



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN TUBO DE  
ACERO API 5LX-52 A ALTAS PRESIONES.**

**TESIS**

**Para obtener el título de:**

**ING. MECÁNICO**

**Presenta:**

**ALBERTO MENDOZA MELÉNDEZ**

**Directora de Tesis**

**Dra. Alba Covelo Villar**

**MÉXICO, D. F. CIUDAD UNIVERSITARIA 2015**



## **Agradecimientos:**

A mis padres, Lourdes Meléndez y Rigoberto Mendoza por todo el apoyo y cariño incondicional.

A la abuela, por todo el cariño y los desayunos preparados.

A mis hermanos, por ser siempre el ejemplo a seguir.

A la UNAM y a la FI, por la formación recibida.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández G. y a la Dra. Alba Covelo V. por todo su apoyo en la realización de este trabajo.

A todas las personas que colaboraron en la realización de este trabajo, por su amabilidad y disposición.

**Esta tesis se realizó gracias al apoyo del CONACY proyecto 167856 "DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS NANOTECNOLÓGICOS MEDIANTE LA RUTA DE SOL-GEL EN MATERIALES METÁLICOS en las instalaciones del laboratorio PML4, ubicado en la unidad de posgrado de ingeniería Dr. Bernado Quintana Arriola.**

|   |    |
|---|----|
| <b>Contenido</b>  |    |
| <b>Objetivo General</b> .....   | 5  |
| <b>Objetivos particulares</b> .....   | 5  |
| <b>Hipótesis</b> .....  | 5  |
| <b>Alcances</b> .....   | 5  |
| <b>Introducción</b> .....   | 6  |
| <b>CAPÍTULO I ANTECEDENTES</b> .....  | 7  |
| <b>1. Sistemas de producción costa afuera</b> .....   | 7  |
| I. Concepto de aguas profundas .....  | 7  |
| II. Condiciones marinas en las profundidades.....   | 7  |
| III. Sistemas de producción.....  | 8  |
| IV. Demanda de energética y problemática.....   | 10 |
| V. México en la exploración profunda.....   | 11 |
| VI. Tendencia de fugas y derrames.....  | 12 |
| VII. Consecuencias del derrame de petróleo.....   | 14 |
| <b>2. Corrosión</b> .....   | 15 |
| <b>3. Técnicas electroquímicas</b> .....  | 18 |
| <b>4. Aceros Microaleados</b> .....   | 26 |
| <b>CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....  | 29 |
| <b>1. Construcción de cámara de alta presión</b> .....  | 29 |
| <b>2. Diseño celda electroquímica y construcción de electrodos (referencia y contraelectrodo)</b> ..... | 30 |
| <b>3. Electrolito de trabajo y Electrodo de Trabajo</b> .....   | 31 |
| <b>4. Construcción electrodos auxiliar y referencia</b> .....   | 31 |
| <b>5. Equipo y accesorios técnicos</b> .....  | 32 |
| <b>6. Programa de actividades</b> .....   | 33 |
| <b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....   | 36 |
| <b>1. Ruido electroquímico</b> .....  | 36 |
| <b>2. Resultado de EIS: electrodos de Acero (referencia y contraelectrodo)</b> .....                    | 50 |
| <b>3. Resultados de EIS: Electrodos de Platino (referencia y contraelectrodo)</b><br>.....              | 56 |
| <b>4. Compilación Bode</b> .....  | 60 |
| <b>5. Curvas de polarización</b> .....  | 61 |

|   |    |
|---|----|
| <b>6. Cálculo de Velocidades de corrosión</b> ..... | 64 |
| <b>CONCLUSIONES</b> .....                           | 67 |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....                           | 69 |

## Objetivo General

Evaluar la respuesta electroquímica de un acero grado API 5LX-52 sometido a presión variable en medio salino (NaCl) para simular las condiciones de corrosión en agua profunda.

## Objetivos particulares

1. Evaluar la respuesta electroquímica del tubo API 5LX-52 a presiones de 0 psi, 250 psi, 500, psi, 1000 psi y 1500 psi.
2. Evaluar dos dispositivos electródicos para monitorear la respuesta electroquímica: electrodos nominalmente idénticos de acero y electrodos de platino.
3. Comparar los resultados de la técnica de ruido e impedancia electroquímica en conjunto con curvas de polarización para definir la mejor respuesta de electrodos en la evaluación del sistema bajo estudio.

## Hipótesis

Se espera que a medida que la presión se incremente, el tubo metálico (electrodo de trabajo) deberá exhibir diferentes mecanismos de corrosión, posiblemente mayor velocidad de corrosión, debido al factor mecánico que el electrolito hará sobre la superficie del acero.

## Alcances

Al término del trabajo se tendrá caracterizado el tubo de acero API 5LX-52 a diferentes presiones para determinar los distintos mecanismos de corrosión en medio salino y con ello poder determinar la agresividad del medio en el material.

## Introducción

Debido a la creciente demanda energética mundial y aunada con el lento desarrollo de fuentes energéticas renovables, la demanda de petróleo en el mundo ha seguido incrementando en los últimos años. Un problema importante para la industria petrolera es el agotamiento paulatino de las reservas de crudo en sitios de fácil extracción esto es, en plataformas situadas en tierra y en aguas someras, por lo que esta industria se ha visto obligada a buscar la materia prima en lugares cada vez más recónditos, estos lugares son en el caso de nuestro país las aguas profundas del Golfo de México, donde se ha demostrado que existe una reserva de crudo considerable. Es así que en los últimos años se ha desarrollado de manera acelerada la tecnología e infraestructura necesaria para la exploración y producción de dichos lugares.

Este trabajo está orientado a evaluar cuales son los efectos de la presión hidrostática en la corrosión de los ductos utilizados para la extracción de crudo en aguas profundas por PEMEX (acero API 5LX-52). Tomando en cuenta que en condiciones marinas son muchos los factores que influyen en la corrosión de un sistema, se tomará como factor determinante solo uno, la presión hidrostática, es necesario señalar que este parámetro ha sido poco estudiado y se cuenta con muy poca información al respecto.

Para este estudio se diseñó y construyó una celda electroquímica, que permitió simular condiciones semejantes de presión, a más de 1000 m de profundidad, además se realizó un monitoreo paulatino para caracterizar el sistema a lo largo del tiempo, mediante las siguientes técnicas electroquímicas, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en ingles EIS), Ruido Electroquímico (EN), Resistencia a la polarización (RP), Curvas de Polarización.

# CAPÍTULO I ANTECEDENTES

## 1. Sistemas de producción costa afuera

### I. Concepto de aguas profundas

El concepto de aguas profundas por lo general es una definición que varía dependiendo de la fuente que se utilice; sin embargo, en términos generales se refiere a la exploración y explotación en yacimientos de hidrocarburos en campos ubicados costa afuera con tirantes de agua mayores a 500 metros de profundidad, los campos de exploración con tirantes mayores a 1500 metros de profundidad se denominan de aguas ultra-profundas.



Fig. 1 Clasificación de aguas profundas <sup>[1]</sup>

### II. Condiciones marinas en las profundidades

En el Golfo de México se han identificado siete principales masas de agua (Fig. 2): Agua Común del Golfo, Agua Subtropical Subyacente, Agua de los 18°C del Mar de Sargazos, Agua Central del Atlántico Tropical, Agua Antártica Intermedia, Agua Profunda del Antártico Norte y Mezcla de Agua Intermedia del Caribe con Agua Profunda del Antártico Norte. Las cuatro primeras constituyen la capa cálida superior (0-500 m) y las tres restantes integran la capa fría inferior (500-3650 m).

Las capas superficiales a profundidades entre los 150 y 250 m presentan salinidades máximas entre 36.4 y 36.8%. A profundidades superiores a los 600 m, las aguas del Golfo tienen características de temperatura y salinidad muy bien definidas.

Entre los 700 y 800 m se presentan temperaturas alrededor de los 5°C y salinidades mínimas de 34.88%, que demuestran la presencia de Aguas Antárticas Intermedias. Por debajo de los 1000 m las aguas manifiestan su estabilidad en las temperaturas alrededor de los 5°C mientras que las concentraciones de salinidad son prácticamente isohalinas: 34.97% [2].

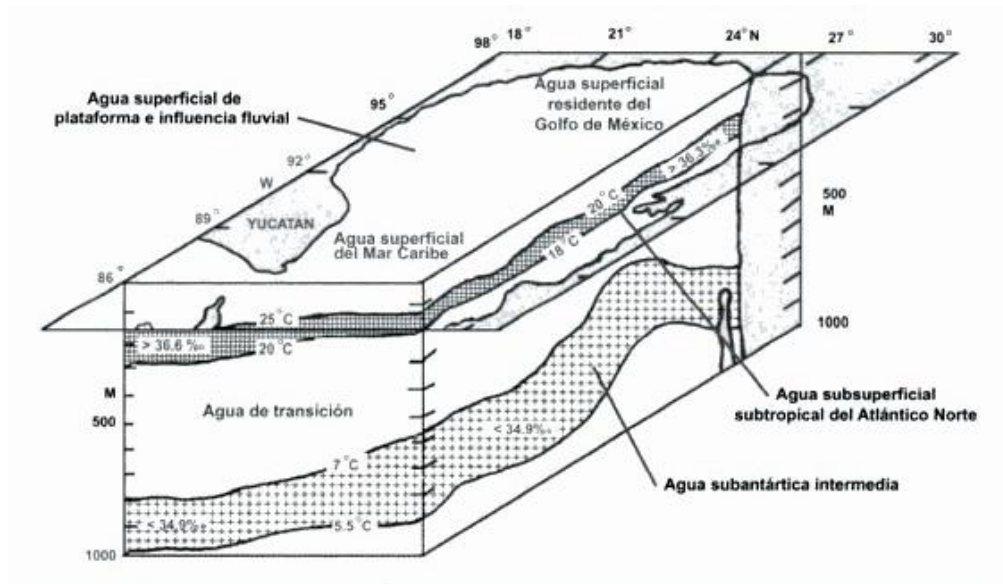


Fig. 2 Masas de agua del Golfo de México [2]

### III. Sistemas de producción

El proceso para explorar, desarrollar y producir hidrocarburos costa afuera, no es tan diferente al realizado en tierra debido a que, involucra cuatro etapas: explorar, evaluar el potencial petrolero, desarrollar campos y explotar reservas.

Para efectuar las actividades de producción más allá de la costa, la industria petrolera internacional ha utilizado diversos sistemas de producción de hidrocarburos en el mar, las plataformas fijas, las torres flexibles, los sistemas submarinos y los sistemas flotantes son algunos de ellos.

En aguas someras (tirantes menores a 300 m) es viable desde el punto de vista técnico fijar una plataforma al fondo marino, siendo éste el motivo para denominarlas plataformas fijas. Las columnas que soportan las cubiertas con los equipos e instalaciones de producción pueden ser de acero o concreto, las cuales se extienden en forma de piernas desde la plataforma superficial hasta el suelo marino y son fijadas con pilotes o estructuras masivas de concreto. Las ventajas de las plataformas fijas son su alta estabilidad y capacidad de carga, así como sus bajos movimientos ante las acciones meteorológicas y oceanográficas del viento, oleaje, corrientes marinas y mareas. Estas características les permiten manejar grandes cantidades de producción y utilizar arboles de control de pozos sobre sus cubiertas y *risers* (ductos ascendentes por donde viaja la producción proveniente de pozos) de acero verticales, los cuales en su conjunto permiten reducir los costos de la infraestructura y del mantenimiento e intervención de los pozos productores.



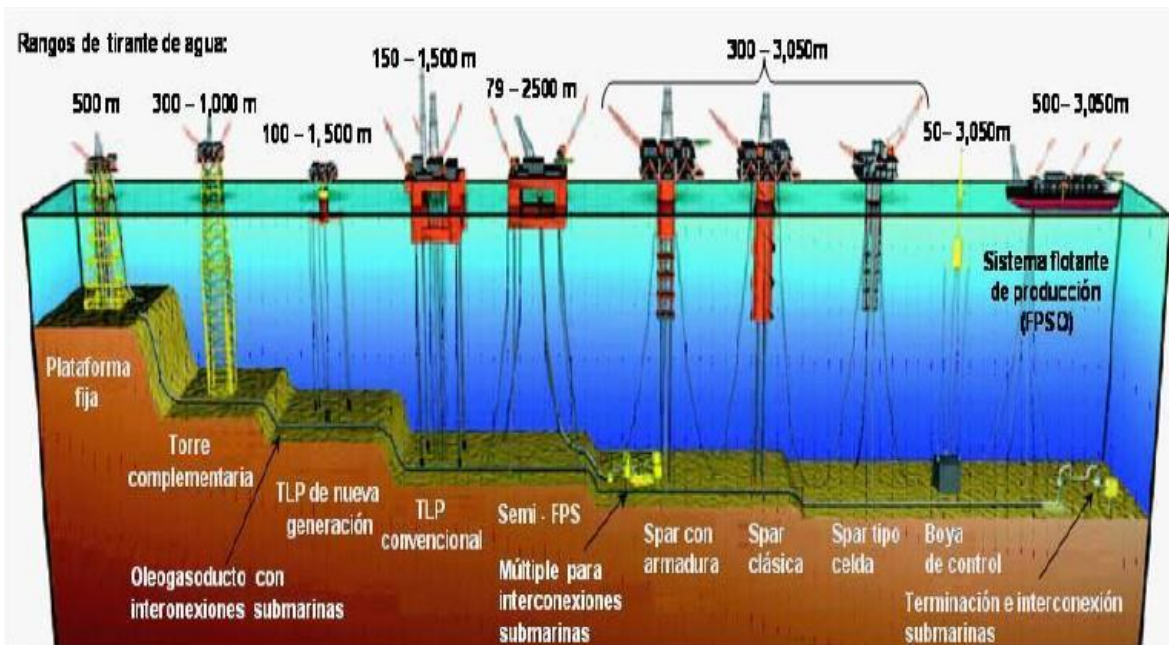


Fig. 3 Tipos de sistemas de producción para exploración de hidrocarburos en diferentes profundidades. [3]

Las plataformas fijas dejan de ser una alternativa viable en aguas intermedias (tirantes mayores a 300 m) y profundas (tirantes mayores a 500 m) ya que no es costeable construir e instalar plataformas fijas con subestructuras tan pesadas y largas para apoyarse en el fondo marino.

La exploración de hidrocarburos en aguas profundas y ultra-profundas requiere de sistemas flotantes anclados al fondo marino y/o de sistemas submarinos de producción, los cuales reciben a los hidrocarburos provenientes de los pozos y los envían a través de ductos y/o risers a instalaciones marinas cercanas o en tierra para su procesamiento, almacenamiento o venta. En la Fig. 4 se muestra un sistema típico de producción en aguas profundas conformado por los sistemas submarinos, los ductos, risers y un sistema de producción flotante [4].

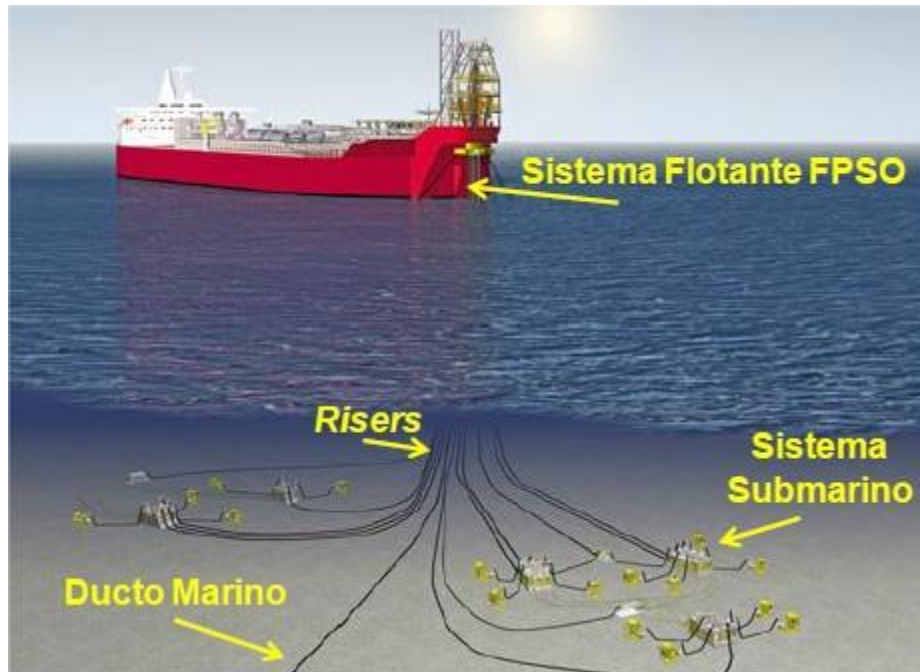


Fig. 4 Sistema de producción en aguas profundas [4].

#### IV. Demanda de energética y problemática

El centro de gravedad de la demanda de energía está trasladándose decididamente hacia las economías emergentes, en particular China, India y Oriente Medio, que llevan a aumentar un tercio la utilización mundial de la energía[5]. La creciente demanda energética global y el lento desarrollo de fuentes alternativas de energía, han mantenido hasta la actualidad a los combustibles fósiles como la principal fuente de producción de energía. México no es la excepción la Agencia Internacional de Energía (iea) ha cuantificado que la generación de energía eléctrica en nuestro país depende en gran mayoría de los combustibles fósiles.

La capacidad de la tecnología para liberar nuevos tipos de recursos, como el petróleo ligero de formaciones compactas (PLFC) y la explotación de yacimientos en aguas profundas y ultra profundas, está haciendo subir las estimaciones sobre la cantidad de petróleo que queda por producir [5].

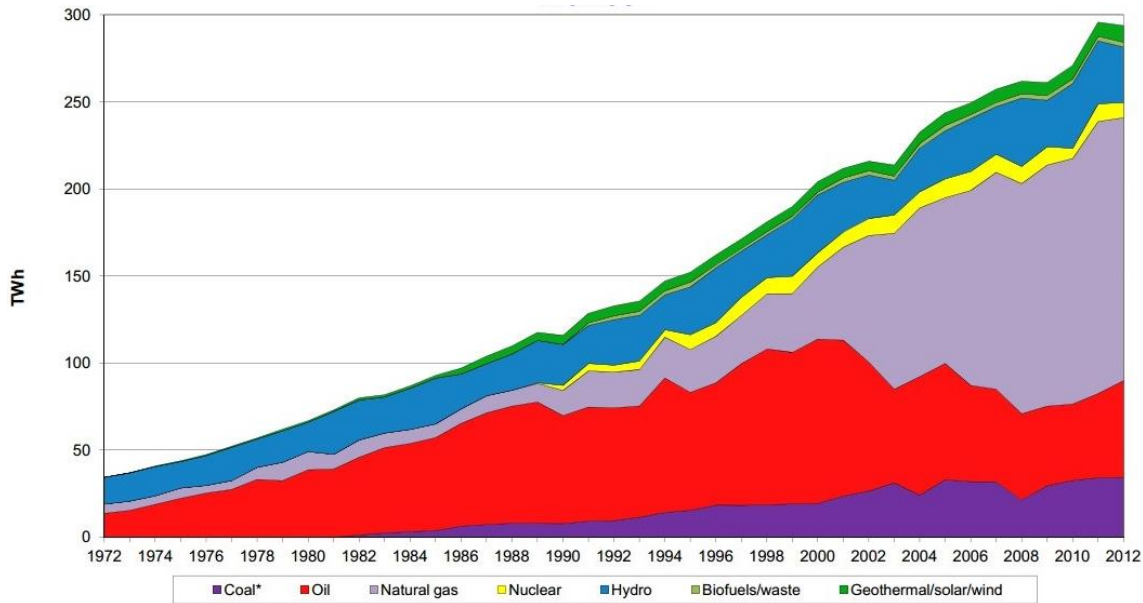


Fig. 5 Generación de energía eléctrica en México [5].

#### V. México en la exploración profunda

México cuenta con potencial de recursos de hidrocarburos aún por cuantificar. De acuerdo con los estudios geológicos y geofísicos realizados a la fecha, se estima que México cuenta con 54.6 miles de millones de barriles de petróleo crudo equivalente (MMMbpce) de recursos prospectivos al primero de enero de 2012.

Alrededor de 65% de dichos recursos (35.6 MMMbpce) se encuentran documentados y están asociados a localizaciones exploratorias. El 35% (19 MMMbpce) se encuentra estimado a nivel *play* (grupo de prospectos de campo que comparten similitudes geológicas, donde el yacimiento y la trampa controlan la distribución de aceite y gas) esto es, de manera más agregada y sin una localización puntual. De estos recursos prospectivos adicionales (*play*), 53.6% se encuentran en aguas profundas del Golfo de México, mientras que el 46.4% se encuentran en las Cuencas del Sureste [6].

Desde el 2010 PEMEX ha desarrollado proyectos para la exploración de aguas profundas a través de estudios de sísmica tridimensional como base para la definición de nuevas localizaciones. Este escenario contempla el desarrollo de la explotación de aguas profundas a partir de 2020, con ello se pretende elevar el promedio de producción en millones de barriles diarios (Mbd) como se muestra en la Fig. 6.

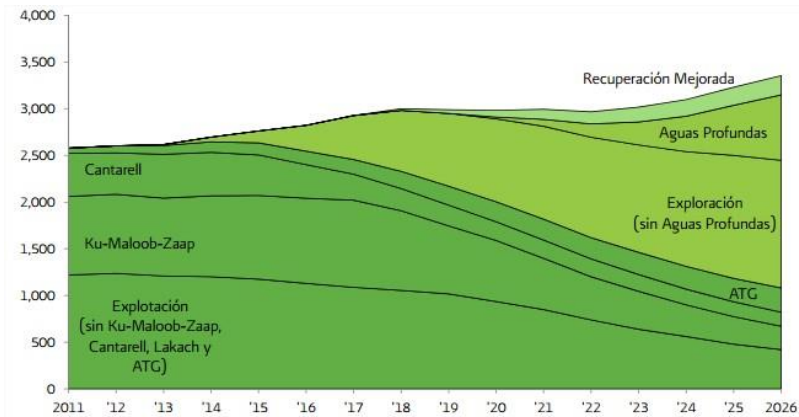


Fig. 6 Producción por categoría de proyectos en el horizonte 2011-2026 (Mbd) [6].

## VI. Tendencia de fugas y derrames

Hasta el año 2012 PEMEX en el área de explotación y producción contaba con un total de 13,287 Km de ductos, de los cuales 4,992 Km son oleoductos y 8,295 Km gasoductos [7]. Según el Informe anual de PEMEX edición 2013 en los últimos 8 años la tendencia de fugas y derrames ha disminuido, en el 50% de los casos reportados el fenómeno de corrosión ha sido la causa detonante.



Fig. 7 Tendencia de fugas y derrames en los últimos 8 años [7].

En el año 2013 se suscitaron un total de 153 eventos en diferentes áreas de recolección y transporte de hidrocarburos de PEMEX, siendo el área de exploración y producción la más afectada con un total de 116 eventos documentados.

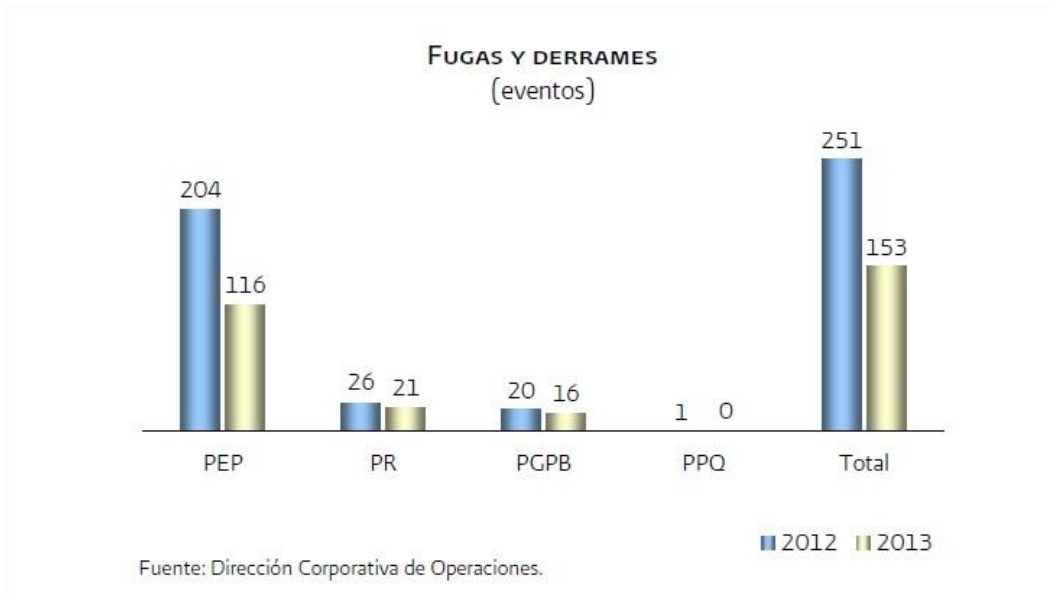


Fig. 8 Eventos en diferentes áreas de recolección y transporte de hidrocarburos [8].

Las principales causas de estos eventos en el periodo evaluado están relacionados con la corrosión interior (25.5%) y corrosión exterior (24.8%) [8].

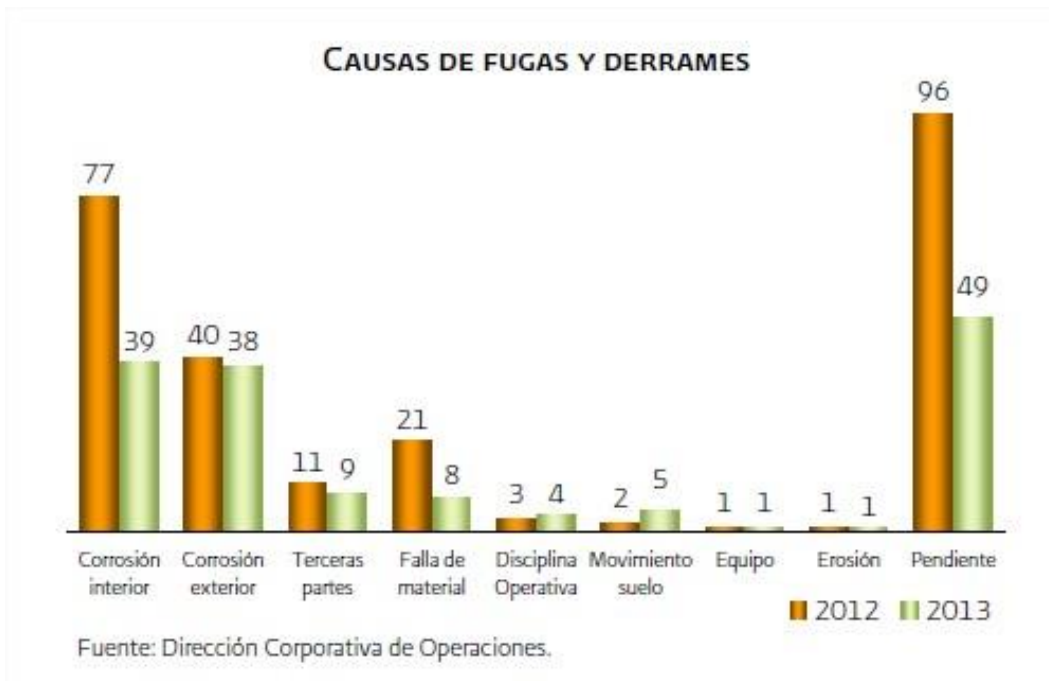


Fig. 9 Causas de fugas y derrames [8].

De los 116 eventos registrados en Pemex-Exploración y Producción, 31 se atribuyen al activo Poza Rica-Altamira, 26 al Activo Integral Burgos y 22 al Activo Terciario del Golfo. Los 37 restantes se distribuyen en 10 activos o gerencias del organismo [8].



Fig. 10 Afectaciones [8].

## VII. Consecuencias del derrame de petróleo

### a) Impactos ambientales del petróleo

Durante la exploración en busca de petróleo, ya sea en tierra o lejos de las costas, existe el riesgo de un estallido cuando se llega a perder el control del pozo. Esto puede ocasionar graves y prolongados derrames de petróleo que dañan el ambiente marino.

Los derrames de petróleo pueden ser causa de mortalidad en las aves y de contaminación en las costas, con efectos biológicos graves en los organismos que habitan en la zona de mareas y cerca de la costa, y en valiosas pesquerías de mariscos. También se ensucian embarcaciones, redes e instalaciones de bahías, lo cual requiere una limpieza costosa. El impacto del petróleo en el medio marino abierto es más difícil de evaluar, pero es probable que el derrame tenga cierto efecto en las pesquerías y, en general, en los organismos presentes en las aguas superficiales del océano [9].

### b) Impactos económicos

Un derrame de petróleo tiene consecuencias graves en la economía ya que tiene un efecto negativo directo en la industria pesquera y turística de la zona afectada, la limpieza posterior al derrame requiere tiempo, mano de obra y maquinaria, debido a esto los costos de limpieza posterior al derrame son muy elevados.

En 1979 ocurrió un derrame de petróleo en el pozo Ixtoc I localizado en el Golfo de México, se estima que en este desastre se derramaron aproximadamente un total de 3.3 millones de barriles de crudo (530 300 toneladas). El costo total de limpieza y contención erogó un total de 948 millones de pesos [10].

## 2. Corrosión

### i. Definición

La corrosión puede definirse en términos generales como la destrucción o el deterioro de un metal por una reacción química o electroquímica directa con su entorno. Esto ocurre debido a que en muchos entornos los metales no son intrínsecamente estables y tienden a volver a alguna combinación más estable de minerales metálicos, como se encuentran en la naturaleza [11].

### ii. Corrosión electroquímica

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y catódica).

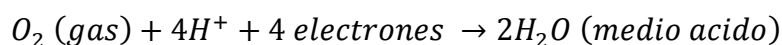
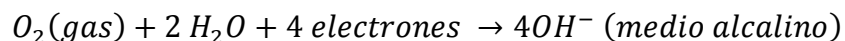
El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo, por ejemplo para el caso del cinc, es:



O sea, una reacción de oxidación.

Como los electrones, en un conductor metálico, se mueven en sentido compuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución Fig. 11. El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



O sea, reacciones de reducción.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal Fig. 11, cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico extremo.

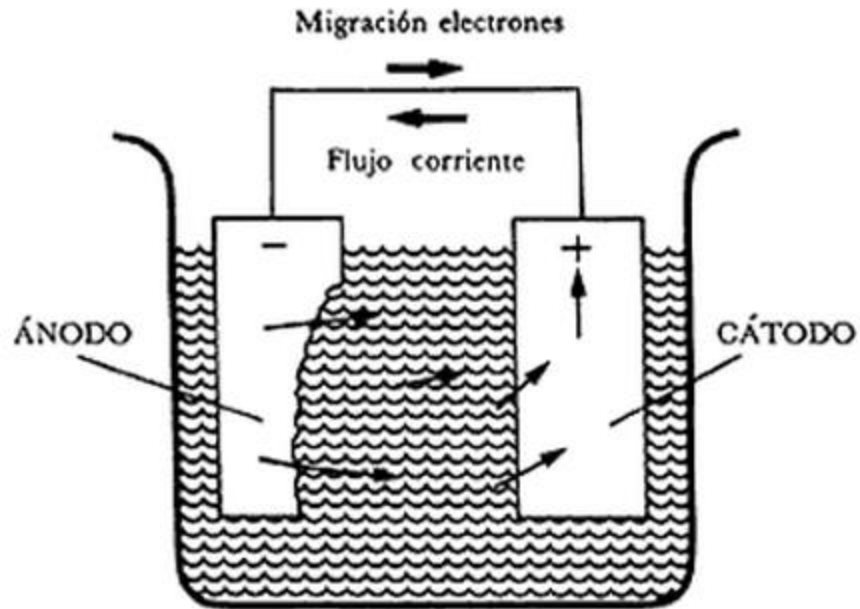


Fig. 11 Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión [12].

Los componentes esenciales se presentan en la Fig. 11. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor.

La corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior [12].

### iii. Tipos de corrosión

#### Corrosión generalizada

Es el tipo de corrosión más común presente en muchos sistemas, se caracteriza por extenderse de forma homogénea y la penetración media es igual en todos los puntos de la superficie.

#### Corrosión por grietas o fisuras (Crevice corrosión)

Esta forma de corrosión se caracteriza por un intenso ataque localizado en grietas expuestas a agentes corrosivos como los compuestos clorados. Este proceso es normalmente asociado al estancamiento de pequeños volúmenes de solución



causados por perforaciones en empaquetaduras, juntas labiales, defectos superficiales o grietas bajo pernos u otros elementos de sujeción.

#### Corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking SCC)

La corrosión por stress mecánico es otro tipo de corrosión localizada, se reconoce por la presencia de fracturas de la estructura metálica. La morfología de este tipo de corrosión es muy característica. En la superficie del metal se producen fisuras muy pequeñas en forma ramificada. La cantidad de ramificaciones tiene directa relación con la concentración del medio corrosivo y el nivel de tensiones del metal.

Cuando en los aceros quedan tensiones residuales o se crean por efecto de esfuerzos exteriores, como tracción, deformación en frío, soldaduras y estos se someten a un ambiente corrosivo, pueden producirse pequeñas fisuras, dando origen a la corrosión por tensiones. Las grietas producidas son generalmente transgranulares o intergranulares [13].

#### Corrosión por picadura

La corrosión por picadura es una forma de corrosión localizada por la cual se generan hoyos o cavidades en el material. La corrosión por picadura es considerada más peligrosa que el daño causado por la corrosión uniforme debido a que es más difícil detectarla, predecirla y contrarrestarla. Los productos de corrosión cubren las picaduras frecuentemente. Una pequeña picadura con una minúscula pérdida de metal puede conducir a la falla de un sistema ingenieril entero. La corrosión por picadura, que generalmente es un factor común de todos los tipos de ataque de corrosión localizada, puede asumir varias geometrías [14].

### 3. Técnicas electroquímicas

Con base en la naturaleza de los procesos de corrosión se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas con el objetivo, en nuestro caso, de caracterizar electroquímicamente el ducto y determinar la velocidad de corrosión del mismo bajo condiciones de presión hidrostática variable. Cada método electroquímico tiene sus ventajas y desventajas si se le considera individualmente.

#### I. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIS por sus siglas en inglés es una técnica para el estudio de la corrosión, la cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo de trabajo para determinar su respuesta.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I), haciendo un barrido de la señal a diferentes frecuencias. Sin embargo, es posible aplicar una señal de corriente pequeña y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo utilizado procesa las mediciones de potencial y corriente respecto al tiempo esto con la finalidad de obtener una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. La relación entre estos valores de impedancia y la frecuencia se denomina espectro de impedancias.

Impedancia es el término utilizado para describir el equivalente en CA de la resistencia en corriente directa (CD). Para CD la relación entre el voltaje y la corriente está dada por la ley de Ohm.

$$V = IR$$

Para señales de CA

$$V = IZ$$

Donde Z es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito puede depender de la frecuencia de la señal aplicada.

La impedancia de un sistema a una frecuencia dada está definida por dos términos que relacionan la corriente de salida con el voltaje de entrada. Estos son la amplitud de la corriente CA dividida por la amplitud del voltaje CA y el ángulo de fase. La recopilación de estos parámetros a diferentes frecuencias genera el espectro de impedancia.

Usualmente el equipo de medición provee los datos obtenidos en 2 formas:

- Módulo de impedancia  $|Z|$  y ángulo de fase  $\theta$  en un barrido de frecuencias
- Parte real  $Z'$  e imaginaria  $Z''$  de la impedancia

Dónde:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\text{Tan}\phi = \frac{Z''}{Z'}$$

Estas 2 formas de describir los datos obtenidos son la base de los 2 métodos comúnmente utilizados para la representación de los datos, los gráficos de Bode y Nyquist, respectivamente [15].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitores (C), inductores (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o Diagrama de Argand.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por:

$$E = \Delta E \text{sen}(\omega t)$$

Dónde:

*E es el valor instantáneo de potencial*

*$\Delta E$  es la amplitud máxima del potencial*

*$\omega$  es la frecuencia angular;  $\omega = 2\pi f$*

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal de la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la expresión:

$$I = \Delta I \text{sen}(\omega t + \phi)$$

Esto es, en términos de fasores los vectores giratorios están separados en un diagrama polar por un ángulo  $\phi$ , Fig. 12.

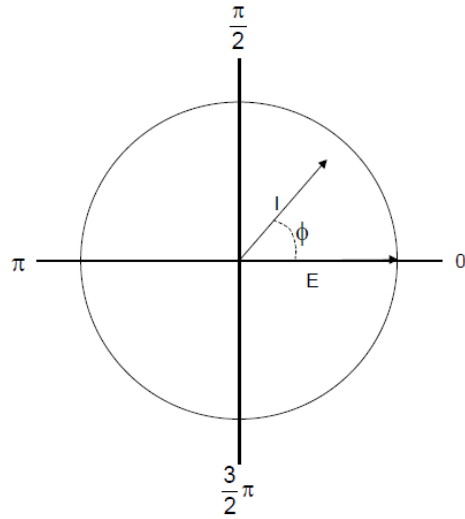


Fig. 12 Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase  $\Phi$  [16].

*1. Gráfico de Nyquist*

También conocido como plano complejo, este es un gráfico de la parte imaginaria de la Impedancia  $Z''$  contra la parte real  $Z'$ , donde cada punto del gráfico corresponde a la impedancia del sistema con respecto a cada frecuencia dada. Así la impedancia puede ser simbolizada como un punto al final del vector de longitud  $|Z|$ , donde el ángulo de fase  $\Phi$  es el que se genera entre el vector y el eje real de las abscisas Fig. 13 [17].

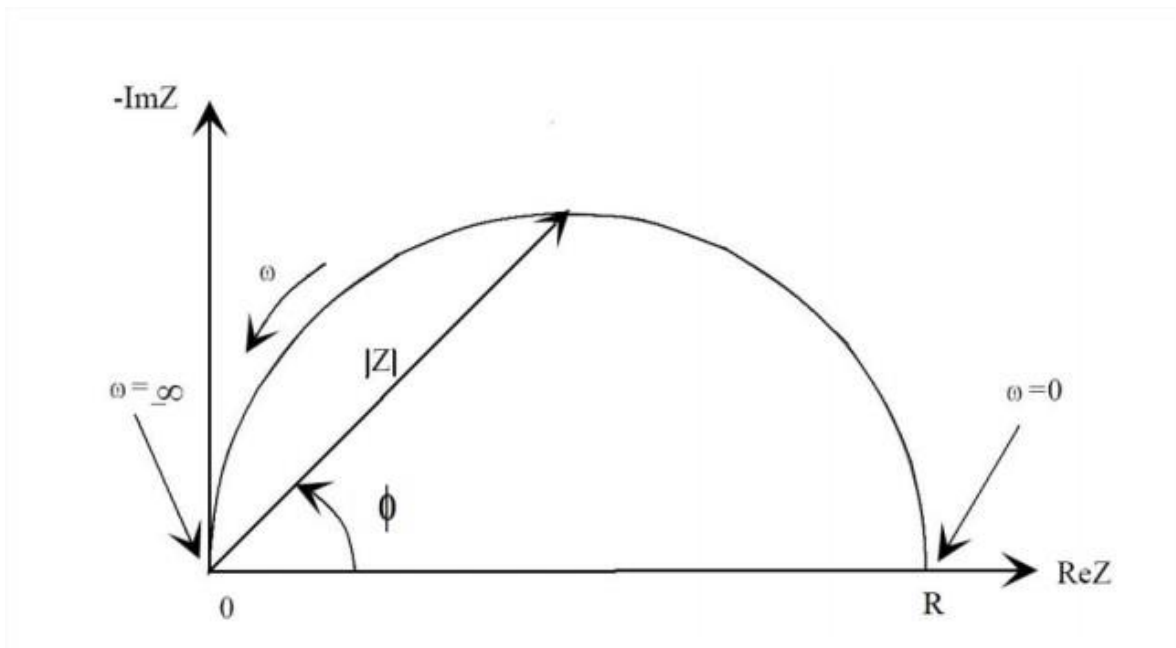


Fig. 13 Esquema del diagrama de Nyquist con vector de Impedancia [16].

En la Fig. 13 se muestra el gráfico de Nyquist el cual proporciona información sobre la resistencia del electrolito ( $R_e$ ), o resistencia que presenta una disolución iónica de una celda electroquímica en caso de que la corrosión este controlada por activación,  $R_{tc}$  y  $C_{dc}$  representan la interfase bajo corrosión, donde el primer término es la resistencia por transferencia de carga y el otro termino, el capacitivo corresponde a la doble capa eléctrica formada en la interfase, que puede ser calculada considerando el valor de la frecuencia por el punto más elevado del semicírculo. El valor  $R_{tc}$  está directamente relacionado con la velocidad de corrosión y es indicativo de la velocidad de transferencia de carga. Es un término que tiene analogía con la  $R_p$  de la técnica de resistencia a la polarización. La morfología de la curva en el gráfico de Nyquist es semejante a un semicírculo sobre el eje real, puede ser considerado como un solo proceso o constante de tiempo el cual involucra procesos sencillos de transferencia de carga, en el caso de generarse dos o más semicírculos sobre el límite de frecuencias altas, es reflejo de procesos más complicados sobre la interfase del sistema Fig. 14 [18].

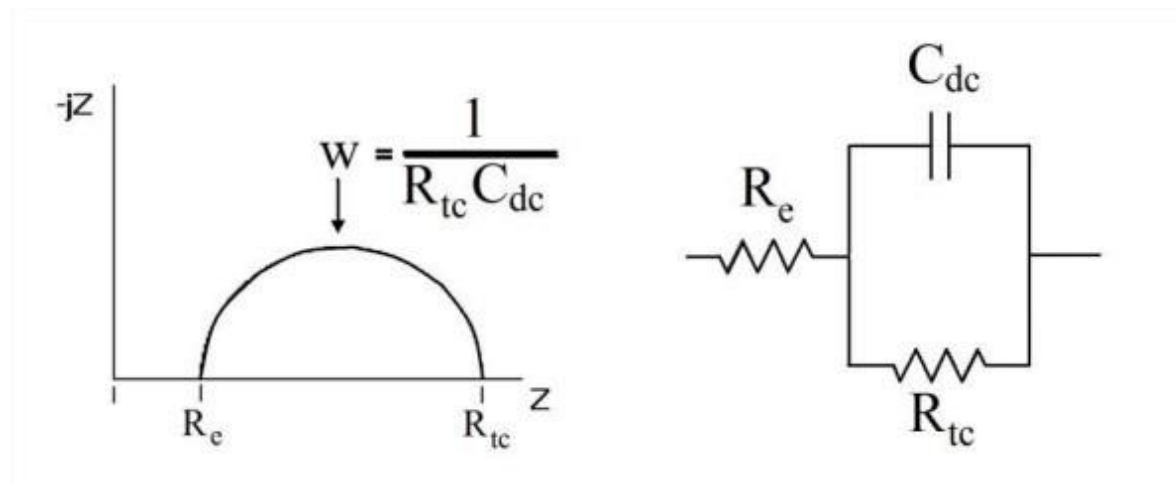


Fig. 14 Diagrama de Nyquist y su circuito equivalente <sup>[18]</sup>.

## II. Gráfico de Bode

En la Fig. 15 se muestra el gráfico de Bode que es la representación de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia, existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia  $|Z|$  contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

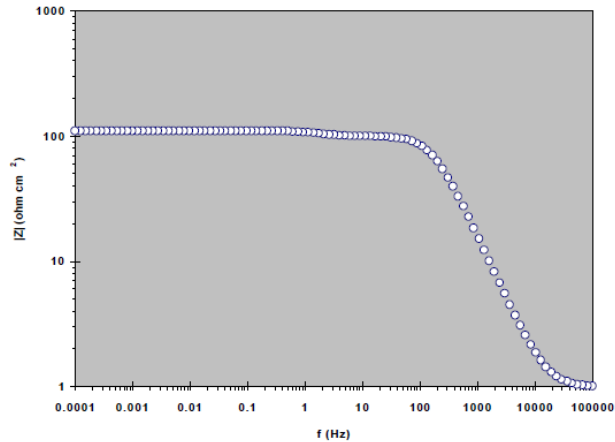


Fig. 15 Espectro de EIS (representación de Bode,  $|Z|$  vs  $f$ ) [18].

## II. Ruido electroquímico

Durante los últimos veinte años, la técnica de ruido electroquímico (EN por sus siglas en inglés) ha sido desarrollada como una herramienta poderosa en estudios de corrosión. Muchos grupos dedicados al estudio de este fenómeno la están usando como una técnica electroquímica estándar en los laboratorios debido a que es una prueba no destructiva [19].

Al presentarse una reacción de corrosión, se generan espontáneamente oscilaciones del potencial y/o de la corriente. Estas variaciones son lo que se denomina Ruido Electroquímico. Esto puede ser medido bajo condiciones de corrosión libre, siendo esta la mejor condición para el seguimiento del sistema a través del tiempo. Al medir el ruido electroquímico en un circuito abierto, el sistema no es afectado por ninguna perturbación externa de voltaje, por lo tanto no se inducen otros efectos corrosivos. No existe ninguna teoría que explique completamente el origen y el mecanismo de las oscilaciones antes mencionadas.

El ruido electroquímico ha sido estudiado en varios tipos de corrosión: corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión galvánica, pasividad, en la evaluación de inhibidores de corrosión (como recubrimientos), bajo condiciones hidrodinámicas, así como en el seguimiento de la corrosión en plantas industriales.

Las mediciones de ruido electroquímico se pueden obtener utilizando instrumentación digital y bajo condiciones de corrosión libre o polarizada. Sin embargo, se prefiere la condición de corrosión libre, ya que en ella no se imponen perturbaciones externas en el electrodo, pudiéndose observar los cambios naturales de potencial y corriente originados por los procesos de corrosión [19].

El ruido electroquímico se clasifica en dos tipos:

a) Ruido en potencial

La técnica consiste en el registro de las fluctuaciones del potencial generadas en la interfase de un electrodo en un sistema electroquímico. Estas fluctuaciones pueden ser medidas entre dos electrodos idénticos, o entre un electrodo de trabajo y uno de referencia.

b) Ruido en corriente

La técnica está basada en el monitoreo de la corriente eléctrica entre dos electrodos idénticos utilizando un Amperímetro de Resistencia Cero (ARC). En teoría la diferencia de potencial entre estos dos electrodos tendría que ser cero; sin embargo, considerando la heterogeneidad propia de cada electrodo y la existencia de zonas discretas que se comportan como ánodos y cátodos dentro del mismo material, existen fluctuaciones de potencial, como se dijo anteriormente, dando en consecuencia un flujo de corriente.

Algo que se tiene que tener muy presente, es que la información contenida en las series de tiempo es muy versátil, dado que dependiendo del análisis que se realice, se puede obtener diferente información desde la velocidad de corrosión hasta la dinámica involucrada. También se puede combinar con las mediciones de ruido en corriente acoplando dos electrodos nominalmente idénticos a través de una resistencia cero. Los registros simultáneos de potencial y corriente proporcionan información de los cambios espontáneos existentes entre el electrodo y la cinética de corrosión del sistema [20].

### III. Curvas de polarización

Cuando se desvía del equilibrio un sistema electroquímico (se polariza), se establece una variación potencial-corriente representada gráficamente en coordenadas semilogarítmicas, que genera una curva de polarización, que no es más que el registro de la variación de la corriente o del potencial cuando se aplica respectivamente, un potencial o una corriente dados al electrodo.

La forma de la curva de polarización depende de factores como:

- a) El signo del potencial que se esté aplicando (positivo o negativo) con respecto al potencial del electrodo.
- b) El comportamiento del metal.
- c) El electrolito en el cual el metal está sumergido.

A continuación se muestra una curva de polarización típica de un metal en un electrolito (Fig. 16). En esta curva se puede observar la variación del potencial y la corriente en cada uno de los estados por los que pasa un metal en un proceso de disolución cuando se polariza anódicamente.

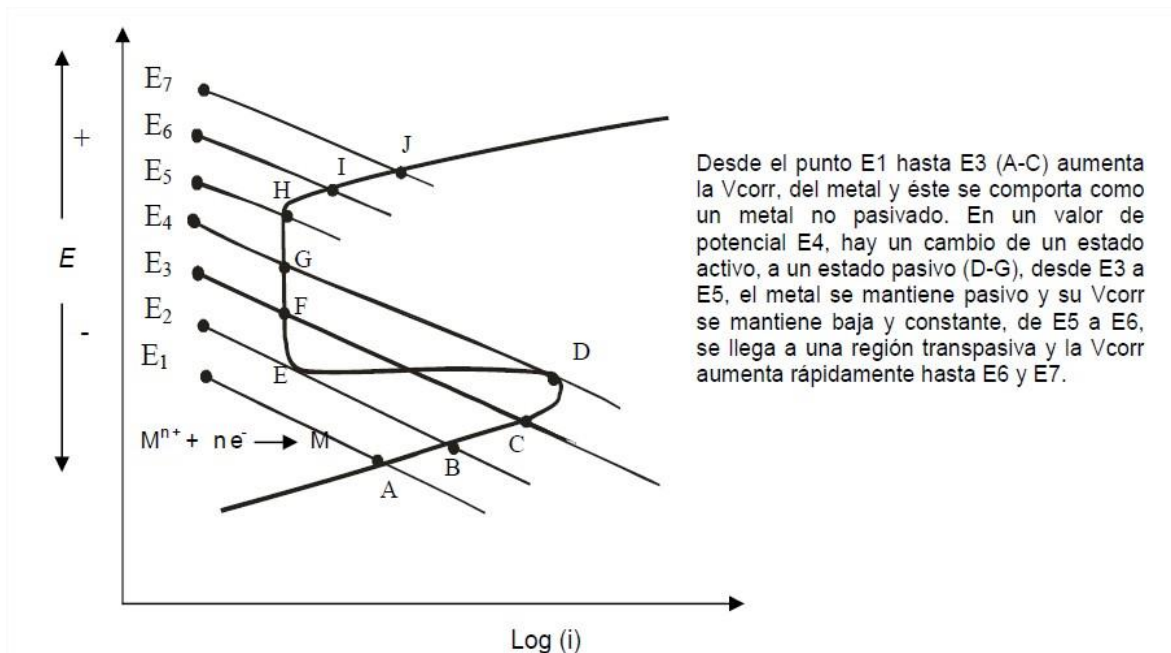


Fig. 16 Curva de polarización de un metal activo-pasivo [21].

Cuando el metal se polariza a potenciales más negativos a partir del potencial de corrosión, se favorece entonces el proceso catódico y se obtiene una curva de polarización catódica (Fig. 17), donde se observa el efecto llamado de polarización por difusión que aparece como una desviación de la ley de Tafel y que va aumentando hasta alcanzar el valor de corriente límite [21].

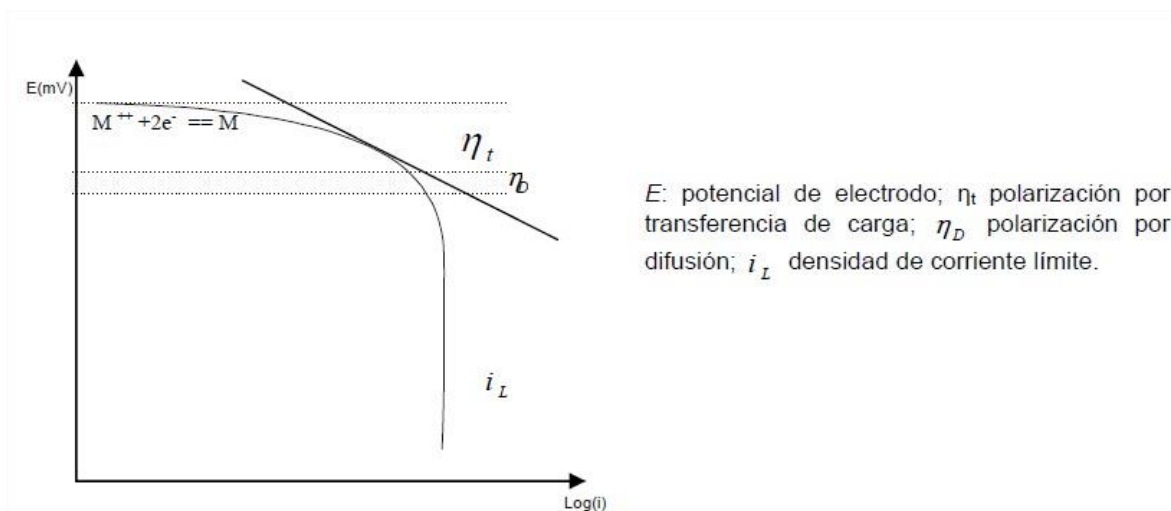


Fig. 17 Curva de polarización catódica [21].

#### IV. Resistencia a la polarización

Los métodos de polarización involucran un cambio en el potencial del electrodo de trabajo y el monitoreo de la corriente que es producida como una función de tiempo o potencial. American Society for Testing and Materials (ASTM) define polarización como: “el cambio desde el potencial de electrodo en circuito abierto



como el resultado de un paso de corriente”. Para la polarización anódica, se varia el potencial en la dirección anódica (o más positiva) causando que el electrodo de trabajo se convierta en el ánodo causando que los electrones sean desprendidos desde el. El ánodo es el electrodo donde la corrosión ocurre. Para la polarización catódica, el electrodo de trabajo se vuelve más negativo y los electrones son adicionados a la superficie, en algunos casos causando electrodeposición. Para polarización cíclica, tanto la polarización anódica como catódica se llevan a cabo [22].

En la técnica de polarización cíclica o voltametría cíclica, se determinan dos parámetros de picadura: 1) el potencial de picadura ( $E_{pit}$ ), el cual en algunas ocasiones es referido al potencial de ruptura, y 2) el potencial de protección ( $E_{prot}$ ), el cual en algunas ocasiones es referido al potencial de re-pasivación. El valor de  $E_{pit}$  denota el potencial al cual la corriente incrementa rápidamente en el escaneo de ida y  $E_{prot}$  denota el potencial en la curva de vuelta en el cual la corriente disminuye a un valor que es menor o igual que el valor observado en la curva de ida (a ese potencial) [23].

Otro método de polarización común es resistencia a la polarización lineal (LPR por sus siglas en inglés) o resistencia a la polarización ( $R_p$ ). La resistencia a la polarización de un material está definida como la pendiente de la curva potencial-densidad de corriente ( $E$  vs  $i$ ) en el potencial de corrosión  $E_{corr}$ . Este método, basado en la pendiente de Tafel, fue desarrollado por Stern y es la técnica electroquímica usada con más frecuencia para determinar la velocidad de corrosión [22].

## Serie electroquímica

La lista de los elementos ordenado según el valor decreciente de su potencial electrolítico normal constituye la serie electroquímica de los elementos.

La posición que cada uno ocupa en ella está en relación con la acción química que puede desarrollar cuando viene a encontrarse en contacto con otro elemento al estado de ion en solución; en esta condición resulta que desplaza el ion del elemento en solución cuando su potencial electrolítico normal es mayor; y resulta que él se ioniza pasando en solución. Además ocurre que tanto más grande es el valor del potencial electrolítico normal del elemento, tanto mayor es su propiedad de oxidarse, salificarse y de reaccionar [24].

| Iones en solución | Potencial (voltios) | Iones en solución  | Potencial (voltios) |
|-------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Li <sup>+</sup>   | - 3022              | Co <sup>++</sup>   | - 0,29              |
| Rb <sup>+</sup>   | - 2924              | Ni <sup>++</sup>   | - 0,22              |
| K <sup>+</sup>    | - 2925              | Sn <sup>++</sup>   | - 0,136             |
| Ca <sup>++</sup>  | - 2,87              | Pb <sup>++</sup>   | - 0,129             |
| Na <sup>+</sup>   | - 2715              | H <sup>+</sup>     | 0,000               |
| Mg <sup>++</sup>  | - 1866              | Bi <sup>+++</sup>  | + 0,226             |
| Al <sup>+++</sup> | - 1,67              | Cu <sup>++</sup>   | + 0,344             |
| Zn <sup>++</sup>  | - 0,762             | Te <sup>++++</sup> | + 0,558             |
| Cr <sup>++</sup>  | - 0,71              | Hg <sup>++</sup>   | + 0,798             |
| Fe <sup>++</sup>  | - 0,441             | Ag <sup>+</sup>    | + 0,799             |
| Cd <sup>++</sup>  | - 0,397             | Pt <sup>++</sup>   | + 1,2               |
| Ti <sup>+</sup>   | - 0,336             | Au <sup>+++</sup>  | + 1,12              |

Fig. 18 Serie electroquímica de los materiales (electrodo de referencia Hidrogeno) [24].

### 4. Aceros Microaleados

Una de las innovaciones más importante de la metalurgia en los últimos años, ha sido la producción de los aceros microaleados (también conocidos como aceros de alta resistencia y baja aleación por sus siglas en ingles HSLA), los cuales han sufrido un gran desarrollo y evolución propiciado por la gran demanda de aceros con mejores propiedades mecánicas dentro de las industrias de la construcción, la energía y la automotriz [25].

Este tipo especial de aceros están siendo empleados de manera muy importante a nivel mundial debido a que presentan una gran variedad de combinaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas tales como alta resistencia a la fluencia, baja temperatura de transición y buena ductilidad; otra de las grandes ventajas que presenta es que en la mayoría de ellos se presenta una excelente soldabilidad y en algunos casos resistencia a la corrosión.

Los aceros microaleados tienen una composición química similar a la de los aceros al carbono, sin embargo, representan a un grupo específico de aceros ya que contienen elementos aleantes desde 100 hasta 1000 ppm, los cuales son responsables de incrementar la resistencia mecánica, sin sacrificar su tenacidad y formabilidad, además, como son fabricados con bajos contenidos de carbono, su soldabilidad es buena. Todo esto representa una mayor ventaja en comparación con los aceros al carbono, ya que éstos representan una disminución notable en su ductilidad al aumentar su resistencia mecánica [26].

Los aceros microaleados también difieren de los aceros de media y baja aleación tradicionales, ya que su composición química incluye solo pequeños porcentajes de elementos de aleación, tales como níquel, vanadio, titanio, niobio etc. Mientras que los dos últimos tipos de aceros contienen cantidades sustancialmente más altas de otros elementos de aleación como lo son el cromo, níquel y molibdeno. Otra diferencia importante es que, mientras que en los aceros aleados sus propiedades mecánicas se mejoran a través del endurecimiento por el tratamiento térmico en función de la composición química utilizada, en los aceros microaleados se combina tanto composición química como proceso termomecánico para obtener sus propiedades máximas de resistencia, dureza y ductilidad, a través del control microestructural. Sin embargo, es necesario que durante el proceso de fabricación, se tenga un control cuidadoso de los elementos residuales y de los tratamientos termomecánicos para hacer un uso eficiente de las adiciones de los microaleantes [25].

## Acero API 5L X52

El acero API 5L X52 es tradicionalmente usado para la construcción de tuberías. Además, el acero API 5L X52 es el más comúnmente utilizado para el transporte de gas y petróleo [27].

La especificación API 5L para tubería de conducción indica que el fabricante debe proporcionar el nombre del fabricante, peso y medida, el grado y clase (A,B, X-52 hasta X-80), proceso de manufactura (tubería sin costura, tubería soldada con resistencia eléctrica, tubería con soldadura continua), tratamiento térmico, ensayo de presión.

Los grados de API 5L definen el nivel de resistencia del ducto. Para los grados X-42 hasta X-80, los dos últimos dígitos se reflejan la resistencia a la tracción del acero [28].

## CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta parte se pretende realizar una descripción detallada del procedimiento experimental seguido para la obtención de los resultados analizados en el siguiente capítulo de este trabajo.

### 1. Construcción de cámara de alta presión

El primer paso fue la construcción de la cámara de alta presión utilizada para simular la condición de trabajo externa (presión) de los ductos en operación, para ello se utilizaron los siguientes artículos de plomería comerciales estandarizados, con el fin de facilitar la construcción del dispositivo y asegurar su correcto funcionamiento a altas presiones.

- Tubería de acero (ASTM A53) de 152 mm
- Tubería de acero (ASTM A53) de 51 mm
- Tubería de acero (ASTM A53) de 13 mm
- Reducción Bushing 152 mm a 51 mm
- Reducción Bushing 51 mm a 13 mm
- Reducción concéntrica 152 mm a 51 mm
- Cople de acero 152 mm
- Manómetro de caratula ASHCROFT de 3000 psi

Los componentes anteriormente descritos se unieron con un proceso de soldadura para llegar al dispositivo en cuestión mostrado en la Fig. 19.



Fig. 19 Ensamble cámara de alta presión.

En la parte superior del dispositivo se barrenaron tres orificios por los cuales se introdujeron los dos electrodos (referencia y contraelectrodo) y la conexión hacia el electrodo de trabajo (tubo), además de los mencionados con anterioridad se hizo un orificio adicional para colocar el manómetro de carátula.

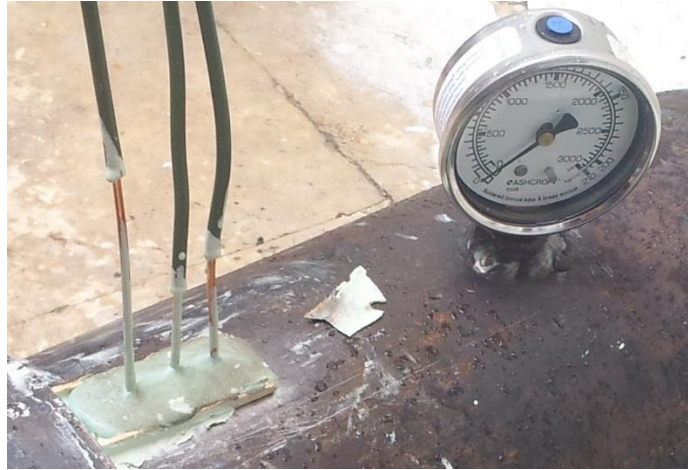


Fig. 20 Disposición electrodos y manómetro.

## 2. Diseño celda electroquímica y construcción de electrodos (referencia y contraelectrodo)

El siguiente paso fue diseñar la celda electroquímica dentro de la cámara de alta presión para monitorear los tubos de prueba mediante las técnicas de Ruido Electroquímico, Resistencia a la polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Debido a la inexistencia de un electrodo de referencia comercial capaz de soportar altas presiones de trabajo, se optó por utilizar como electrodo de referencia dos metales: acero y platino (Pt), el primero debido a la similitud en composición al electrodo de trabajo (tubo) y el segundo por ser un metal noble que difícilmente reacciona con el agente oxidante del medio ( $\text{Cl}^-$ ).

El electrodo de referencia y el electrodo auxiliar fueron dispuestos en un arreglo lineal equidistante, esto con el fin de disminuir los efectos perjudiciales debidos a la disposición de los electrodos en la celda. El arreglo se esquematiza en la Fig. 21.

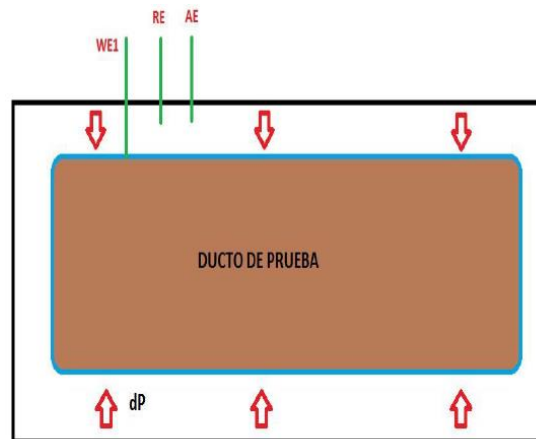


Fig. 21 Esquematización del sistema completo.

### 3. Electrolito de trabajo y Electrodo de Trabajo

Como electrolito de trabajo se utilizó una solución de agua destilada con Cloruro de Sodio a una concentración de 0.564 M o 33 g/l.

Como electrodo de trabajo se utilizó un tubo de acero API 5LX-52 de 4 pulgadas de diámetro por 30 cm de largo, el cual fue donado por PEMEX al grupo de investigación CENISA, la composición química obtenida por espectroscopia de emisión por chispa se muestra en la Fig. 22 [29]

|           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>C</b>  | <b>Si</b> | <b>Mn</b> | <b>P</b>  | <b>S</b>  | <b>Cr</b> | <b>Mo</b> | <b>Ni</b> |
| 0.2506    | 0.3019    | 0.883     | 0.0193    | 0.0065    | 0.0678    | 0.0751    | 0.0584    |
| <b>Nb</b> | <b>Ti</b> | <b>V</b>  | <b>Pb</b> | <b>Al</b> | <b>Co</b> | <b>Cu</b> | <b>Fe</b> |
| 0         | 0.0034    | 0.0014    | 0.0054    | 0.0194    | 0.0078    | 0.1372    | 98.2      |

*Ducto desnudo*

Fig. 22 Análisis químico de ductos (%wt.) [%%].

### 4. Construcción electrodos auxiliar y referencia

#### 1. Electrodo de acero

Para la construcción de este electrodo se utilizó un tornillo comercial de acero (bajo carbono), el cual fue sometido a un proceso de torneado para reducir su diámetro hasta 2.86 mm para la colocación posterior en la cámara de alta presión.

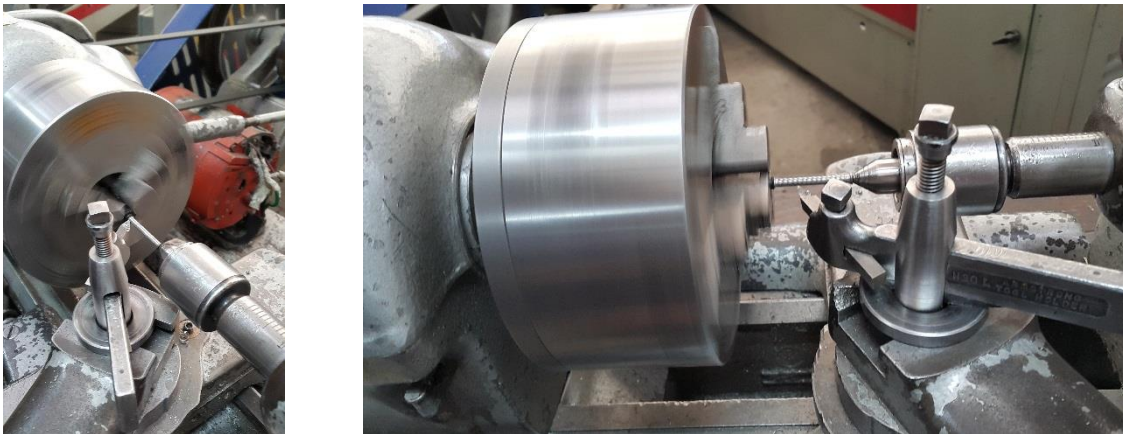


Fig. 23 Torneado de electrodo de acero.



Fig. 24 Electrodo de acero

## II. *Electrodos de platino*

Para la construcción de este electrodo se utilizó un hilo de platino puro de 0.25 mm de diámetro, el cual fue introducido en un tubo de acero inoxidable, asegurando que ambos no tuvieran contacto para evitar la generación de un par galvánico que pudiese alterar las mediciones, una vez asegurado que ambos componentes se encontraron aislados, se procedió al sellado del electrodo, para ello se utilizó un adhesivo epóxico bi-componente (sustrato-catalizador) de la marca Plasti-Mundo.

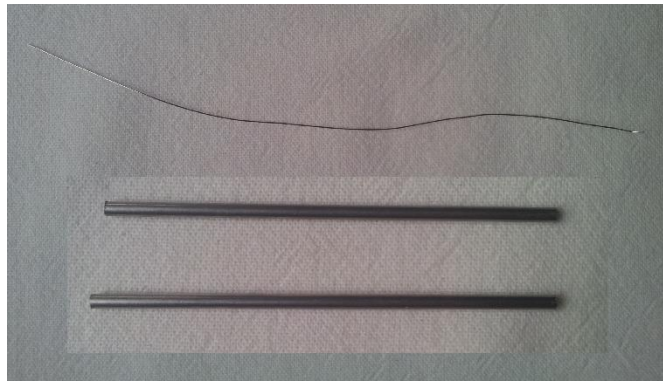


Fig. 25 Hilo de Platino, Tubo acero Inox.

## 5. **Equipo y accesorios técnicos**

- Potenciostato - Galvanostato ACM-Instruments Gill AC que consta de cinco entradas, para fines de este trabajo solo se usaron tres de ellas, Electrodo de trabajo (WE), Electrodo de Referencia (RE), Electrodo Auxiliar (AE), ver Fig. 26.
- Programa que proporciona la interfaz para la interpretación de datos, Gill AC Serial no 1651v5
- Bomba comercial marca Karcher K 3.740





Fig. 26 Potenciostato-Galvanostato ACM Instruments Gill AC

## 6. Programa de actividades

Una vez construida la cámara de alta presión y la celda electroquímica, se establecieron presiones de trabajo de 0 psi, 250 psi, 500 psi, 1000 psi y 1500 psi, para cada una de estas presiones se ensayaron los ductos de prueba con las técnicas de EIS, EN, RP, durante 168 h, para cada tipo de electrodo (Pt, acero). El proceso se representa en la Fig. 27

A continuación se muestran los parámetros tomados para cada técnica electroquímica utilizada para la caracterización del sistema:

### Ruido Electroquímico (EN)

|                     |              |
|---------------------|--------------|
| Toma de lecturas    | 0.5 segundos |
| Lecturas por prueba | 4098 puntos  |

### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| Frecuencia inicial  | 10000 Hz  |
| Frecuencia final    | 0.1 Hz    |
| Amplitud            | 10 mV     |
| Lecturas por prueba | 51 puntos |

### Resistencia a la polarización (RP)

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| Potencial inicial    | -20 mV    |
| Potencial final      | 20 mV     |
| Velocidad de barrido | 30 mV/min |

### Curvas de polarización

|                      |            |
|----------------------|------------|
| Potencial inicial    | -1500 mV   |
| Potencial de frenado | 1500 mV    |
| Velocidad de barrido | 100 mV/min |
| Tiempo de prueba     | 30 min     |

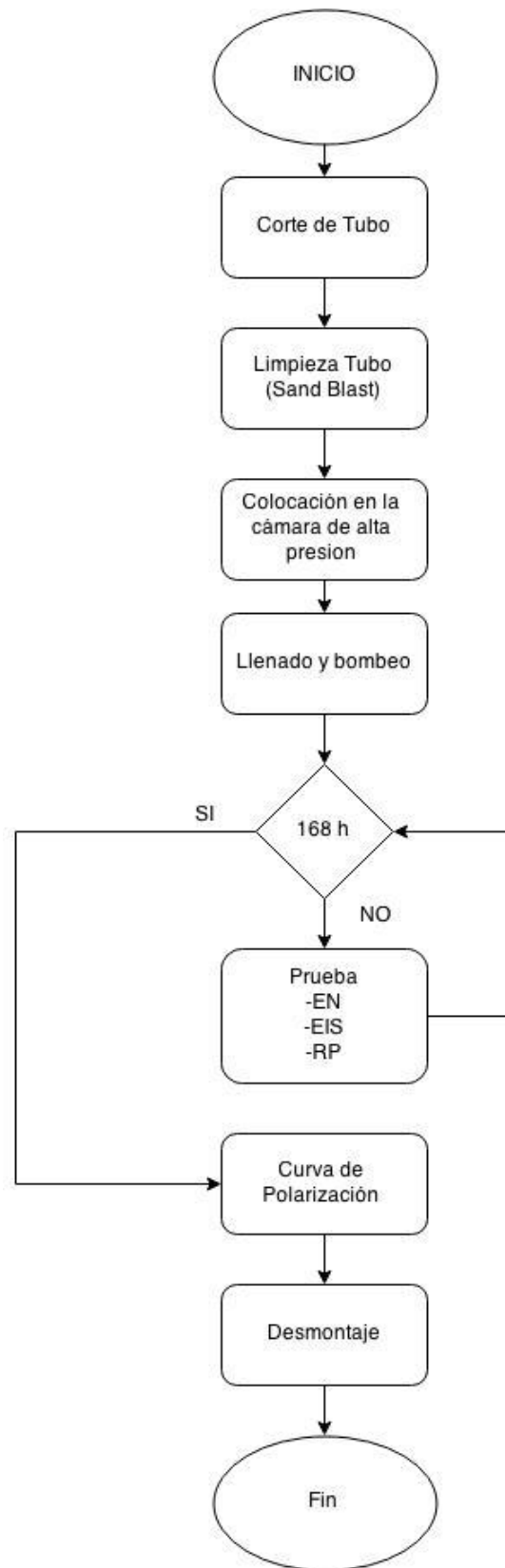


Fig. 27 Diagrama de flujo experimentación.

## CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 1. Ruido electroquímico

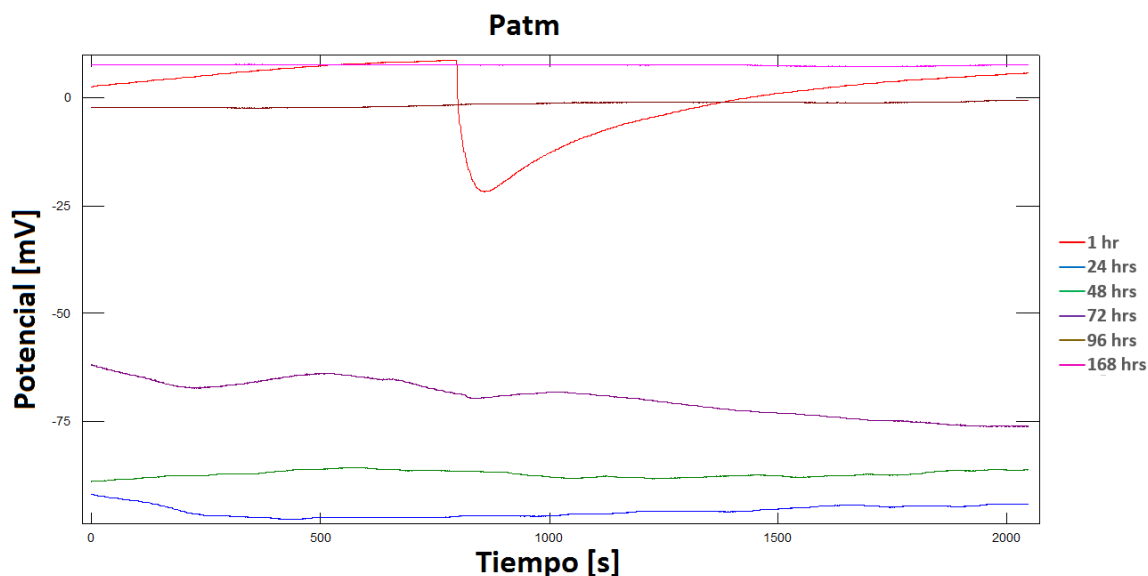


Fig. 28 Serie de tiempo en potencial a presión atmosférica.

En la Fig. 28 se presentan los resultados de ruido electroquímico en potencial para la presión atmosférica tras 168 h de inmersión. Se puede apreciar que a medida que transcurrió el tiempo de inmersión el tubo desarrolló una tendencia anódica ya que los valores de potencial de corrosión se hicieron cada vez más positivos (hasta valores  $< 10$  mV). Esto podría indicarnos que al final del ensayo el proceso de oxidación del tubo se incrementó notablemente. Sin embargo analizando la serie de corriente, Fig. 29, se observa que esta disminuye al aumentar el tiempo de exposición, por lo que probablemente el metal se encuentre en una zona de pasividad. Por otro lado, si se analiza el comportamiento de la serie de tiempo se puede describir genéricamente que las señales son prácticamente lineales con baja amplitud y baja frecuencia en los transitorios mostrados, es decir, se aprecia una corrosión generalizada en toda la superficie del tubo. La señal correspondiente a cero muestra un gran transitorio alrededor de los 800 segundos que denota un cambio brusco en los procesos electroquímicos.

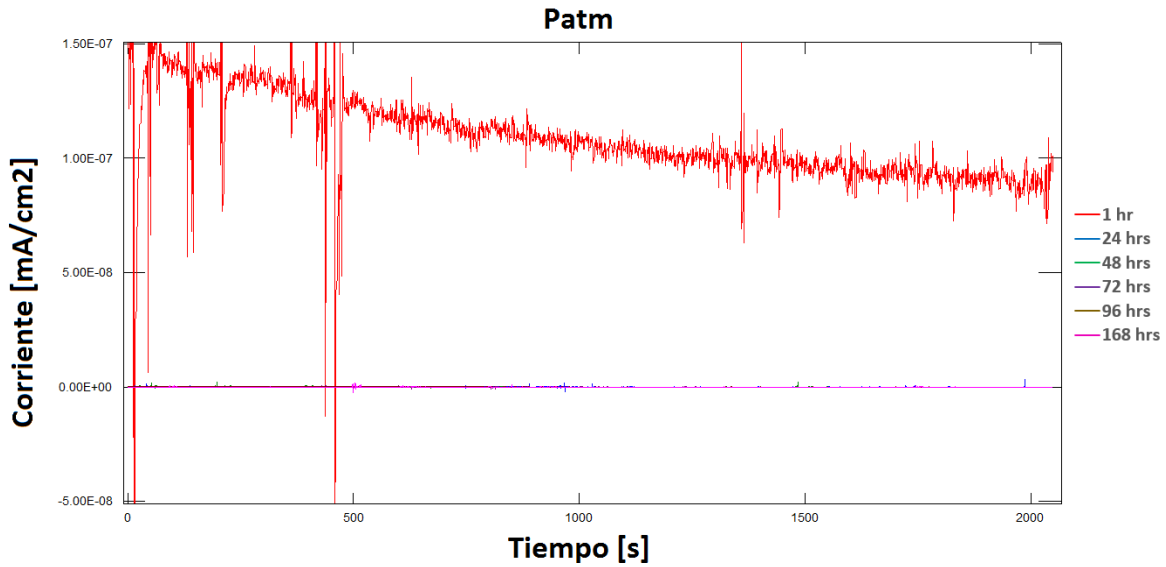


Fig. 29 Serie de tiempo en corriente a presión atmosférica.

Analizando el mismo sistema pero con la serie de tiempo en corriente (Fig. 29), se observa que al principio del ensayo el sistema fue muy inestable con un gran número de transitorios de baja amplitud y gran velocidad de repetición lo que se traduce en un sistema que la tasa de corrosión es muy alta. Sin embargo, a medida que la experimentación avanzó, el sistema se volvió más discreto, es decir, la corrosión fue más generalizada de menor magnitud con valores de corriente en torno a  $1 \times 10^{-11}$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que puede indicar que el sistema se encuentra en una zona de pasividad.

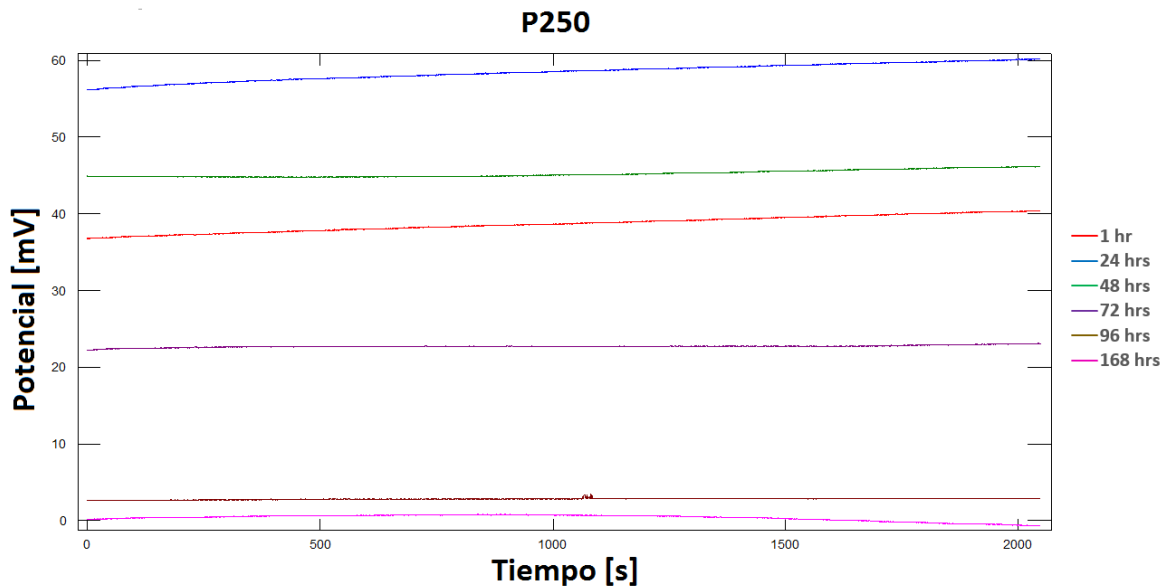


Fig. 30 Serie de tiempo en potencial a 250 psi.

Para el caso de los resultados de ruido electroquímico para la serie de tiempo en potencial para la presión de 250 psi (Fig. 30), se observa que la tendencia del sistema desde las 72 h hasta el final del ensayo, 168 h, fue la de presentar un comportamiento más catódico que el potencial inicial, ya que sus potenciales fueron cada vez más negativos ( $\approx -25$  mV). Esta situación quiere decir que el sistema aparentemente se está corroyendo cada vez menos aunque hay que precisar que la corrosión es variable precisamente por esos cambios de potencial de corrosión, en función del tiempo de exposición y está íntimamente relacionada con los valores de corriente en el metal.

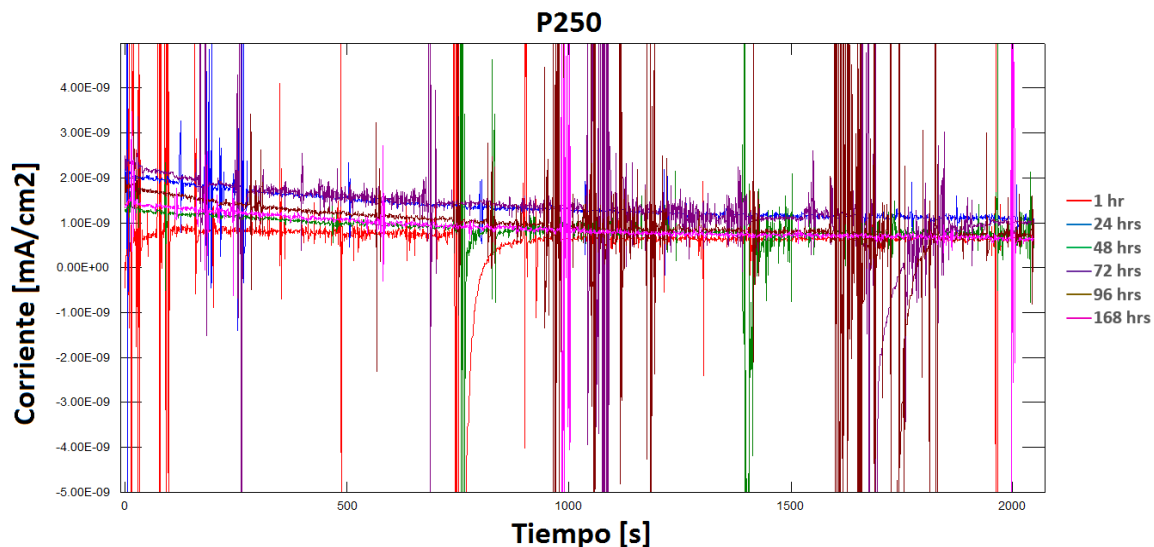


Fig. 31 Serie de tiempo en corriente a 250 psi.

Como se puede apreciar en la serie de tiempo en corriente para la presión de 250 psi (Fig. 31), se observa que el comportamiento ha cambiado drásticamente respecto a la presión atmosférica ya que el patrón observado representa una condición más activa dado que los valores de corriente son más positivos y se presentan transitorios durante todo el ensayo. Estos transitorios son de gran amplitud y alta repetición y en algunos momentos (1 h) se llega a evidenciar eventos de corrosión por picadura intensa ( $\approx 750$  s). Así mismo se observa que la salida de corriente se incrementó dos órdenes de magnitud ya que para la presión atmosférica se registró un valor promedio de  $10^{-11}$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que se traduce en una superficie más activa. Este resultado podría parecer contradictorio con la respuesta del potencial pero no es así, porque la corriente representa el estado activo de la superficie (mecanismo de corrosión) mientras que el potencial representa el estado termodinámico al momento del ensayo. En otras palabras, el sistema registra una corrosión más intensa (corrosión cada vez más generalizada) sobre toda la superficie lo que origina formación y deposición de productos de corrosión.

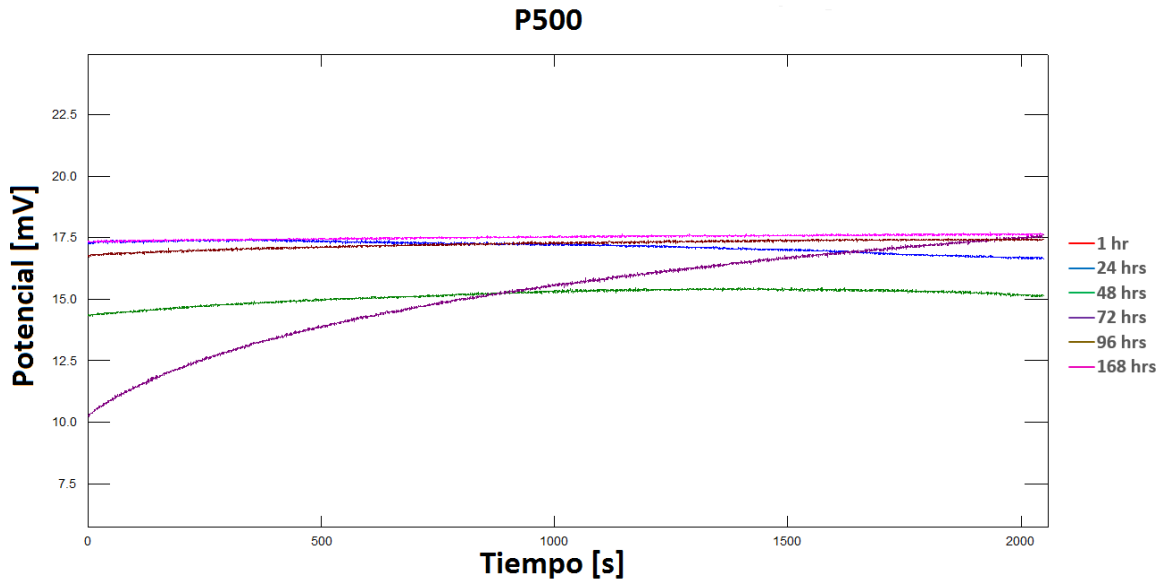


Fig. 32 Serie de tiempo en potencial a 500 psi.

Los resultados de potencial para 500 psi (Fig. 32) indican que si bien el proceso de corrosión se ha incrementado respecto al caso anterior (potenciales más anódicos  $\approx 17$  mV), el sistema tiende a alcanzar un equilibrio termodinámico ya que el comportamiento a 168 h es muy similar que el presentado a 1 h. Los espectros son casi lineales con oscilaciones muy pequeñas que ni siquiera se alcanzan a observar en el gráfico.

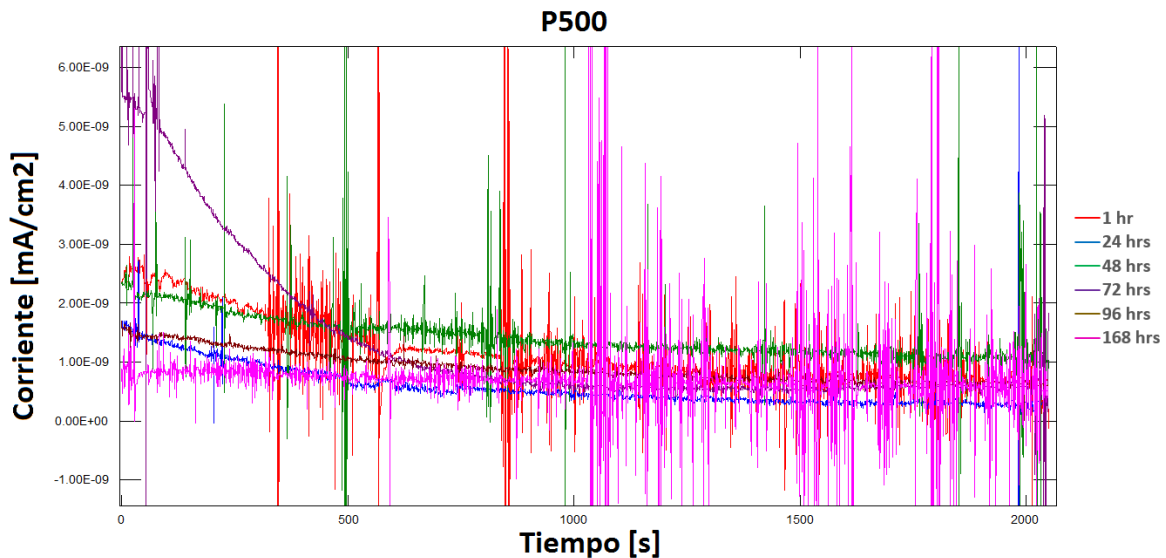


Fig. 33 Serie de tiempo en corriente a 500 psi.

Por otro lado, la serie de tiempo para la corriente para esta misma presión (Fig. 33), indica que efectivamente el sistema regresa a un estado de equilibrio ya que el comportamiento es muy similar durante todo el ensayo, salvo en los primeros

valores de la serie a 168h donde se aprecia un incremento de los valores de corriente. Estos valores van disminuyendo paulatinamente, hasta que a los 700s se puede decir que el sistema ha vuelto a recuperar el equilibrio. La magnitud de la corriente no se incrementó respecto a 250 psi ya que se mantuvo el mismo orden de  $10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup>. El resto de los ensayos realizados para esta misma presión indican un estado dinámico durante las 168h.

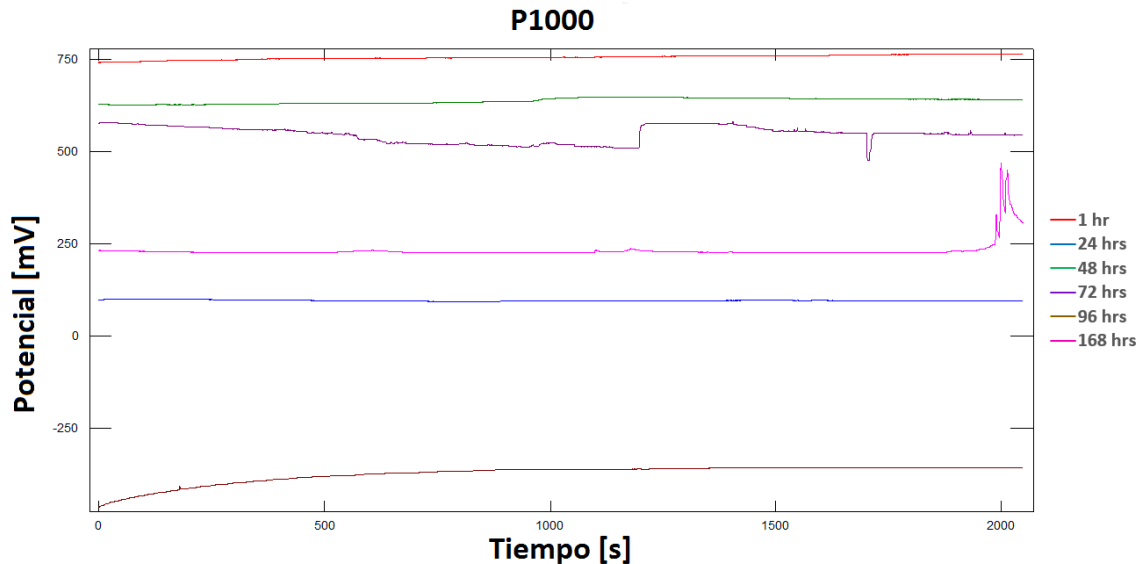


Fig. 34 Serie de tiempo en potencial a 1000 psi.

En la Fig. 34 se muestra el comportamiento del potencial a lo largo de las 168 h de muestreo, para la presión de 1000 psi. Se aprecia que para esta presión los valores de potencial se encuentran en un rango de  $\approx -300$  mV hasta 750 mV y que a lo largo de las seis mediciones los valores no toman un patrón característico, aunque siempre más bajo que el tiempo inicial. Esto puede ser resultado de la fluctuación de la presión, ya que durante el desarrollo experimental se tuvieron conflictos para mantener este parámetro, 1000 psi constante, debido a que se presentó una fuga en el sistema, haciendo que los procesos electroquímicos tuvieran variaciones influenciadas por causas externas, por lo tanto no se pueden tomar estos datos como un patrón decisivo en el análisis de resultados. Cabe mencionar sin embargo, que el potencial del sistema al inicio de la prueba es muy similar al adquirido en la presión de 1500 psi, como se verá más adelante.



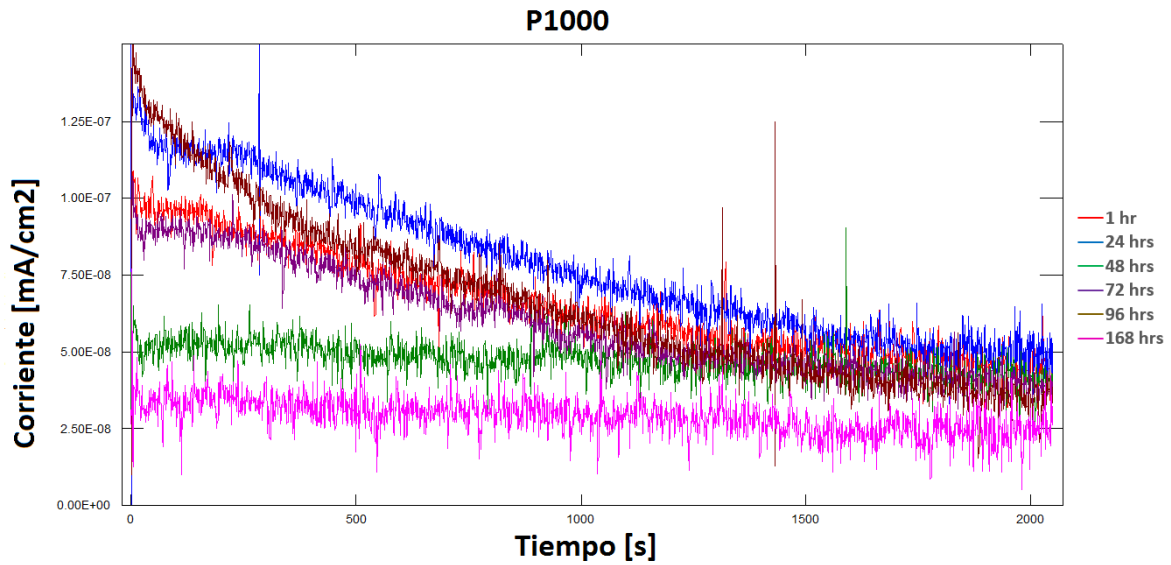


Fig. 35 Serie de tiempo en corriente a 1000 psi.

En el caso de la serie de tiempo en corriente (Fig. 35) la corriente tuvo un aumento en magnitud significativo respecto al sistema anterior, ya que pasa de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  en sus valores más elevados, esto da pauta a creer que la superficie del material se vuelve más activa, además se puede observar que los transitorios son de mayor frecuencia, comportamiento característico de una corrosión uniforme pero generalizada en la superficie del tubo. A las 168h se vuelve a apreciar una disminución de la corriente registrada, quizá relacionada con un estado transitorio de pasividad ya que en la serie de potencial, Fig. 34, se aprecia un desplazamiento del potencial hacia valores más catódicos.

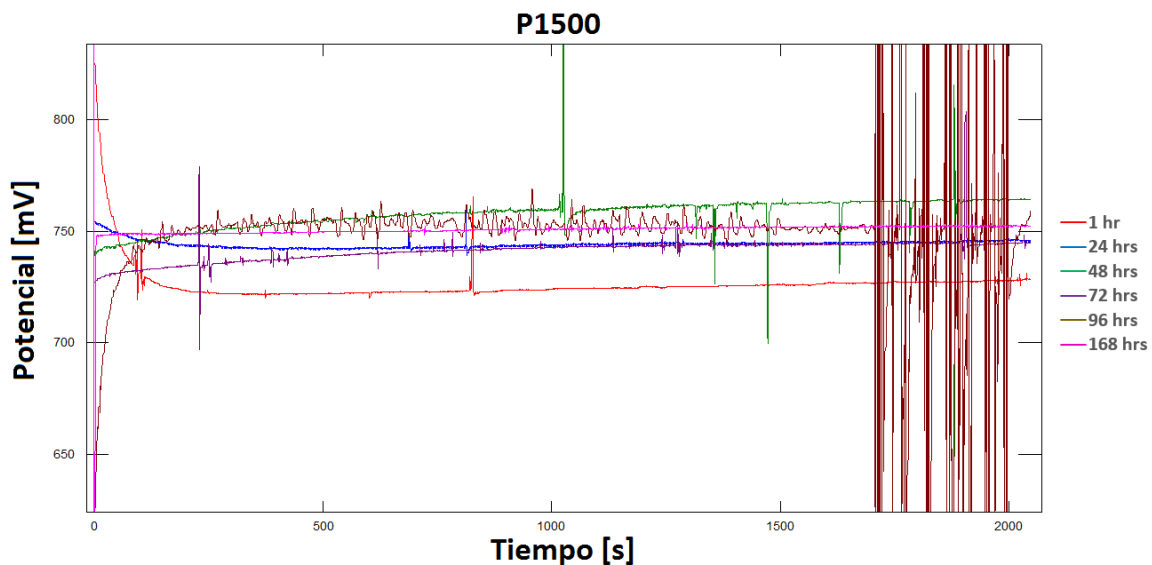


Fig. 36 Serie de tiempo en potencial a 1500 psi.

Los resultados de potencial en la serie de tiempo para la presión de 1500 psi (Fig.36), se observa que los valores de potencial oscilaron muy poco ya que el valor promedio se encuentra en torno a  $\approx 740$  mV en el transcurso de las 168 h. Es preciso señalar que, todas las medidas presentan un comportamiento lineal. La última parte de las medidas el potencial de la prueba a 96 h osciló mucho al final del ensayo por ruido externo al sistema.

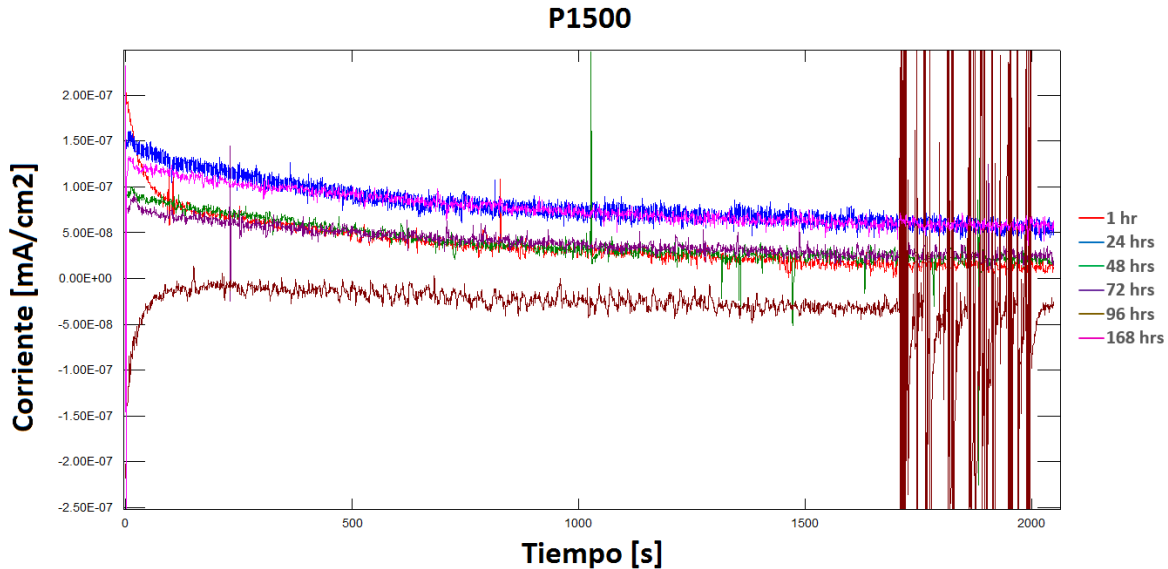


Fig. 37 Serie de tiempo en corriente a 1500 psi.

Finalmente la corriente refleja también un estado estable durante las 168 h de ensayo. La salida de densidad corriente se mantuvo en el orden aproximado de  $10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>, siendo la más alta de todos los sistemas estudiados.

Tomando en cuenta todos los resultados anteriores es preciso destacar los siguientes puntos:

1. El potencial de corrosión se volvió más positivo a medida que se incrementó la presión de trabajo lo que quiere decir que el sistema se volvió más anódico. Los valores de potencial sufrieron un desplazamiento de  $\approx +20$  mV a  $\approx +750$  mV. Este comportamiento viene acompañado con el incremento de la densidad de corriente incrementándose de  $10^{-11}$  mA/cm<sup>2</sup> hasta  $10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que puede estar relacionado con una aceleración de los procesos de corrosión en función del aumento de presión aplicada.
2. El patrón de la corrosión en términos generales, basados en ambas series de tiempo, registra una corrosión uniforme y generalizada con el desarrollo de algunas zonas de picadura.
3. El arreglo eléctrico usando acero como material de medición registró en general series claras y limpias de perturbaciones externas, pero lo más importante, diferenció entre los distintos tiempos de ensayo y las diferentes presiones utilizadas.

A continuación se presentan los mismos resultados de ruido usando como electrodo de referencia al PLATINO.

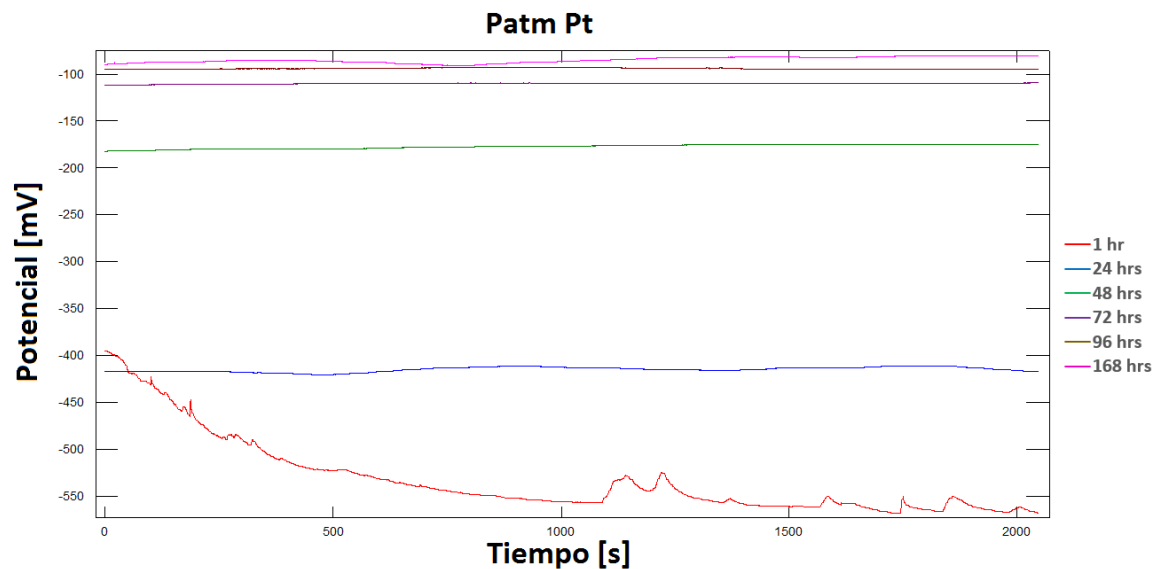


Fig. 38 Serie de tiempo en potencial a presión atmosférica electrodo Pt.

Como se aprecia en la Fig. 38, la tendencia del sistema durante las 168 h de ensayo refleja una condición cada vez más anódica. Los potenciales promedio a 1 h son del orden de -550 mV mientras que a 96 h o a 168 h, el valor promedio es en torno a -90 mV. El comportamiento de las series de tiempo reflejan un comportamiento estable, lineal en todo momento, con ausencia de transitorios a simple vista.

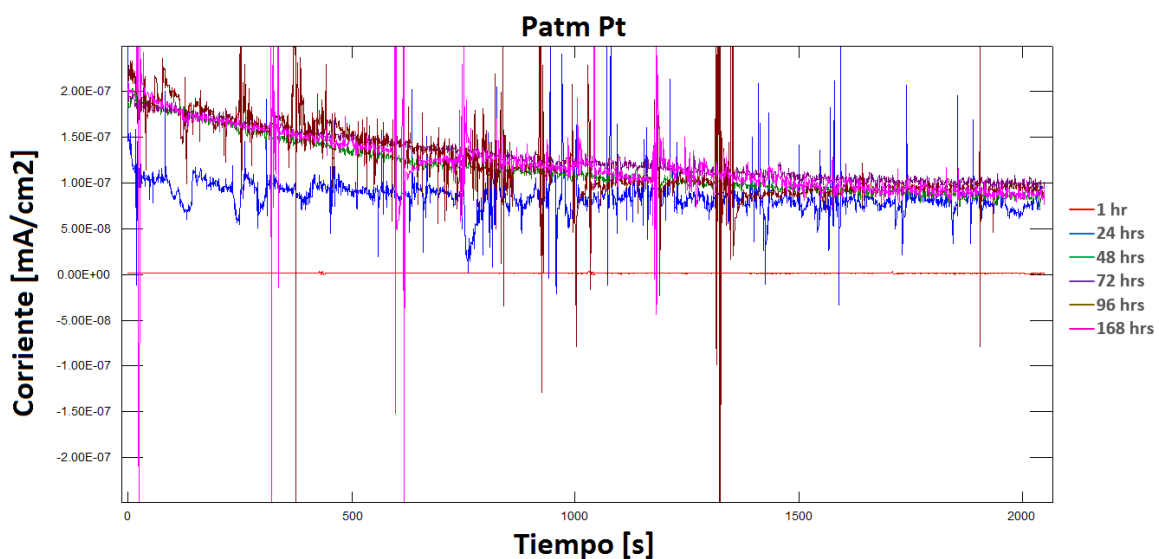


Fig. 39 Serie de tiempo en corriente a presión atmosférica, electrodo Pt.

La respuesta en corriente a presión atmosférica (Fig. 39) presenta un comportamiento con tendencia lineal y valores promedio en torno a  $10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>. A medida que transcurre el tiempo de exposición, se observa que los valores de corriente aumentaron y la señal se tornó más discreta con transitorios de corta amplitud con alta velocidad de repetición, lo que indica un comportamiento característico de corrosión uniforme.

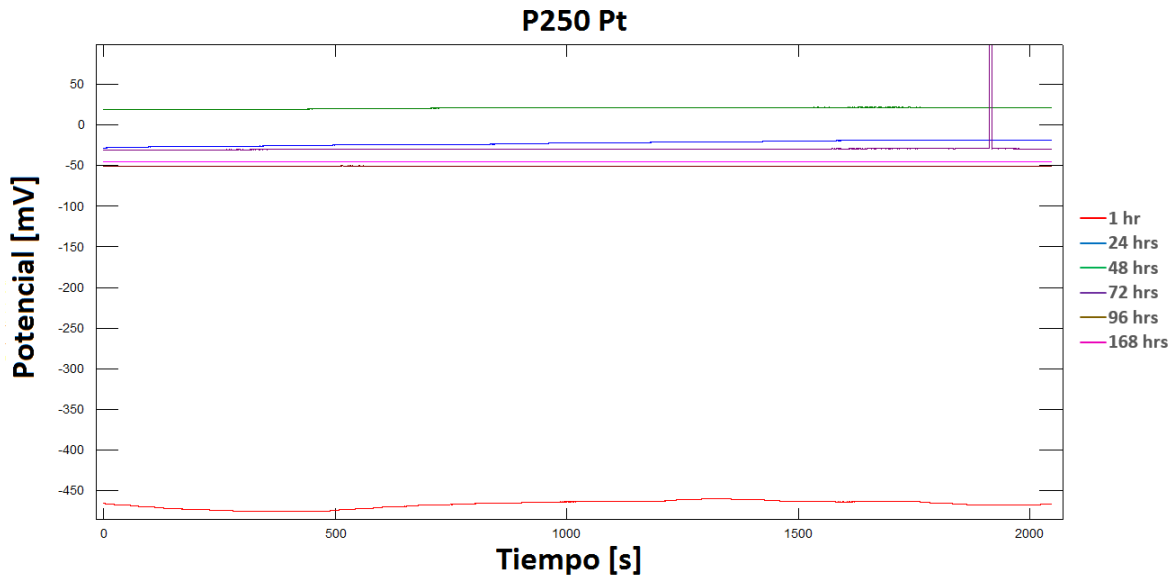


Fig. 40 Serie de tiempo en potencial a 250 psi, electrodo Pt.

Los resultados de potencial a 250 psi reflejan un comportamiento casi idéntico al de presión atmosférica, cada vez más anódico, ya que al inicio del ensayo (1 h) el valor de potencial promedio es en torno a -470 mV mientras que para las últimas horas de ensayo es de -40 a -50 mV. El comportamiento es totalmente lineal.

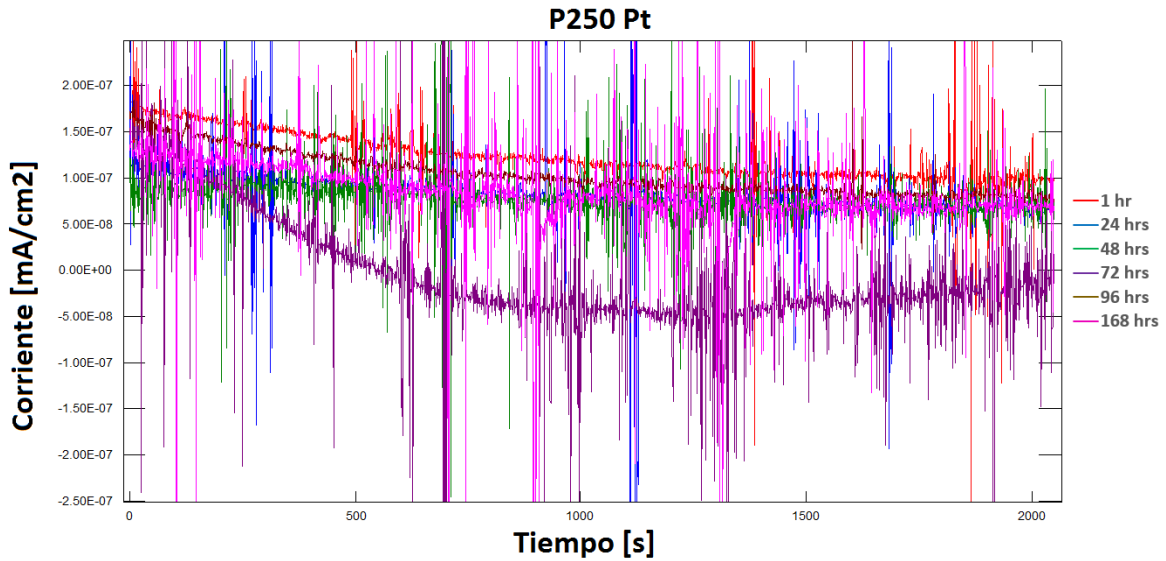


Fig. 41 Serie de tiempo en corriente a 250 psi electrodo Pt.

Los resultados de corriente, Fig. 41, muestran un comportamiento contrario a los de la presión anterior ya que a medida que transcurre el tiempo de exposición la corriente se hace más pequeña tendencia catódica. Además presenta un comportamiento con tendencia lineal a lo largo del tiempo de medición. Cabe resaltar que para 72 h el comportamiento del potencial refleja una condición totalmente catódica ya que se llegan a registrar valores del orden de  $-5 \times 10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup>. Esta disminución de los valores de corriente puede estar relacionado con un estado pasivo protector del metal.

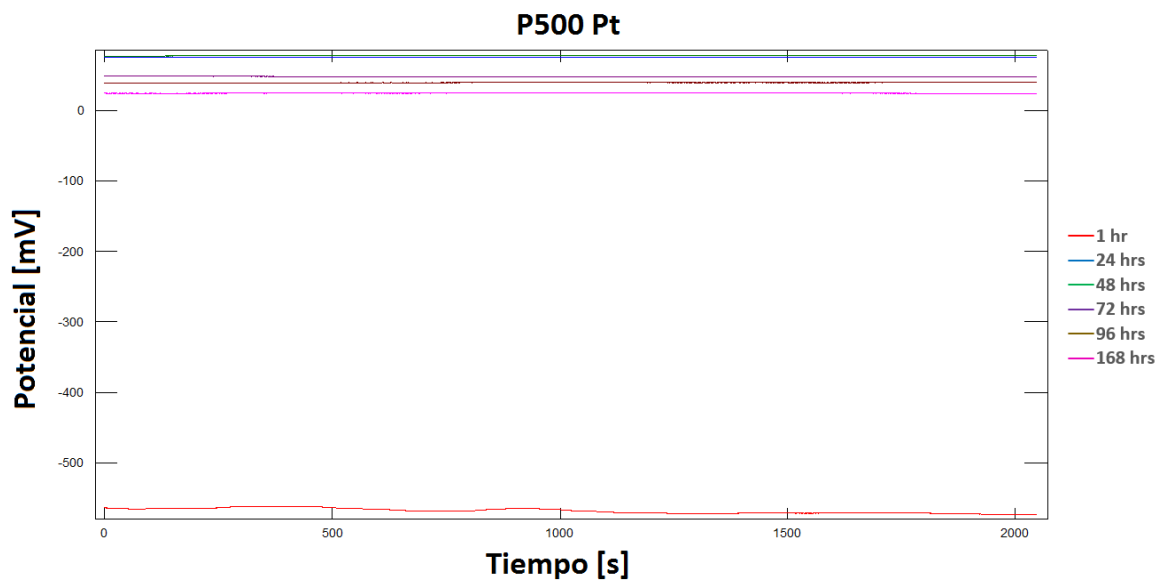


Fig. 42 Serie de tiempo en corriente a 500 psi, electrodo Pt.

Para el caso concreto a 500 psi, la tendencia del potencial, Fig. 43, se ha desplazado hacia valores más positivos llegando a valores promedio en torno a +50 a +100 mV, ligeramente más anódicos que en los casos anteriores. Debido al tipo de escala, se aprecian series de tiempo totalmente lineales sin ningún tipo de transitorio relevante, lo que quiere decir que el tipo de mecanismo de corrosión se ha mantenido también a esta presión.

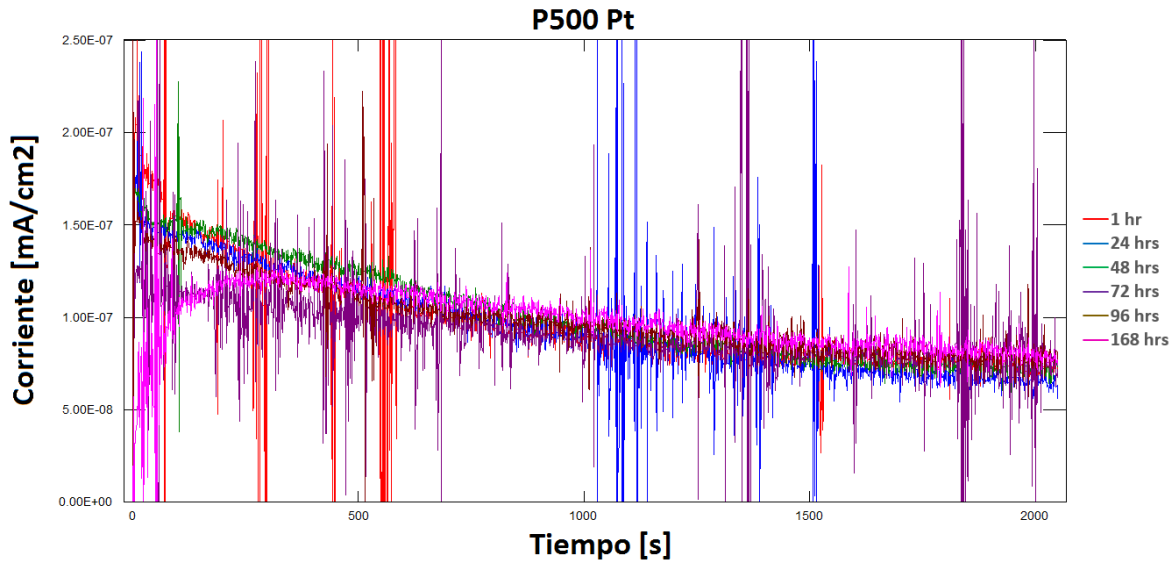


Fig. 43 Serie de tiempo en corriente a 500 psi electrodo Pt.

Los resultados en corriente vuelven a presentar casos similares a la presión anterior ya que por un lado se presenta la misma tendencia catódica en el tiempo y la misma magnitud de la salida de corriente. La única diferencia importante por destacar radica en que los transitorios desarrollados, ya que estos duran más tiempo y son de muy alta amplitud, lo que indica que las picaduras desarrolladas sobre la superficie han sido de mayor profundidad.

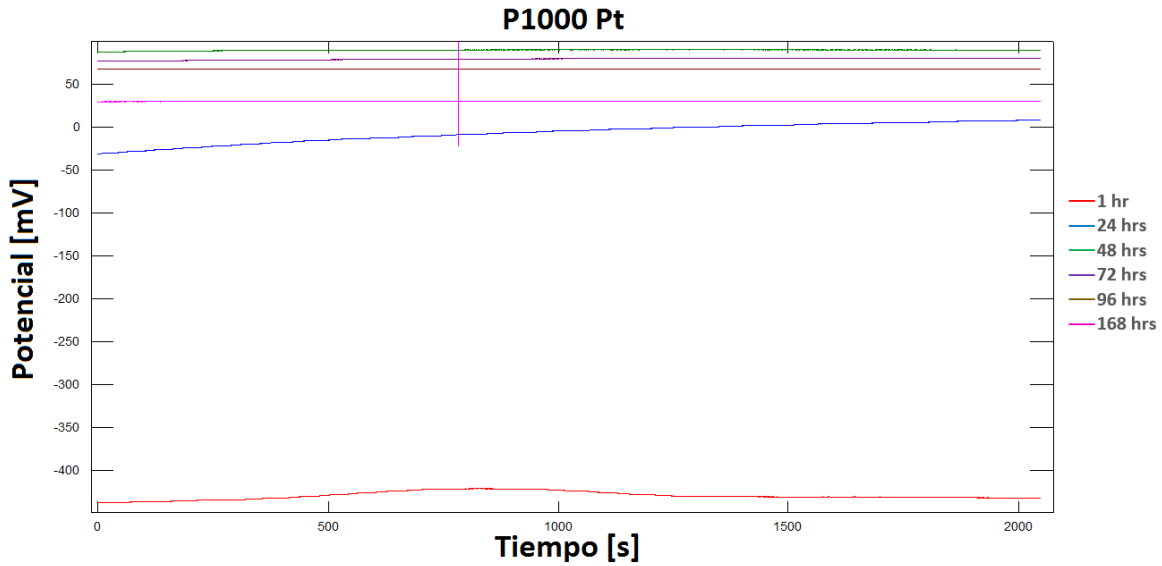


Fig. 44 Serie de tiempo en corriente a 1000 psi, electrodo Pt.

Los resultados del potencial a la presión a 1000 psi indican también comportamientos similares a las presiones anteriores ya que se inicia primero con una condición de -450 mV hasta terminar en torno a +50 o +80 mV, comportamiento anódico. En este sentido los alambres de Pt no reflejan una diferencia sustancial entre las distintas presiones utilizadas. Sin embargo, si se aprecia que estos electrodos son capaces de mostrar condiciones de potencial a diferentes tiempos de exposición.

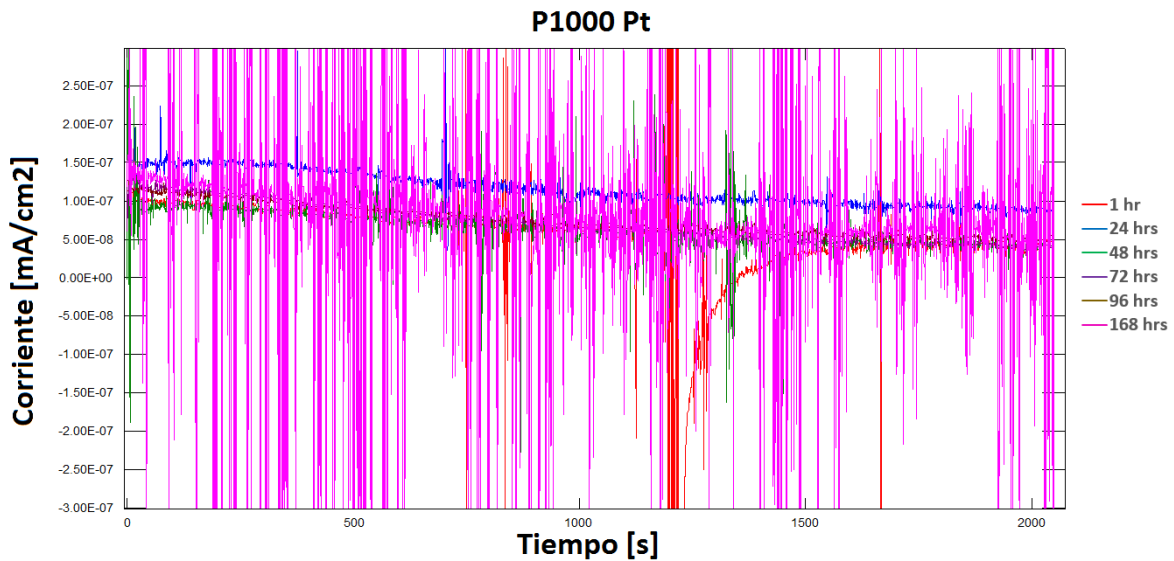


Fig. 45 Serie de tiempo en corriente a 1000 psi, electrodo Pt.

Por otro lado, el comportamiento en corriente marca para esta presión un comportamiento de corrosión mixta (general y localizada) muy pronunciada ya que los transitorios pasan de corriente anódica a corriente catódica todo el tiempo desde valores de  $+2.5 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$  a  $-2.5 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ . Este comportamiento mixto se ha venido incrementando a medida que se ha aumentado la presión de trabajo y a medida también que el tiempo de exposición transcurre o llega a las 168 h. Salvo por esta diferencia tan marcada en el mecanismo de corrosión (mixta), la tendencia lineal acompañado con los valores anódicos de corriente son muy similares para los casos de las presiones anteriores.

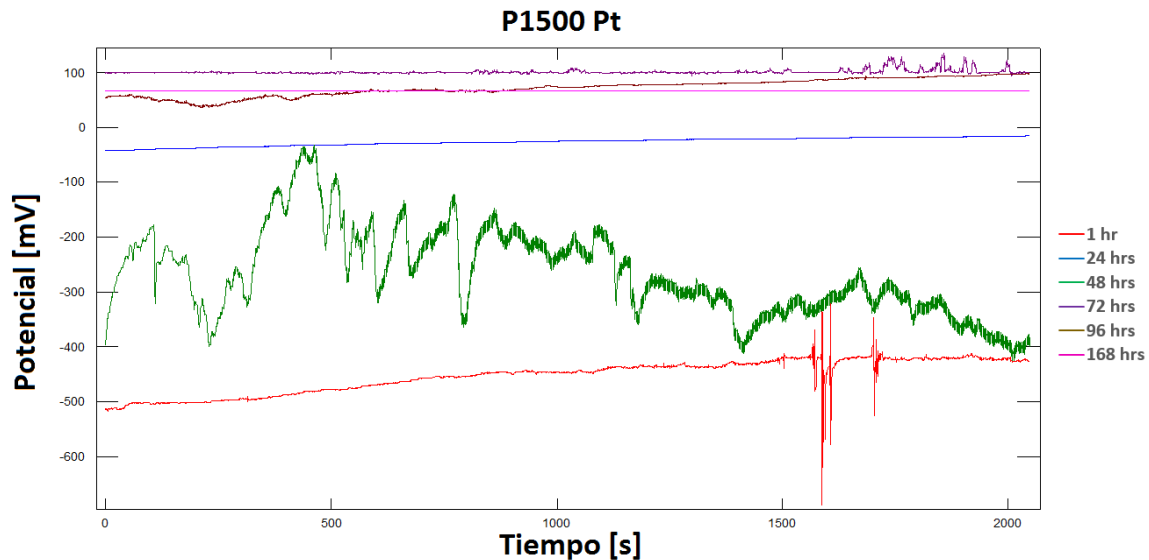


Fig. 46 Serie de tiempo en corriente a 1500 psi, electrodo Pt.

Finalmente para 1500 psi se podrá observar que salvo la medida correspondiente para el tiempo de 48 h, las demás medidas tanto en comportamiento como en valores de potencial ( $\approx 50$  a  $100 \text{ mV}$ ) coinciden con los obtenidos para las otras presiones. Las variaciones de potencial observadas a 48h, revelan que el sistema se encuentra en un estado muy inestable, además la serie de corriente asociada. Fig. 47, muestra un aumento de densidad de corriente que puede indicar una extensión de los procesos de corrosión activos sobre la superficie del metal.

Se podrá observar que las medidas de potencial de todas las presiones de trabajo anteriores, iniciaron en un potencial cercano a  $-450 \text{ mV}$  y terminaron alrededor de los  $+100 \text{ mV}$ . Este desplazamiento anódico normalmente se relaciona con un aumento de la superficie activa a los procesos de corrosión.



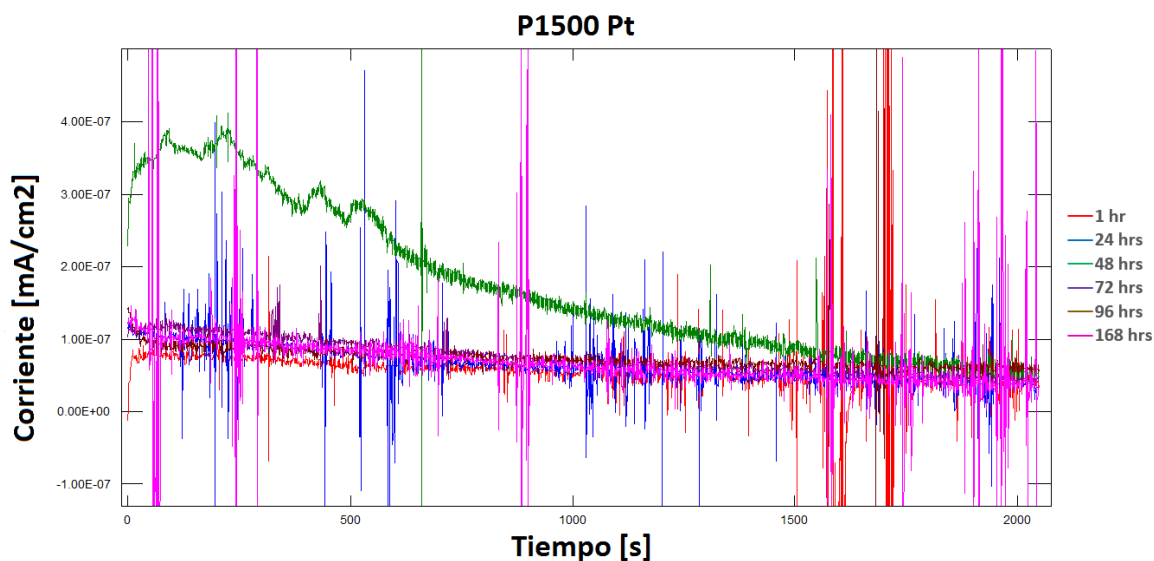


Fig. 47 Serie de tiempo en corriente a 1500 psi electrodo Pt.

Así mismo, las series de corriente frente a tiempo terminaron también con la misma tendencia y comportamiento que en las presiones anteriores aunque con un comportamiento menos localizado. Los valores promedio de corriente oscilaron de nuevo entre  $+1 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup> a  $-1 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>.

Con base en los resultados obtenidos se tiene el siguiente resumen:

1. Al utilizar los electrodos de Pt, referencia y contraelectrodo, se registró para todas las presiones que los potenciales iniciaron en la zona catódica ( $\approx -450$  mV) para terminar tras 168 h de inmersión entorno a  $+50$  ó  $+100$  mV, por lo que con estos resultados no se aprecia claramente la influencia de la presión en las medidas de ruido electroquímico.
2. Se pudo identificar con este tipo de electrodos que la densidad de corriente obtenida se fue haciendo mixta a medida que se incrementaba la presión con valores casi constantes de  $\pm 1 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que refleja que para la corriente el uso del platino si fue sensible a los cambios electroquímicos superficiales.

## 2. Resultado de EIS: electrodos de Acero (referencia y contraelectrodo)

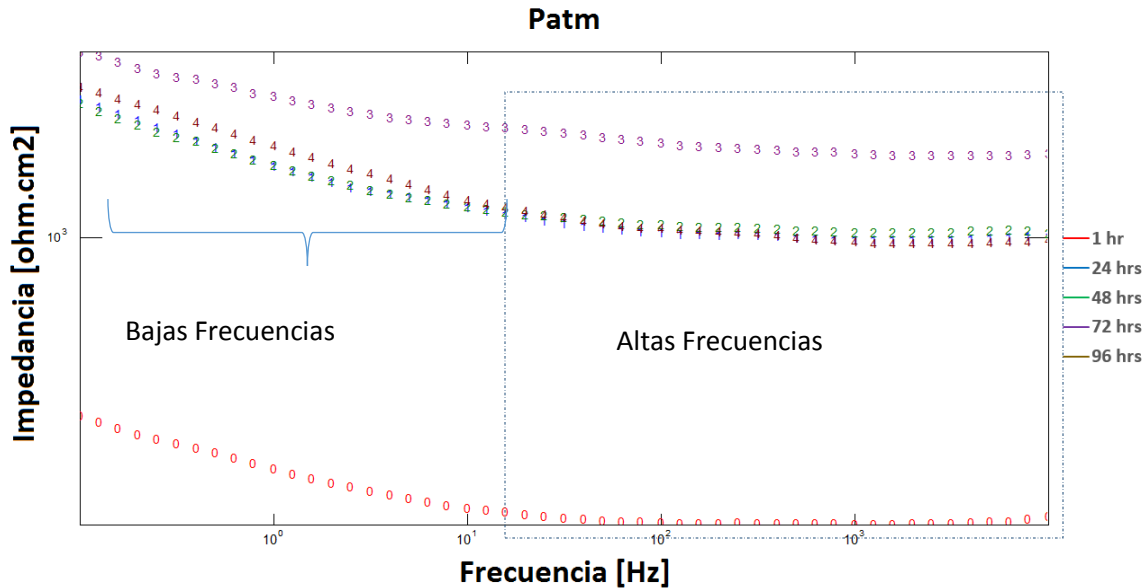


Fig. 48 Gráfico de Bode a presión atmosférica.

Como se puede apreciar en la gráfica anterior el comportamiento general es que la resistencia del sistema tiende a incrementarse a medida que pasa el tiempo de ensayo, es decir, el efecto de la presión atmosférica genera un sistema más resistivo ( $\approx 10^4$  ohm-cm<sup>2</sup>) seguramente atribuido a productos de corrosión que se van formando y despositando en la superficie del tubo. Sin embargo para el tiempo de 96 h, la resistencia del sistema cae, lo que sugiere que por acción física, estos productos de corrosión se debieron desprender parcialmente del tubo. El tipo de comportamiento presentado por esta gráfica, muestra dos procesos electroquímicos, uno a alta frecuencia (10 KHz a  $\approx 10$  Hz) asociado a la respuesta electroquímica del tubo y una segunda constante de tiempo presentada aproximadamente de 10 Hz a 0.1 Hz, la cual representa la respuesta del proceso de oxidación-reducción.

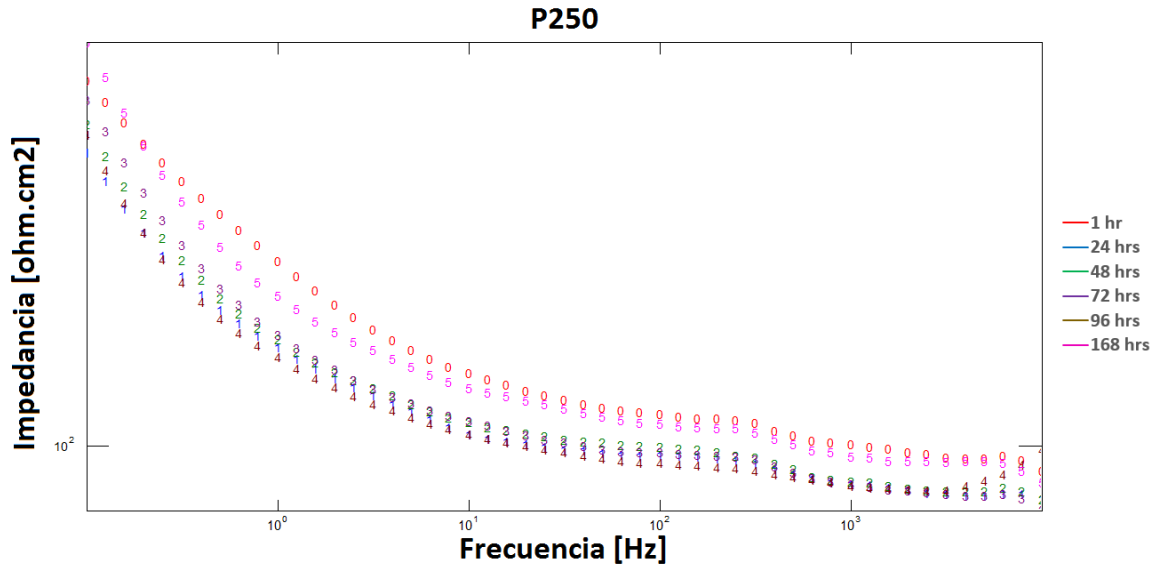


Fig. 49 Gráfico de Bode presión 250 psi.

La Fig. 49, muestra la respuesta electroquímica del mismo sistema metálico pero a 250 psi. La principal diferencia radica en que la resistencia del sistema tiende a disminuir con el paso del tiempo. Sin embargo para 168 h, el sistema registra un aumento casi de la misma magnitud que para el día 0, lo que indica una variación en la formación y deposición de los productos de corrosión en las paredes externas del tubo. Como se aprecia en este gráfica, las resistencias finales (bajas frecuencias) no exceden el valor de  $10^3$  ohm-cm<sup>2</sup>. Cabe aclarar que las mismas constantes de tiempo ya descritas se siguen presentando en este y los demás sistemas con sus respectivas modificaciones.

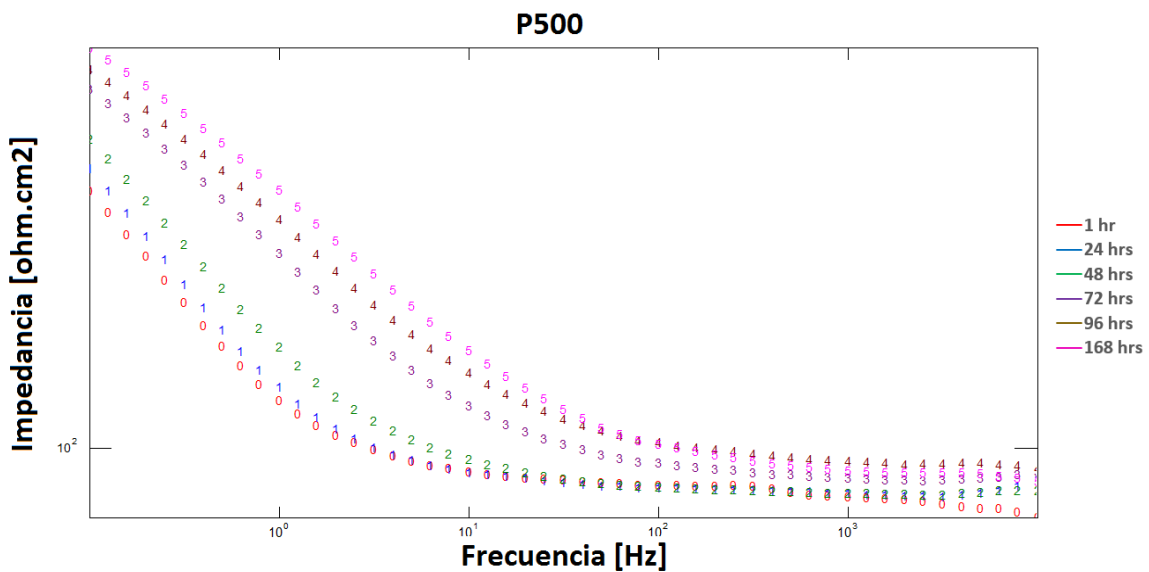


Fig. 50 Gráfico de Bode, presión 500 psi.

La Fig. 50 presenta los resultados de EIS correspondiente a la presión de 500 psi. Contrario a lo que se estaba presentando, los resultados muestran un incremento constante de la resistencia del sistema ya que al día 0 la resistencia del metal (primera constante de tiempo) presenta un valor de resistencia menor a  $100 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , en cambio al día 5 que representa 168 h de ensayo, la resistencia del mismo metal está por arriba de este valor. Estos resultados indican que el sistema se vuelve más resistivo a medida que pasa el tiempo. Es difícil establecer la razón de este incremento ya que podría atribuirse a que la presión aglomera cada vez más los productos de corrosión en la pared externa del tubo, provocando que éstos no se desprendan con facilidad y/o la presión puede de alguna forma restringir la transferencia de carga en el tubo, lo que generaría menor corrosión. Estas hipótesis se verificarán más adelante.

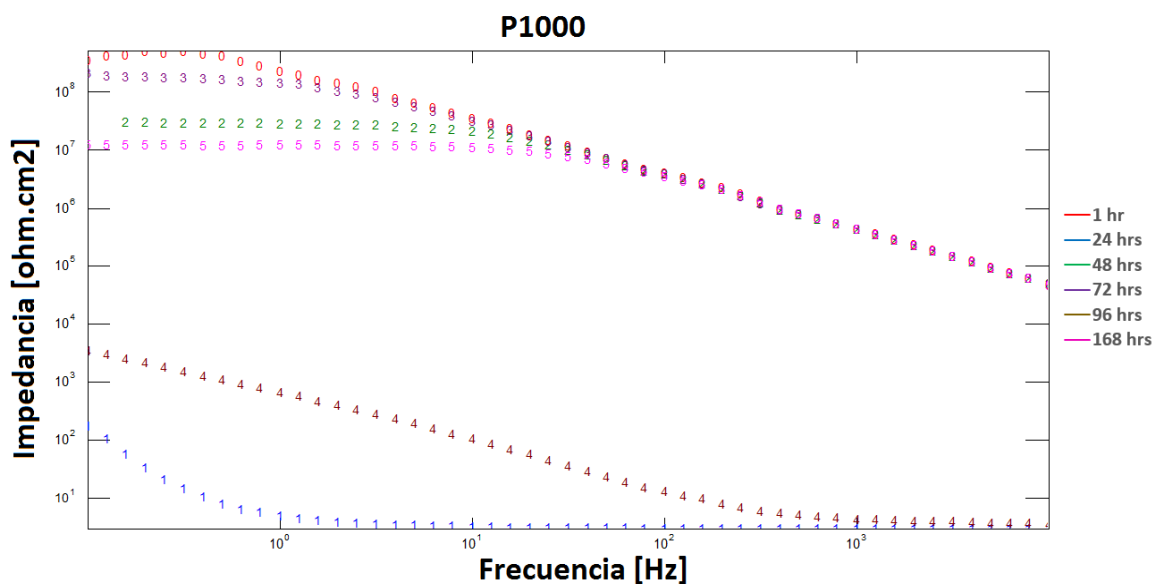


Fig. 51 Gráfico de Bode, presión 1000 psi.

Respecto a los resultados de la presión a 1000 psi, se observa en la gráfica anterior que las medidas oscilaron mucho de un momento a otro, es decir, la resistencia del sistema sufrió muchas modificaciones. Al realizar la parte experimental de esta presión, cabe recalcar que no fue fácil mantener constante el sistema (dispositivo experimental) con la presión constante, ya que inclusive hubo fuga. Por tal motivo, es posible que las condiciones electroquímicas variaran durante las 168 h de ensayo, ante lo cual es muy difícil establecer el efecto de esta presión en el sistema. Lo que es importante señalar es que las resistencias se incrementaron hasta obtener valores entre  $10^7$  y  $10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  (bajas frecuencias) para la mayoría de las mediciones.

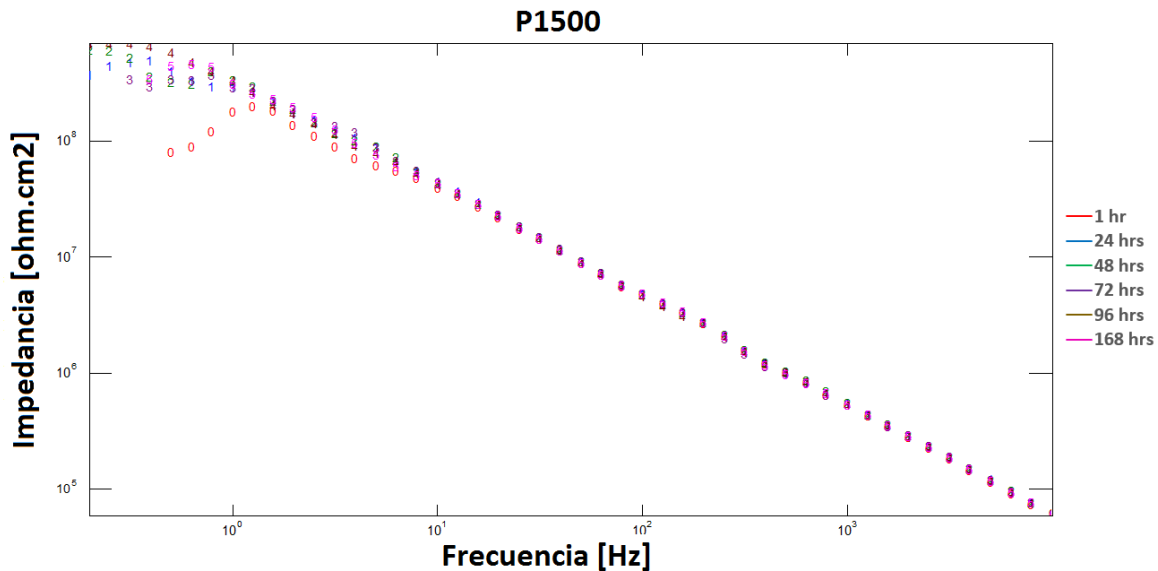


Fig. 52 Gráfico de Bode presión 1500 psi.

Concerniente a la presión más alta, 1500 psi, se observa en el gráfico anterior que efectivamente la presión genera que el sistema obtenga una mayor resistencia, ante lo cual se corrobora la hipótesis planteada para la presión anterior, de 1000 psi, el aumento de presión produce un incremento efectivo de la resistencia. De los datos anteriores, resalta el hecho que casi todas las mediciones obtuvieron un comportamiento electroquímico similar ya que los valores de impedancia a altas frecuencias son las mismas y en bajas frecuencias son muy similares.

Resumiendo: Con base en los resultados obtenidos se pueden destacar los siguientes aspectos:

1. A medida que la presión aumenta las resistencias del sistema (alta y baja frecuencia) también se ven incrementadas.
2. En todos los casos se observa la presencia de dos constantes de tiempo, la del metal (acero) y los productos de corrosión.
3. Al momento de desmontar el dispositivo experimental se pudo observar que la formación de óxidos fue cada vez mayor a medida que se incrementó la presión, lo que indica que a mayores presiones no se limitó la transferencia de carga como se planteó al principio de esos ensayos, sino que más bien promovió una mayor oxidación del tubo (Fig. 53 a la 57). Ante tal hecho, la presión genera una oxidación más intensa haciendo que los productos de corrosión formados y adheridos al tubo, no se desprendan haciendo una barrera física más pronunciada. Es decir, estos resultados son muy relevantes porque la técnica de EIS reflejaría que al incrementar las resistencias del sistema, la velocidad de corrosión hubiera sido muy poca o nula, pero no fue así.

4. El haber utilizado como electrodos el mismo material (acero) tanto para el electrodo de referencia como para el contraelectrodo, no parece haber sido perjudicial para el desempeño de la técnica, ya que las señales obtenidas son claras, estables y sin interferencia durante las mediciones por lo que todo es indicativo de que se puede emplear este dispositivo en este tipo de experimentos.

En la Fig. 53 se muestra el ducto de prueba (electrodo de trabajo) al final de la prueba a presión atmosférica, se puede observar que los productos de corrosión en la superficie del ducto son uniformes y al mismo tiempo escasos, con lo que se puede decir que la corrosión en el ducto durante las 168 h de muestreo fue aparentemente baja.

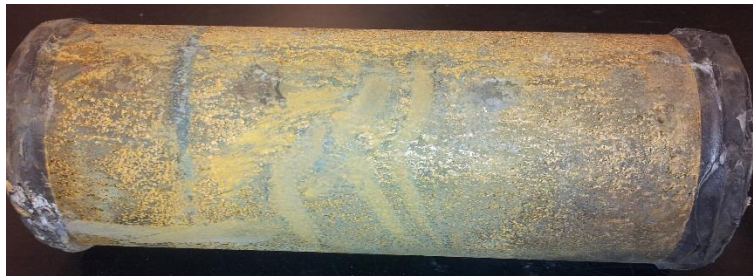


Fig. 53 Ducto después de la prueba a presión atmosférica.

En el caso del ducto ensayado a 250 psi (Fig. 54), se aprecia un aumento en los productos de corrosión en la superficie, sin embargo la capa de óxido generada es aun uniforme comparada con las pruebas realizadas posteriormente.



Fig. 54 Ducto después de la prueba a presión 250 psi.

Para la presión de 500 psi, el ducto (Fig. 55) muestra un ataque mucho más agresivo. Se aprecia en la superficie del mismo que la capa de óxido es escasa. Sin embargo se pueden apreciar picaduras en la misma de un tamaño considerable.



Fig. 55 Ducto después de la prueba a presión 500 psi.

Para la presión de 1000 psi, el ducto (Fig. 56) muestra un tipo de corrosión generalizada con zonas de picadura más extendidas en la superficie, aunque la capa de óxido es ligeramente más grande que en la prueba anterior, lo que nos lleva a pensar que la presión hidrostática es un factor determinante para la generación de picaduras en la superficie.



Fig. 56 Ducto después de la prueba a presión 1000 psi.

En el caso del ducto sometido a 1500 psi (Fig. 57), se puede observar un aumento significativo de picaduras en la superficie (tamaño y frecuencia) y la presencia de una capa de óxidos superficial.



Fig. 57 Ducto después de la prueba a presión 1500 psi.

### 3. Resultados de EIS: Electrodo de Platino (referencia y contraelectrodo)

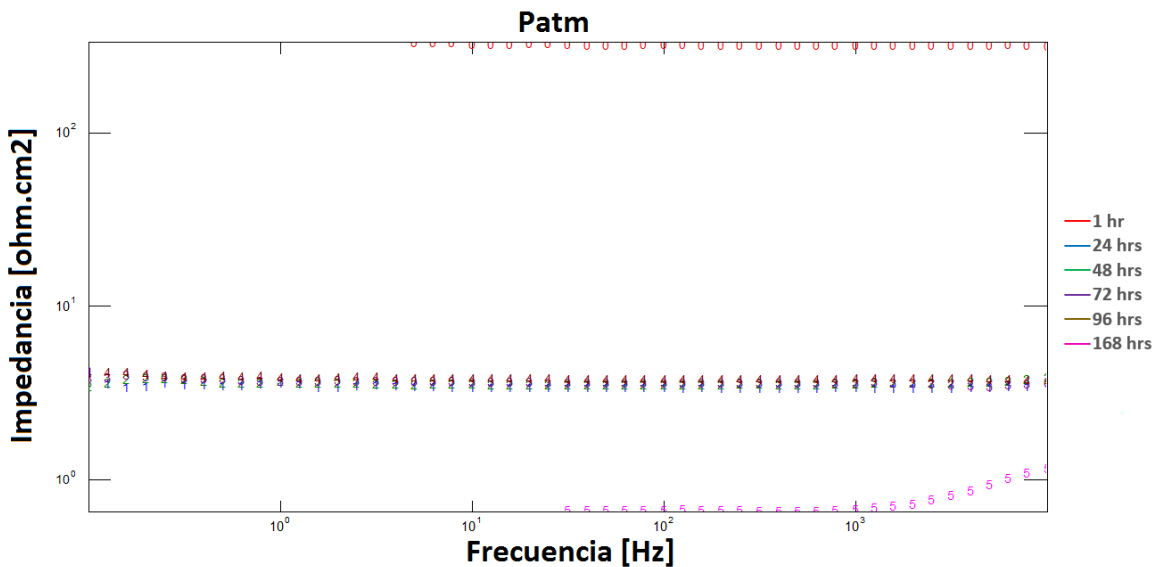


Fig. 58 Gráfico de Bode, presión atmosférica, con electrodo de Pt.

Para el caso de la respuesta electroquímica cuando se utilizó al platino tanto como electrodo de referencia como contraelectrodo se obtiene que, contrariamente a lo esperado, este tipo de material (Pt) no fue capaz de diferenciar el comportamiento electroquímico de un día para otro, una línea paralela al eje de las abcisas, con distintos valores de modulo de impedancia. Es preciso indicar que se utilizó este material con la finalidad de establecer diferencias con el dispositivo anterior (electrodo de acero). En términos generales se obtuvo una resistencia promedio para todos los sistemas menores a 10 ohm-cm<sup>2</sup>. De igual forma que en los caso



del Pt también se pueden observar la presencia de dos constantes de tiempo tal y como se describió con anterioridad.

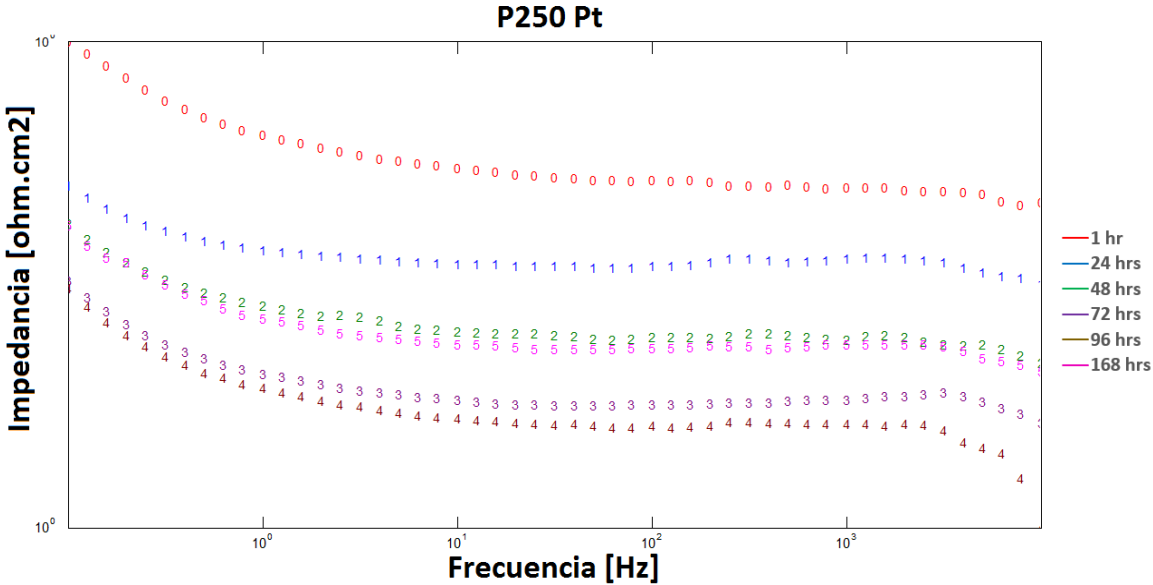


Fig. 59 Gráfico de Bode, presión 250 psi, con electrodo de Pt.

Respecto a los resultados de EIS a presión de 250 psi, se observa que en todas las medidas no se supera el valor de 10 ohm-cm<sup>2</sup>. Se aprecia que estos electrodos si son capaces de diferenciar entre una medida y otra (decenas de milivoltios), pero los valores obtenidos respecto a las medidas realizadas con los electrodos de acero, son un orden de magnitud menor.

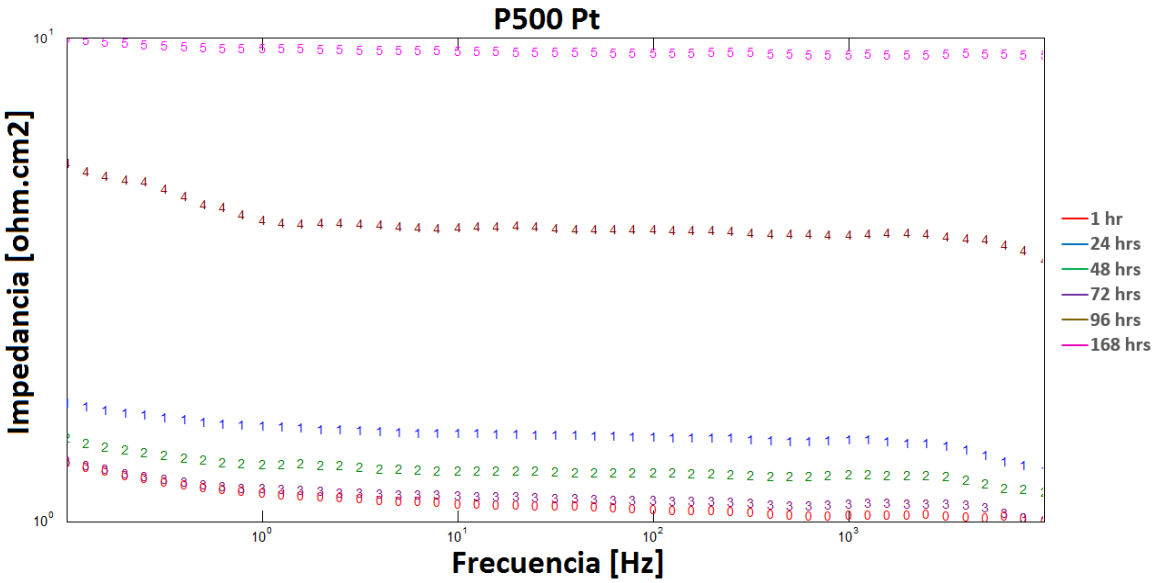


Fig. 60 Gráfico de Bode, presión 500 psi, con electrodo de Pt.

Para el caso de los resultados de la presión de 500 psi, se observa que no hay mucha diferencia con los resultados anteriores (250 psi) ya que las magnitudes de las resistencias son muy parecidas. Al final de ensayo (168 h) se obtuvo el mayor módulo de impedancia de todos los sistemas llegando a valores cercanos de 10 ohm-cm<sup>2</sup>. Esta situación indicaría que la resistencia del metal a la corrosión fue tan baja que promovió en todo momento la oxidación. De acuerdo a las evidencias que se registraron al momento de desmontar el dispositivo experimental, efectivamente se registró mucho óxido en el electrolito. Pero otro lado, este tipo de electrodo (Pt) no parece reflejar el efecto del aumento de la presión puesto que se obtienen valores muy similares en las diferentes pruebas.

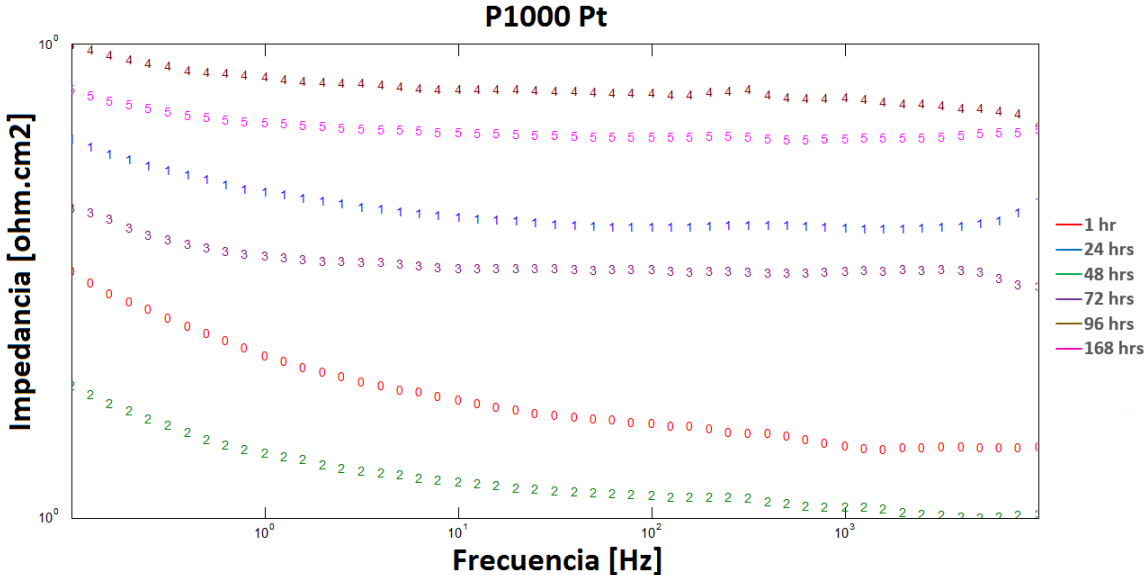


Fig. 61 Gráfico de Bode, presión 1000 psi, con electrodo de Pt.

Para el caso de los 1000 psi de presión, Fig. 61 se podrá observar que las resistencias finales fueron menores a 10 ohm-cm<sup>2</sup>. Como acaba de describirse, estos electrodos de Pt efectivamente corroboran que la resistencia del sistema a los procesos de corrosion es muy baja. Por lo que existe un proceso de corrosión muy activo en el momento del ensayo, pero, no es capaz de monitorear o medir el efecto de la presión.

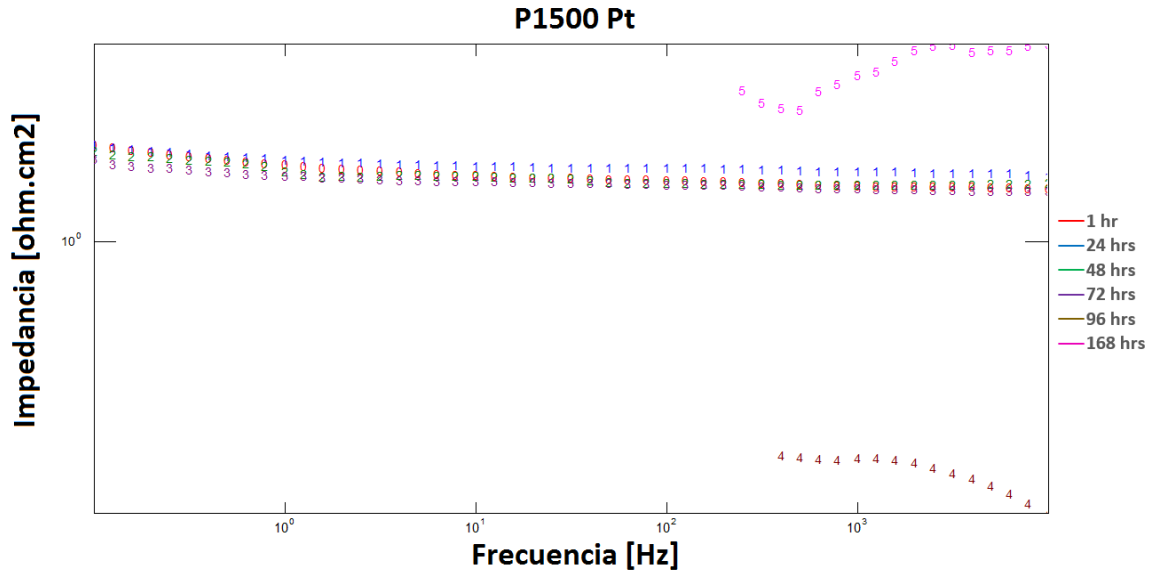


Fig. 62 Gráfico de Bode presión 1500 psi con electrodo de Pt.

Finalmente para el caso de la presión de 1500 psi se obtiene valores de módulo de impedancia prácticamente constantes a lo largo del intervalo de frecuencias analizado. De hecho, no se puede establecer ninguna diferencia entre los valores registrados desde 1 hasta 72 horas. De acuerdo a estos resultados de 1500 psi, el ducto se comporta siempre igual durante las 168 h de ensayo, lo que genera incertidumbre sobre la validez de estos resultados.

Con base en los resultados anteriores se puede concluir lo siguiente:

1. Utilizando platino como electrodo de referencia y como contraelectrodo, se obtiene que el sistema no es capaz de diferenciar el efecto de la presión.
2. Los resultados de EIS indican que la resistencia del sistema al ser muy baja indicaría una intensa velocidad de corrosión en todo momento.
3. No se puede correlacionar los resultados de EIS obtenidos con electrodos de Pt y con electrodos de acero (ni en magnitudes ni en morfología).

## 4. Compilación Bode

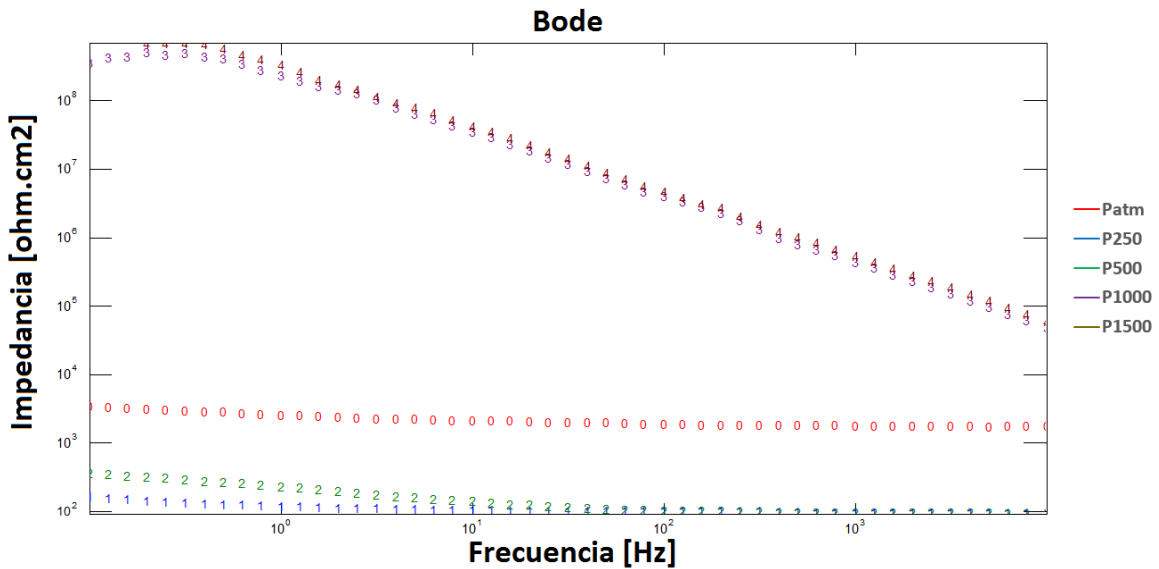


Fig. 63 Gráfico de Bode a presión variable con electrodo de acero.

A manera de comparación se presentan en la Fig. 63, los resultados finales (168 h) de cada presión cuando se utilizaron los electrodos de acero. De acuerdo a estos resultados, se observa que efectivamente las presiones de 1000 y 1500 psi inducen una muy elevada resistencia del sistema. Este incremento es gradual de acuerdo a estos resultados.

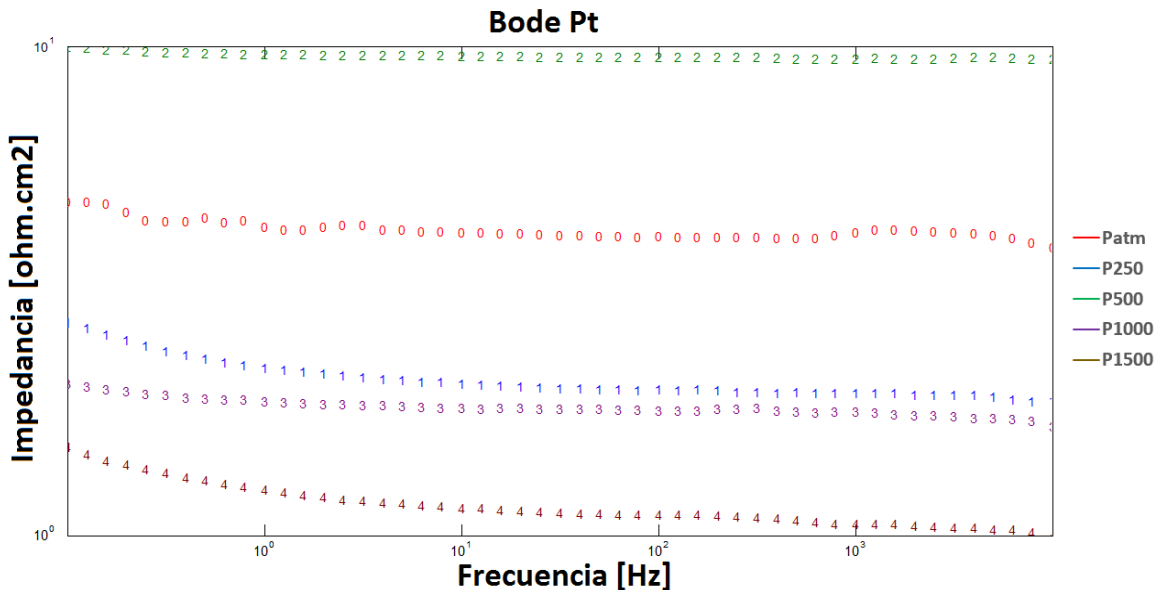


Fig. 64 Gráfico de Bode presión variable con electrodo de Pt.

La Fig. 64 presenta para 168 h de inmersión el efecto en las distintas presiones monitoreadas con los electrodos de Platino. Como se puede apreciar no hay una tendencia clara sobre cuál fue este efecto ya que de una presión a otra, las resistencias fueron muy parecidas ya que su módulo no sobrepasa los 10 Ohm/cm<sup>2</sup>.

## 5. Curvas de polarización

A continuación se presentan los resultados de curvas de polarización para todas las presiones. Cabe recordar que esta prueba destructiva se realizó una sola vez y se hizo al final de todo el ensayo, es decir, después de hacer las medidas de ruido e impedancia a 168h, por lo que sólo se tiene una curva de polarización por prueba.

La Fig. 65 muestra los resultados de estas curvas de polarización utilizando electrodos de acero. Como se puede apreciar a medida que se incrementó la presión las densidades de corriente se hicieron muy pequeñas llegando a ordenes entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup> tal y como se observa en el gráfico, lo que quiere decir que la transferencia de carga estuvo limitada a mayores presiones. Así mismo, a mayores presiones se observa un desplazamiento del potencial de corrosión a zonas anódicas ( $\approx +700$  mV). Estos valores de potencial y corriente indican que el tubo se volvió más noble, es decir, se indujo a que el sistema presentara una tendencia menor de corrosión. Por otro lado, los resultados a bajas presiones (P<sub>atm</sub>, P250, P500) mostraron un comportamiento parecido con salida de densidad de corriente variable de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> con potenciales más activos (negativos). Ya sea a bajas o altas presiones cabe indicar que las curvas de polarización mostraron en todo momento mecanismos de transferencia de carga por activación tanto en la zona catódica como en la zona anódica. En la primera no se mostró una zona de densidad de corriente límite (si acaso indicios a altas presiones), mientras que en la zona anódica no se desarrollaron zonas de pasivación.

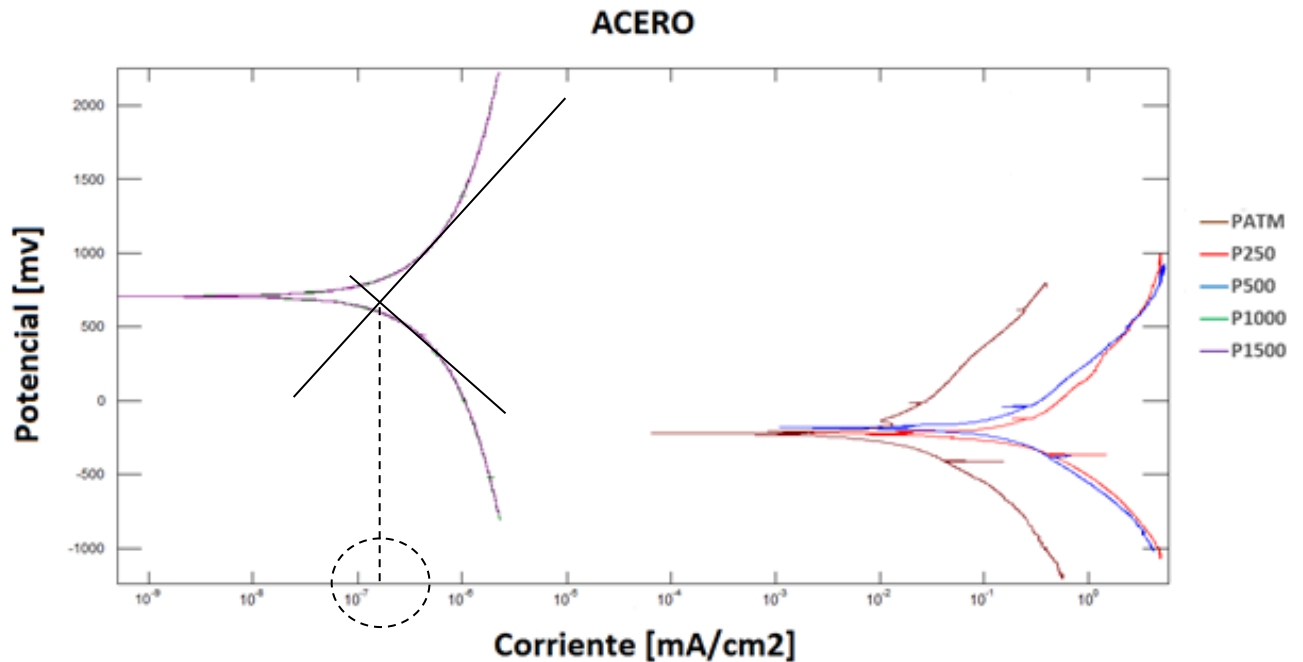


Fig. 65 Curvas de polarización a presión variable con electrodo de acero.

Por otro lado, las curvas de polarización usando los electrodos de platino presentan una respuesta muy diferente a las obtenidas con electrodos de acero aunque la tendencia es similar en el sentido en que a mayores presiones menores densidades de corriente con potenciales de corrosión ligeramente más anódicos (más positivos). A las presiones de Patm, P250, P500 psi se observa que la corriente de corrosión se encuentra alrededor de  $10^1$  mA/cm<sup>2</sup>, mientras que a la presión de 1000 psi, la corriente se encuentra entre  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>, valores todos ellos por encima de los obtenidos con los electrodos de acero. Desgraciadamente la curva correspondiente a 1500 psi se borró de los registros por un problema de software y no se pudo repetir porque ya se había desmontado el dispositivo, pero viendo la tendencia de las curvas obtenidas, seguramente la curva de polarización también se hubiera sido muy parecida a la de 1000 psi. Hay que destacar un punto interesante en estos resultados: las curvas de polarización presentaron para Patm una zona de pasivación entorno a los +600 mV y la presión de 1000 psi desarrolló un sistema pseudo-pasivo alrededor del mismo valor, lo que sugiere que la formación de óxidos es considerable en esas condiciones.

Finalmente a modo de comparación, estos resultados muestran que el proceso de transferencia de carga medido con electrodos de platino es más grande que el obtenido con electrodos de acero. Ambas gráficas muestran que el sistema se

corroyó pero en diferente proporción. Es preciso aclarar el siguiente punto: los electrodos de acero (tanto el de referencia como el contraelectrodo) también de corroen a medida que se encuentran sumergidos dentro del sistema y más cuando se aplica una polarización como las de este experimento. Por otro lado, los electrodos de platino, en principio, debieron de haber permanecido inertes durante toda la experimentación ya que son materiales con alto potencial óxido-reducción. Con lo anterior, se podría esperar y pensar que las pruebas con platino se acercan más a la realidad que con acero, pero se ha visto en los resultados de EIS que con electrodos de acero se monitorea mejor la respuesta electroquímica a diferentes presiones porque con platino, las pruebas de EIS son en todo momento prácticamente iguales. En el apartado siguiente con el cálculo de las velocidades de corrosión se podrá tener más elementos para saber qué sistema midió las condiciones más cercanas a la realidad.

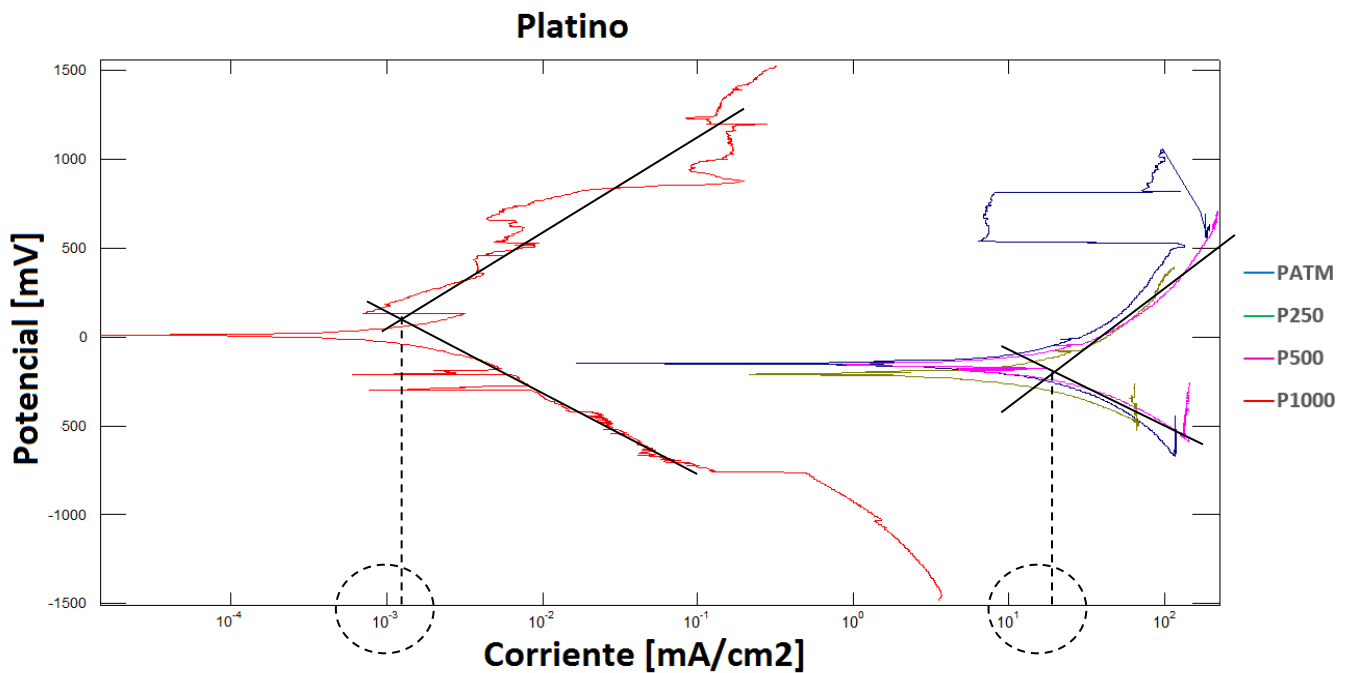


Fig. 66 Curvas de polarización a presión variable con electrodo de Pt.

## 6. Cálculo de Velocidades de corrosión

Resistencia a la polarización

Los cálculos de velocidad de corrosión (VC) con la técnica de Resistencia a la Polarización se realizaron de la siguiente manera:

$$VC = \frac{A}{B} \left[ \frac{mm}{año} \right]$$

Donde:

$$A = 10 \left[ \frac{mm}{cm} \right] * 365 \left[ \frac{dias}{año} \right] * 24 \left[ \frac{hr}{dia} \right] * 3600 \left[ \frac{s}{hr} \right] * I_{corr} \left[ \frac{A}{cm^2} \right] \\ * Masa Atómica Fe \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

$$B = Valencia * \rho_{Fe} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] * F \left[ \frac{A * s}{mol} \right]$$

$$I_{corr} = \frac{0.026}{Rp}$$

$$\rho_{Fe} = 7.85 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]; Valencia = 2; Masa Atómica Fe = 55.847 \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

$$Cte de Faraday F = 96497.8 \left[ \frac{A * s}{mol} \right]$$

En la Fig. 67 Se muestran los resultados obtenidos de velocidad de corrosión para cada una de las presiones de trabajo a 168 h, utilizando Platino como electrodo de referencia y auxiliar. Se puede observar que hay una tendencia a incrementar la velocidad de corrosión a medida que la presión hidrostática de trabajo aumenta, cabe mencionar que los valores de velocidad de corrosión obtenidos son muy grandes lo que indica que el tubo se corroe a una velocidad muy alta, sobre todo a 1500 psi. Por esta razón es de vital importancia la caracterización electroquímica del tubo en condiciones de alta presión.



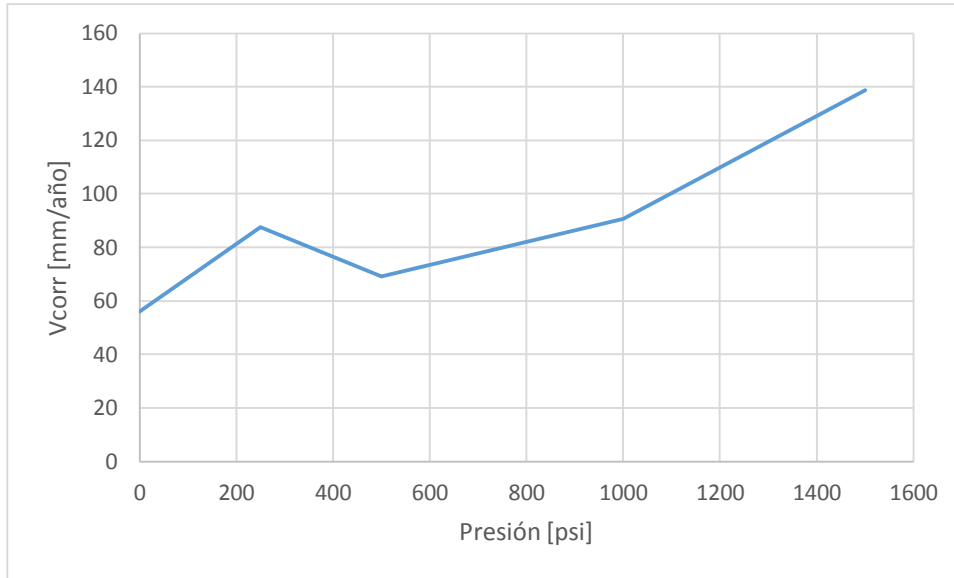


Fig. 67 Velocidad de corrosión en serie de presión con electrodo Pt a 168 h

### Ruido electroquímico

Los cálculos de velocidad de corrosión con la técnica de Ruido Electroquímico (Rn) se realizaron de la siguiente manera:

$$Rn = \frac{\sigma_v [\text{Volt}]}{\sigma_i [\text{Ampere}]} = \frac{\text{desviacion estandar del potencial}}{\text{desviacion estandar de la corriente}}$$

$$CR = \frac{A}{B} \left[ \frac{\text{mm}}{\text{año}} \right]$$

$$A = 10 \left[ \frac{\text{mm}}{\text{cm}} \right] * 365 \left[ \frac{\text{dias}}{\text{año}} \right] * 24 \left[ \frac{\text{hr}}{\text{dia}} \right] * 3600 \left[ \frac{\text{s}}{\text{hr}} \right] * I_{\text{corr}} \left[ \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] * \text{Masa Atomica Fe} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$$B = \text{Valencia} * \rho_{\text{Fe}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] * F \left[ \frac{\text{A} * \text{s}}{\text{mol}} \right]$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{0.026}{Rn}$$

Donde:

$$\rho_{\text{Fe}} = 7.85 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]; \text{Valencia} = 2; \text{Masa Atómica Fe} = 55.847 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$$\text{Cte de Faraday } F = 96497.8 \left[ \frac{\text{A} * \text{s}}{\text{mol}} \right]$$

En la Fig. 68 se muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión calculada por la técnica de Ruido Electroquímico (EN) con electrodos de Platino. Como se puede observar, existe un incremento claro en la velocidad de corrosión conforme la presión hidrostática en el sistema aumenta, se observa que los valores de la velocidad de corrosión están en un valor razonable, a pesar de este hecho, no se pueden tomar como un valor confiable debido a que existe una discordancia con los valores obtenidos con la técnica de Resistencia a la Polarización, sin embargo, se debe recalcar que la tendencia de ésta es clara y en ambos casos el comportamiento es ascendente conforme la presión hidrostática en el sistema aumenta.

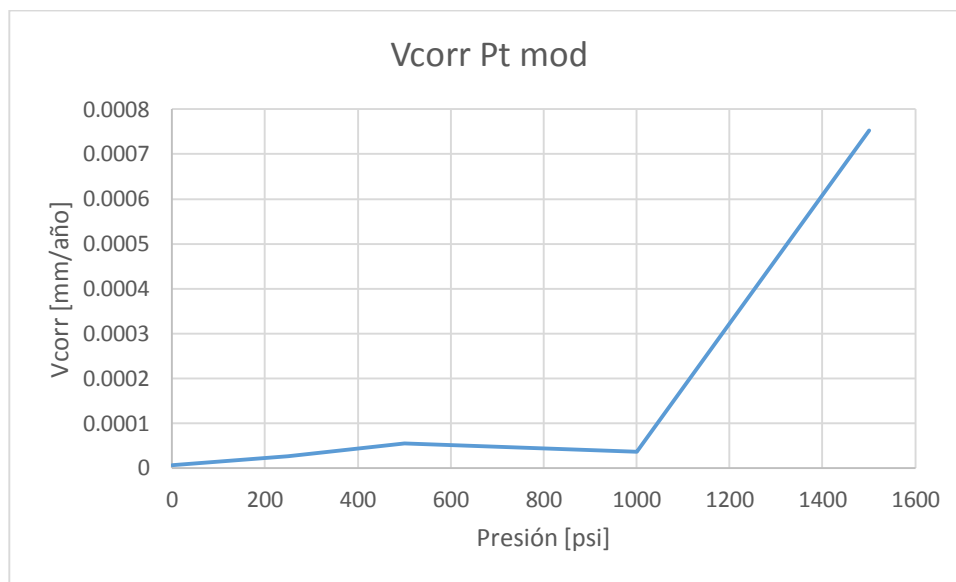


Fig. 68 Velocidad de corrosión en serie de presión con electrodo de Pt a 168 h.

Por lo anterior, es necesario cerciorarse de estos cálculos con pruebas adicionales para asegurar la velocidad de corrosión real. En otro trabajo bajo condiciones similares [30] con el mismo acero también en medio salino a 370 psi, se obtuvo una velocidad de corrosión por el método de gravimetría (medición de la pérdida de peso) de 0.0954 mm/año, lo que no corresponde con los resultados obtenidos en este trabajo ni por resistencia a la polarización ni por ruido electroquímico, por lo que se hace necesario algún ajuste en el sistema para poder obtener resultados más concluyentes.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se tienen conclusiones tanto para las pruebas realizadas con electrodos de acero como para los obtenidos con electrodos de platino.

### Electrodos de Platino:

1. Al utilizar los electrodos de Pt, como referencia y contraelectrodo, se obtuvo que en la técnica de Ruido Electroquímico los potenciales promedio obtenidos estuvieron entorno a +50 ó +100 mV para todas las presiones, con lo que la influencia de la presión no se llega a apreciar.
2. Se pudo identificar que la densidad de corriente obtenida se hizo mixta a medida que se incrementó la presión lo que reflejó que para la corriente el uso del platino si fue sensible a los cambios electroquímicos superficiales del tubo.
3. Para el caso de las pruebas con EIS, se obtuvo que el efecto de la presión no genero cambios en los resultados obtenidos, por lo que no se tienen resultados confiables de los comportamientos obtenidos.

### Electrodos de acero

1. Utilizando la técnica de ruido electroquímico se obtuvo que el potencial de corrosión se volvió más positivo a medida que se incrementó la presión de trabajo, lo que quiere decir que el sistema se volvió más anódico. Los valores de potencial finales promedio estuvieron del orden de  $\approx + 750$  mV. El patrón de la corrosión en términos generales, basados en ambas series de tiempo para todas las pruebas, registra una corrosión uniforme y generalizada con el desarrollo de algunas zonas de picado con un comportamiento lineal.
2. Para las pruebas de EIS se observó que a medida que la presión aumentó las resistencias del sistema (alta y baja frecuencia) también se vieron incrementadas. Las altas resistencias del sistema indicarían que a mayor presión menor corrosión, sin embargo, la realidad fue justamente lo contrario.

### Generales:

1. No se pueden correlacionar directamente los resultados de EIS obtenidos con electrodos de Pt y con electrodos de acero (ni en magnitudes ni en morfología) ya que los resultados son muy diferentes.
2. Es necesario seguir mejorando las condiciones experimentales para obtener resultados más confiables.
3. Así mismo, será necesario introducir sistemas del mismo acero dentro del dispositivo experimental para evaluar la velocidad de corrosión por técnicas gravimétricas en condiciones estáticas en condiciones sin ningún tipo de perturbación externa.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]<http://132.248.52.100:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/4877/Tesis.pdf?sequence=1>, 08/07/2014.
- [2] Alfonso V. Botello, Golfo de México contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias, Universidad Autónoma de Campeche: 1996.
- [3]<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/715/A4.pdf?sequence=4>, 12/07/2014.
- [4] Federico Barranco Cicilia, Sistemas flotantes para la producción de petróleo en aguas profundas mexicanas, Academia de Ingeniería A.C.: 2012.
- [5][http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2013\\_Executive\\_Summary\\_Spanish.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2013_Executive_Summary_Spanish.pdf), 12/07/2014
- [6][http://www.sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/2012/ENE\\_2012\\_2026.pdf](http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/ENE_2012_2026.pdf), 13/07/2014.
- [7][http://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Documents/anuario\\_estadistico\\_2013/anuario-estadistico-2013\\_131014.pdf](http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/anuario_estadistico_2013/anuario-estadistico-2013_131014.pdf), 14/07/2014.
- [8][http://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Documents/informes\\_art70/2013/Informe\\_Anual\\_PEMEX\\_2013.pdf](http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/informes_art70/2013/Informe_Anual_PEMEX_2013.pdf), 14/07/2014.
- [9] J. Glynn Henry, Gary W. Heinke, Ingeniería ambiental, Pearson Educación, Jan 1: 1999
- [10] Jiménez Gilberto, "Coatza" evoca tragedia del Ixtoc. Diario Olmeca, 2005.
- [11] Frank N. Speller, Corrosion causes and prevention, McGraw-Hill, 1951.
- [12] Javier Ávila, Joan Genescá, Más allá de la herrumbre I, Fondo De Cultura Económica USA, 2002.
- [13] <http://www.utp.edu.co/~dhmesa/pdfs/tiposdecorrosion>, 15/12/2014.
- [14] <http://www.nace.org/pitting-corrosion/>, 15/12/2014.
- [15] Robert Cottis, Stephen Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise, NACE International: 1999.
- [16] Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Joan Genescá Llongueras, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión, Facultad de Química UNAM.
- [17] Gamry Instruments, Basis of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Application Note Rev. 1.0 9/3/2010.

- [18] T. Pérez, Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto, Programa de Corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche.
- [19] Uruchurtu, Y. Malo, J., Electrochemical Noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies, publicación del Instituto de Investigaciones Eléctricas.
- [20] Verónica Itzayana Delgado Dávila, Evaluación de Recubrimientos Industriales Mediante Técnicas Electroquímicas de Impedancia y Ruido Electroquímico: 1998.
- [21] Manuel Ortega Mendoza, Evaluación Electroquímica De Dos Inhibidores De Corrosión Para Su Empleo En Pinturas Anticorrosivas Base Agua: 2008.
- [22] Ann Chidester Van Orden, Applications and Problem Solving Using the Polarization Technique, NACE Internc.ational 1998, Paper No.301.
- [23] J.A. Beavers, C.L. Durr, N.G.Thompson, Unique Interpretations of Potentiodynamic polarization technique,NACE International 1998, Paper No.300.
- [24] Argeo Angiolani, Introducción a la química industrial: fundamentos químicos y tecnológicos, editorial Andres Bello, 1960.
- [25] L.F. Porter, P.E. Repas,The Evolution of HSLA Steels, Journals of Metals, April 1982.
- [26] A.J. De Ardo, J. M. Gray y L. Meyer, Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel, Microalloying 75, Union Carbide Corp., NY 1977.
- [27] U.S. International Trade Commission, Certain Circular Welded Carbon Quality Line Pipe From China, Korea, and Mexico, publication 3687, April 2004.
- [28] Guy Pluinage, Security and Reliability of Damaged Structures and Defective Materials, Springer, 2008.
- [29] Jesús Asunción Brito Pérez, Evaluación Electroquímica en Ductos de Acero API 5L X-52 en Condiciones de Temperatura Variable, Director: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2011.
- [30] González Segovia Omar David, Efecto de la Presión Hidrostática en la Velocidad de Corrosión de un Acero API X52 Simulando Condiciones de Aguas Profundas, Director: M.I. Vianey Torres Mendoza, Facultad de Química, UNAM, 2012.