedió a evaluar el comportamiento de la capa formada en presencia de esta concentración, mediante medidas de (LPR), ver figuras 62, 63 y 64 y ruido electroquímico figuras 65, 66 y 67.

Figura 60: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.

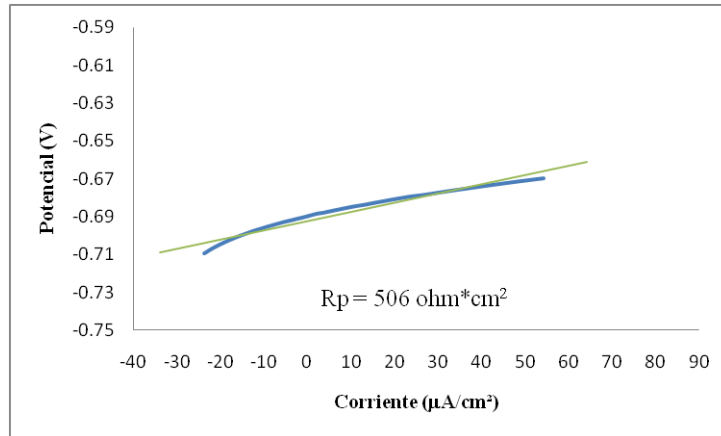
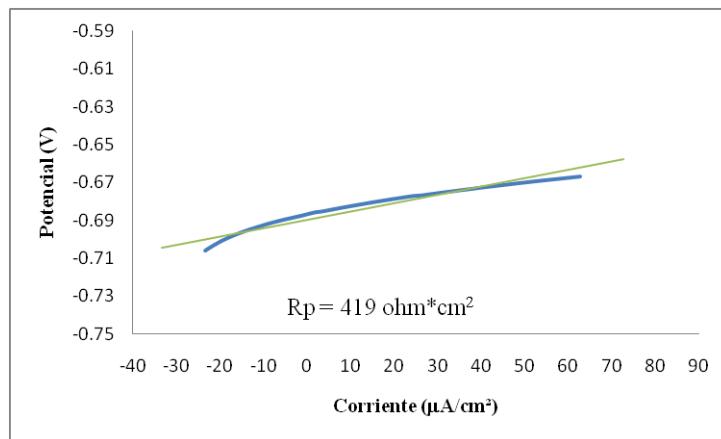


Figura 61: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.



Se puede observar en las gráficas como el valor de  $R_p$  va decreciendo a medida que se realiza cada medida, la figura 62 corresponde a la primera medida realizada a los sesenta minutos de haber adicionado los cloruros, y la figura 63 corresponde a la medida realizada a los siguientes sesenta minutos de exposición de las probetas y el mismo tiempo para la figura 64.

Figura 62: Curva de resistencia a la polarización para el acero API 5L X42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante cuatro minutos.

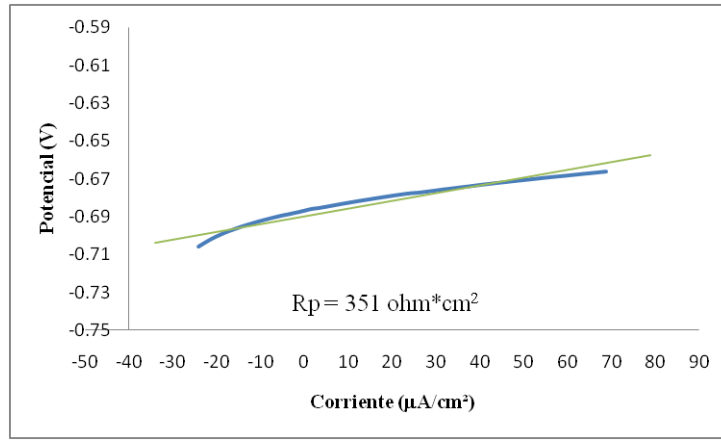
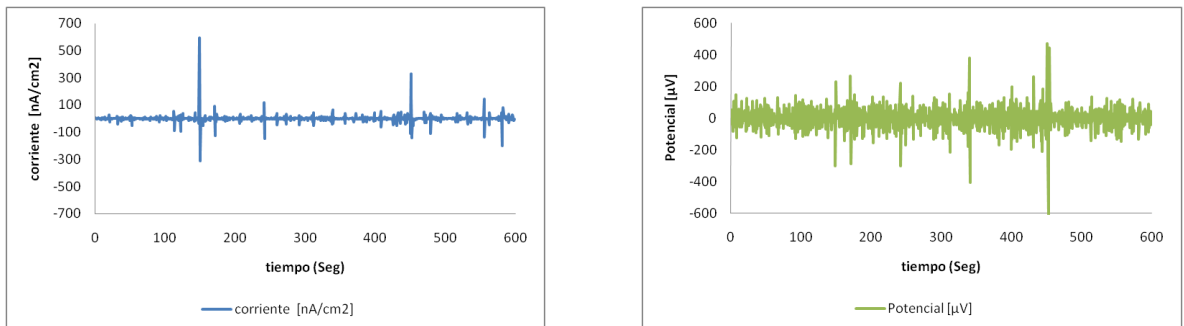
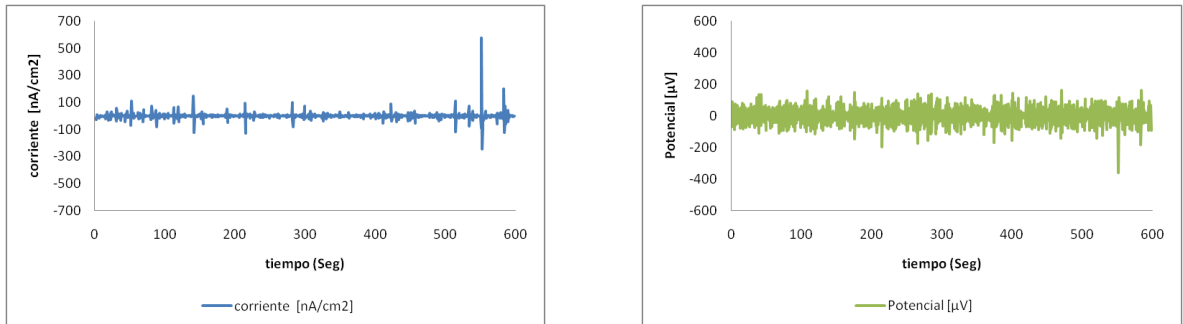


Figura 65: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos.

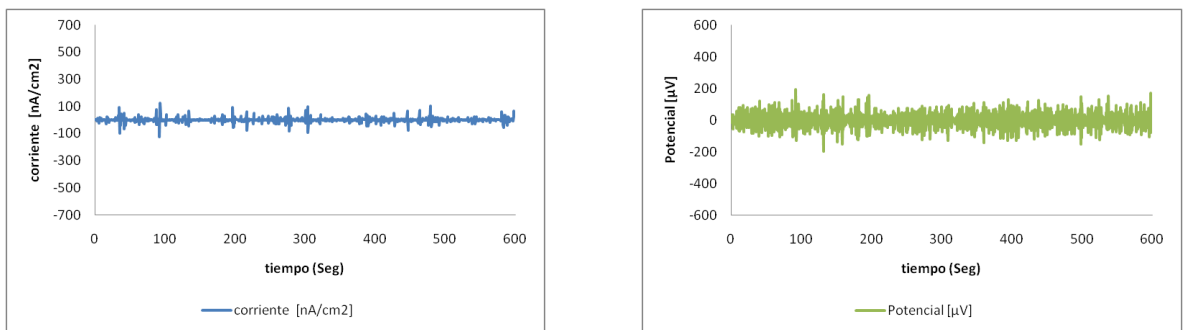


En los espectros de ruido electroquímico se observan trasientes que evolucionan en cada medida realizada es decir sobresalen en los espectros realizados en cada medida, corroborando de esta manera el inicio de corrosión localizada sobre la superficie del material. La figura 65, corresponde a la medida realizada a los sesenta minutos de haber adicionado los iones cloruros.

Figura 63: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



Figuras 67: serie de corriente y potencial vs tiempo para el acero api 5l x42 expuesto a 14000ppm Cl<sup>-</sup> y 18psi CO<sub>2</sub>, durante diez minutos



Los espectros de las figuras 66 y 67, corresponden a medidas realizadas cada sesenta minutos de adicionar los cloruros, y en ellos se observan trasientes sobresalientes repetitivos que corroboran la presencia de corrosión localizada. Este análisis es soportado con los estadígrafos respectivos, VER ANEXOS 17 y 18.

El área de exposición depende del proceso que se está desarrollando, la PSD de corriente ver anexos 29, 31, 33; es proporcional al área de exposición y el PSD de potencial ver anexos 28, 30, 32; es inversamente proporcional al área de exposición, de esta manera es mejor emplear electrodos largos para medir corriente electroquímica y pequeña para medir potencial. De esta forma se espera

que la corrosión por picado se presente mejor en electrodos pequeños que en largos.

## **9.2 ANALISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

Una vez recopilados los datos de las pruebas realizadas en las diferentes condiciones establecidas en el diseño de experimentos. Se realizó un análisis estadístico, con un 95% de confiabilidad, para comprobar la veracidad de los resultados y los efectos e influencias de las variables de estudio sobre la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

Para este análisis se contó con la ayuda de un paquete estadístico, con el cual se obtuvieron las gráficas de Pareto y Efectos Principales, el análisis de varianza y se ajustaron los datos a un modelo lineal de primer grado.

Al analizar el diagrama de Pareto y el gráfico de efectos principales, figuras 68 y 69 respectivamente, se concluye que la concentración de cloruros tiene un efecto negativo sobre la variable de respuesta Resistencia de la Polarización, mientras que la presión parcial de  $CO_2$  tiene un efecto positivo. Esto es consistente con la teoría<sup>22</sup>, ya que altas presiones de  $CO_2$  favorecen la formación de la capa de siderita ( $FeCO_3$ ).

Sin embargo, el efecto de la concentración de cloruros es el único efecto estadísticamente significativo con un 95% de confiabilidad, es decir, que para evitar el picado del material es crítico controlar la concentración de cloruros, manteniéndola en su nivel más bajo posible, mientras que la presión parcial de  $CO_2$ , al no tener un efecto significativo sobre la resistencia a la polarización, puede ser operada en cualquier valor dentro del rango estudiado, por último se observa que no se presento sinergia entre las variables concentración de cloruros y presión parcial de  $CO_2$ .

Figura 64: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta Resistencia a la Polarización

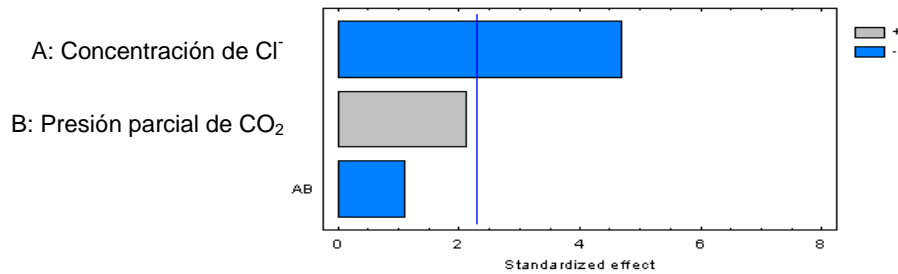
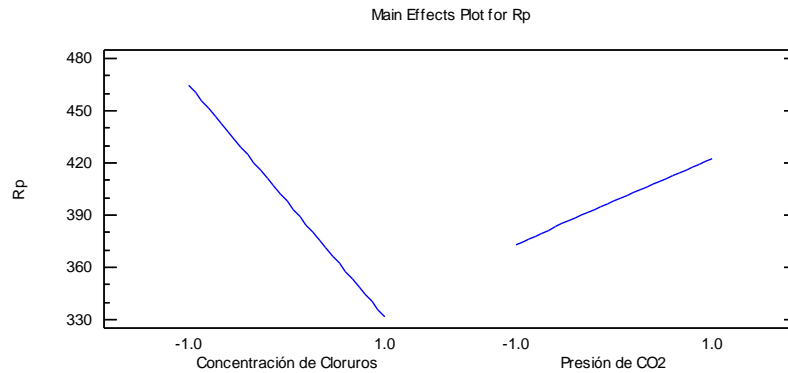


Figura 65: Gráfica de efectos principales para la variable de respuesta Resistencia a la Polarización



En la tabla 9 se muestra el análisis de varianza obtenido para la variable de respuesta resistencia a la corrosión, a partir del cual se concluye que estadísticamente el efecto de la concentración de cloruros es 42,17% más significativo respecto al error calculado, y que la presión parcial de CO<sub>2</sub> es sólo 1,74% más significativo.

Tabla 9: Análisis de varianza para la variable de respuesta (Resistencia a la Polarización)

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Concentración de Cloruros	42391,9	1	42391,9	42,17	0,0001
B:Presión de CO <sub>2</sub>	1745,01	1	1745,01	1,74	0,2202
Total error	9047,79	9	1005,31		
Total (corr.)	56352,1	11			

El hecho que la presión de CO<sub>2</sub> tenga un efecto estadístico tan bajo, se puede deber a:

1. Una baja sensibilidad del equipo, de forma tal que sólo detecta efectos muy fuertes como el de la concentración de cloruros.
2. Que el rango de presión de CO<sub>2</sub> escogido es muy estrecho y por tanto no permite detectar la influencia de esta variable.
3. Que efectivamente el sistema estudiado no se encuentre afectado por las variaciones en la presión de CO<sub>2</sub>.

A partir de la revisión bibliográfica<sup>22</sup>, se descarta la tercera opción, ya que se ha demostrado que al aumentar la presión de CO<sub>2</sub> se favorece la formación de la capa de siderita la cual actúa como una capa protectora<sup>23</sup>. Con respecto a la segunda opción, el rango de Presión de CO<sub>2</sub> estudiado se escogió con base en las condiciones utilizadas en artículos<sup>23</sup> simulando condiciones de campo, por tanto escoger un rango más amplio resulta innecesario; lo que indica que el equipo no es lo suficientemente sensible.

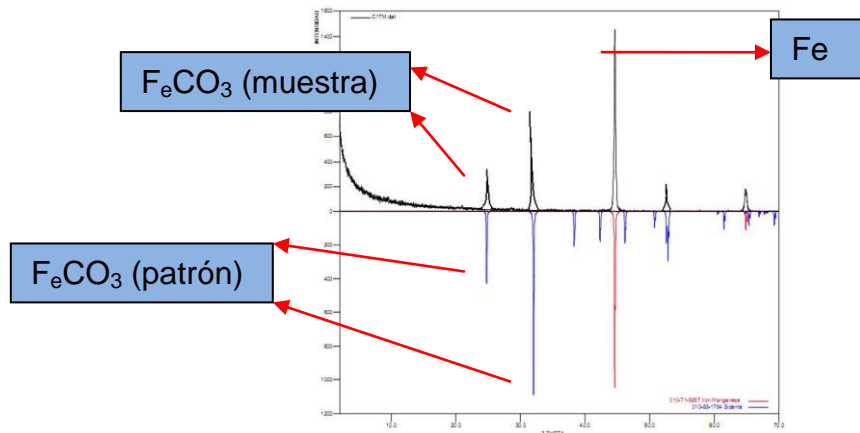
Entonces, para evitar el picado del material, estadísticamente se recomienda mantener la concentración de cloruros en su nivel más bajo posible y la presión de CO<sub>2</sub> en su nivel más alto posible, dentro del rango estudiado.

Los datos se ajustaron al modelo lineal de primer orden presentado en la ecuación **(31)** con un coeficiente R<sup>2</sup> del 83,94 % y un R<sup>2</sup><sub>aj</sub> del 80,38%, lo cual indica que el 80,38% del comportamiento observado en la variable de respuesta Resistencia a la Polarización (Rp) se pueden explicar mediante este modelo con un 95% de confiabilidad.

$$R_p = 615,77 - 0,0197 * [Cl] + 3,7261 * P_{CO_2}. \quad (31)$$

### 9.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS (X) SOBRE LA PROBETA DESPUÉS DE LOS ENSAYOS.

Figura 66: Difracción de rayos x evaluado para la primera etapa del protocolo a la mínima presión de CO<sub>2</sub> (10psi)



Fuente: universidad industrial de Santander

En el espectro obtenido en la difracción de rayos X ver figura 70, se observó y corroboró la presencia de la capa producto de corrosión (siderita), en las probetas expuestas en la primera etapa del experimento.

### 9.4 SUPERFICIE ANALIZADA CON EL MICROSCOPIO 3D COFOCAL HYROX KH 7700.

Figura 67: Superficie no picada, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700

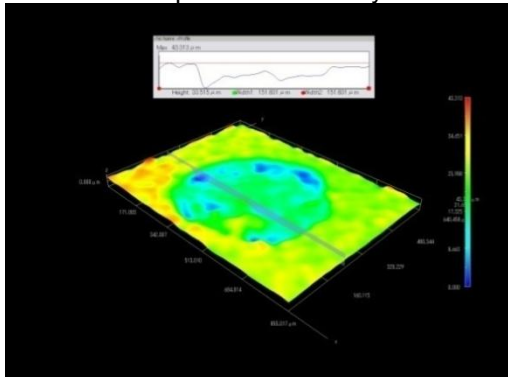


Figura 68: Superficie con inicio de picado, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700

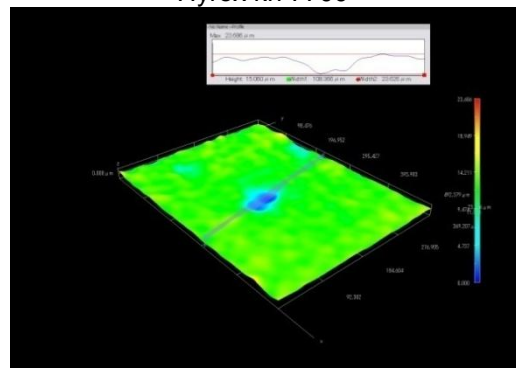
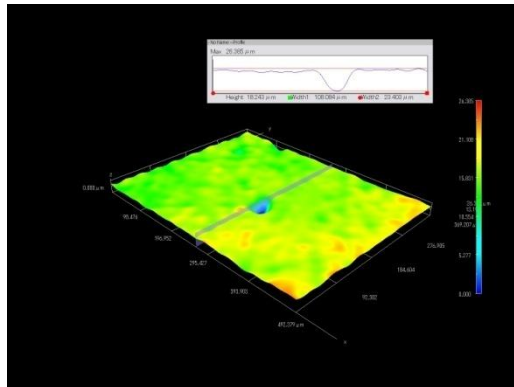


Figura 69: Superficie con propagación de picado, analizada con el microscopio 3D cofocal Hyrox kh 7700



En la figura 71 se observó la superficie de la probeta expuesta a las condiciones 1, 2, VER ANEXOS 1 hasta 8, condición 4 VER ANEXOS 11, 12 y 13 y condición 6 VER ANEXOS 17 y 18, obteniendo como resultado una superficie sin presencia de picados lo cual se debe a la estabilidad de la capa formada y la baja concentración de iones cloruro, por otra parte en la figura 72 se observaron inicios de picaduras correspondientes a la condición 3, VER ANEXOS 9 y 10 y posteriormente en la figura 73, se observó la presencia de picado en la condición 5, VER ANEXOS 14, 15 y 16, en la cual la estabilidad de la capa fue afectada por la concentración de cloruros presentes en el sistema.

## 10. CONCLUSIONES

- En el sistema de estudio con adición de diferentes concentraciones de iones cloruro y presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , el deterioro del acero API 5L X42, está influenciado principalmente por la concentración de iones cloruros, y con una contribución menor de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . El efecto de ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) sobre la superficie del acero es el de remover la capa protectora de siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) que se forma, aumentando de esta manera el inicio y presencia de corrosión localizada (picado).
- Los valores del índice de picado obtenidos para las muestras, confirmaron el efecto de la concentración de cloruros y la presión parcial de  $\text{CO}_2$  sobre la corrosión localizada. Se presentó un mayor índice de picado para el sistema con una concentración de cloruros de 18000 ppm y una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 10 psi, mientras a una concentración de cloruros de 10000 ppm y presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 10 psi, se obtuvo el valor de índice de picado más bajo.
- El producto de corrosión formado en el sistema bajo las condiciones de ensayo fue en su mayoría siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) la cual tiende a proteger el material, pero debido al efecto de la concentración de iones cloruro sobre la misma, se origina la ruptura de la capa, dejando la superficie del metal expuesta al ambiente corrosivo y aumentando la presencia de corrosión localizada como lo es el picado.
- Se afirma según el análisis estadístico de los resultados (Gráficos de efectos principales, Pareto, gráficos de interacción y análisis de varianza ANOVA) que los factores con efecto significativo para este sistema, son la concentración de iones cloruros y la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , este última en menor magnitud.

- La forma de degradación del acero API 5L X42 en este sistema, fue corrosión asistida por picadura, representada mediante la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), cuya ecuación empírica fue:

$$R_p = 615,77 - 0,0197* [Cl^-] + 3,7261*P_{CO_2}. \quad (32)$$

- La técnica de ruido electroquímico demostró una de sus ventajas respecto a la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal (LPR), como es la capacidad de detectar fluctuaciones de corriente y potencial en tiempos muy cortos y a frecuencias bajas.
- Se analizaron las gráficas de residuos para comprobar la calidad del análisis estadístico mediante los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia, VER ANEXOS 25, 26, 27, respectivamente. Al observar el ANEXO 25 se observa que los datos se encuentran muy cerca a la línea y no tienen un patrón definido, por consiguiente el principio de normalidad se cumple. En los ANEXOS 26, 27 se observa que los datos se distribuyen de manera aleatoria con respecto a la línea, esto indica que los supuestos de varianza constante e independencia también se cumplen.
- Los valores de kurtosis, sesgo e índice de localización reportados en los ANEXOS 1 hasta 18 se compararon con los ANEXOS 19<sup>22</sup> y 20<sup>27</sup> para determinar el tipo de corrosión mostraron que tanto para la condición 3, VER ANEXOS 9, 10 se presentó corrosión localizada, y para la condición 5, VER ANEXOS 14, 15 y 16, hubo evidencia de iniciación y propagación de picado. Las condiciones 1, 2, VER ANEXOS 1 hasta 8, condición 4, VER ANEXOS 11, 12 y 13, y condición 6, VER ANEXOS 17 y 18, solo presentaron corrosión localizada pero no hubo indicio alguno de propagación de picado.

- Una vez comparados los valores de la kurtosis y el sesgo, VER ANEXOS 1 hasta 18, reportados por la técnica de ruido electroquímico, se confirmó que el tipo de corrosión fue localizada VER ANEXO 20.
- Las medidas de ruido electroquímico están basadas en las fluctuaciones de potencial electroquímico y de corriente que ocurren durante la corrosión. El potencial electroquímico está relacionado con la fuerza impulsora (termodinámica) de la reacción, mientras que la corriente de corrosión está relacionada con la velocidad de reacción (cinética).

## 11. RECOMENDACIONES

- En estudios de sistemas similares realizar microscopia de barrido electrónico (SEM), para observar la morfología del tipo de corrosión localizada (picado).
- Emplear para análisis de las señales de ruido la transformada de WAVELET, debido a que permite una localización simultánea en las señales de ruido electroquímico, y de igual manera soporta un buen espectro de frecuencias contenidas en las señales.
- Evaluar estudios similares incluyendo el H<sub>2</sub>S ya que este compuesto tiene gran incidencia en el deterioro por corrosión localizada de las tuberías de transporte de crudo.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> RODELO A. Carlos; Sanchez C. Martha, Evaluacion de la corrosión por CO<sub>2</sub> Salmuera de un acero AISIO-SAE 1020 en un autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas, UIS 2006
- <sup>2</sup> REZA LABBAF, Taghi Shahrabi. The Influence of Microstructure of Low-Alloy Steels on CO<sub>2</sub> Corrosion
- <sup>3</sup> De WAARD C., Milliams D.E.; “Carbonic Acid Corrosion of Steel”; Corrosion 31; pp. 177-181; (1975).
- <sup>4</sup> SRDJAN Nes̃ić´ Key issues related to modelling of internal The Influence of Microstructure of Low-Alloy Steels on CO<sub>2</sub> Corrosion
- <sup>5</sup> W. PAUL. Jepson and Cheolho Kang CC Technologies paper No 04352 corrosión Nace 2004
- <sup>6</sup> GUENTER Schmitt Laboratory of Corrosion Protection paper No 06112 corrosion Nace 2006
- <sup>7</sup> REZA LABBAF, Taghi Shahrabi. The Influence of Microstructure of Low-Alloy Steels on CO<sub>2</sub> Corrosion
- <sup>8</sup> DUGSTAD A.; “The importance of FeCO<sub>3</sub> supersaturation of carbon steel”; Corrosion’92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992)
- <sup>9</sup> H. TAKABE, m. Ueda, in CORROSION/2001, NACE International, 2001
- <sup>10</sup> NEWMAN R. C., in: A. Turnbull Ed., Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London; p. 14; (1987).

- <sup>11</sup> GALVELE J. R., J. Electrochem. Soc. 123, 464; (1976).
- <sup>12</sup> HOAR T. P., Jacob W. R., Nature 21, 1209; (1967).
- <sup>13</sup>EVANS U. R., Journal Chem. Soc. London, p. 1020 (1927).
- <sup>14</sup>HEUSLER K. E., Fischer L., Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551, 778 (1976).
- <sup>15</sup> Digby D. Macdonald; J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, December 1992
- <sup>16</sup> Z. SZKLARSKA-Smialowska Corrosion Science 44 (2002)
- <sup>17</sup> DIGBY D. Macdonald; J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, December 1992
- <sup>18</sup> Z.SZKLARSKA-Smialowska/CorrosionScience44(2002)
- <sup>19</sup> SARMIENTO, Hellmut Klapper Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión junio 2007
- <sup>20</sup> COTTIS, Robert . Stephen Turgoose; Electrochemical Impedance and Noise. Nace international 1999
- <sup>21</sup> Basics of corrosion measurements
- <sup>22</sup> Nace corrosion paper 09575
- <sup>23</sup> Nace corrosion paper 09561
- <sup>24</sup> COTTIS, R., Interpretation of Electrochemical Noise Data, Corrosion 57, 265 – 85, 2001.

<sup>25</sup> R.A. COTTIS, "Interpretation of Electrochemical Noise Data," *Corrosion*, 73, 265 (2001).

## ANEXOS

**ANEXO 1.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 1		DESVIACIÓN ESTANDAR (σ)		KURTOSIS (K)		SESGO (S)		
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]	(σ) <sub>I</sub>	(σ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>	
14	0.005[M]	6.49E-9	5.64E-5	198.53	2.29	-4.3	-0.33	
	14000 ppm	a	7.85E-9	5.70E-5	108.51	0.30	-2.1	0.017
		b	4.61E-9	5.77E-5	43.317	16.33	-0.5	0.15

**ANEXO 2.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub>

PRUEBA 1		INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (R <sub>n</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R <sub>p</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]			
14	0.005[M]	0.97	8509.39	558
				617
	14000 ppm	a	0.98	6468.03

**ANEXO 3.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 6			ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
14	0.005[M]		0.97	8683.44	1506
					2106
	14000 ppm	a	0.96	7271.61	507
		b	0.98	12508.68	458
		c	-----	-----	379

**ANEXO 4.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 7			ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
14	0.005[M]		0.95	3661.81	934
					843
	14000 ppm	a	0.96	3157.79	369
		b	0.98	1509.50	361
		c	0.97	2324.29	323

**ANEXO 5.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 14psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE  $(25 \pm 1)$  °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$

PRUEBA 12		INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	
Presión parcial $CO_2$ Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
14	0.005[M]	0.95	1761.81	754	
				663	
	14000 ppm	a	0.97	1457.79	353
		b	0.98	913.50	351
c	0.96	2154.29	348		

**ANEXO 6.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE  $CO_2$  A UNA TEMPERATURA DE  $(25 \pm 1)$  °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 2		DESVIACIÓN ESTANDAR ( $\sigma$ )		KURTOSIS (K)		SESGO (S)	
Presión parcial $CO_2$ Psi	[Cl <sup>-</sup> ]	( $\sigma$ ) <sub>I</sub>	( $\sigma$ ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>
10	0.005[M]	9.53E-9	6.92E-5	86.89	0.136	-2.3	67E-3
							3
	10000 ppm	a	6.85E-9	5.62E-5	31.38	-8E-2	1.20
b		7.47E-9	5.90E-5	37.02	-4E-3	-2.1	-8E-3

**ANEXO 7.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 2			INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
10	0.005[M]		0.98	7263.08	456
					471
	10000 ppm	a	0.96	8195.42	532
		b	0.97	7899.63	391

**ANEXO 8.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 8			INDICE DE LOCALIZACION (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
10	0.005[M]		0.98	8353.08	526
					551
	10000 ppm	a	0.96	9255.42	530
		b	0.97	8929.63	390

**ANEXO 9.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 3		DESVIACIÓN ESTANDAR (σ)		KURTOSIS (K)		SESGO (S)		
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl]	(σ) <sub>I</sub>	(σ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>	
18	0.005[M]	1.43E-9	5.76E-5	1.69	0.22	0.056	-0.081	
	18000 ppm	a	5.03E-9	5.48E-5	142.61	0.13	6.87	0.042
		b	7.02E-9	5.88E-5	49.23	32.91	4.33	- 4.28
		c	8.90E-9	5.57E-5	7.91	0.25	8.7E-1	0.0053

**ANEXO 10.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub>

PRUEBA 3		INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (R <sub>n</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R <sub>p</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl]			
18	0.005[M]	0.95	40080.82	1056
	18000 ppm	a	10883.15	301
		b	8371.65	204
		c	6260.61	481

**ANEXO 11.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 4		DESVIACIÓN ESTANDAR (σ)		KURTOSIS (K)		SESGO (S)		
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[CI]	(σ) <sub>I</sub>	(σ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>	
18	0.005[M]	6.59E-9	5.5E-5	67.91	0.036	-3.07	-0.016	
	10000 ppm	a	24.30E-9	5.9E-5	161.21	-0.15	7.08	-0.009
		b	19.84E-9	5.8E-5	264.76	0.288	11.50	-0.122

**ANEXO 12.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub>

PRUEBA 4		INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (R <sub>n</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R <sub>p</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[CI]				
18	0.005[M]	0.96	8294.55	1502	
	10000 ppm			1117	
		a	0.98	2419.09	532
		b	0.97	2886.58	450

**ANEXO 13.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 10000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA  $R_n$  Y CUATRO MINUTOS PARA  $R_p$

PRUEBA 10			INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO ( $R_n$ ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN ( $R_p$ ) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
18	0.005[M]		0.96	7294.55	1302
					987
	10000 ppm	a	0.98	2319.09	545
		b	0.97	2486.58	435

**ANEXO 14.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 5		DESVIACIÓN ESTANDAR ( $\sigma$ )		KURTOSIS (K)		SESGO (S)		
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]	( $\sigma$ ) <sub>I</sub>	( $\sigma$ ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>	
10	0.005[M]		4.29E-8	7.62E-5	115.57	25.78	-1.45	-1.85
	18000 ppm	a	2.77E-8	5.96E-5	181.82	1.75	6.99	-1.06
		b	2.74E-8	6.19E-5	353.80	8.77	9.70	-3.83
		c	1.55E-8	5.71E-5	50.76	20.58	1.41	-2.11

**ANEXO 15.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 5			INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl]				
10	0.005[M]		0.98	1725.10	827
					890
					737
	18000 ppm	a	1.0	2845.55	323
b		1.01	2090.10	297	

**ANEXO 16.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 18000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 10psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA Rn Y CUATRO MINUTOS PARA Rp

PRUEBA 11			INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (Rn) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) (ohm.cm <sup>2</sup> )
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl]				
10	0.005[M]		0.98	1774.82	877
					940
					787
	18000 ppm	a	1.0	2152.37	326
		b	1.02	2253.58	310
c		1.05	3687.86	280	

**ANEXO 17.** VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR, KURTOSIS Y SESGO OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A ESTA TÉCNICA, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS

CONDICIÓN 6		DESVIACIÓN ESTANDAR (σ)		KURTOSIS (K)		SESGO (S)		
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]	(σ) <sub>I</sub>	(σ) <sub>E</sub>	(K) <sub>I</sub>	(K) <sub>E</sub>	(S) <sub>I</sub>	(S) <sub>E</sub>	
18	0.005[M]	1.35E-8	6.34E-5	112.68	8.44	6.12	-0.01	
	14000 ppm	a	3.14E-8	7.20E-5	149.70	10.18	5.77	-0.34
		b	2.76E-8	5.73E-5	197.63	1.28	8.56	-0.28
		c	1.75E-8	5.47E-5	12.89	0.0095	0.41	0.018

**ANEXO 18.** VALORES DE ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN, RESISTENCIA AL RUIDO (R<sub>n</sub>) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R<sub>p</sub>) OBTENIDOS POR RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL RESPECTIVAMENTE Y ANALIZADOS CON UN SOFTWARE ESTADÍSTICO APLICADO A RUIDO ELECTROQUÍMICO, PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO AUN ELECTROLITO INICIAL DE 0.005M NaCl Y FINAL DE 14000ppm DE CLORUROS A UNA PRESIÓN PARCIAL CONJUNTA DE 18psi DE CO<sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE (25 ± 1) °C, DURANTE DIEZ MINUTOS PARA R<sub>n</sub> Y CUATRO MINUTOS PARA R<sub>p</sub>

PRUEBA 9		INDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	RESISTENCIA AL RUIDO (R <sub>n</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R <sub>p</sub> ) (ohm.cm <sup>2</sup> )	
Presión parcial CO <sub>2</sub> Psi	[Cl <sup>-</sup> ]				
18	0.005[M]	0.95	4694.80	886	
				912	
	14000 ppm	a	0.98	2290.44	506
		b	0.97	2077.93	419
c		0.96	3126.38	351	

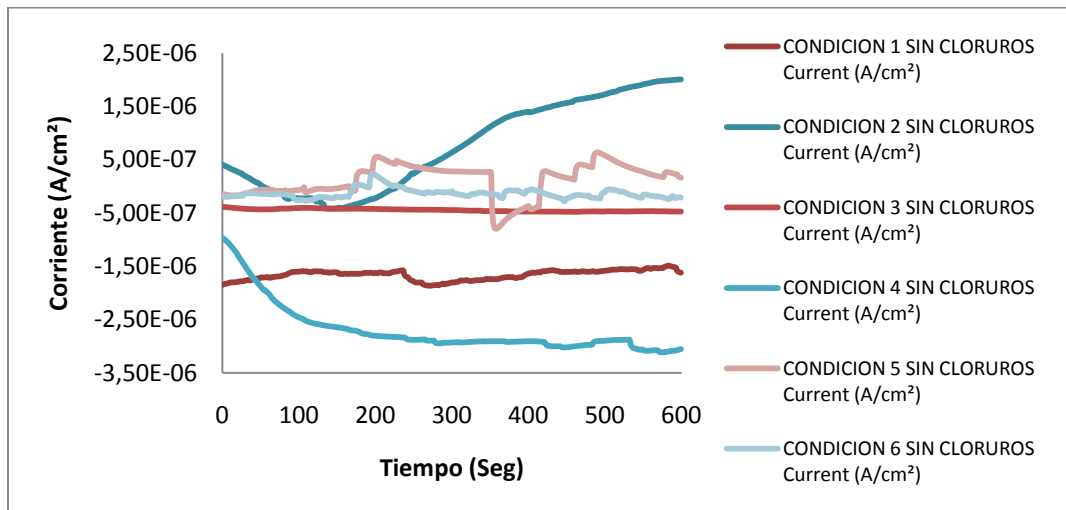
**ANEXO 19. TIPOS DE CORROSIÓN EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE KURTOSIS Y SESGO<sup>24</sup>**

TIPO DE CORROSIÓN	POTENCIAL		CORRIENTE	
	SESGO	KURTOSIS	SESGO	KURTOSIS
General	$< \pm 1$	$< 3$	$< \pm 1$	$< 3$
Picado	$< -2$	$>> 3$	$> \pm 2$	$>> 3$
Transgranular SCC	+ 4	20	- 4	20
Intragranular SCC # 1	- 6.6	18 a 114	1.5 a 3.2	6.4 a 15.6
Intragranular SCC # 2	-2 a -6	5 a 45	3 a 6	10 a 60

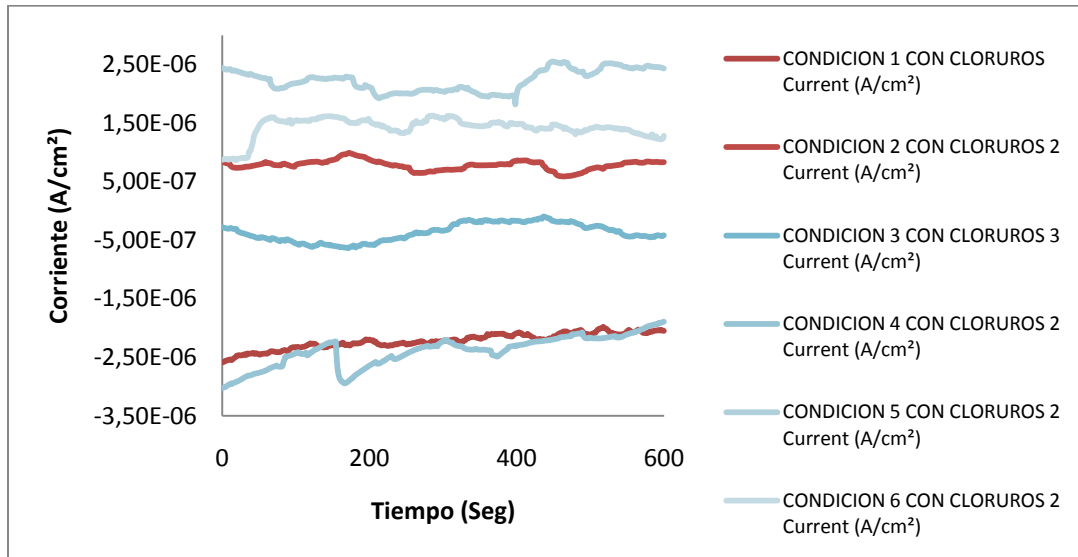
**ANEXO 20. TIPOS DE CORROSIÓN EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN<sup>25</sup>**

INDICE DE LOCALIZACION	TIPO DE CORROSION
$0.001 < LI \leq 0.01$	Corrosión general
$0.01 < LI \leq 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < LI < 1.0$	Corrosión localizada
$1.0 \leq LI$	Iniciación de picado

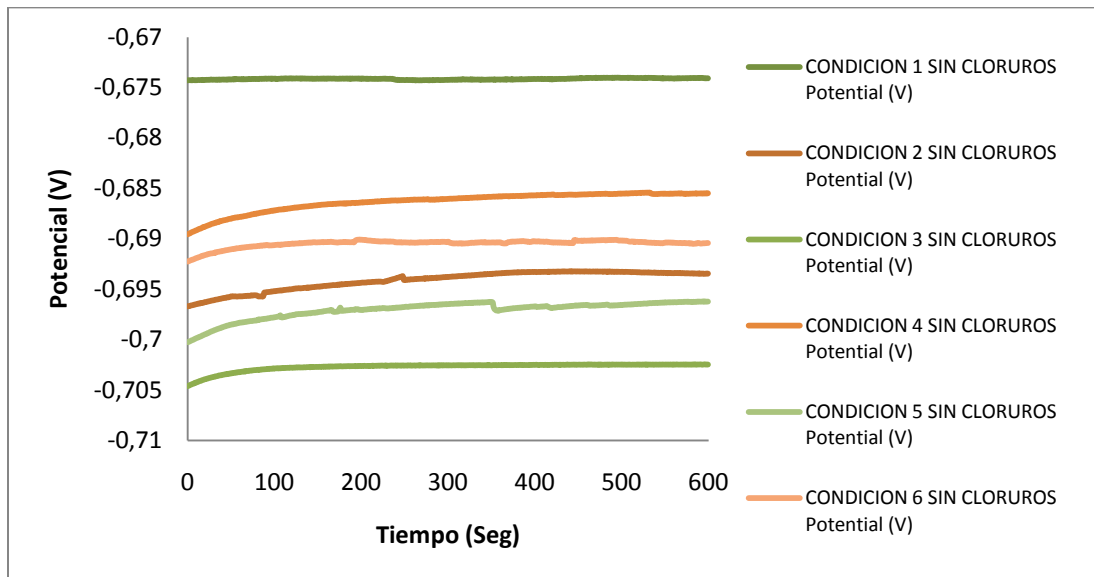
**ANEXO 21. SERIES DE CORRIENTE VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA INICIAL DURANTE DIEZ MINUTOS**



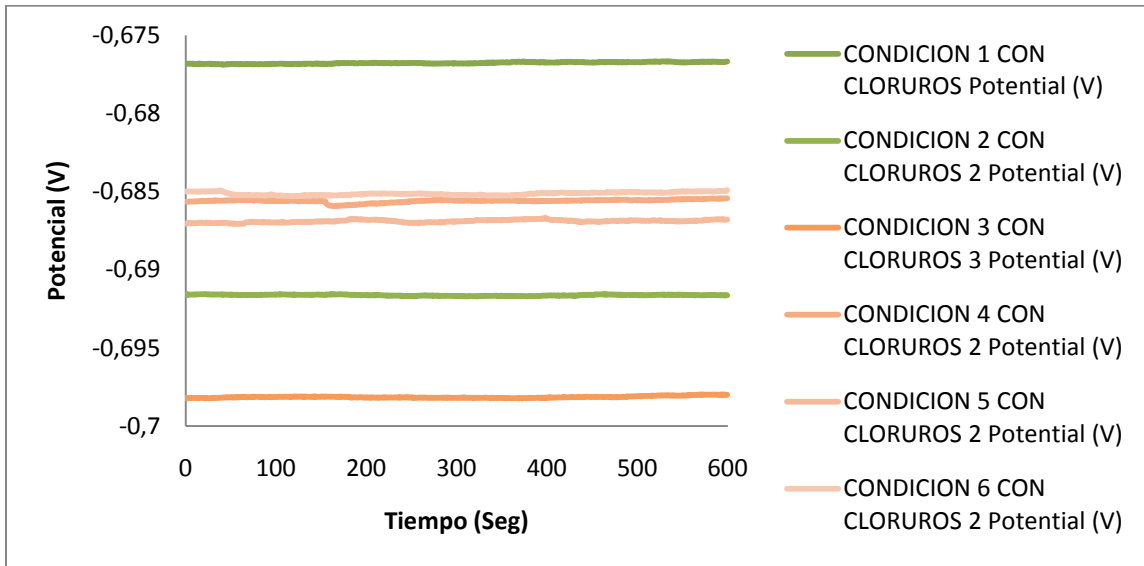
**ANEXO 22. SERIES DE CORRIENTE VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS**



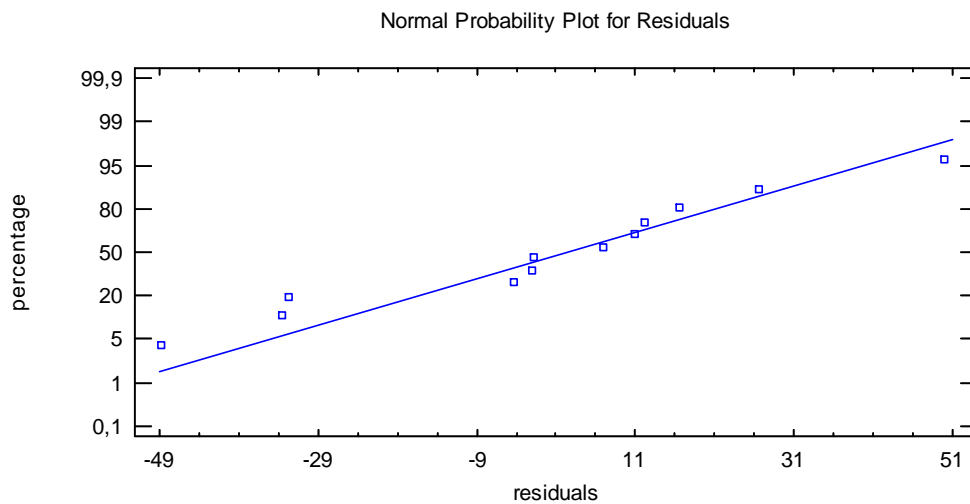
**ANEXO 23. SERIES DE POTENCIAL VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS**



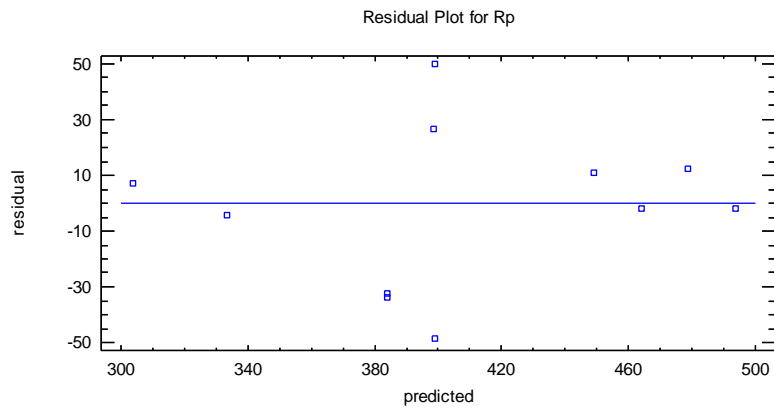
**ANEXO 24. SERIES DE POTENCIAL VS TIEMPO PARA EL ACERO API 5L X42 EXPUESTO A LAS CONDICIONES 1, 2, 3, 4, 5 Y 6 DE LA ETAPA FINAL, DURANTE DIEZ MINUTOS**



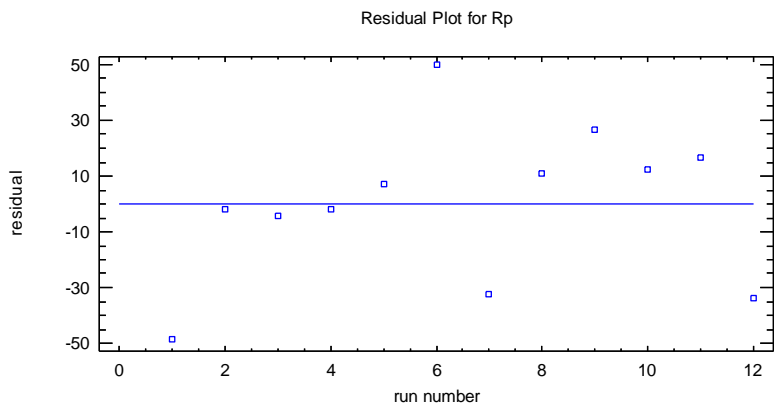
**ANEXO 25. RESIDUOS NORMALIZADOS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA RP**



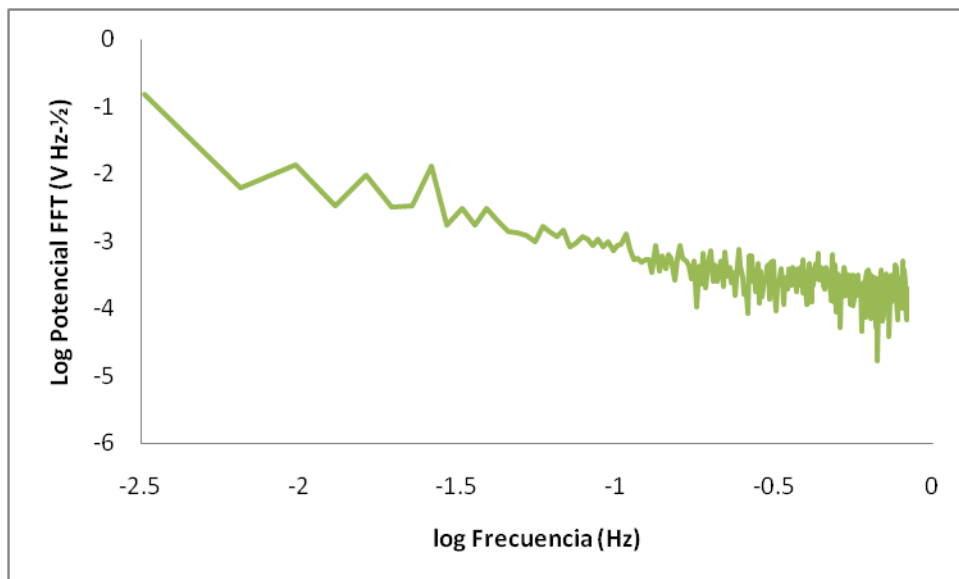
## ANEXO 26. PREDICHOS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA Rp



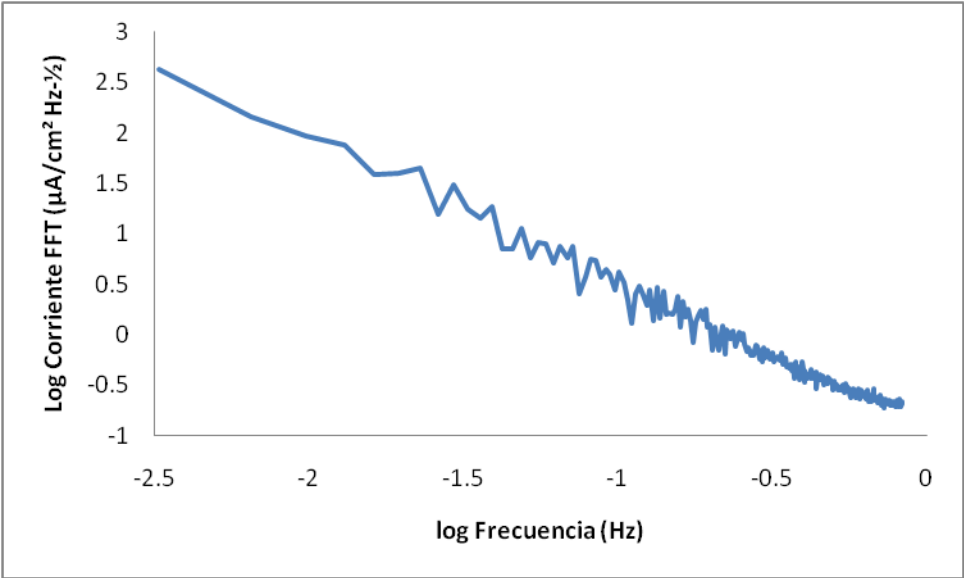
## ANEXO 27. RESIDUOS VS ORDEN PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA Rp



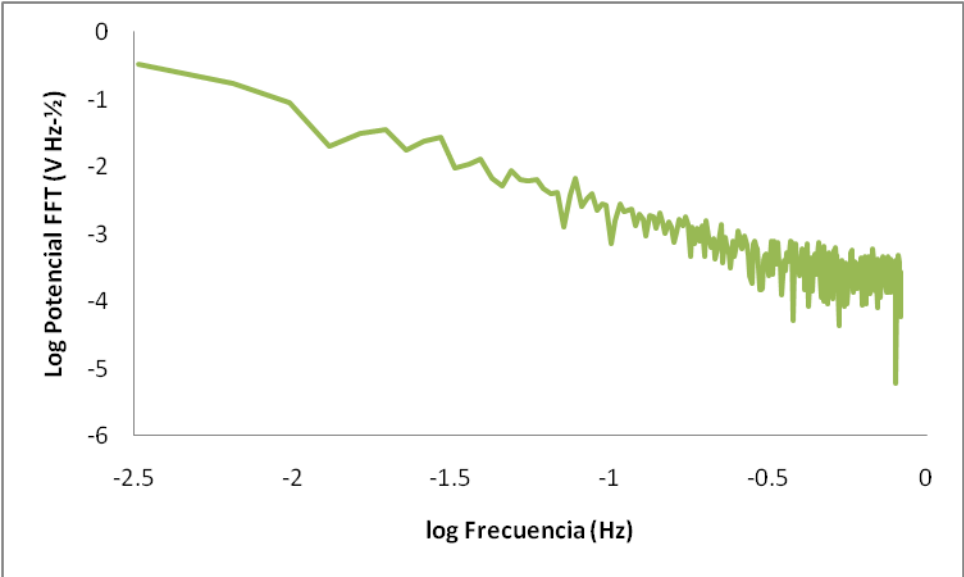
## ANEXO 28. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA SIN INICIOS DE PICADO



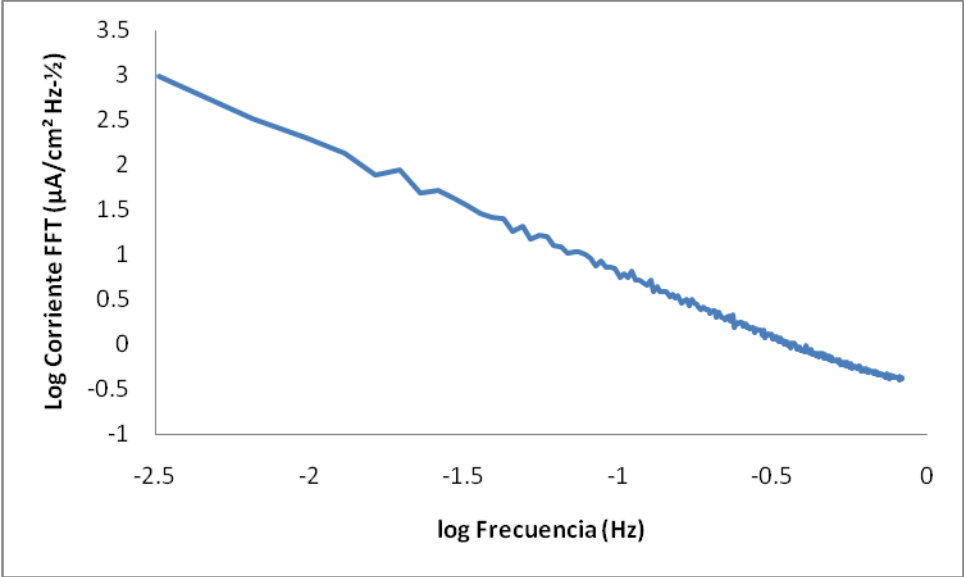
**ANEXO 29: PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSIÓN LOCALIZADA SIN INICIOS DE PICADO**



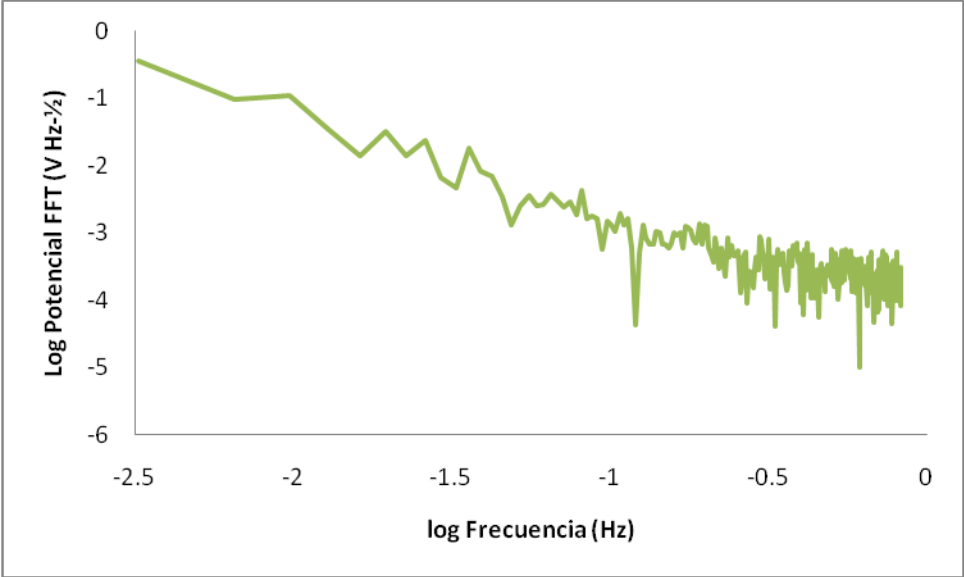
**ANEXO 30. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS DE PICADO**



**ANEXO 31. PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS DE PICADO**



**ANEXO 32. PSD (POTENCIAL) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS Y PROPAGACION DE PICADO**



**ANEXO 33. PSD (CORRIENTE) PARA EL ACERO API 5L X42 SISTEMA CON CORROSION LOCALIZADA, INICIOS Y PROPAGACION DE PICADO**

